



ANA PAULA ANDRADE GÂNDARA

**REMOÇÃO DE ETERAMINA UTILIZANDO BIOCÁRVÕES
DE TORTA DE MURUMURU E TUCUMÃ**

**LAVRAS - MG
2019**

ANA PAULA ANDRADE GÂNDARA

**REMOÇÃO DE ETERAMINA UTILIZANDO BIOCÁRVÕES DAS TORTAS DE
MURUMURU E TUCUMÃ**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

**Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora**

**Lavras – MG
2019**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Gândara, Ana Paula Andrade.

Remoção de eteramina utilizando biocarvões de torta de
Murumuru e Tucumã / Ana Paula Andrade Gândara. - 2019.
94 p. : il.

Orientador(a): Zuy Maria Magriotis.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Efluente de mineração. 2. Quimiometria. 3. Resíduos
agroindustriais. I. Magriotis, Zuy Maria. II. Título.

ANA PAULA ANDRADE GÂNDARA

**REMOÇÃO DE ETERAMINA UTILIZANDO BIOCARVÕES DE TORTA DE
MURUMURU E TUCUMÃ**

**ETHERAMINE REMOVAL USING BIOCHARS FROM MURUMURU AND
TUCUMÃ WASTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 25 de fevereiro de 2019.

Dr. Zuy Maria Magriotis UFLA

Dr. Priscila Ferreira de Sales IFMG

Dr. Natalia Maira Braga Oliveira UFLA

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

**Lavras – MG
2019**

*Aos meus pais Itamar e Márcia, por acreditarem em mim
e por serem meus exemplos de vida, amor e dedicação,
sendo responsáveis por mais essa vitória.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela oportunidade.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado. À FAPEMIG e ao CNPq.

À professora Zuy Maria Magriotis, pelo carinho, dedicação e sobretudo pela orientação.

A todos os professores do DQI que dedicaram seu tempo e seu conhecimento em minha formação acadêmica.

Aos funcionários do DQI/UFLA e DEG/UFLA, pelos excelentes trabalhos realizados.

Aos funcionários do LGRQ/UFLA, pelo trabalho realizado, pelo apoio e acima de tudo pela amizade.

Ao Laboratório de Química Inorgânica e ao professor Fabiano pelo apoio.

À CLARIANT, pelo fornecimento do reagente de flotação e apoio à pesquisa.

A todos os funcionários da UFLA por fazerem com que tudo aconteça.

Ao suor de cada um dos brasileiros, o qual contribui para que tenhamos educação superior gratuita de qualidade.

Aos meus pais Itamar e Márcia, pelo amor e apoio incondicionais, em todas as minhas decisões nas diferentes etapas da minha vida, pelos conselhos, pela paciência e por lutarem comigo todas as minhas batalhas.

Aos meus irmãos Rodrigo e Guilherme e minha cunhada Vanessa, pelo apoio e carinho, ao meu sobrinho Enzo, pelos melhores sorrisos nos dias difíceis e a todos meus familiares por perdoarem a minha ausência.

Aos meus avós, que daqui ou do céu torcem sempre por mim.

Aos amigos: Ana Cláudia, Bruna, Carla, Clara, Débora, Éder, Giovanna, Isabella, João Paulo, Ricardo, Thayná, Wesley, que foram minha família em Lavras.

Às amigas: Júnia e Lígia, por estarem comigo desde sempre e se fazerem presentes mesmo à distância.

MUITO OBRIGADA!

*“Aquele que não tem confiança nos outros, não lhes pode ganhar a confiança.”
(Lao-Tsé)*

*“Basta ser sincero e desejar profundo, você
será capaz de sacudir o mundo.”*

(Raul Seixas)

RESUMO

A indústria mineradora de ferro é um dos mais importantes setores da economia brasileira, e sua operação exige alto consumo de água nas etapas de lavra e beneficiamento. O processo de concentração mineral exige o uso de reagentes químicos, como a eteramina, que apresentam alto potencial poluidor. O rejeito contendo eteramina são tóxicos a organismos aquáticos, são corrosivos para a pele e apresentam irritabilidade nos olhos. Os biocarvões são materiais carbonáceos, gerados na conversão termoquímica de biomassas lignocelulósicas, que apresentam potencial como agente promotor de descontaminação de efluentes aquosos por meio da adsorção. Assim, biocarvões gerados dos frutos de Tucumã (T) e Murumuru (M) foram usados na remoção do coletor catiônico, eteramina, de soluções aquosas. Os adsorventes foram caracterizados pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Potencial Zeta (PZ). O coletor foi caracterizado pela técnica de FTIR. Os ensaios em batelada foram conduzidos de acordo com o planejamento experimental estatístico Delineamento Composto Central (DCC), os efeitos dos parâmetros massa de adsorvente, concentração de adsorvato e pH das soluções foram investigados pela análise do gráfico de Pareto e a condição ótima dos parâmetros foram investigadas pela Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e pelo cálculo da resposta analítica. Os dados ajustaram-se melhor ao modelo quadrático. Os resultados revelaram que a adsorção se mostrou mais eficiente na concentração de eteramina de 600 mg L^{-1} , massa de adsorvente de $0,01\text{g}$ e pH 10 e 12 para os carvões T e M, respectivamente. A cinética de adsorção conduzida sob as condições otimizadas mostrou que o sistema atinge o equilíbrio em aproximadamente 10 e 4 horas para os carvões T e M, respectivamente. Os dados cinéticos foram melhor ajustados ao modelo de Elovich e Pseudossegunda ordem para T e M, respectivamente. A isoterma de adsorção conduzida sob as condições otimizadas no tempo de equilíbrio dos sistemas mostrou que a capacidade máxima dos carvões em adsorver eteramina foi de 860 e 1440 mg g^{-1} para T e M, respectivamente. Os dados de isoterma, para ambos os carvões, foram melhor ajustados ao modelo de Sips. O cálculo da E_{ads} sugeriu que o mecanismo que rege a remoção nos sistemas estudados é a troca iônica. Os testes de reuso mostraram que após quatro ciclos o material M aumenta sua capacidade de adsorção, enquanto, o material T diminui. Quando comparados aos dados da literatura, os resultados mostraram que os biocarvões de Tucumã e Murumuru apresentaram a maior capacidade de remoção de eteramina entre os materiais não tratados, sendo uma alternativa de menor custo e mais sustentável do que os carvões ativados e adsorventes modificados uma vez que são produzidos a partir de rejeitos agroindustriais. No entanto, para garantir eficientemente o reuso dos adsorventes, uma vez que a etapa de dessorção não foi eficiente, outras técnicas devem ser estudadas para garantir que uma maior quantidade de reagente possa voltar as operações de beneficiamento do minério de ferro.

Palavras-chave: *Efluente de mineração. Quimiometria. Superfície de resposta. Resíduos agroindustriais. Biodiesel.*

ABSTRACT

The mining industry is one of the most important sectors in the Brazilian economy, and its operation requires high water consumption in the mining and processing stages. The mineral concentration process requires the use of chemical reagents, such as etheramine, which present high pollution potential. The waste containing etheramine is toxic to aquatic organisms, corrosive to the skin and may cause eye irritation. Biochars are carbonaceous materials, generated in the thermochemical conversion of lignocellulosic biomasses, which present potential as a promoting agent for the decontamination of aqueous effluents by adsorption. Thus, biochars from Tucumã (T) and Murumuru (M) fruits were used in the removal of the cationic collector, etheramine, from aqueous solutions. The adsorbents were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Zeta Potential (ZP) techniques. The collector was characterized by FTIR technique. The batch tests were conducted according to the statistical experimental design Central Composite Design (CCD). The effects of the parameters adsorbent mass, adsorbate concentration and solution pH were investigated by Pareto chart analysis, and the optimal condition of the parameters was investigated by Response Surface Methodology (RSM) and by calculation of the analytical response. The data were better adjusted to the quadratic model. The results showed that adsorption was more efficient at initial etheramine concentration of 600 mg L⁻¹, adsorbent mass of 0.01 g and pH of 10 and 12 for the T and M chars, respectively. The adsorption kinetics conducted under the optimized conditions showed that the system reaches equilibrium in approximately 10 and 4 hours for T and M chars, respectively. The kinetic data were better adjusted to the Elovich model and the Pseudo second order for T and M, respectively. The adsorption isotherm conducted under the optimized conditions at system equilibrium showed that the maximum etheramine adsorption capacity of the chars was of 860 and 1440 mg g⁻¹ for T and M, respectively. The isotherm data, for both chars, were better adjusted to the Sips model. The calculation of Eads suggested that the mechanism governing the removal in the studied systems is ion exchange. The reuse tests showed that after four cycles the M material increases its adsorption capacity, while the T material decreases it. When compared to literature data, the results showed that the Tucumã and Murumuru biochars presented the greatest capacity for etheramine removal among the untreated materials, being a lower cost and more sustainable alternative than activated carbons and modified adsorbents, once they are produced from agroindustrial waste. However, in order to efficiently guarantee the reuse of the adsorbents, once the desorption step was not efficient, other techniques must be studied to ensure that a larger amount of reagent may return to the ore processing operations.

Keywords: *Mining effluent. Chemometrics. Response surface. Agroindustrial waste. Biodiesel.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula mecânica de flotação em espuma	18
Figura 2 – Representação estrutural de um etermonoamina primária	21
Figura 3 – Interação entre a eteramina, a bolha de ar e as partículas de quartzo	22
Figura 4 – Frutos Tucumã (A) e Murumuru (B)	37
Figura 5 – Fluxograma do processo de pirólise.....	38
Figura 6 – Domínio tridimensional do Delineamento Composto Central.....	47
Figura 7 – Carvão de Tucumã (A) e Murumuru (B)	51
Figura 8 – Espectros FTIR dos biocarvões e da eteramina	52
Figura 9 – Potencial zeta do carvão de Tucumã e Murumuru.....	54
Figura 10 – Micrografia eletrônica de varredura dos biocarvões de Tucumã (A e B) e Murumuru (C e D)	55
Figura 11 – Superfícies de respostas para o biocarvão de Tucumã.....	58
Figura 12 – Superfícies de resposta para o biocarvão de Murumuru	59
Figura 13 – Gráfico de Pareto do efeito dos parâmetros na capacidade de adsorção em T (A) e M (B)	63
Figura 14 – Cinética de adsorção de Eteramina em Tucumã	66
Figura 15 – Cinética de adsorção de Eteramina em Murumuru	67
Figura 16 – Variação da quantidade de eteramina adsorvida em Tucumã em função da raiz quadrada do tempo.....	69
Figura 17 – Variação da quantidade de eteramina adsorvida em Murumuru em função da raiz quadrada do tempo.....	70
Figura 18 – Isoterma e modelos ajustados para o carvão T.....	72
Figura 19 – Isoterma e modelos ajustados para o carvão M	73
Figura 20 – Resumo dos mecanismos propostos para adsorção de contaminantes orgânicos em biocarvões.....	76
Figura 21 – Estrutura do dímero iônico-molecular da eteramina.....	77
Figura 22 – Interação por ligação de hidrogênio da eteramina com o fenol dos carvões	78
Figura 23 – Capacidade de remoção de eteramina após reciclo.....	80
Figura 24 – Espectro de infravermelho da eteramina, do biocarvão T puro, após adsorção e após reusos	81
Figura 25 – Espectro de infravermelho da eteramina, do biocarvão M puro, após adsorção e após reusos.....	82

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Adsorventes empregados na remoção de eteraminas	26
Quadro 2 – Biocarvão como adsorvente.....	40
Quadro 3 – Superfície de resposta na otimização de processos de adsorção	43
Quadro 4 – Identificação das principais bandas dos espectros FTIR dos carvões	52
Quadro 5 – Identificação das principais bandas dos espectros FTIR da eteramina	53
Quadro 6 – Adsorventes empregados na remoção de eteramina.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Domínio experimental	46
Tabela 2 – Delineamento Composto Central.....	46
Tabela 3 – Respostas experimentais ao DCC.....	56
Tabela 4 – Melhores condições de adsorção	60
Tabela 5 – Coeficientes dos modelos quadráticos e testes de significância.....	61
Tabela 6 – Ajuste aos dados experimentais utilizando modelos cinéticos.....	67
Tabela 7 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula	70
Tabela 8 – Relação entre concentração inicial e concentração no equilíbrio.....	72
Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de isothermas ajustados para os dois biocarvões.....	73
Tabela 10 – Fator de separação do modelo de Langmuir.....	78

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1	Mineração	17
3.1.1	Flotação catiônica reversa.....	18
3.1.2	Eteramina	20
3.1.3	Disposição e degradação de rejeitos	22
3.1.4	Contaminação por compostos nitrogenados	24
3.1.5	Remoção e reciclo de eteraminas	25
3.2	Adsorção	26
3.2.1	Cinética de adsorção	28
3.2.2	Isotermas de adsorção	30
3.2.3	Erro médio relativo	34
3.2.4	Dessorção e regeneração dos adsorventes	35
3.3	Adsorção sustentável	35
3.3.1	Resíduos do setor agroindustrial.....	36
3.3.2	Pirólise	38
3.3.3	Biocarvão	39
3.4	Planejamento experimental e otimização por superfície de resposta	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	Preparo dos biocarvões	44
4.2	Caracterizações dos carvões	44
4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier	44
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	45
4.2.3	Potencial Zeta	45
4.3	Caracterização da eteramina	45
4.3.1	Espectroscopia no infravermelho	45
4.4	Planejamento por Delineamento Composto Central.....	46
4.5	Determinação da concentração de eteramina em solução	48
4.6	Experimentos de adsorção	48
4.6.1	Cinética de adsorção	49
4.6.2	Isoterma de adsorção	49
4.7	Dessorção e reuso	50

5	RESULTADOS	51
5.1	Adsorventes	51
5.2	Análises de espectroscopia de infravermelho	51
5.3	Potencial Zeta	54
5.4	Análises de microscopia eletrônica de varredura	55
5.5	Análise da adsorção por superfície de resposta	56
5.5.1	Análise estatística dos modelos	60
5.5.2	Efeitos dos parâmetros na capacidade de remoção.....	62
5.6	Estudos cinéticos	65
5.7	Isotermas de adsorção	71
5.8	Testes de reuso.....	79
6	CONCLUSÃO	84
	REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

A indústria mineradora de ferro é uma das principais atividades econômicas do Brasil e seu processo se resume em operações de lavra e beneficiamento. De modo geral, a obtenção do mineral exige elevado volume de água, especialmente na etapa de beneficiamento. O beneficiamento é a etapa responsável pela adequação do minério extraído às condições exigidas pela siderurgia, como por exemplo, o teor de ferro. O método mais utilizado para a concentração mineral, a flotação, pode requerer aproximadamente 5 m³ de água por tonelada de minério processado (CIMINELLI; BARBOSA, 2008).

Este método promove o aumento do teor de ferro por meio da separação das finas partículas deste mineral, das partículas associadas à ganga. Uma técnica bastante utilizada no Brasil é a de flotação em espuma, que consiste na separação dessas partículas pela diferença nas características de superfície entre as espécies minerais presentes. Para que uma partícula seja flotada esta deve apresentar característica hidrofóbica (apolar), tendo maior afinidade com a fase gasosa, enquanto as partículas com características hidrofílicas (polar) apresentam maior afinidade com a fase aquosa (MONTE; PERES, 2010).

A rota mais utilizada na flotação do minério de ferro é a flotação catiônica reversa de quartzo, onde os minerais que compõem a ganga são flotados enquanto os óxidos de ferro permanecem na polpa. A flotação da ganga de quartzo é realizada mediante o emprego do amido como depressor dos óxidos de ferro e das aminas como agentes coletores, garantindo a seletividade do processo. As aminas graxas usadas na flotação, geralmente, são neutralizadas com ácido acético para que apresentem solubilidade no meio e possuem uma cadeia variável de 8 a 10 carbonos. Visando aumentar ainda mais a solubilidade do coletor, grupos éter são adicionados à estrutura, formando um composto conhecido nos processos de mineração como eteraminas (CHAVES *et al.*, 2010; MONTE; PERES, 2010).

Após as operações de flotação as eteraminas são encaminhadas para as barragens de rejeito junto com os compostos que formam a ganga, sendo gerado em média 300 kg de rejeito para cada tonelada de minério tratado. Por tratar-se de um reagente que apresenta elevada toxicidade a diversos seres, a disposição dessas eteraminas precisa ser controlada e seu tratamento precisa ser estudado. A degradação da eteramina nas barragens, em geral, é realizada pela ação de microrganismos e leva aproximadamente 28 dias, o que eleva seu potencial como agente poluidor, uma vez que, condições climáticas oscilantes podem levar o reagente ao contato com o meio ambiente. Desse modo, faz-se necessários estudos que viabilizem a

remoção desse reagente, impedindo a contaminação e a degradação de recursos hídricos (CHAVES *et al.*, 2010; MAGRIOTIS *et al.*, 2012).

Assim, visando reduzir o impacto ambiental e o custo do processo, uma vez que as aminas representam cerca de 50% do custo envolvido na etapa de flotação, são estudadas possibilidades de remoção e reciclagem das eteraminas presentes no efluente de flotação e o reuso da água. Uma alternativa aos estudos existentes sobre a remoção das eteraminas de soluções aquosas é a adsorção do coletor utilizando biocarvões como adsorventes (BATISTELI, 2007).

Biocarvão é a fração sólida gerada na conversão termoquímica por pirólise de biomassa residual, que conduz também a outras duas frações: uma líquida, o bio-óleo, e uma gasosa. Os biocarvões apresentam grande potencial no controle eficiente de contaminantes da água, se considerar sua ampla disponibilidade de matéria-prima, suas características de superfície físicas (Ex. porosidade) e químicas (Ex. grupos funcionais), e o baixo custo (TAN *et al.*, 2015).

O processo de remoção de contaminantes por adsorção apresenta como vantagens o baixo custo, a facilidade de operação e a simplicidade de projeto. Nas últimas décadas, o método mostrou-se eficiente e atrativo na busca por formas de despoluir efluentes contaminados (SVAROVSKY, 2000). E como desvantagem a saturação dos sítios após determinado tempo de adsorção, que leva a purificação ineficiente.

Na adsorção, como em todo processo, existe a dificuldade em encontrar condições ótimas de operação nas diversas variações e interações dos parâmetros, como temperatura, pH, concentração, massa de adsorvente ou tempo de contato. Assim, utilizou-se a técnica de metodologia de superfície de resposta, criada por Box e Wilson (1951), para otimizar os parâmetros operacionais. Essa metodologia consiste em avaliar não apenas a influência individual dos parâmetros, mas também, como a interação entre eles afeta a capacidade de remoção.

Desse modo, sendo a adsorção uma técnica viável para aplicação industrial, o biocarvão um material promissor como adsorvente de baixo custo e a eteramina um risco ao meio ambiente, o presente trabalho buscou estudar a remoção por adsorção desse reagente por meio do uso de biocarvões produzidos a partir dos resíduos das biomassas dos frutos Tucumã e Murumuru.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a potencialidade de biocarvões obtidos da pirólise das tortas de Tucumã e Murumuru provenientes da cadeia produtiva do biodiesel na remoção da eteramina por meio da adsorção em.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os materiais adsorventes por meio das técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Potencial Zeta (PZ) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Aplicar o Delineamento Composto Central a fim de verificar a influência dos parâmetros massa de adsorvente, concentração de eteramina e pH nos processos de adsorção;
- Analisar os efeitos o efeito dos parâmetros por meio da construção de gráficos de Pareto;
- Otimizar a adsorção de eteramina estudada nos dois carvões utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta;
- Determinar o tempo de equilíbrio nos sistemas estudados por meio da realização de experimentos cinéticos;
- Determinar a capacidade máxima de adsorção da eteramina nos adsorventes estudados por meio do emprego das isotermas de adsorção;
- Avaliar o reuso dos adsorventes nas etapas de dessorção.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Mineração

O ferro é o segundo metal mais abundante na crosta terrestre, amplamente disposto nas formas de hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), goethita (FeO/OH) e siderita (FeCO_3), das quais apenas a hematita e a magnetita podem ser economicamente exploradas para a obtenção de ferro. Sua limitação se dá devido à concentração de ferro presente ou à distribuição desses minerais nas rochas (CARVALHO *et al.*, 2014).

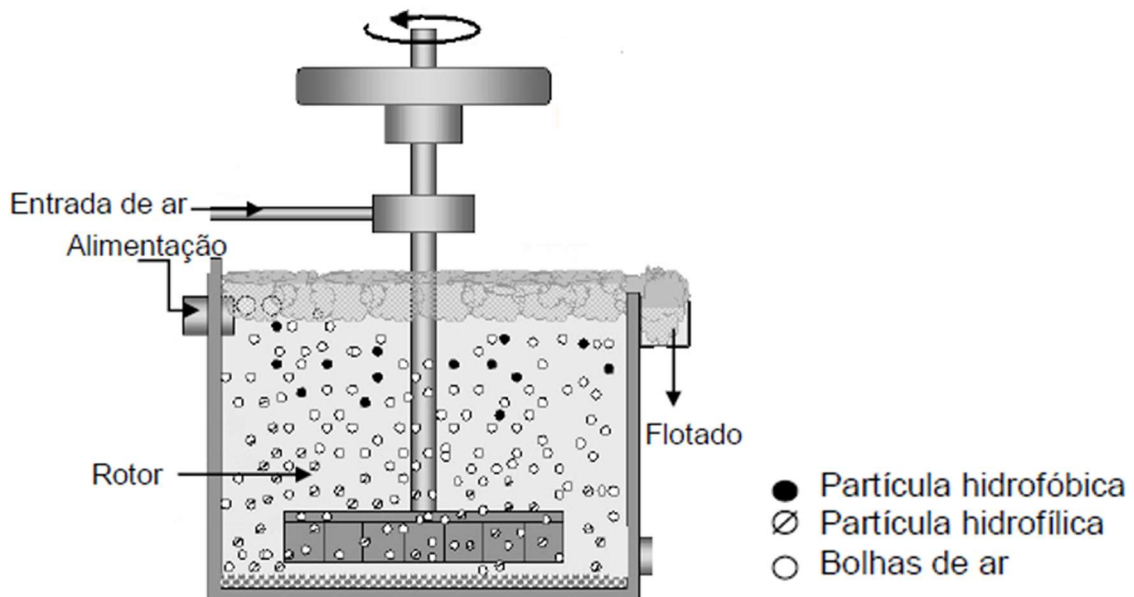
O processo de obtenção do ferro inicia-se nas operações de lavra, onde são separados o minério dos materiais estéreis. O minério lavrado é submetido a uma série de operações de beneficiamento a fim de adequá-lo às condições químicas, físicas e metalúrgicas exigidas pela siderurgia (MAIA, 2011).

O beneficiamento objetiva, especificamente, preparar granulometricamente e concentrar os minérios explorados, por métodos físicos ou químicos, sem que haja alteração da constituição química dos minerais (BOSCOV, 2008). O principal método de concentração aplicado industrialmente para o tratamento do minério de ferro é a flotação, que permite a separação de misturas heterogêneas com partículas finas de minerais contendo ferro, molibdênio, cobre, chumbo, zinco, ouro, níquel, platina, potássio ou fosfato, das partículas associadas à ganga como a sílica, os carbonatos, os silicatos, a magnetita ou os sulfetos de ferro (CHAVES *et al.*, 2010; DE OLIVEIRA JUNIOR, 2011).

Uma técnica bastante utilizada é a de flotação em espuma, que consiste na separação dessas partículas pela diferença nas características de superfície entre as espécies minerais presentes. O processo ocorre basicamente pela introdução de bolhas de ar na fase aquosa, onde as partículas se encontram em suspensão, formando uma camada de espuma concentrada com um ou mais minerais. A seletividade do processo é baseada no fato de partículas de diferentes minerais apresentarem características diferentes de polaridade (MONTE; PERES, 2010).

Para que uma partícula seja flotada esta deve apresentar característica hidrofóbica (apolar), tendo maior afinidade com a fase gasosa, enquanto as partículas com características hidrofílicas (polar) apresentam maior afinidade com a fase aquosa (Figura 1).

Figura 1 – Célula mecânica de flotação em espuma



Fonte: Adaptado de Gomes (2016)

No entanto, na natureza poucos minerais são naturalmente hidrofóbicos, dessa forma, para que a separação por flotação seja possível faz-se necessário a modificação da superfície por adição de reagentes. Na mineração, a substância com capacidade de se adsorver à superfície do mineral e torná-lo hidrofóbico é chamada coletor, enquanto o mecanismo é denominado coleta. Na coleta, a propriedade diferenciadora é introduzida na superfície das partículas a serem flotadas (CHAVES *et al.*, 2010).

A rota mais utilizada na flotação do minério de ferro é a flotação catiônica reversa de quartzo, onde os minerais que compõem a ganga são flotados enquanto os óxidos de ferro permanecem na polpa. Sua viabilidade é devido a quantidade de minerais de ferro presente na polpa o que dificultaria sua remoção em espuma, e ainda, a hematita apresenta densidade maior que o quartzo, o que faz do quartzo melhor candidato a flotação (MAIA, 2011; CHAVES *et al.*, 2010).

3.1.1 Flotação catiônica reversa

A técnica de concentração do minério de ferro mediante flotação catiônica reversa da ganga de quartzo é realizada mediante o emprego do amido como depressor dos óxidos de ferro e das aminas como agentes coletores, garantindo a seletividade do processo. O nome reversa,

então, é atribuído em função do processo flotar a ganga enquanto os óxidos de ferro permanecem na polpa (MONTE; PERES, 2010).

O amido é uma macromolécula de polissacarídeo formada principalmente por polímeros de amilose e amilopectina, ambas formadas por unidade de D-glicose. Por apresentar grupos hidroxila em sua estrutura, o amido é um composto altamente hidrofílico. Além disso, por ser uma macromolécula, ela se estende ao longo da polpa fazendo a ligação entre as partículas minerais, formando partículas maiores, esse processo é conhecido como floculação (MONTE; PERES, 2010).

No Brasil, o agente depressor mais comumente empregado na flotação do minério de ferro é o amido de milho, devido a sua disponibilidade em grandes quantidades. O amido de milho é composto, aproximadamente, em 25% de amilopectina e 75% de amilose. Em temperatura ambiente, o amido é insolúvel em água, e seu emprego como reagente depressor fica condicionado a um processo, chamado gelatinização, responsável por romper ligações intragranulares, que pode ocorrer por efeito térmico ou adição de hidróxido de sódio, sendo o método utilizando a base o único industrialmente utilizado no Brasil (MARTINS; LIMA; SALLES, 2012).

O hidróxido de sódio além de garantir a gelatinização do amido também é responsável pelo aumento do pH do meio. Na flotação, para que as superfícies do quartzo e da hematita se encontrem com a maior diferença de carga possível o pH deve estar na faixa de 9,5 a 10,5 (LIMA; VALADÃO; PERES, 2013).

Quando adicionado no reator, o amido se adsorve preferencialmente a superfície da hematita, uma possível razão para esta seletividade é a melhor capacidade do óxido de ferro (Fe_2O_3) em formar interações do tipo ligações de hidrogênio com o depressor. Bulatovic (2007) explica que a dificuldade em se definir um mecanismo para a adsorção do amido ocorre por esses polímeros apresentarem muitos grupos funcionais diferentes. Aguiar (2014) destaca que entre os mecanismos propostos estão: a formação de interações do tipo ligações de hidrogênio, formação de sais, interações eletrostáticas, ligações hidrofóbicas e adsorção química.

Após a depressão dos minerais de ferro por meio da adição do amido à polpa, é feita a coleta do quartzo pela adição de um reagente catiônico, o qual apresenta carga positiva em meio aquoso. Os coletores são agentes surfactantes constituídos por longas cadeias carbônicas apolares com características hidrofóbicas e um grupo polar hidrofílico (GOMES, 2016).

As aminas, coletores catiônicos usados na flotação do minério de ferro, são compostos orgânicos contendo grupos NH_2 ligados a um radical alquila ou arila, das quais apenas as alquilaminas são empregadas na flotação de minérios (PERES *et al.*, 2000).

Alquilaminas primárias, secundárias e terciárias são formadas pela substituição de um, dois ou três átomos de hidrogênio da amônia por um radical alquila, respectivamente. Em solução pode se apresentar principalmente nas formas iônica, molecular e micelar. Aminas primárias, secundárias e terciárias são bases fracas e sua ionização depende do pH do meio, enquanto, aminas quaternárias são bases fortes e encontram-se totalmente ionizadas em qualquer pH (SCHWARTZ; PERRY, 1949).

A dissociação das alquilaminas depende do pH do meio reacional. Em pH inferior a 9, essas aminas se encontram praticamente 100% ionizada ($R-O-(CH_2)_3-NH_3^+$). Acima desse limite a proporção da espécie molecular ($R-O-(CH_2)_3-NH_2$) cresce, atingindo 50% em pH próximo a 10,5 e 100% em pH próximo a 12 (MAGRIOTIS *et al.*, 2012). Na faixa de pH em que ocorre a flotação (9,5 a 10,5) tanto as espécies catiônicas quanto as moleculares do coletor encontram-se estáveis. A espécie catiônica atua como agente coletor enquanto a molecular atua como agente espumante (ARAUJO *et al.*, 2005).

As aminas graxas usadas na flotação, geralmente, são neutralizadas com ácido acético e possuem um grupo éter adicionado a estrutura para aumentar a solubilidade do coletor, formando um composto conhecido nos processos de mineração como eteramina (CHAVES *et al.*, 2010; MONTE; PERES, 2010).

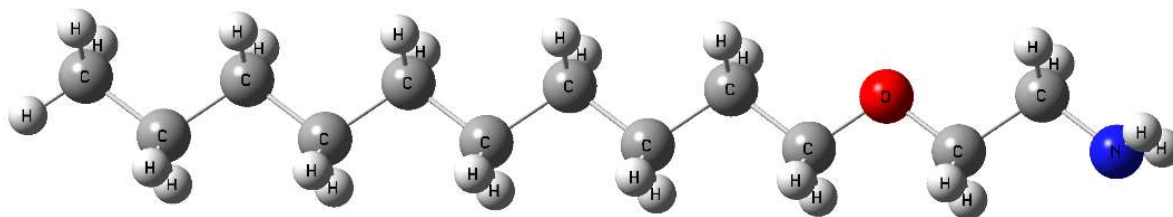
3.1.2 Eteramina

As aminas graxas usadas na flotação, geralmente possuem uma cadeia de 8 a 10 carbonos. Por ser insolúvel em água, este reagente precisa ser parcialmente neutralizado com ácido acético para que possa ser eficientemente usado na flotação do minério de ferro. A neutralização consiste na formação de um sal de amina primário, onde o acetato é o radical aniônico e o íon alquil amônio o radical catiônico, conforme Equação 1 (ALLINGER *et al.*, 1978).



O grau de neutralização das aminas pode variar. Os produtos industriais geralmente são fabricados neutralizados de 20 a 30%. Visando aumentar ainda mais a solubilidade do coletor, grupos éter são adicionados à estrutura, formando um composto conhecido nos processos de mineração como eteramina (Figura 2) (CALGAROTO, 2014; MONTE; PERES, 2010).

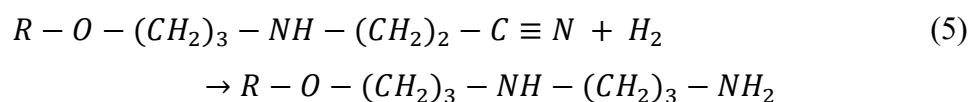
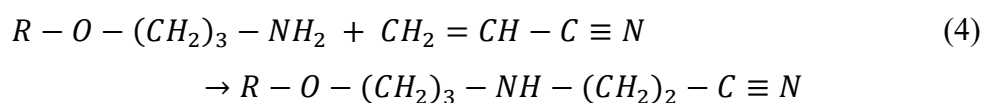
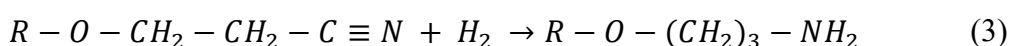
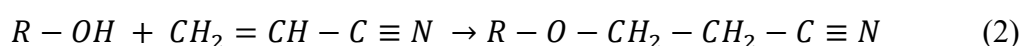
Figura 2 – Representação estrutural de um etermonoamina primária



Fonte: Magriotis *et al.*, 2010

As eteraminas mais utilizadas na flotação do minério de ferro são as etermonoaminas e as eterdiaminas. As etermonoaminas são compostos do tipo *N*-alquiloxipropanaminas ($R-O-(CH_2)_3-NH_2$) enquanto as eterdiaminas são compostos do tipo *N*-alquiloxipropil-*N*-propano-1,3-diaminas ($R-O-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH_2$) (FILIPPOV; FILIPPOVA; SEVEROV, 2010).

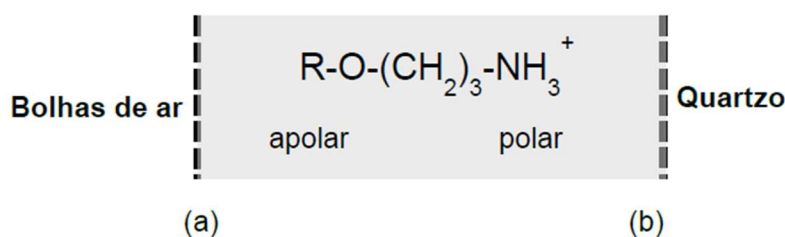
O processo de obtenção das eteraminas ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, um álcool graxo reage com a acrilonitrila formando uma eternitrila (Equação 2). Na segunda etapa ocorre a hidrogenação da eternitrila, sob altas pressões e em presença de catalisador, formando as etermonoaminas (Equação 3). As eterdiaminas são formadas tendo as etermonoaminas como precursor, em reação com acrilonitrila e posteriormente pela hidrogenação, conforme Equações de 4 e 5 respectivamente (NEDER; LEAL FILHO, 2006; GOMES, 2016).



Essa classe de compostos tem a capacidade de formar agregados em solução aquosa a partir de determinada concentração (ponto crítico). Os surfactantes orientam-se e agregam-se no composto a ser flotado, formando uma estrutura denominada micela que possui

características polares e apolares. Este fenômeno de interação ocorre de modo diferente do que ocorre em um estado de mistura aleatório (MONTE; PERES, 2010).

Figura 3 – Interação entre a eteramina, a bolha de ar e as partículas de quartzo



Fonte: Gomes, 2016

No pH em que ocorre a flotação a amina está positivamente carregada (grupo polar) enquanto o quartzo está carregado negativamente, permitindo que a amina se adsorva à superfície do mineral conforme interface 'b' da Figura 3. A cadeia carbônica (apolar) do coletor, por sua vez, adere-se as bolhas de ar conforme interface 'a' da Figura 3, fazendo com que o conjunto quartzo/bolha se desloque para a superfície formando uma espuma, separando o quartzo, constituinte de menor interesse industrial, dos óxidos de ferro (GOMES, 2016). Acredita-se que essa adsorção ocorra por interação eletrostática entre o grupo polar de carga positiva da eteramina e a superfície negativa do mineral, além de forças de Van der Waals entre as cadeias de hidrocarboneto (NEDER; LEAL FILHO, 2006; RATH *et al.*, 2014).

Após as aminas serem utilizadas no processo de flotação, esses compostos são liberados para a barragem de rejeitos, onde permanecem até a sua completa degradação. Estima-se que aproximadamente 5500 toneladas/ano de derivados de amina sejam usadas em processos de flotação somente no Brasil. Por se tratar de um composto que apresenta toxicidade a diversos seres, sua disposição precisa ser controlada e seu tratamento precisa ser estudado. Uma vez que acidentes por vazamento ocorram, o rejeito contendo eteramina causa diversos impactos ambientais (NEDER; LEAL FILHO, 2006; ARAUJO *et al.*, 2010).

3.1.3 Disposição e degradação de rejeitos

A flotação ocorre em 25 a 35% de sólidos e o restante em água, consumindo de 1,9 até 3 m³ de água por tonelada de minério processado. A água é também utilizada em outras aplicações como peneiramento, lavagem de poeira, água de lavagem, supressão de poeira, água

de vedação da bomba e na mistura de reagentes (GUNSON *et al.*, 2012). Esse elevado volume de efluente gerado necessita de gerenciamento e disposição controlados.

Após a participação das aminas na flotação do minério, o coletor é desprendido e quantidades significativas desse reagente são descartadas para as barragens de rejeito na forma de polpa, onde permanecem a fim de que ocorra sua degradação com o tempo. Essa degradação natural ocorre em cerca de 28 dias. No entanto, por apresentar grande quantidade de aminas e outros reagentes químicos, e devido às possíveis oscilações climáticas, a polpa de rejeito se torna uma potencial fonte de contaminação de pessoas, animais e recursos hídricos (MAGRIOTIS *et al.*, 2010).

As barragens de rejeito têm dano potencial associado previsto na Lei nº 12.334 de 20 de setembro de 2010. A lei prevê riscos devido aos rompimentos, vazamentos, infiltração no solo e mal funcionamento das barragens (BRASIL, 2010). Domingues e colaboradores (2006) afirmam que existe perda significativa da água depositada nas barragens por infiltração no solo, com grande responsabilidade na contaminação do meio ambiente. Magriotis e coautores (2010) apontam a possibilidade das eteraminas atingirem cursos d'água pelos vertedouros em tempo inferior ao necessário para sua degradação.

O rejeito contendo aminas e outros reagentes químicos transportado e lançado nas barragens por tubulações, com auxílio de água, deve ser tratado para que a água possa ser reutilizada no processo ou devidamente devolvida ao meio ambiente nas condições físico-químicas adequadas (DOMINGUES *et al.*, 2006).

Para isso, se faz extremamente necessário que o mecanismo de degradabilidade das eteraminas em barragens de rejeito seja conhecido. Os compostos gerados no processo de degradação das aminas nas barragens ainda são desconhecidos. Para Chaves e coautores (2010), as aminas são decompostas em nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). Para Silva (2009), as formas mais importantes formadas na decomposição são o nitrito (NO_2^-), a amônia (NH_3) e o nitrogênio orgânico.

Alguns mecanismos dessa degradação foram propostos. Ge e colaboradores (2011) relataram que os compostos do tipo alquileterdiaminas não podem ser diretamente biodegradados, mas podem ser eficientemente degradados por oxidação fotocatalítica. Araújo e coautores (2010) avaliaram a degradação do composto por microrganismos e relataram a importância do minério de ferro como substrato ao desenvolvimento das bactérias que metabolizam as eteraminas. Cavallieri (2011) isolou, identificou e avaliou a degradação por 22 tipos de bactérias e relatou que um consórcio de bactérias promove a degradação do coletor.

Fato é que os compostos nitrogenados gerados a partir da degradação dos coletores de eteraminas são fontes poluidoras e necessitam de atenção quanto ao dano que cada uma delas pode provocar ao meio ambiente e às pessoas que dependem dos recursos contaminados.

3.1.4 Contaminação por compostos nitrogenados

A degradação dos recursos naturais em virtude de atividades humanas alcançou níveis críticos, sobretudo a contaminação de fontes hídricas. A atual tecnologia empregada nos processos de mineração e beneficiamento do minério contribuem significativamente nesta direção, uma vez que demandam grandes volumes de água durante suas operações (BICHUETI *et al.*, 2014).

A toxicidade das aminas empregadas no processo de flotação e seu comportamento nas barragens, ainda é pouco conhecida. Estudos apontam que aminas alifáticas têm efeitos corrosivos na pele e causam irritabilidade nos olhos, além de serem tóxicas para organismos aquáticos. Na presença de nitrito, aminas podem ser convertidas em nitrosaminas, compostos conhecidos como cancerígenos (LEAL *et al.*, 2017).

Caso a degradação das eteraminas gere amônia, nitrito e nitrato, esses compostos podem causar alteração do meio aquático por serem nutrientes para organismos, causando crescimento desordenado de algas. Essa superpopulação pode resultar na eutrofização dos corpos hídricos. Para os seres humanos, o nitrato é tóxico e se ingerido em excesso pode causar a metahemoglobinemia infantil, onde o composto se reduz a nitrito e compete com o ferro pelo oxigênio disponível na corrente sanguínea. O mesmo ocorre pela ingestão direta do nitrito (SCORSAFAVA *et al.*, 2010).

A amônia apresenta toxicidade para organismos aquáticos e nos seres humanos, dependendo da concentração, pode provocar insuficiência hepática, problemas neurológicos e até diminuição do desempenho físico (PRADO, 2010; RANDALL; TSUI, 2002).

Visto que o consumo mundial de minério de ferro vem aumentando significativamente, as mineradoras são levadas a explorarem depósitos com baixos teores de ferro, exigindo o aumento de recursos na etapa de flotação utilizada no beneficiamento do minério, que resulta em mais uso da água e reagentes. Por consequência, é importante estudar processos que viabilizem a reciclagem da água utilizada durante o processamento (CHAVES *et al.*, 2010).

3.1.5 Remoção e reciclo de eteraminas

Tradicionalmente, os efluentes de mineração são tratados com simples separação de matérias sólidas e líquidas, e pelo controle do pH. Entretanto, com a evolução do processo de concentração mineral houve o aumento da concentração de compostos contaminantes dispostos nos efluentes (SAMPAIO *et al.*, 2010). Diante disso, a possibilidade de reciclagem das eteraminas presentes no resíduo de mineração tem despertado o interesse, uma vez que visa a redução do impacto ambiental causado, assim como, a redução dos custos do processo.

Para tal, Teodoro e Leão (2004) propuseram o uso da zeólita estelerita como adsorventes sólidos na remoção do coletor, seguido pelo processo de dessorção e reuso. A zeólita age como uma barreira com o objetivo de conter o surfactante presente no efluente, pois diferentemente do quartzo, as zeólitas apresentam uma carga negativa permanente, o que pode proporcionar maior afinidade com os surfatantes catiônicos.

Batisteli (2007) mostrou que o reaproveitamento de aminas usadas no processo de flotação é possível por meio da recirculação de água. Para tal, é necessário que a água de rejeito não contenha grande quantidade de partículas ultrafinas em suspensão, que possam prejudicar os resultados da flotação industrial. A viabilidade desse reaproveitamento dependerá da quantidade de amina residual e das disponibilidades de água com o volume necessário para alimentar o ponto de recuperação.

Calgaroto e colaboradores (2016) desenvolveram uma técnica para remoção da eteramina em solução, utilizando flotação por micro e nano bolhas. As eteraminas inicialmente são precipitadas em pH maior que 10,5 e em seguida, removidas por meio da flotação por micro (30-100 μm) e nano (150-800 nm) bolhas. Foi alcançado, utilizando nano bolhas, 80% de remoção das eteraminas, restando uma concentração muito baixa de amina residual.

Leal e coautores (2017) propuseram o reaproveitamento da eteramina utilizando adsorção em caulinitas natural e tratadas na remoção do coletor, seguida de dessorção e reuso. Os testes de reuso indicaram que, mesmo após a caulinita adsorver e dessorver por três vezes o coletor, pouco se perdeu em eficiência na remoção.

A remoção de contaminantes por adsorção, processo físico-químico de transferência de massa, apresenta baixo custo, facilidade de operação e simplicidade de projeto. Mesmo diante a desvantagem de saturação dos sítios que diminuem a eficiência da remoção, o método mostrou-se eficiente e atrativo na busca por formas de despoluir efluentes contaminados, uma vez que permite a remoção e o reciclo de reagentes importantes nas operações de mineração (BHATNAGAR *et al.*, 2015).

No Quadro 1 estão reunidos trabalhos que propuseram a remoção de eteramina por adsorção em diferentes adsorventes.

Quadro 1 – Adsorventes empregados na remoção de eteraminas

Adsorventes	Capacidade máxima de remoção (mg g ⁻¹)	Autores
Bagaço de cana modificado	870 e 1203	GUSMÃO <i>et al.</i> , 2014
β-zeólita	80,8	MAGRIOTIS <i>et al.</i> , 2014a
Caulinita tratamento peróxido	69,4	SALES <i>et al.</i> , 2013
Caulinita tratamento térmico	65,5	MAGRIOTIS <i>et al.</i> , 2014a
Caulinitas tratamentos ácidos	± 50,0	LEAL <i>et al.</i> , 2017
Caulinita branca	35	MAGRIOTIS <i>et al.</i> , 2010
Caulinita rosa	36	
Caulinita amarela	26	
Carvão ativado	34,1	SALES <i>et al.</i> , 2013
Caulinita	33,5	MAGRIOTIS <i>et al.</i> , 2014a
Caulinita tratamento ácido	33,1	SALES <i>et al.</i> , 2013

Fonte: Do autor (2019)

Observa-se, pelo Quadro 1, que a maioria dos adsorventes estudados na literatura apresentaram baixa capacidade de remoção de eteramina, como as caulinitas e as zeólitas. O trabalho utilizando carvão ativado além de apresentar baixa capacidade de remoção apresenta a desvantagem do custo do adsorvente e da dificuldade de regeneração do material. O adsorvente que apresentou maior capacidade de remoção de eteramina foi o bagaço de cana modificado. A desvantagem deste material é a utilização de diversos solventes (Ex. etanol e hexano) na lavagem e no preparo e de substâncias orgânicas tóxicas (Ex. piridina, ácido succínico e EDTA) para a modificação dos adsorventes.

O bagaço de cana modificado, embora tenha apresentado elevada capacidade máxima de remoção de eteraminas, gera resíduos tóxicos e exige elevado custo com reagentes para sua preparação. Por isso, busca-se materiais que apresentem elevada capacidade de remoção por adsorção, menor custo de produção e mínima contaminação do meio ambiente.

3.2 Adsorção

A adsorção é fenômeno de superfície que envolve o processo de transferência de massa no qual ocorre um acúmulo de moléculas e/ou íons (adsorvato) na interface do material sólido (adsorvente) com a solução aquosa (ou gasosa). Isso ocorre devido ao deslocamento das moléculas ou íons em solução para superfície do material sólido, considerando toda sua área

superficial e poros. Resumidamente, a adsorção explora a habilidade de sólidos em concentrar em sua superfície substâncias contidas em solução (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Inúmeros processos físicos, químicos e biológicos ocorrem no limite entre duas fases, enquanto outros iniciam-se nessa interface. A mudança na concentração de uma determinada substância na interface, em comparação com a concentração nas fases vizinhas, é chamada de adsorção (DABROWSKI, 2001). O mecanismo de separação de substâncias em solução, por adsorção, depende da interação entre os componentes do sistema. A interação entre as duas espécies pode possuir natureza física ou química (ATKINS; PAULA, 2012).

Na adsorção de natureza física ou fisissorção, ocorre uma interação de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. Essas interações possuem longo alcance, podendo formar multicamadas do adsorvato na superfície do adsorvente, porém, com baixa energia. Dessa forma, a energia liberada ou absorvida quando uma partícula é fisicamente adsorvida possui a mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Dado que a fisissorção é baseada em interação intermolecular, infere-se que o processo não é específico, e a entalpia de adsorção apresenta valores de energia de aproximadamente 20 kJ mol^{-1} . Sendo assim, o processo de adsorção física é fraco e reversível (ATKINS; PAULA, 2012).

Na adsorção química ou quimissorção, o adsorvato fica aderido à superfície do adsorvente por meio de interações que possuem energia na ordem de grandeza de ligações químicas. As forças de interação que fazem essa adesão são fortes e por isso, irreversíveis com formação de uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente. A entalpia de adsorção da partícula quimicamente adsorvida apresenta valores de aproximadamente 200 kJ mol^{-1} (ATKINS; PAULA, 2012).

Dessa forma, com o intuito de explorar o mecanismo de adsorção na remoção de determinado adsorvato e a energia envolvida no processo, é essencial estabelecer as correlações de equilíbrio da adsorção. As condições de equilíbrio de um sistema de adsorção são indispensáveis na predição confiável dos parâmetros da adsorção, tais como temperatura, pH, concentração, massa de adsorvente ou tempo de contato. E ainda, na comparação quantitativa do comportamento do adsorvente para diferentes sistemas ou em diferentes condições experimentais (TAN; HAMEED, 2017).

3.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de adesão do adsorvato na superfície do adsorvente, em condições constantes, podendo ser influenciada por fatores como: (i) tamanho das partículas, (ii) estrutura da molécula de adsorvato, (iii) natureza e propriedades do solvente, (iv) natureza e característica dos adsorventes (NACKE, 2014).

O processo de adsorção de moléculas, em fase líquida, na superfície de um adsorvente ocorre em três etapas: (1) transferência de massa do adsorvato através da camada limite externa, (2) difusão intrapartícula dentro dos poros do adsorvente e (3) adsorção no sítio da superfície (HO; NG; MCKAY, 2000). A velocidade da adsorção depende também da etapa de dessorção em que as moléculas se desprendem da superfície do adsorvente. Os processos de adsorção e dessorção ocorrem simultaneamente até atingirem o equilíbrio. A predição da etapa limitante, fator importante no processo de adsorção, pode ser determinada pela avaliação do ajuste de modelos, que possuem maior relação com cada etapa, aos dados experimentais (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Os modelos devem, com o mínimo de complexidade, revelar a etapa limitante da taxa e extrapolar para as condições operacionais de interesse. A predição dessas duas condições deve permitir identificar condições operacionais com resistência mínima à transferência de massa e prever o desempenho do adsorvente sendo esses os motivos de se avaliar a cinética de adsorção (TAN; HAMEED, 2017).

As investigações cinéticas desenvolveram modelos capazes de descrever a taxa de adsorção. Os modelos cinéticos mais conhecidos e utilizados são os de Pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898), Pseudossegunda ordem (HO; MCKAY, 1998) e o de Difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963). Outros modelos propostos encontrados na literatura são os de Avrami (AVRAMI, 1939) e o Elovich (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934).

3.2.1.1 Modelo cinético de Pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem, matematicamente expressa pela Equação 6, proposto por Lagergren (1898), descreve que a velocidade do processo é fundamentada pela capacidade de adsorção do sólido adsorvente. Sua relação matemática descreve a variação da capacidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo. Sugere-se que a taxa de adsorção seja proporcional à primeira potência da diferença da concentração de equilíbrio para a concentração em um tempo qualquer.

$$Q_t = Q_e[1 - e^{(-k_1 \cdot t)}] \quad (6)$$

Na qual Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio por grama de adsorvente (mg g^{-1}); k_1 é a constante de velocidade da reação de pseudoprimeira ordem (min^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (min).

3.2.1.2 Modelo cinético de Pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem, proposto inicialmente por Blanchard e colaboradores (1984), sugere que a cinética de adsorção depende da quantidade de sítios de adsorção que constituem a superfície do adsorvente, e sua relação matemática é descrita pela Equação 7 (HO; MCKAY, 1999).

$$Q_t = \frac{k_2 \cdot Q_e^2 \cdot t}{1 + Q_e \cdot t \cdot k_2} \quad (7)$$

Na qual Q_e é quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio por grama de adsorvente (mg g^{-1}); k_2 é a constante de velocidade da reação de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e Q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (min).

3.2.1.3 Modelo cinético de Difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Morris (1963), foi desenvolvido no intuito de elucidar o mecanismo pelo qual ocorre a remoção do adsorvato. Este modelo sugere que caso a etapa de difusão nos poros seja lenta a velocidade da reação variará na ordem da raiz quadrada do tempo. Suas premissas são expressas pela Equação 8.

$$Q_t = k_{di} \cdot \sqrt{t} + C \quad (8)$$

Em que Q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (min); k_{di} é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e C é a espessura das camadas de difusão por grama de adsorvente (mg g^{-1}).

3.2.1.4 Modelo cinético de Avrami

O modelo proposto por Avrami (1939), inicialmente deduzido por Kolmogorov em 1937, é dirigido às análises de processos que sejam lentos e que envolvam mais de um mecanismo de adsorção. Para tal, o processo é avaliado utilizando uma função exponencial, que promove uma adaptação do modelo cinético de decomposição térmica, conforme a Equação 9.

$$Q_t = Q_e [1 - e^{-(k_{AV}.t)^{n_{AV}}}] \quad (9)$$

Em que Q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (min); k_{AV} (min^{-1}) é a constante cinética de Avrami; n_{AV} uma constante relacionada com o mecanismo de adsorção e Q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio.

3.2.1.5 Modelo cinético de Elovich

O modelo de Elovich (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934) sugere que a cinética que descreve a adsorção é governada por quimissorção, e sua aplicação se adequa melhor a processos cinéticos lentos (TAN; HAMEED, 2017). Suas premissas são expressas matematicamente pela Equação 10.

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (10)$$

Em que Q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (min); α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) e β está relacionado com a extensão da cobertura superficial e a energia de ativação (g mg^{-1}).

3.2.2 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é uma curva que descreve o fenômeno que rege a mobilidade (retenção ou liberação) dos adsorvatos, do meio aquoso e da fase sólida, em temperatura e pH constantes, até atingir o equilíbrio entre as fases. Dessa forma, o equilíbrio de adsorção (razão entre a quantidade adsorvida e o restante na solução) é estabelecido quando uma solução

contendo adsorvato é mantida em contato com o adsorvente por tempo suficiente, para que a concentração de adsorvato na solução esteja em equilíbrio dinâmico com a concentração na interface (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

As isotermas de adsorção contribuem na análise das propriedades da superfície do adsorvente, no mecanismo que governa o transporte do adsorvato em solução até a aderência no adsorvente e sobre a afinidade entre ambos (adsorvente/adsorvato). Os principais modelos de isoterma existentes são fundamentados em aproximações que levam em consideração o estado de equilíbrio dinâmico entre a taxa de moléculas adsorvidas e dessorvidas, propriedades termodinâmicas e a teoria potencial, dando particularidade a característica das curvas de cada modelo (FOO; HAMEED, 2010).

Os dados experimentais da análise de investigação isotérmica são geralmente associados a diferentes modelos de isotermas de adsorção, que possuem diferentes premissas, tais como os modelos propostos por Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Raduskevich, os quais são capazes de prever diferentes parâmetros.

3.2.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir (1918) foi proposta considerando que a interação do adsorvato na superfície do sólido ocorre em monocamada, sem interação entre as moléculas adsorvidas, ocorrendo em sítios específicos idênticos e energeticamente equivalentes.

A Equação 11 é o modelo matemático que expressa a isoterma proposta por Langmuir.

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (11)$$

Em que Q_e é quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio por grama de adsorvente (mg g^{-1}); Q_m é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}); K_L é constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}) e C_e é a concentração de adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}).

A constante de equilíbrio (K_L) do modelo possui relação com a energia livre de adsorção, de acordo com as premissas do modelo. Essa energia corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, onde, quanto maior o K_L maior afinidade. Muito embora seja aplicado em muitos processos de adsorção, o modelo proposto por Langmuir apresenta

falhas ao considerar simultaneamente que os sítios de adsorção são equivalentes e independentes (TRAN *et al.*, 2017).

Na condição de apresentar bom ajuste do modelo de Langmuir aos dados de isoterma, faz-se importante o cálculo do fator de separação (R_L), proposto por Hall e colaboradores (1966), do sistema de adsorção sólido-líquido, com o intuito de verificar se o processo é favorável. Esse fator é obtido por meio da Equação 12 (TRAN *et al.*, 2017).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (12)$$

Na qual K_L é constante de equilíbrio de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$) e C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}), sendo R_L um fator adimensional. Para $R_L > 1$ o processo é considerado desfavorável, para $0 < R_L < 1$ o processo é considerado favorável, para $R_L = 1$ o processo é avaliado como linear e para $R_L = 0$ o processo é avaliado como irreversível (TRAN *et al.*, 2017).

3.2.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (1906) foi proposta para descrever a adsorção em várias camadas, considerando as interações entre as moléculas adsorvidas e as que se encontram em solução e a heterogeneidade do adsorvente. A equação de Freundlich (Equação 13) sugere que a distribuição dos sítios é logarítmica.

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{n_F} \quad (13)$$

Em que Q_e é quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio por grama de adsorvente (mg g^{-1}); K_F é constante de Freundlich, relacionada a capacidade de adsorção ($\text{mg}^{1-1/n_F} \text{ g}^{-1} \text{ L}^{1/n_F}$), C_e é a concentração de adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}) e n_F é a intensidade da adsorção ou a heterogeneidade da superfície. Para uma adsorção favorável, n_F deve assumir valores menores que 1 (TRAN *et al.*, 2017).

Muito embora este modelo apresente aplicabilidade significativa, existe uma limitação quanto às concentrações de adsorvato, que devem estar dentro de uma faixa a qual foram ajustadas de acordo com os parâmetros K_F e n_F do modelo, pois não é levada em consideração a saturação do adsorvente. E, ainda, o modelo de Freundlich não fornece um importante

parâmetro nos estudos dos mecanismos envolvidos no processo, a capacidade máxima de adsorção (Q_m) (ELEMEN; KUMBASAR; YAPAR, 2012).

3.2.2.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips foi proposta para sanar as limitações dos modelos de Langmuir e Freundlich pela combinação das propostas, sendo aplicável para predizer sistemas heterogêneos e para elevadas concentrações. A expressão matemática do modelo é dada pela Equação 14 (ELEMEN; KUMBASAR; YAPAR, 2012).

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot (K_S C_e)^{1/n_S}}{1 + (K_S C_e)^{1/n_S}} \quad (14)$$

Em que Q_e é quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); Q_m é capacidade máxima de adsorção para Sips (mg g^{-1}); K_S é constante de afinidade de Sips (mg L^{-1})^{1/n_S}; C_e é a concentração de adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}) e n_S é a distribuição da afinidade na superfície do adsorvente.

Analisando a equação do modelo de Sips (Equação 14), é possível observar que para baixas concentrações do adsorvato a expressão reduz-se ao modelo de Freundlich, e enquanto em altas concentrações o modelo proposto assemelha-se a isoterma de Langmuir.

3.2.2.4 Isoterma de Dubinin-Raduskevich

Em alguns casos, as isotermas propostas por Langmuir e Freundlich são insuficientes para explicar aspectos físicos e químicos da adsorção. A isoterma de Dubinin-Raduskevich foi proposta com analogias ao modelo de Langmuir, no entanto, rejeita a hipótese de homogeneidade da superfície e considera que os sítios de adsorção são diferentes. Ainda, considera que moléculas adsorvidas interferem na adsorção de outras moléculas com distribuição energética gaussiana e recobrimento heterogêneo (DADA *et al.*, 2012). O modelo é matematicamente representado pela Equação 15.

$$Q_e = Q_m \cdot e^{-b_{DR} \varepsilon^2} \quad (15)$$

Em que Q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mol g^{-1}); Q_m é a quantidade máxima de adsorção da monocamada (mol g^{-1}); b_{DR} é a constante relacionada à energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) e ε é o potencial Polanyi dado pela Equação 16.

$$\varepsilon = RT \cdot \ln(1 + 1/C_e) \quad (16)$$

Em que R é a constante dos gases ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$); T é a temperatura (K) e C_e é a concentração de equilíbrio (mol L^{-1}).

A isoterma de Dubinin-Raduskevich é utilizada na estimativa da energia aparente e dos mecanismos da adsorção, por meio de cálculos utilizando a constante do modelo (b_{DR}). A energia de adsorção (E_{ads}) pode ser calculada pela Equação 17.

$$E_{ads} = \frac{1}{\sqrt{2b_{DR}}} \quad (17)$$

A energia de adsorção média representa a energia liberada durante o processo de adsorção. Quando o valor obtido para E_{ads} está na faixa de 1 a 8 kJ mol^{-1} indica que o adsorvato se adsorve fisicamente ao adsorvente, quando entre 8 e 16 kJ mol^{-1} sugere que o mecanismo de adsorção é o de troca iônica, enquanto, quando o valor obtido é acima de 20 kJ mol^{-1} indica quimissorção (MAHRAMANLIOGLU; BICER, 2002; TAHIR; RAUF, 2006).

3.2.3 Erro médio relativo

Para avaliar o ajuste não linear dos modelos cinéticos e de isotermas aos dados experimentais, geralmente, são comparados resultados de coeficiente de determinação (R^2) em que valores mais próximos de 1 retornam o modelo que apresentou melhor ajuste. No entanto, em alguns casos, os modelos podem apresentar valores de R^2 muito próximos entre si dificultando a interpretação correta dos resultados. Nesse caso, outros métodos de avaliação são necessários para determinar o melhor ajuste.

O erro médio relativo (EMR) pode ser utilizado com o propósito de comparar respostas experimentais e teóricas, onde menores valores retornam melhores ajustes, obtido por meio da Equação 18.

$$EMR = \sum_{i=1}^n \frac{|Q_{teor} - Q_{exp}|}{Q_{exp}} \quad (18)$$

Em que, Q_{teor} é o valor da capacidade de remoção teórica (mg g^{-1}) calculado pelo modelo ajustado; Q_{exp} a capacidade de remoção experimental (mg g^{-1}) e n o número de pontos experimentais (JIN *et al.*, 2014).

3.2.4 Dessorção e regeneração dos adsorventes

A dessorção consiste na etapa do processo de adsorção onde ocorre a regeneração dos adsorventes saturados, promovendo por consequência a recuperação e concentração do adsorvato. A dessorção ocorre mediante soluções dessorventes em volume menor ao utilizado na etapa de adsorção.

Desse modo, torna-se possível avaliar se um determinado adsorvente pode realizar repetidos ciclos de adsorção e dessorção sem que ocorra diminuição na capacidade de remoção do adsorvato ao longo dos ciclos, o que é de extrema importância em sistemas sustentáveis. Esta capacidade de regeneração do adsorvente e do adsorvato é um importante fator para tornar o processo de adsorção economicamente viável em escala industrial (LEAL *et al.*, 2017).

O processo consiste de um primeiro ciclo, onde inicialmente o adsorvente remove o adsorvato de uma solução até a saturação de sua superfície. Em seguida, o adsorvente é submetido a uma etapa de regeneração para que um novo ciclo se inicie. O processo de regeneração consiste na dessorção, na qual o adsorvente é colocado em contato com água pura em um volume 10 vezes menor que o utilizado na adsorção para que as moléculas aderidas em sua superfície sejam liberadas e concentradas em menor volume de solução (AMBROZEK; ZWARYCZ-MAKLES, 2014).

3.3 Adsorção sustentável

O carvão ativado foi apontado durante anos como o material mais adequado na remoção de contaminantes, porém, estudos têm inviabilizado sua aplicação por apresentar algumas desvantagens associadas ao custo de produção e à dificuldade de regeneração do material (LIN; JUANG, 2009). Quando a ativação é realizada por uso de reagentes químicos são gerados resíduos perigosos devido ao uso de substâncias perigosas. Já a ativação física dos carvões implica em alto custo energético pois são necessárias elevadas temperaturas.

Em processos industriais, tão importante quanto o adsorvente possuir elevada capacidade de adsorção, o material também precisa apresentar capacidade de dessorver as moléculas aderidas para que sejam reutilizadas no processo e para regenerar o adsorvente. De modo geral, resultados satisfatórios de remoção estão associados a escolha do material adsorvente que apresente em suas características: (i) alta capacidade de adsorção, (ii) elevadas áreas superficiais externa e interna, (iii) seletividade com o adsorvato, (iv) estabilidade a variações químicas e térmicas, (v) baixa solubilidade no solvente, (vi) força e dureza para resistir à erosão das partículas, (vii) não permitir a realização de reações químicas indesejadas (LIN; JUANG, 2009).

Baseando-se nas características necessárias para um bom adsorvente, pesquisas são destinadas à busca de materiais sólidos que além de remover as substâncias desejadas, possuam baixo custo e capacidade de regeneração, condições ideais nas premissas sustentáveis. Dentre os materiais que apresentam essas características é possível citar os biocarvões produzidos a partir de resíduos do setor agroindustrial.

3.3.1 Resíduos do setor agroindustrial

A utilização de materiais lignocelulósicos ganhou atenção mundial em diversos processos industriais nos últimos anos devido às suas propriedades como, apresentar elevada distribuição territorial, abundância, sendo um recurso verde e renovável. Os resíduos de atividades agroindustriais são importantes fontes de biomassa lignocelulósica residual, constituídos principalmente por celulose (aproximadamente 40%), hemicelulose (aproximadamente 30%) e lignina (aproximadamente 20%) (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019).

Uma importante fonte geradora de biomassa como subproduto é o setor de produção de biocombustíveis de fontes renováveis. Na produção de biocombustíveis, a biomassa é a fração sólida residual após as operações de cozimento e extração do óleo, de fontes orgânicas. Essa biomassa é composta por certa porcentagem de óleo residual, umidade e sólidos, que variam de acordo com a fonte (WHITE *et al.*, 2011; OLIVEIRA; COELHO, 2017).

Esses resíduos, quando gerados, trazem consigo a necessidade de gerenciamento para que não se tornem um passivo ambiental. As mais conhecidas e utilizadas formas de gerenciamento de resíduos são: a minimização, o tratamento e a disposição em aterros sanitários, sendo o último proibido para determinados resíduos contaminados. Porém, a forma de disposição em aterros não é considerada uma opção barata muito menos ambientalmente

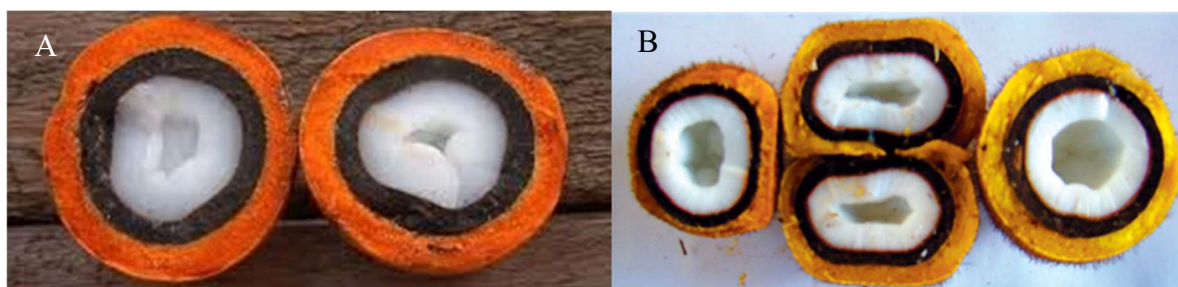
saudável, dado o alto volume de resíduos gerado nos processos em nível industrial (MEDCALF, 1998).

A minimização da geração de resíduos é uma opção considerável, porém muitas vezes não é possível de ser aplicada à planta de operação utilizada. Neste contexto, a opção com maior possibilidade de variáveis a serem estudadas é o tratamento dos resíduos gerados, que possibilita a conversão desses resíduos em produtos com valor comercial agregado, além de garantir a eliminação dos constituintes indesejáveis (MEDCALF, 1998).

As principais formas de conversão que possibilitam o aproveitamento energético da biomassa são os processamentos termoquímicos, biológicos e mecânicos. Na conversão termoquímica, existem processos conhecidos como combustão, gaseificação, liquefação e pirólise, que são técnicas que se caracterizam pelo fornecimento de calor à biomassa, na presença ou não de atmosfera oxidante. O que as diferem é a quantidade do agente oxidante fornecido ao sistema. Cada processo opera de modo particular, utilizando diferentes equipamentos e conduzindo a diferentes conjuntos de produtos (QAMBRANI *et al.*, 2017).

Dentre os processos de conversão citados, Santos (2013) optou pela pirólise como método de reaproveitamento das biomassas residuais da extração dos óleos dos frutos Tucumã e Murumuru (Figura 4), geradas pelo Núcleo de Estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais, Gorduras e Biocombustíveis (G-óleo), na produção de biocombustível. Na pirólise, a conversão termoquímica ocorre mediante o aquecimento dos resíduos na ausência de oxidantes, o que conduz a maior formação dos produtos líquidos, objetivo principal no estudo realizado pela autora.

Figura 4 – Frutos Tucumã (A) e Murumuru (B)



Fonte: Adaptado de Sena (2003); Bezerra (2012)

A escolha dos frutos para a produção de combustível está associada ao fato de serem de baixo custo e por não competirem de forma direta e impactante com a produção de alimentos, conforme observado nos casos do milho e da soja. Ainda, a região de predominância dos frutos apresenta problemas com falta de disponibilidade de energia elétrica, dessa forma a produção

do biodiesel a partir de óleos vegetais extraído de espécies nativas se torna uma alternativa energética e de fonte de renda para a região (SANTOS, 2013).

3.3.2 Pirólise

A pirólise é um processo utilizado para transformar a biomassa (B) em três principais produtos: gases (G), líquidos combustíveis (L) e carvão (R), conforme Figura 5. Essa conversão ocorre por meio da degradação das macromoléculas lignocelulósicas na baixa presença ou ausência de oxigênio. A técnica é realizada em elevadas temperaturas que podem variar entre 300 °C e 1000 °C (WHITE *et al.*, 2011).

Figura 5 – Fluxograma do processo de pirólise



Fonte: Do autor (2019)

Quando uma partícula sólida é aquecida em atmosfera inerte, como na pirólise, ocorre uma sequência de fenômenos. Primeiramente, o calor fornecido é transferido para a partícula, que em seguida começa a aumentar sua temperatura interna, causando a remoção da umidade e desencadeando as reações primárias. Essas reações primárias resultam na formação de produtos voláteis e na formação do resíduo sólido. Como os produtos voláteis liberados não estão em sua forma estável eles podem passar por reações secundárias, como quebra e rearranjo. Os novos compostos formados seguem para o condensador onde parte dos gases se condensam formando o bio-óleo, enquanto o produto sólido (biocarvão) é separado no ciclone do reator (COLLARD; BLIN, 2014).

O processo da pirólise se caracteriza pela ruptura das ligações C–C e na consecutiva formação das ligações C–O. Nesse processo de oxirredução, parte da biomassa é reduzida a carbono enquanto outra parte é oxidada e hidrolisada formando compostos fenólicos, álcoois, aldeídos, carboidratos, ácidos carboxílicos e cetonas, que se recombinam posteriormente para formar moléculas mais complexas como as poliméricas e os ésteres (SHEN *et al.*, 2015).

Durante a pirólise, sucessivas reações de aromatização, coqueificação, craqueamento, desidratação, isomerização e polimerização ocorrem com a formação de produtos líquidos, sólidos e gasosos. O gás gerado é composto principalmente por monóxido de carbono, dióxido

de carbono, metano e em menor quantidade por hidrogênio e outros hidrocarbonetos leves. A fração líquida é composta por duas fases, uma fase aquosa contendo grande variedade de compostos organo-oxigenados de baixo peso molecular, denominada licor ácido; e uma fase contendo orgânicos insolúveis de alto peso molecular denominada bio-óleo. O sólido produzido é carbono vegetal residual, denominado biocarvão (SHEN *et al.*, 2015).

Esse processo visa a obtenção de produtos com maior potencial energético e propriedades que garantam o melhor uso da energia inserida na biomassa (GOYAL *et al.*, 2008). O maior interesse na conversão por pirólise está na obtenção dos produtos líquidos, devido à elevada densidade energética do bio-óleo e ao potencial na substituição de combustíveis líquidos derivados do petróleo. Além, da fração líquida poder ser transportada, estocada e manuseada com maior facilidade e menor custo que a biomassa sólida. No entanto, cerca de 15 a 20% da biomassa é convertida em produtos sólidos, biocarvões, considerados resíduos (BARDALAI; MAHANTA, 2018).

Desse modo, o biocarvão gerado é estudado como adsorvente alternativo, na remoção de compostos, com intuito de fechar o ciclo de aproveitamento da matéria-prima vegetal e tornar o processo ainda mais sustentável.

3.3.3 Biocarvão

O biocarvão é o resíduo sólido carbonáceo formado na pirólise. Sua composição consiste em sólidos orgânicos não convertidos, resíduos de carbono gerados na decomposição total e parcial dos compostos da biomassa e uma fração mineral. Suas propriedades físicas, químicas e mecânicas dependem da composição da biomassa utilizada e das condições de operação da pirólise (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

O carvão formado é um material carbonáceo de grão fino, poroso e de cor preta que pode ser usado diretamente no solo para auxílio na correção e nutrição do substrato no plantio, como carvão vegetal ou, de forma alternativa, como adsorvente no tratamento de efluentes. O biocarvão consiste de: (i) carbono estável ou fixo, (ii) carbono instável e outros compostos voláteis, (iii) umidade e (iv) componentes de cinzas. Embora o elemento principal de sua composição seja o carbono (C), o biocarvão também contém hidrogênio (H), oxigênio (O), cinzas e vestígios de nitrogênio (N) e enxofre (S) (LIU *et al.*, 2015).

Quando a temperatura de pirólise é superior a 300 °C, a seção transversal de carvão aparece como folhas de grafeno (estrutura hexagonal de resíduos de C). O grafeno possui uma estrutura plana, poli aromática e monocamada de átomos de carbono que adsorvem

eficientemente metais contaminantes e moléculas orgânicas perigosas. Os átomos de H, N, O, P e S que estão associados aos anéis aromáticos determinam a eletronegatividade do produto que, por sua vez, influencia a capacidade de troca iônica do material (QAMBRANI *et al.*, 2017).

Esses materiais dotam de potencial filtrante e adsorvente para poluentes orgânicos e inorgânicos, pois apresentam matriz carbônica apreciavelmente estruturada, superfície enriquecida com grupos funcionais oxigenados (-OH; -CO-; -COOH), estrutura porosa podendo conter micro, macro e mesoporos (QAMBRANI *et al.*, 2017).

Constantemente, os biocarvões de pirólise são testados como materiais adsorventes para diversas moléculas. Observa-se no Quadro 2 a variedade de biocarvões produzidos e testados na remoção de diversas substâncias, como corantes, fármacos, metais pesados, solventes industriais ou herbicidas, que apresentam diferentes cargas em solução.

Quadro 2 – Biocarvão como adsorvente

Fonte do biocarvão	Adsorvato	Autores
Casca de amendoim	Tricloroetileno	AHMAD <i>et al.</i> , 2012
Eucalipto	Azul de metileno	SUN; WAN; LUO, 2013
Palha milho	Oxitetraciclina	JIA <i>et al.</i> , 2013
Lodo	Pb (II) e Cr (VI)	ZHANG <i>et al.</i> , 2013
Estrume suíno	Paraquat	TSAI; CHEN, 2013
Casca de arroz	Azul de metileno	JIAN <i>et al.</i> , 2018
Palha de algodão	Sulfonamida	SUN <i>et al.</i> , 2018
Casca de arroz	Cu (II)	JIAN <i>et al.</i> , 2018

Fonte: Do autor (2019)

Os processos de adsorção são influenciados por diversos parâmetros, tais como temperatura, pH, concentração, massa de adsorvente e tempo de contato. A influência desses parâmetros geralmente é avaliada individualmente de forma que não se conhece a interação entre eles. Para superar essa dificuldade, têm sido estudados mecanismos, como o planejamento experimental e a otimização por superfície de resposta, que sejam capazes de avaliar a influência dos parâmetros na adsorção, mas além disso, a influência que a interação entre os parâmetros causa na capacidade de remoção, buscando a otimização do processo (CHATTERJEE *et al.*, 2012).

3.4 Planejamento experimental e otimização por superfície de resposta

Ferramentas quimiométricas têm sido frequentemente associadas à planejamentos experimentais com o objetivo de otimizar as análises, reduzindo o número de experimentos necessários, consumindo menos reagentes e tempo em experimentos. A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização desenvolvida por Box e Wilson (1951), com o objetivo de superar a dificuldade em encontrar condições ótimas de operação nas diversas variações e interações dos parâmetros, para cada processo. Para isso, o método considera as variações de parâmetros e suas interações e avalia suas influências nas respostas encontradas. (DRAPER, 1992).

Este método permite: a investigação simultânea de vários parâmetros, o desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de prever respostas estatisticamente e a avaliação da relevância e da significância dos parâmetros nas respostas experimentais. Na adsorção, a aplicação de um planejamento experimental estatístico para otimização, conduzido por meio da análise da superfície de resposta, permite identificar as condições em que ocorrem a capacidade de remoção máxima, o menor tempo de duração do processo e o menor custo com reagentes (CHATTERJEE *et al.*, 2012).

De modo geral, uma resposta (y) de interesse é influenciada por um conjunto de variáveis independentes (x_i), e a forma como estas variantes se interagem é desconhecida. Portanto, o primeiro passo é estimar quais são os fatores ou parâmetros que mais influenciam na resposta esperada, sendo denominados fatores as variáveis das quais se possui controle (BOX; WILSON, 1951).

Definidas as variáveis a serem estudadas, é necessário estabelecer os níveis mínimos e máximos que cada uma pode variar, definindo o domínio experimental. Diante disso, para se ter um planejamento completo, é necessário realizar experimentos que abordem todas as combinações necessárias entre os níveis mínimos, centrais e máximos de cada variável. Cada experimento que o processo é submetido a um diferente conjunto de níveis, recebe o nome de ensaio experimental (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

O Delineamento Composto Central (DCC), modelo de planejamento de três níveis, é capaz de estimar os efeitos principais e de interação das variáveis, e ainda, o grau de curvatura da resposta. Para esse modelo de delineamento experimental, N é o número de experimentos a serem realizados e consiste de 2^n pontos fatoriais, $2n$ pontos axiais e n_c pontos centrais, escolhidos de forma a garantir reprodutibilidade dos resultados, em que n é o número de parâmetros estudados (CHATTERJEE *et al.*, 2012). A modelagem por DCC permite a otimização pelo método de superfície de resposta utilizando a curvatura obtida dos ensaios experimentais (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

A otimização geralmente é feita primeiramente por ensaios experimentais do planejamento, seguido pelo ajuste das respostas obtidas a modelos matemáticos polinomiais simples (CHATTERJEE *et al.*, 2012). Esses ajustes significam assumir que o sistema estudado, domínio experimental, é regido por alguma função descrita pelas variáveis experimentais (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

A construção do modelo matemático, geralmente é feita ajustando as respostas obtidas para os N experimentos do delineamento à polinômios capazes de fornecer uma boa descrição entre as variáveis e a resposta obtida, realizado em programas estatísticos, como o Chemoface. Geralmente são utilizadas regressões polinomiais de baixo grau (primeiro ou segundo) na região abordada no delineamento. Para os ensaios do DCC, o programa fornece quatro polinômios que consideram diferentes interações entre os parâmetros, que são os modelos linear (Equação 19), de interação (Equação 20), quadrático (Equação 21) e quadrático puro (Equação 22) (NUNES *et al.*, 2012).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \varepsilon \quad (19)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (20)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (21)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (22)$$

Em que y é a resposta predita (Q_e), β_0 é uma constante, β_i são coeficientes lineares, β_{ii} são coeficientes quadráticos, β_{ij} são coeficientes de interação, x_i e x_j são parâmetros investigados (Carvão, eteramina e pH) e ε é o erro associado.

O modelo gerado com melhor ajuste, passa a ser uma representação estatística de todas as respostas esperadas dentro do domínio, gerando uma superfície com pontos de mínima e máxima resposta. Ou seja, matematicamente capaz de predizer em qual ensaio experimental, isto é, qual combinação das variáveis (x_i), obtém-se melhor resposta (y) (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Por considerar a interação entre os parâmetros e não apenas o comportamento individual de cada um, a metodologia de superfície de resposta tem se mostrado melhor na avaliação de processos que os métodos convencionais de avaliação individual das variáveis. Diante disso, pesquisas têm sido desenvolvidas no intuito de combinar planejamento experimental com a otimização por superfície de resposta, na avaliação da remoção de diversos contaminantes. No Quadro 3, estão agrupados alguns trabalhos motivados com esse propósito.

Quadro 3 – Superfície de resposta na otimização de processos de adsorção

Adsorvente	Adsorvato	Variáveis	Referência
Carvão de <i>Parthenium Hysterophorus</i>	Azul de metileno	Massa de adsorvente, pH, concentração de corante e temperatura	CHATTERJEE <i>et al.</i> , 2012
Argilas	Azul de Coomassie	Massa de adsorvente, pH e concentração de corante	SALES <i>et al.</i> , 2013
Caulinita	Tropaeolina	Massa de adsorvente, pH e concentração de corante	SALES <i>et al.</i> , 2015
Carvão de <i>Milium effusum</i>	Azul de metileno	Massa de adsorvente, pH, concentração de corante e tempo	GHAEDI; KOKHDAN, 2015
Caulinita	Eteramina	Massa de adsorvente, pH e concentração de eteramina	LEAL <i>et al.</i> , 2017

Fonte: Do autor (2019)

Desse modo, sendo adsorção um sistema representado por múltiplas variáveis de entrada (x_1, x_2, x_n) e uma única variável de saída (y), a análise de superfície de resposta consiste em planejar um conjunto de experimentos que sejam capazes de estimar uma equação de regressão e os vetores dos parâmetros (β), que permitam avaliar a significância estatística de cada um dos termos que compõem a função e o comportamento do polinômio (LEAL *et al.*, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os carvões gerados da pirólise dos frutos de Tucumã e Murumuru pirólise foram fornecidos pelo Laboratório de Catálise e Biocombustíveis da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Minas Gerais. A pirólise, realizada por Santos (2013), foi conduzida a 400°C, com fluxo de N₂ e a granulometria situada entre 0,15 e 0,43 mm conforme descrito pela autora. Os carvões apresentaram granulometria na faixa entre 0,106 e 0,355 mm.

A eteramina EDA FLOTIGAM foi fornecida pela Clariant, na forma neutralizada com 30% de ácido acético.

4.1 Preparo dos biocarvões

Os materiais adsorventes de Murumuru e Tucumã foram lavados sob agitação constante durante 3 horas a 60°C com água deionizada. Em seguida, foram filtrados em sistema a vácuo para a separação das fases e os sólidos foram secos em estufa por 24 horas a 100 °C.

4.2 Caracterizações dos carvões

As caracterizações dos carvões de pirólise foram realizadas a fim de se obter informações relevantes quanto às propriedades e composição da matéria, por diferentes metodologias e técnicas analíticas.

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier

Os biocarvões foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), por Refletância Total Atenuada (ATR), em um equipamento *Bruker Vertex 70V* com faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹, com 32 varreduras para cada amostra. As análises de FTIR foram realizadas com o objetivo de determinar grupos funcionais presentes na superfície dos carvões e conduzidas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizado para a obtenção de informações estruturais das amostras. Utilizando-se um aparelho *LEO EVO 40 XVP*, à tensão de 25 kV, as amostras foram colocadas sobre um suporte de alumínio coberto com fita de carbono, e avaliadas quanto as suas morfologias. Esta análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras.

4.2.3 Potencial Zeta

Foram analisados os potenciais zeta dos carvões utilizando um medidor *Zeta Meter 3.0+*, modelo *ZM3-D-G* (*Zeta Meter Inc.*). As suspensões dos carvões, previamente moídos abaixo de 37 μm , foram sedimentadas e condicionadas à temperatura de 22 °C, por 2 horas, em pH de 2 a 12. Foram utilizadas tensões no intervalo de 75 a 200 mV. Foram realizadas 20 medidas para a representação do potencial médio medido. As análises foram executadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

4.3 Caracterização da eteramina

Foi preparada uma solução estoque do coletor na concentração de 5 g L⁻¹ com água deionizada.

4.3.1 Espectroscopia no infravermelho

A eteramina foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), por ATR em um equipamento *Bruker Vertex 70V* com faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹, com 32 varreduras para cada amostra. As análises de FTIR foram realizadas com o objetivo de determinar grupos funcionais presentes na eteramina e conduzidas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras.

4.4 Planejamento por Delineamento Composto Central

Para avaliar os efeitos quanto à variação dos parâmetros massa de carvão, concentração de eteramina e pH da solução, na capacidade de remoção por adsorção, foi realizada a modelagem por Delineamento Composto Central. Os níveis mínimos e máximos de cada parâmetro que delimitam o domínio experimental, obtidos pelo Chemoface, estão agrupados na Tabela 1.

Tabela 1 – Domínio experimental

Variáveis	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
X ₁ Massa de carvão (g)	0,010	0,020	0,035	0,050	0,060
X ₂ Concentração de eteramina (mg L ⁻¹)	100	200	350	500	600
X ₃ pH	2	4	7	10	12

Fonte: Do autor (2019)

O DCC é um tipo de planejamento padrão no método de superfície de resposta utilizado para obter as relações entre variáveis de entrada e saída. Sendo três o número de variáveis de entrada, o delineamento envolveu oito pontos fatoriais (2^n), seis pontos axiais ($2 \cdot n$) e três pontos centrais (n_c), resultando em um total de 17 experimentos descritos na Tabela 2, conforme descrito na Equação 23.

$$N = 2^n + 2 \cdot n + n_c \quad (23)$$

Em que, N é o número total de experimentos; n o número de parâmetros e n_c o número de pontos centrais.

Tabela 2 – Delineamento Composto Central (Continua)

Ensaio	Massa de carvão (g)	Concentração de eteramina (mg L ⁻¹)	pH
1	0,02	200	4
2	0,02	200	10
3	0,02	500	4
4	0,02	500	10
5	0,05	200	4
6	0,05	200	10
7	0,05	500	4
8	0,05	500	10

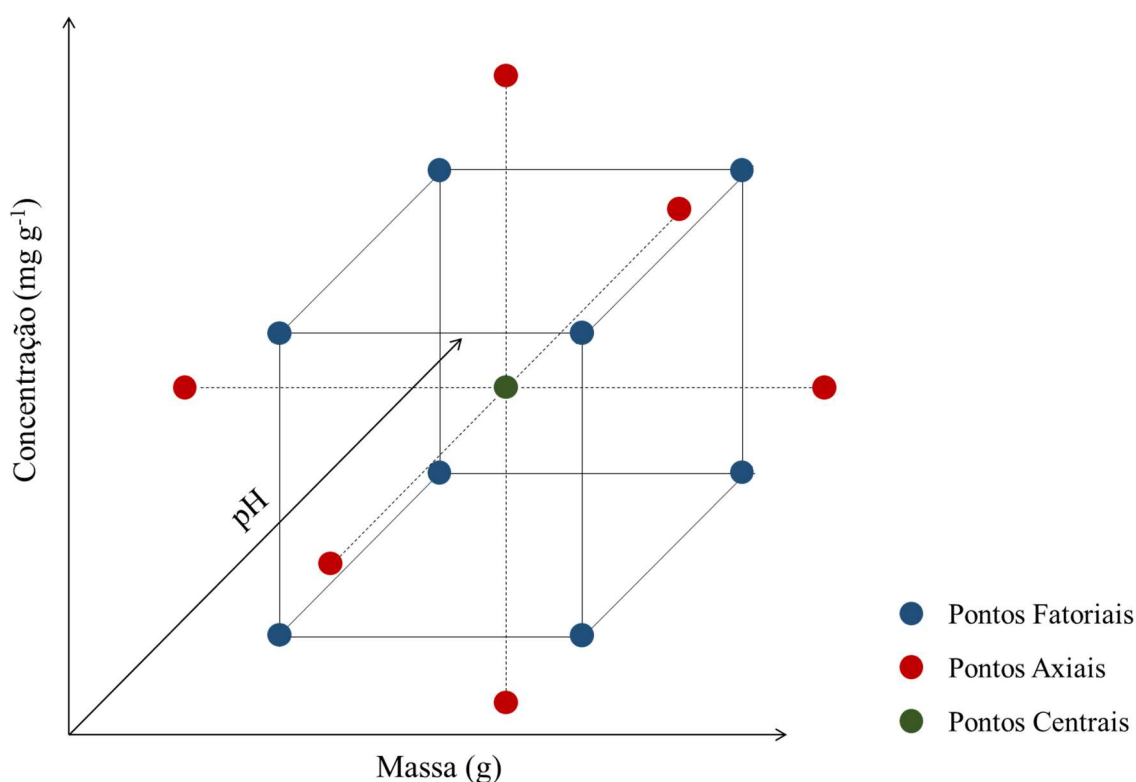
Tabela 3 – Delineamento Composto Central (Conclusão)

Ensaio	Massa de carvão (g)	Concentração de eteramina (mg L ⁻¹)	pH
9		0,01	350
10		0,06	350
11	Axiais	0,035	100
12		0,035	600
13		0,035	350
14		0,035	350
15	Centrais	0,035	350
16		0,035	350
17		0,035	350

Fonte: Do autor (2019)

Por tratar-se de um sistema que possui 3 parâmetros o domínio experimental é tridimensional, delimitado pelas faixas mínimas e máximas da massa de adsorvente, da concentração de eteramina e do pH das soluções estudadas. A dispersão dos dados do DCC em um espaço tridimensional forma um cubo (Figura 6) onde os dados experimentais são pontos estratégicos no ambiente amostral que possibilitam gerar uma equação que seja capaz de prever cada ponto dentro do domínio (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Figura 6 – Domínio tridimensional do Delineamento Composto Central



Fonte: Do autor (2019)

As respostas esperadas para o delineamento proposto foram em termos da capacidade de adsorção por massa de adsorvente (Q_e). As respostas e os valores das variáveis em cada ensaio experimental foram correlacionados aos modelos polinomiais linear, de interação, quadrático e quadrático puro, e os testes estatísticos foram conduzidos com 95% de confiabilidade. Utilizou-se o programa Chemoface (NUNES *et al.*, 2012) para delinear os experimentos, assim como para estimar os parâmetros estatísticos dos modelos.

Neste trabalho a matéria prima utilizada para a produção dos carvões não foi estudada como uma variável de entrada na investigação da capacidade de remoção. Portanto, o mesmo planejamento foi conduzido individualmente para cada carvão e utilizado na busca pela condição de cada variável que permite a maior remoção do coletor em cada adsorvente.

4.5 Determinação da concentração de eteramina em solução

As concentrações de eteramina em solução, após adsorção, foram determinadas por espectroscopia UV-vis, após extração líquido-líquido utilizando o clorofórmio como agente extrator, o metanol como agente dispersor e o corante verde de bromocresol como indicador. A solução de verde de bromocresol foi preparada na concentração de 3 g L^{-1} , em solução tampão (pH 5) de ácido acético e acetato de potássio na concentração $0,1 \text{ M}$.

Em um funil de separação, foram colocados $250 \mu\text{L}$ da solução de eteramina, $250 \mu\text{L}$ do bromocresol, $250 \mu\text{L}$ do metanol e 5 mL do clorofórmio. O funil foi agitado para garantir o contato entre as fases (orgânica e aquosa). Método baseado nos propostos por Araújo, Yoshida e Carvalho (2009) e por Gomes (2016). A fase orgânica (mais densa, de cor amarela) foi retirada na parte inferior e analisadas por UV-vis (AJX3000 da AJMICRONAL) a 420 nm . As leituras foram realizadas no Laboratório de Química Inorgânica da UFLA.

4.6 Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção do delineamento foram conduzidos em bateladas, em que alíquotas de 5 mL das soluções de eteramina nas diversas concentrações, foram colocadas em contato com as quantidades específicas do carvão sob agitação constante a 300 rpm em uma Incubadora Shaker (ACB Labor) por 24 horas na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O pH dos experimentos foi ajustado com soluções de ácido acético e hidróxido de potássio. Após a agitação, as amostras foram filtradas e quantificadas pelo método colorimétrico por espectroscopia UV-vis. As

adsorções em batelada foram conduzidas no Laboratório de Catálise e Biocombustíveis da UFLA.

A quantidade de eteramina adsorvida por massa do adsorvente (Q_e) foi calculada, utilizando a Equação 24.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (24)$$

Em que C_0 e C_t são as concentrações iniciais e no tempo t , respectivamente, da eteramina (mg L^{-1}), V é o volume da solução (0,005 L) e m a massa de adsorvente (g).

4.6.1 Cinética de adsorção

A fim de avaliar a influência do tempo na adsorção de eteramina, foram conduzidos experimentos nos intervalos de 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min, ainda, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12 e 24 horas com os parâmetros nas condições otimizadas e definidas pelo método de superfície de resposta para cada adsorvente. A influência da difusão intrapartícula na adsorção foi avaliada pela variação da quantidade de eteramina em função da raiz quadrada do tempo. A segunda região linear formada corresponde a resistência pela difusão nos poros e, portanto, foi utilizada para determinar os parâmetros da Equação 8 da cinética de DI.

Após o ensaio em cada tempo, as concentrações de eteramina foram medidas pelo método colorimétrico por espectroscopia UV-vis.

4.6.2 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se os parâmetros ótimos obtidos na otimização por superfície de resposta e no tempo necessário para o equilíbrio. Foram preparadas soluções de eteramina em concentrações de 0, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 mg L^{-1} na temperatura de 25 °C. As concentrações de eteramina, após a adsorção, foram medidas pelo método colorimétrico por espectroscopia UV-vis.

4.7 Dessorção e reuso

Para os testes de dessorção e reuso, ensaios de adsorção, em bateladas de 5 mL, foram conduzidos nas melhores condições obtidas pelo delineamento experimental e com o tempo de contato necessário para se alcançar o equilíbrio, obtido pelo estudo cinético.

Após o primeiro ciclo de adsorção, iniciaram-se os testes de reuso dos carvões. Os carvões foram separados da fase líquida por filtração, e em seguida colocados em contato com água deionizada, em proporção de volume de água deionizada (mL) para massa de adsorvente (mg) dez vezes menor que a proporção utilizada nas etapas de adsorção.

A dessorção foi realizada sob agitação a 300 rpm na Incubadora Shaker ACB Labor, na temperatura de 25 °C durante o mesmo tempo de equilíbrio utilizado na etapa de adsorção. Ao fim, os carvões foram filtrados novamente e secos em estufa a 100 °C durante 14 horas e pesados para novo ciclo de adsorção.

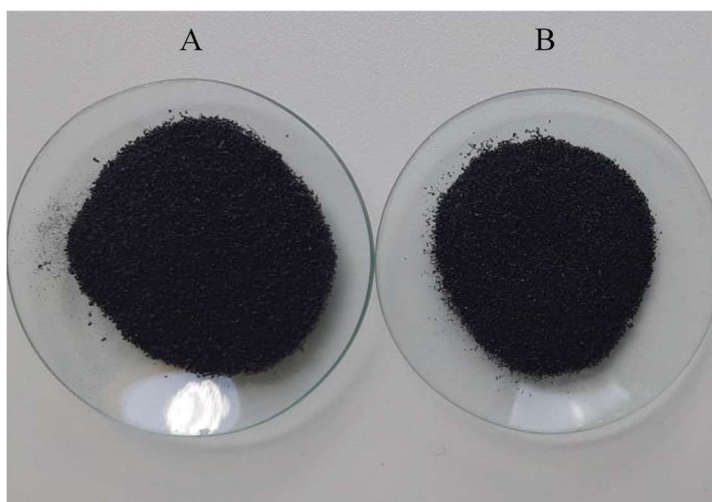
A etapa de adsorção recebeu a denominação de Uso e as três etapas de reuso receberam as definições de: Reuso 1, Reuso 2 e Reuso 3. As concentrações de eteramina, após adsorção e após dessorção, foram medidas pelo método colorimétrico por espectroscopia UV-vis.

5 RESULTADOS

5.1 Adsorventes

Os materiais adsorventes: biocarvão de Tucumã (T), biocarvão de Murumuru (M), são apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Carvão de Tucumã (A) e Murumuru (B)



Fonte: Do autor (2019)

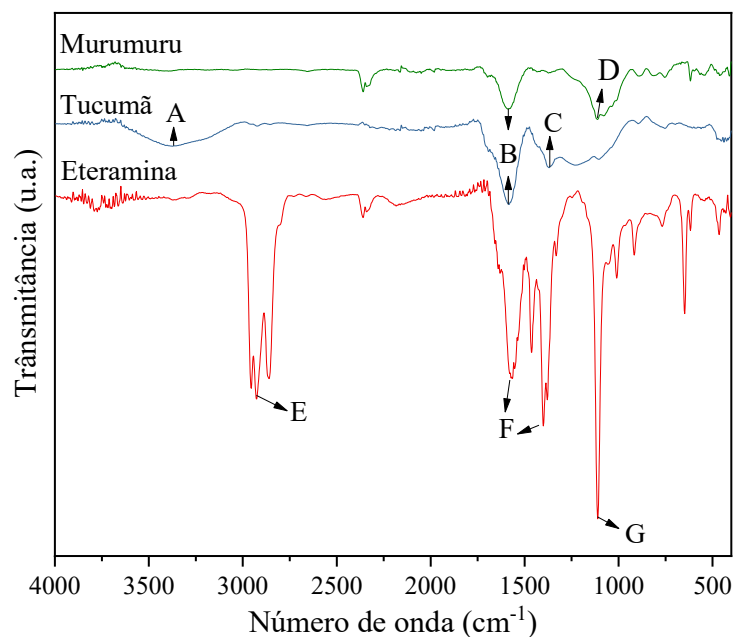
A temperatura de pirólise, o tempo de residência, a matéria precursora e o tipo de conversão escolhidos influenciam nas propriedades do biocarvão produzido. Os biocarvões T e M utilizados foram pirolisados por Santos (2013) a 400 °C com tempo de residência intermediário, possuem tamanho de partícula na fração entre 0,106 e 0,355 mm, de cor preta e formato arredondado. A olho nu, os biocarvões, não apresentam diferença significativa em sua cor e aparência.

5.2 Análises de espectroscopia de infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) são importantes na identificação de grupos funcionais, os quais podem estar contribuindo na adsorção.

A Figura 8 mostra os espectros FTIR dos carvões e da eteramina.

Figura 8 – Espectros FTIR dos biocarvões e da eteramina



Fonte: Do autor (2019)

As principais bandas de cada espectro receberam uma letra como legenda. O Quadro 4 correlaciona as legendas das bandas (Figura 8) dos carvões com a identificação correspondente ao grupo funcional presente e o número de onda onde o grupo apresenta vibração.

Quadro 4 – Identificação das principais bandas dos espectros FTIR dos carvões

Legenda	Número de onda (cm ⁻¹)	Identificação	Referência
A	3400	Estiramento O–H de álcool, fenol e ácido carboxílico	JIAN <i>et al.</i> , 2018
B	1595 a 1585	Estiramento C=C de alceno e aromáticos	JIAN <i>et al.</i> , 2018
C	1375	Vibrações de grupos CH ₃ alifáticos	JIAN <i>et al.</i> , 2018
D	1120	Estiramento –CO de álcool e fenol ligados a anéis aromáticos	AHMED <i>et al.</i> , 2018

Fonte: Do autor (2019)

Os espectros de biocarvões (Figura 8), de modo geral, apresentam poucas bandas, sugerindo que a pirólise realizada decompôs a maior parte dos grupos funcionais de superfície contendo oxigênio. Os grupos mais evidentes são os contendo vibrações de estiramento C=C e C–O (B e D). Essas ligações geralmente são formadas nas etapas condensação e aromatização (JIAN *et al.*, 2018).

A banda alargada no espectro do biocarvão T por volta de 3400 cm^{-1} (A) pode ser atribuída ao estiramento das hidroxilas de fenóis e álcoois, provenientes de carboidratos, proteínas, lignina, celulose ou de água adsorvida. A banda observada nos espectros dos dois carvões na região de 1580 cm^{-1} (B) pode ser atribuída as vibrações da ligação de estiramento C=C das formações aromáticas dos carbonos após as reações de polimerização que ocorrem durante a pirólise. A vibração observada a 1375 cm^{-1} (C) no biocarvão T está associada à deformações alifáticas do CH_3 (JIAN *et al.*, 2018). A vibração em 1120 cm^{-1} (D) é observada nos dois carvões, sendo mais evidente no adsorvente M, uma vez que no biocarvão T a mesma está sobreposta por outras vibrações, as quais são associadas ao estiramento da ligação –CO de fenóis e álcoois anexos a anéis aromáticos (AHMAD *et al.*, 2018).

Com as análises FTIR, foi possível identificar alguns dos grupos funcionais típicos de materiais lignocelulósicos nos biocarvões. Porém, as vibrações que correspondem aos grupos alifáticos quase não são identificadas nos biocarvões, dado que esses compostos sofrem degradação e polimerização durante a pirólise resultando em compostos aromáticos. A maior parte das vibrações observadas nos biocarvões são correspondentes a grupos ligados a anéis aromáticos. Isso permite inferir que os biocarvões possuem estrutura composta principalmente por anéis aromáticos, provenientes da degradação da lignina, e por grupos fenólicos (JIAN *et al.*, 2018).

Já o Quadro 5 correlaciona as legendas das bandas (Figura 8) da eteramina com a identificação correspondente ao grupo funcional presente e o número de onda onde o grupo apresenta vibração.

Quadro 5 – Identificação das principais bandas dos espectros FTIR da eteramina

Legenda	Número de onda (cm^{-1})	Identificação	Referência
E	3000 a 2200	Alongamento de amins primárias e secundárias	LIMA; BRANDÃO; PERES, 2005
F	1565 e 1400	Vibrações do grupo acetato	LIMA BRANDÃO; PERES, 2005
G	1110	Alongamento do grupo de oxigênio etéreo (C–O–C)	PAPINI; BRANDAO; PERES, 2001

Fonte: Do autor (2019)

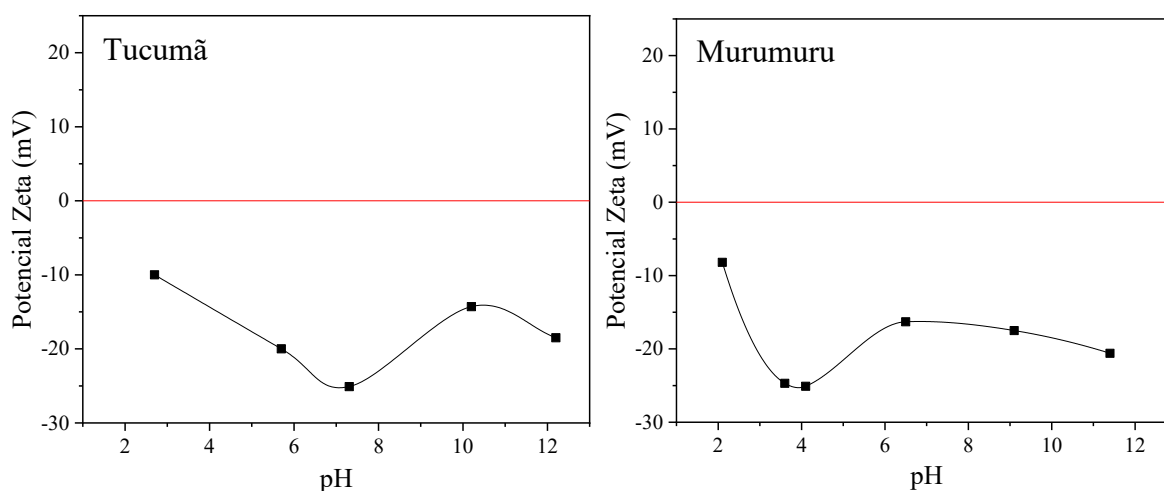
As bandas atribuídas ao espectro da eteramina (Figura 8) são referentes aos carbonos alifáticos, aos grupamentos amina e ao acetato. As bandas na região entre 3200 e 2200 cm^{-1} (E) são conhecidas como “bandas de amônio” e são associadas à protonação da amina pela

formação do sal amônio citado na Equação 1. As bandas entre 1750 e 1250 cm^{-1} (F) são atribuídas as vibrações do grupo acetato, sendo o alongamento assimétrico do COO^- em 1566 cm^{-1} e o estiramento simétrico COO^- em 1401 cm^{-1} (LIMA; BRANDÃO; PERES, 2005). No caso das eteraminas que recebem grupamento éter para aumentar sua solubilidade em água, é possível encontrar uma banda intensa e fina em 1110 cm^{-1} (G) referente as vibrações do oxigênio do grupo etéreo (PAPINI; BRANDÃO; PERES; 2001).

5.3 Potencial Zeta

Os comportamentos eletrocinéticos do carvão de Tucumã (Figura 9A) e Murumuru (Figura 9B) e do carvão de Murumuru foram avaliados pela análise de potencial zeta, com o objetivo de observar a carga superficial dos adsorventes. As análises de ambos adsorventes mostraram que as superfícies dos biocarvões são negativas em toda faixa de pH estudada para T e M. Esse comportamento é atribuído à dissociação de grupos carboxílicos que ocorre entre os valores de pH 2 e 6, deixando a superfície dos materiais carregadas negativamente (MAGRIOTIS *et al.*, 2014).

Figura 9 – Potencial zeta do carvão de Tucumã e Murumuru



Fonte: Do autor (2019)

Os biocarvões de Tucumã e Murumuru não apresentaram ponto isoelétrico, pois possuem carga superficial negativa em toda faixa de pH estudado, proporcionando ampla variação de pH em que os adsorventes se encontram com carga superficial negativa. Uma vez que o reagente coletor possui carga positiva, esse comportamento observado nos adsorventes T e M favorece a adsorção da eteramina por interação eletrostática atrativa até mesmo em

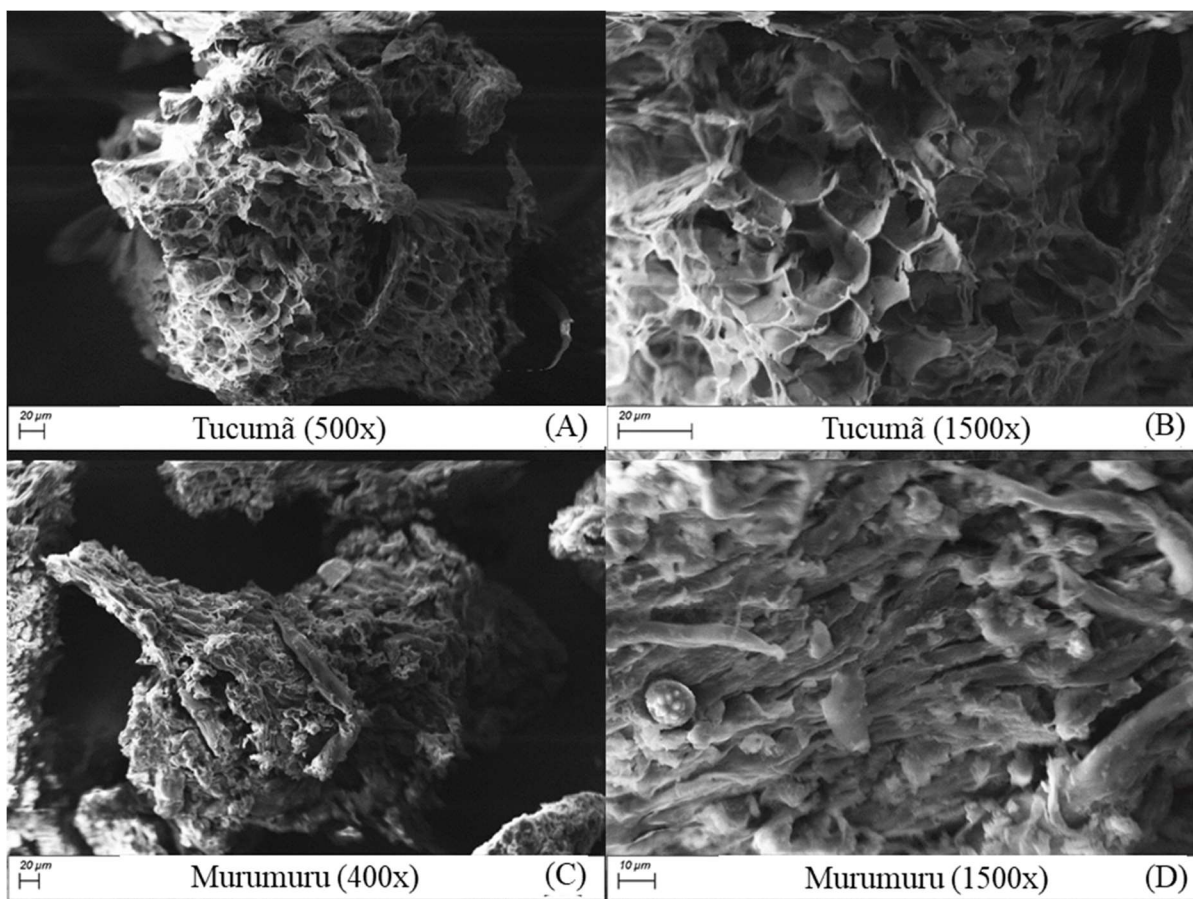
condições extremas de acidez e basicidade.

A banda de estiramento -CO (D) de álcool e fenol ligados a anéis aromáticos apresentou maior intensidade no carvão M conforme visto na análise de FTIR (Figura 8). Bandas mais intensas em análises de infravermelho demonstram que existe maior número daquelas vibrações no carvão de Murumuru o que justifica a diferença na capacidade de adsorção e nas análises de potencial zeta entre os materiais. A presença do oxigênio ligado aos anéis aromáticos do carvão confere ao material eletronegatividade que influencia na capacidade do material em realizar troca iônica.

5.4 Análises de microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para avaliar as morfologias dos biocarvões. Na Figura 10, é possível notar a diferença na superfície entre adsorventes de Tucumã (A e B) e de Murumuru (C e D).

Figura 10 – Micrografia eletrônica de varredura dos biocarvões de Tucumã (A e B) e Murumuru (C e D)



Fonte: Do autor (2019)

Pela Figura 10, as amostras dos biocarvões de pirólise apresentam morfologias completamente distintas. De modo geral, a aparência observada no biocarvão de Murumuru é semelhante a materiais lignocelulósicos, que possuem superfície rugosa. Enquanto, a aparência observada no biocarvão de Tucumã é semelhante à de carvões que passam por processo de ativação apresentando estrutura porosa.

O biocarvão T apresenta sua estrutura com grandes poros e aparência esponjosa, semelhante a favos de mel. Os orifícios dos favos do biocarvão T foram totalmente desenvolvidos e as linhas de canto das aberturas puderam ser claramente observadas. Resultados semelhantes puderam ser observados nos trabalhos desenvolvidos por Fiore, Berruti e Briens (2018); Suliman e colaboradores (2016) e Yorgun e Yildiz (2015) para biocarvões ativados de Caniço, casca de Abeto de Douglas e da árvore de Paulownia, respectivamente. De modo geral, essas estruturas correspondem a composição do tecido vascular das plantas, característico da espécie precursora (SULIMAN *et al.*, 2016).

O biocarvão M apresenta estrutura completamente diferente do biocarvão T, pois remete de forma mais significativa às estruturas da biomassa. Muito embora possua essa aparência fibrosa, o material pode ser comparado às cenosferas não carbonizadas (espécie de bolha com filme fino sólido) onde suas estruturas menos porosas indicam que a combustão completa ainda não ocorreu (WANG *et al.*, 2014).

A diferença na morfologia entre os materiais pode afetar sua capacidade de adsorção uma vez que materiais não porosos apresentam área superficial menor.

5.5 Análise da adsorção por superfície de resposta

A matriz do Delineamento Composto Central (DCC) e os valores obtidos experimentalmente de Q_e para cada ensaio realizado durante em 24 horas, com os dois adsorventes, estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 4 – Respostas experimentais ao DCC (Continua)

Ensaio	Massa de carvão (g)	Concentração de eteramina (mg L^{-1})	pH	Q_e (mg g^{-1})	
				T	M
1	0,020	200	4	44,83	23,61
2	0,020	200	10	46,97	20,50
3	0,020	500	4	123,2	20,78
4	0,020	500	10	121,4	56,81
5	0,050	200	4	19,67	9,023
6	0,050	200	10	18,81	7,774

Tabela 5 – Respostas experimentais ao DCC (Conclusão)

Ensaio	Massa de carvão (g)	Concentração de eteramina (mg L ⁻¹)	pH	Q _e (mg g ⁻¹)	
				T	M
7	0,050	500	4	49,27	18,06
8	0,050	500	10	48,72	23,73
9	0,010	350	7	136,2	57,62
10	0,060	350	7	28,10	12,09
11	0,035	100	7	12,50	7,198
12	0,035	600	7	79,66	9,030
13	0,035	350	2	39,15	4,306
14	0,035	350	12	48,16	48,31
15	0,035	350	7	47,72	13,43
16	0,035	350	7	47,84	17,88
17	0,035	350	7	47,18	13,33

Fonte: Do autor (2019)

As repostas obtidas para cada um dos ensaios, em cada adsorvente, foram correlacionadas aos polinômios disponíveis no programa Chemoface para avaliar qual apresentou melhor ajuste em termos do maior coeficiente de determinação (R²). O polinômio que apresentou melhor ajuste para a modelagem dos dois adsorventes pela análise do R² foi o polinômio quadrático, representado pela Equação 21. Os valores destes coeficientes foram de 0,9843 e 0,8589 para os biocarvões T e M, respectivamente.

Dessa forma, o ajuste dos dados aos modelos polinomiais forneceu os coeficientes β de cada fator da equação e os modelos das equações que representam a adsorção em Tucumã e Murumuru ficaram conforme Equações 25 e 26, respectivamente, sendo x₁ a massa de carvão, x₂ a concentração de eteramina e x₃ o pH.

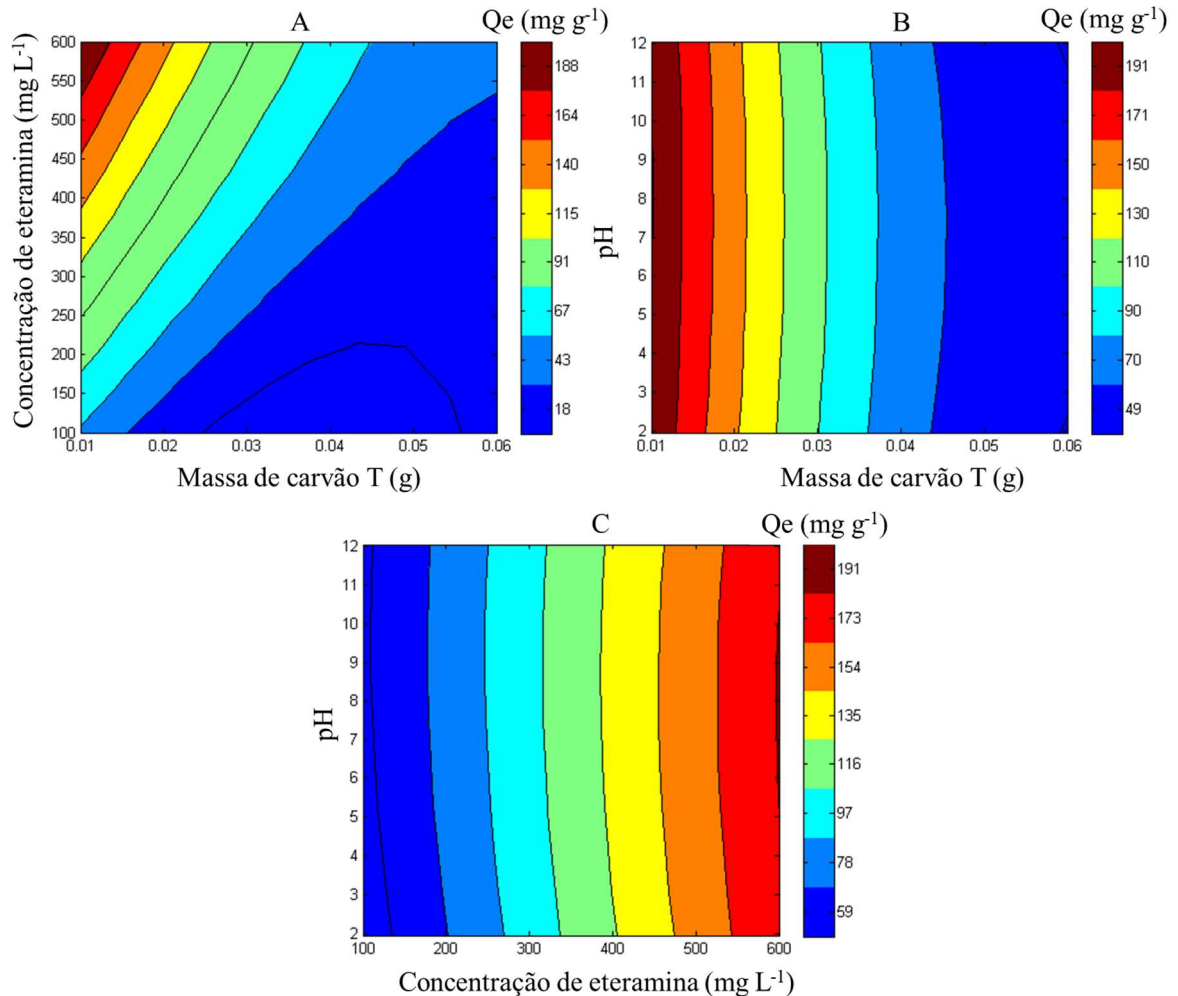
$$y = 48,15 - 3903x_1 + 0,3552x_2 + 2,602x_3 - 5,179x_1x_2 - 4,841x_1x_3 - 0,001x_2x_3 + 55519x_1^2 - 1,15 \cdot 10^{-5}x_2^2 - 0,1239x_3^2 \quad (25)$$

$$y = 59,03 - 2086x_1 + 0,0387x_2 - 4,909x_3 - 0,4714x_1x_2 - 79,18x_1x_3 + 0,0128x_2x_3 + 30341x_1^2 - 1,17 \cdot 10^{-4}x_2^2 + 0,4229x_3^2 \quad (26)$$

Foram feitos gráficos em duas dimensões para visualizar o comportamento dos modelos ajustados. As Figuras 11 e 12 mostram as imagens das superfícies de respostas (em que, A o pH, B a concentração e C a massa estão na condição ótima) para os carvões T e M, respectivamente. Nestas imagens, a cor vinho representa a região com maiores valores de Q_e, e a cor azul representa os menores valores.

Na Figura 11 estão agrupadas as superfícies de respostas geradas pela função de ajuste aos dados de adsorção em biocarvão de Tucumã.

Figura 11 – Superfícies de respostas para o biocarvão de Tucumã



Fonte: Do Autor (2019)

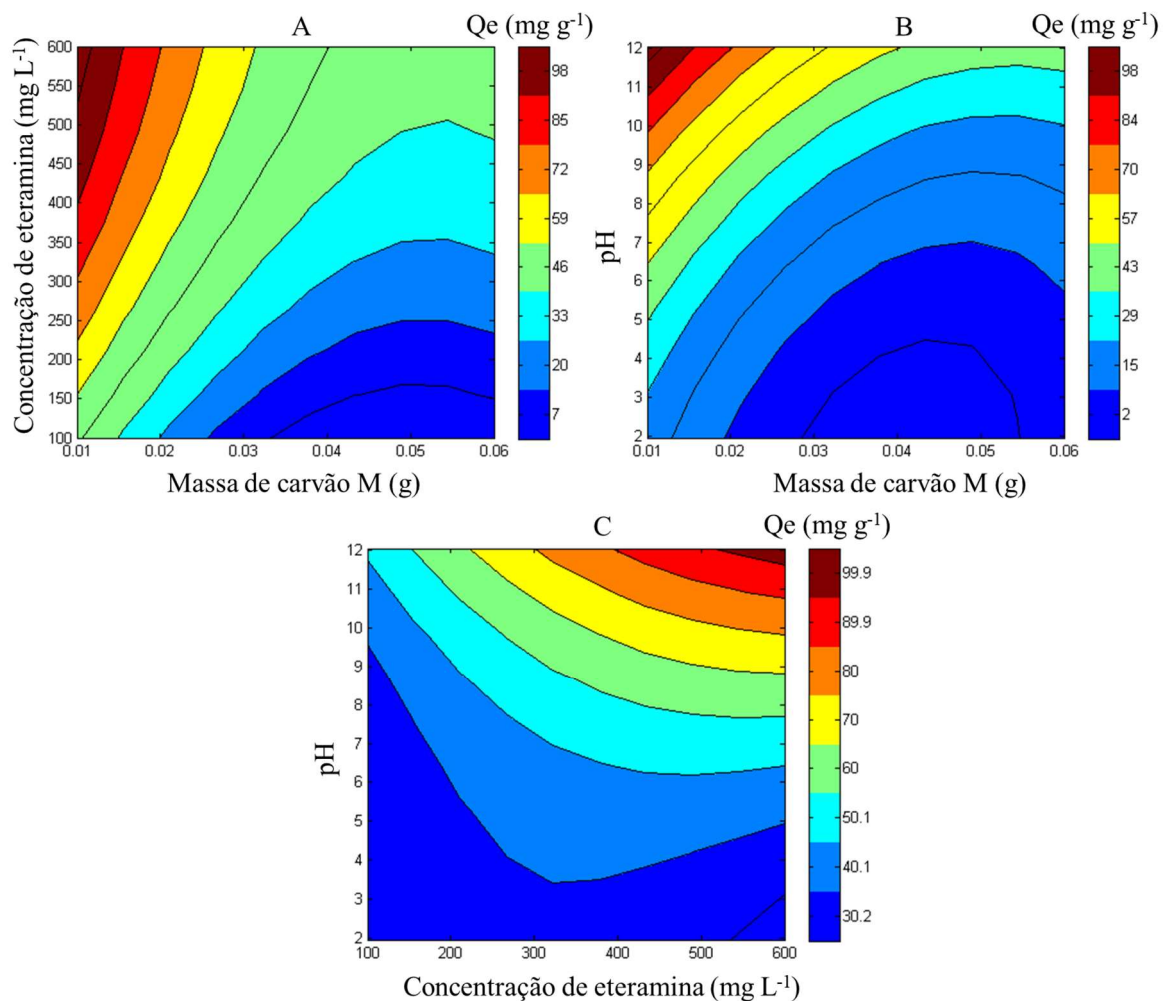
É possível observar na superfície (A) da Figura 11 que fixando o pH da solução no ponto ótimo (10), a maior eficiência de adsorção de etaramina no biocarvão de Tucumã (T) ocorre para altos valores de concentração de etaramina e para baixos valores de massa de carvão de Tucumã. Estes comportamentos eram esperados, uma vez que quanto maior a concentração do adsorvato na solução maior a quantidade de moléculas disponíveis, e quanto a menor a massa do adsorvente menor a probabilidade de aglomeração e diminuição da área superficial disponível.

Na superfície (B) da Figura 11, é possível ver que fixando o valor da concentração de etaramina no ponto ótimo (600 mg L^{-1}), a adsorção mostra-se eficiente para toda faixa de pH

estudada para a quantidade mínima de massa de carvão. Diferente do observado na superfície (C) onde sendo a massa de carvão de Tucumã fixa na condição ótima (0,01 g) a faixa de pH fica restrita a valores entre 11 e 6 para a concentração de eteramina máxima.

Na Figura 12 estão agrupadas as superfícies de respostas geradas pela função de ajuste aos dados de adsorção em biocarvão de Murumuru.

Figura 12 – Superfícies de resposta para o biocarvão de Murumuru



Fonte: Do autor (2019)

Na superfície (A) da Figura 12, pode ser notado que fixando o valor do pH da solução no ponto ótimo (12), a adsorção fica mais eficiente em altas concentrações de eteramina e para baixos valores de massa de carvão de Murumuru. Mais uma vez, estes comportamentos eram esperados, uma vez que quanto maior a concentração do adsorvato na solução maior a quantidade de moléculas disponíveis, e quanto a menor a massa do adsorvente menor a probabilidade de aglomeração e diminuição da área superficial disponível.

Na superfície (B) da Figura 12, onde a concentração de adsorvato está fixa na condição otimizada (600 mg L^{-1}), a faixa de pH onde se obtém maior remoção está entre 11 e 12 para as quantidades mínimas de massa de carvão. Enquanto na superfície (C), sendo a massa de carvão fixa na condição ótima (0,01) a faixa fica mais restrita, entre 11,5 e 12.

Como observado as superfícies de resposta fornecem apenas uma região (faixa de cor vinho) onde a adsorção apresenta maiores valores para a resposta Q_e . Para obter a solução analítica da adsorção, uma planilha foi construída com software Excel para calcular a derivação das Equações 25 e 26, obtidas pelo Chemoface, com o objetivo de obter o ponto ótimo local de remoção máxima. Os intervalos das variáveis foram os extremos do domínio tridimensional experimental ($-\alpha$ e $+\alpha$).

Os cálculos das soluções analíticas obtiveram valores de capacidade de remoção máxima de eteramina nos carvões de Tucumã e Murumuru nas condições descritas na Tabela 4.

Tabela 6 – Melhores condições de adsorção

Adsorvente	Massa de carvão (g)	Concentração de eteramina (mg L^{-1})	pH	Q_e (mg g^{-1})
B. Tucumã	0,01	600	10	200,3
B. Murumuru	0,01	600	12	104,2

Fonte: Do autor (2019)

Na derivação a condição ótima é obtida avaliando todo o domínio experimental, gerando uma resposta numérica única, ou seja, o valor dentro da faixa de cor vinho onde Q_e é máximo, sendo mais efetivo na determinação da condição ótima.

O Q_e ótimo, calculado para o biocarvão de Tucumã, foi de $200,3 \text{ mg g}^{-1}$, sendo o maior obtido entre os carvões estudados neste trabalho, resultado em concordância com a morfologia mais porosa do carvão de Tucumã observada na micrografia da Figura 10 (A e B). O valor calculado de Q_e para o biocarvão de Murumuru foi de $104,2 \text{ mg g}^{-1}$, sendo o menor entre os carvões estudados, resultado em concordância com a morfologia menos porosa do carvão de Murumuru observada na micrografia da Figura 10 (C e D).

5.5.1 Análise estatística dos modelos

Para avaliar os modelos gerados para cada adsorvente (Equações 25 e 26) são realizados testes estatísticos que avaliam o efeito que cada termo exerce na predição de respostas

calculadas. A Tabela 5 agrupa os coeficientes obtidos para os modelos quadráticos de cada adsorvente, juntamente com o erro e os testes de significância, onde $p < 0,05$ o termo é significativo.

Tabela 7 – Coeficientes dos modelos quadráticos e testes de significância

Adsorvente	Termo	Coefficiente	Erro (\pm)	p	Significativo?	
T	0	β_0	48,15	1,636	0,0012	Sim
	x ₁	β_1	-3903	43,17	0,0001	Sim
	x ₂	β_2	0,3552	0,0043	0,0002	Sim
	x ₃	β_3	2,602	0,2159	0,0068	Sim
	x ₁ .x ₂	β_{12}	-5,179	0,0555	0,0001	Sim
	x ₁ .x ₃	β_{13}	-4,841	2,773	0,2230	Não
	x ₂ .x ₃	β_{23}	-0,001	0,0003	0,0677	Não
	x ₁ ²	β_{11}	55519	467,2	7,08.10 ⁻⁵	Sim
	x ₂ ²	β_{22}	-1,15.10 ⁻⁵	4,67.10 ⁻⁶	0,1340	Não
	x ₃ ²	β_{33}	-0,1239	0,0117	0,0088	Sim
M	0	β_0	59,03	12,06	0,0393	Sim
	x ₁	β_1	-2086	318,3	0,0225	Sim
	x ₂	β_2	0,0387	0,0318	0,3478	Não
	x ₃	β_3	-4,909	1,591	0,091	Não
	x ₁ .x ₂	β_{12}	-0,4714	0,4089	0,3681	Não
	x ₁ .x ₃	β_{13}	-79,18	20,44	0,0607	Não
	x ₂ .x ₃	β_{23}	0,0128	0,002	0,0246	Sim
	x ₁ ²	β_{11}	30341	3444	0,0126	Sim
	x ₂ ²	β_{22}	-1,17.10 ⁻⁴	3,44.10 ⁻⁵	0,0771	Não
	x ₃ ²	β_{33}	0,4229	0,0861	0,039	Sim

Fonte: Do autor (2019)

Existem diferentes métodos para se avaliar os efeitos e as significância dos coeficientes. Neste trabalho, as avaliações para a decisão estatística, tanto para os efeitos dos parâmetros como para os efeitos dos coeficientes, foram realizadas por meio do valor p. Para isso, foi formulada uma hipótese estatística com o propósito de rejeitá-la. Então, para decidir se um coeficiente ou efeito de algum parâmetro exerce influência na resposta calculada, formulou-se a hipótese de que “os coeficientes e os efeitos dos parâmetros não influenciam no cálculo das respostas”, com 95% de certeza.

Conforme pode ser observado na Tabela 5, alguns termos do modelo quadrático obtidos no ajuste de dados para o biocarvão de Tucumã e o biocarvão de Murumuru não foram significativos. Isso significa que os valores de p do teste estatístico foram maiores que o nível de significância escolhido (5%), aceitando a hipótese de que os coeficientes não influenciam na

resposta. Isso indica que a eliminação desses termos das equações originais não apresenta grande efeito no cálculo da resposta (Q_e).

O termo β_{22} , por exemplo, não apresentou significância na predição das respostas Q_e teóricas. Isso significa que a interação do parâmetro x_2 (concentração de eteramina) com ele mesmo não influencia significativamente nos valores de Q_e calculados, podendo o termo ser excluído das Equações 25 e 26 sem apresentar variação nas respostas obtidas.

5.5.2 Efeitos dos parâmetros na capacidade de remoção

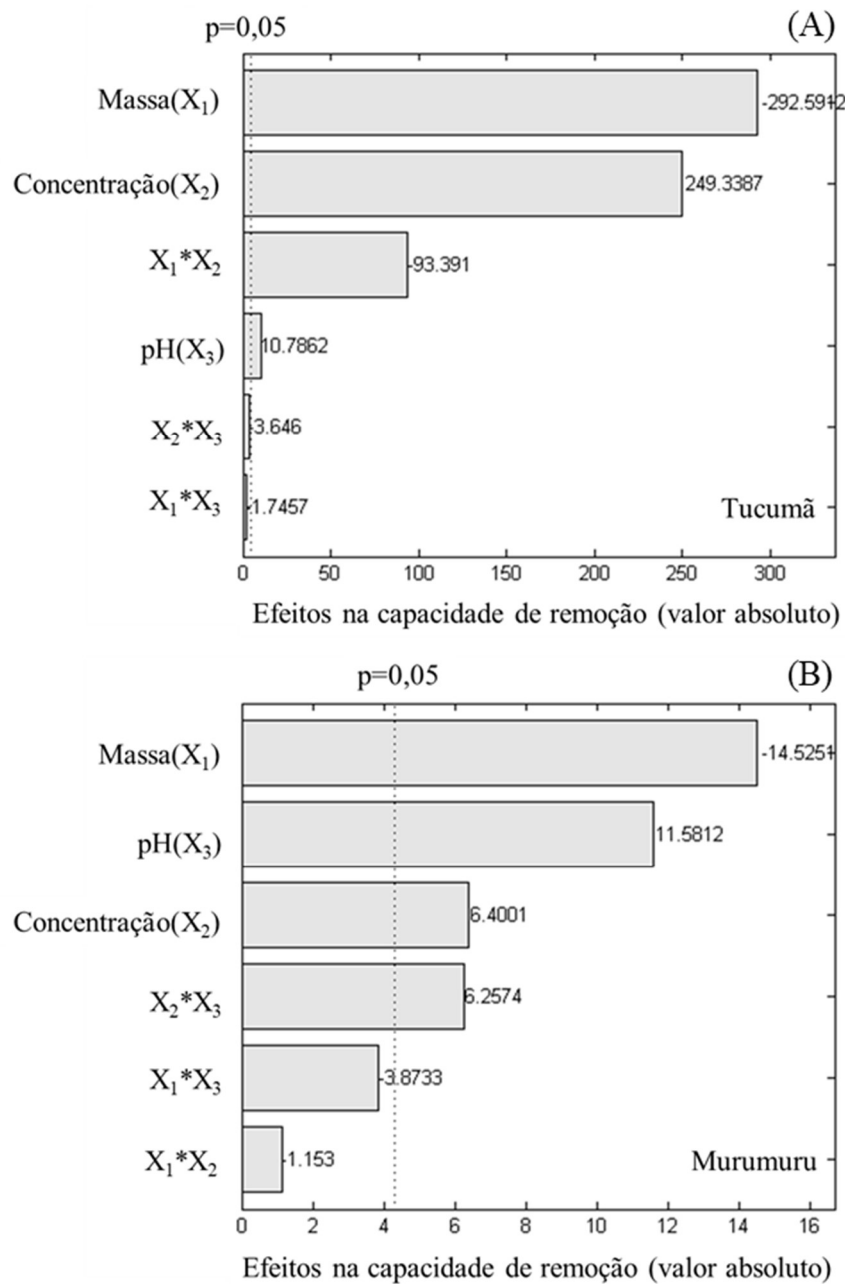
Os efeitos dos parâmetros na adsorção de eteramina em cada um dos adsorventes podem ser explorados pela análise do gráfico de Pareto, que é uma ferramenta estatística que pode ser usada para avaliar a influência das variáveis na resposta experimental, exibido na forma de barras horizontais. Os efeitos das variáveis e suas interações são apresentados na forma de “efeitos padronizados”, que são obtidos pela razão entre o valor numérico do efeito e seu desvio padrão. Além disso, uma linha vertical é desenhada para mostrar os parâmetros e interações que são efetivamente significativos, baseada no nível de confiança escolhido (95%) (FERREIRA *et al.*, 2018).

Foram estudados os efeitos que os parâmetros massa de carvão, concentração de eteramina, pH da solução e as interações entre eles exercem sobre a capacidade de remoção (Q_e), dada em miligramas de eteramina removida por grama de adsorvente.

As variáveis podem causar efeito positivo ou negativo sobre a resposta. Se o aumento no valor do parâmetro causa um aumento no valor da resposta, então, o efeito é positivo. Se o aumento no valor causa uma diminuição no valor da resposta, então o efeito é negativo. O mesmo vale para o efeito do termo de interação entre variáveis (FERREIRA *et al.*, 2018).

A Figura 13 apresenta o efeito dos parâmetros e das interações entre eles no valor de Q_e , representados nos gráficos de Pareto, para os carvões T (A) e M (B).

Figura 13 – Gráfico de Pareto do efeito dos parâmetros na capacidade de adsorção em T (A) e M (B)



Fonte: Do autor (2019)

O parâmetro massa de adsorvente está representado por X_1 , a concentração de eteramina por X_2 e o pH por X_3 . Os efeitos das interações entre parâmetros estão representados pela multiplicação do X correspondente a cada variável.

A massa de adsorvente foi o parâmetro que mais influenciou no valor de Q_e para os dois carvões, com efeito negativo na resposta. Isso pode ser justificado pelo fato de a massa do adsorvente ser inversamente proporcional a capacidade de remoção Q_e (Equação 24), e pelo fato de que para os maiores valores de massa a capacidade de remoção de eteramina é menor

nos dois carvões (Figuras 11A e 12A). Ainda, sendo o volume da solução igual (5 mL) em todos os experimentos, a elevação da massa pode acarretar na aglomeração de partícula diminuindo a área superficial disponível, uma vez que a razão massa de adsorvente por volume de solução fica maior.

Para o biocarvão de Tucumã (Figura 13A), a concentração de eteramina foi o segundo parâmetro que exerceu maior influência na resposta, enquanto para o biocarvão de Murumuru (Figura 13B) esse parâmetro foi o terceiro, apresentando efeito positivo na capacidade de remoção (Q_e). Quanto maior a concentração do adsorvato, maior a quantidade de moléculas de eteramina em solução aumentando a possibilidade de estas serem adsorvidas. Ou seja, o aumento da concentração implica no aumento da quantidade de interações que influenciam o valor da resposta. Nas concentrações utilizadas nos delineamentos, a influência desse parâmetro na capacidade de adsorção em T é quase 42 vezes maior que em M, resultados esperados pela maior remoção apresentada por T nas condições estudadas (Tabela 3).

Para o biocarvão de Murumuru (Figura 13B), o segundo parâmetro de maior influência foi o pH, sendo este o quarto de maior influência para o Tucumã (A), também com efeito positivo na remoção. Conforme visto no potencial zeta dos materiais, os adsorventes apresentam superfície negativa em toda faixa de pH, então, por tratar-se da adsorção de um adsorvato catiônico a carga negativa da superfície pode resultar no aumento na capacidade de remoção. Isso acontece, porque em pH baixo a maioria dos grupos funcionais citados (Ex. – CO, O–H) como possíveis sítios de adsorção tendem a ficar protonados e apresentam carga positiva desfavorecendo a adsorção de cátions. Além disso, a presença de H^+ em solução compete com o adsorvato pelos sítios do biocarvão (TAN *et al.*, 2015). O pH também influencia na forma como a eteramina se apresenta em solução interferindo no mecanismo de adsorção uma vez que, para valores mais elevados sua forma dominante é a molecular favorecendo a adsorção por ligação de hidrogênio (MAGRIOTIS *et al.*, 2013).

Para as análises estatísticas, elaborou-se a hipótese de que “os parâmetros não exercem influência na capacidade de remoção” com 95% de certeza, com intuito de rejeitá-la. Todas as três variáveis apresentaram efeito significativo, rejeitando a hipótese proposta. Isso significa que estes parâmetros devem ser considerados quando se deseja otimizar os processos de adsorção nos carvões estudados, pois apresentaram influência na resposta.

O efeito da combinação dos parâmetros massa de adsorvente e concentração de adsorvato ($X_1 * X_2$), apresentou influência na resposta experimental da adsorção no biocarvão T, porém não apresentou significância nas respostas obtidas na adsorção no biocarvão M. Em todas as adsorções o resultado da combinação desses parâmetros apresentou efeito negativo, ou

seja, o aumento do produto das variáveis X_1 e X_2 resulta na diminuição da capacidade de remoção.

O efeito da concentração de adsorvato e pH ($X_2 * X_3$), apresentou influência nas respostas (Q_e) obtidas para as adsorções no carvão M com efeito positivo, ou seja, o aumento do produto das variáveis X_2 e X_3 resulta no aumento da capacidade de remoção. Enquanto, para a adsorção no carvão T apresentou efeito negativo, porém, sem significância nas respostas experimentais.

O efeito da massa de adsorvente e pH ($X_1 * X_3$), apresentou efeito negativo na adsorção nos carvões T e M, porém sem significância nas respostas obtidas na capacidade de remoção de eteramina nos adsorventes estudados.

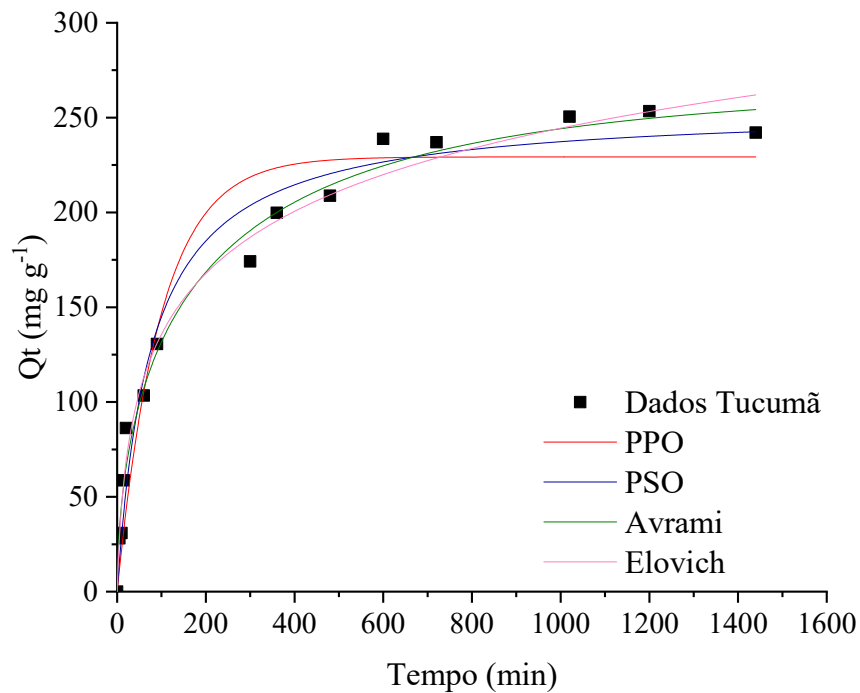
Estas análises permitem observar como os carvões apresentam capacidades adsorptivas diferentes, e como estas sofrem distintamente com a variação dos parâmetros e de suas interações dentro das faixas de massa de adsorvente, concentração de eteramina e pH estudadas.

5.6 Estudos cinéticos

As cinéticas de adsorção indicam o equilíbrio dinâmico do processo. Elas são descritas por meio de correlações matemáticas que envolvem a capacidade de adsorção do material em função do tempo. Experimentos foram conduzidos com a massa dos adsorventes (0,01 g), a concentração de eteramina (600 mg L^{-1}) e o pH (10 para T e 12 para M), otimizados pela derivação, variando o tempo de 1 minuto a 24 horas.

As Figuras 14 e 15 mostram os dados experimentais das cinéticas obtidas para os carvões T e M, respectivamente. Juntamente com as respostas experimentais essas Figuras também apresentam os ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudossegunda ordem (PSO), Avrami e Elovich aos dados, conforme Equações 6, 7, 9 e 10. Enquanto o ajuste do modelo de difusão intrapartícula (DI), conforme Equação 8, será apresentado posteriormente.

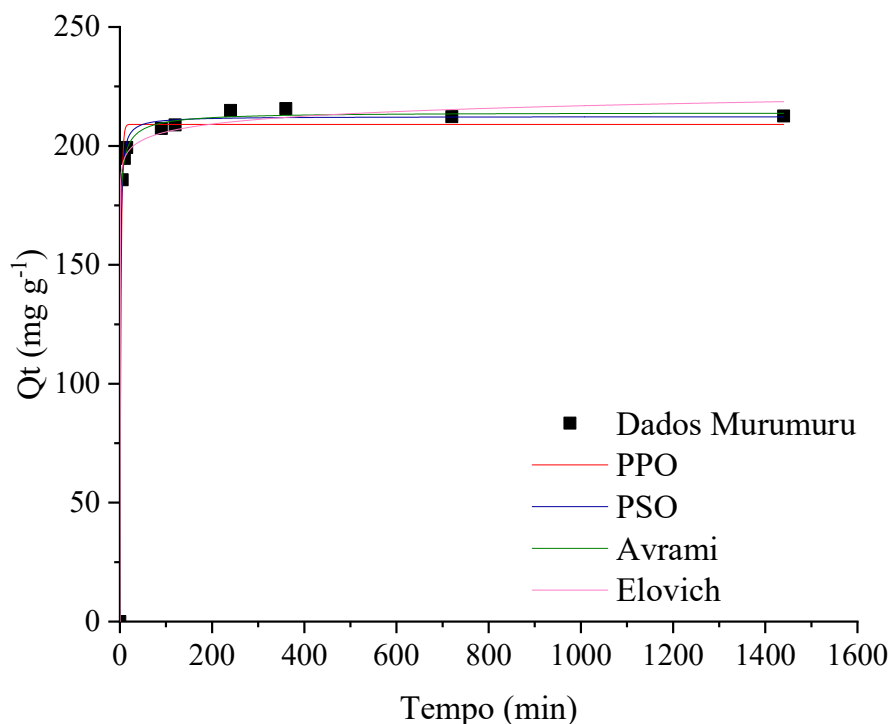
Figura 14 – Cinética de adsorção de Eteramina em Tucumã



Fonte: Do autor (2019)

Pela Figura 14, é possível observar que a adsorção de eteramina em Tucumã atingiu o equilíbrio em aproximadamente 600 min (10 h). Como o processo de adsorção é otimizado em termos da máxima capacidade de remoção, o equilíbrio pode ser atingido mais lentamente, como no caso do Tucumã. Além disso, materiais porosos como o biocarvão de Tucumã conforme observado na micrografia A e B da Figura 10, tendem a levar mais tempo para atingirem o equilíbrio uma vez que outros mecanismos regem a adsorção nesses materiais, como o preenchimento dos poros (TRAN *et al.*, 2017). O valor de Q_e obtido para o biocarvão T atingiu valores de aproximadamente 250 mg g^{-1} , obtendo uma remoção de aproximadamente 85%.

Figura 15 – Cinética de adsorção de Eteramina em Murumuru



Fonte: Do autor (2019)

Pela Figura 15, é possível observar que a adsorção de eteramina em Murumuru atingiu o equilíbrio em 240 min (4 h). O valor de Q_e obtido para o biocarvão M atingiu valores de aproximadamente 213 mg g^{-1} , obtendo uma remoção de aproximadamente 72%.

A Tabela 6 mostra os parâmetros obtidos por meio do ajuste dos modelos cinéticos, bem como, os indicadores de ajuste R^2 e EMR. O coeficiente de determinação (R^2) mostra o quanto o modelo ajustou aos dados experimentais em escala de 0 a 1, sendo que valores mais próximos de 1 indicam melhor ajuste. O erro médio relativo (EMR) indica o erro entre a variável resposta experimental (Q_{exp}) e teórica (Q_{teor}).

Tabela 8 – Ajuste aos dados experimentais utilizando modelos cinéticos (Continua)

Modelo Cinético	Parâmetro	T	M
Pseudoprimeira ordem	$Q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	229,3	209,1
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0102	0,4125
	R^2	0,9383	0,9918
	EMR	2,672	0,2188
Pseudosegunda ordem	$Q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	255,4	212,4
	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$5,142 \cdot 10^{-5}$	0,0060
	R^2	0,9717	0,9986
	EMR	1,760	0,0952

Tabela 9 – Ajuste aos dados experimentais utilizando modelos cinéticos (Conclusão)

Modelo Cinético	Parâmetro	T	M
Avrami	Q_e (mg g ⁻¹)	268,6	213,9
	k_{AV} (min ⁻¹)	0,0049	4,898
	n_{AV}	0,5510	0,2242
	R^2	0,9877	0,9993
	EMR	5,072	0,4011
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0207	0,2093
	β (g mg ⁻¹)	7,514	2,483.10 ¹⁷
	R^2	0,9860	0,9966
	EMR	1,104	0,1468

Fonte: Do autor (2019)

No estudo de revisão realizado por Tan e colaboradores (2015), os autores observaram que os modelos mais populares aplicados em estudos de adsorção em biocarvões são os de pseudoprimeira ordem, de pseudosegunda ordem e o de difusão intrapartícula. De modo geral, observa-se que a maioria dos trabalhos indicam que o modelo que apresenta melhor ajuste da cinética na remoção de contaminantes orgânicos em biocarvões é o de PSO, sendo este comportamento também observado no presente trabalho entre esses três modelos. O modelo PSO pressupõe que a etapa limitante da taxa seja a da adsorção propriamente dita, e que essa interação possua energia da ordem de grandeza de ligações químicas (quimissorção).

Os modelos de Avrami e Elovich para os dados obtidos com o carvão T e os modelos de PSO e Avrami para os dados obtidos com o carvão M apresentaram valores de R^2 muito próximos entre si dificultando a interpretação dos resultados. Porém, se avaliarmos os modelos quanto ao coeficiente que mede o erro entre respostas experimentais e teóricas (EMR), foi possível inferir que os modelos de Elovich e de PSO descrevem melhor os processos de adsorção nos carvões T e M, respectivamente.

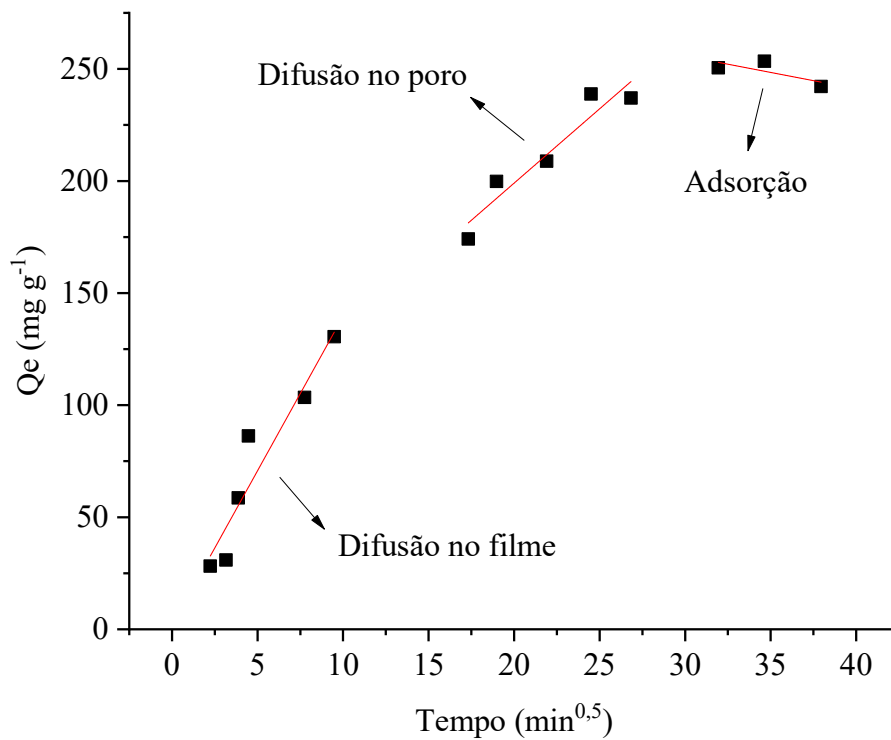
O modelo de Elovich não considera a dessorção e, portanto, ajusta-se melhor em sistemas onde ocorre quimissorção onde a adsorção possui energia da ordem de grandeza de ligações químicas e, portanto, são irreversíveis. O mesmo é pressuposto pelo modelo de PSO, sugerindo que a etapa de adsorção propriamente dita controla o mecanismo de adsorção da eteramina. Magriotis (2010) e Leal (2017) juntamente com os coautores relataram nos estudos de adsorção de eteramina em caulinita natural e caulinita tratada, respectivamente, que o modelo de PSO (Equação 7) apresentou melhor ajuste aos dados obtidos.

A equação de Elovich geralmente ajusta-se melhor a dados cinéticos de adsorção predominantemente química em adsorventes altamente heterogêneos. Em relação à cinética de adsorção o modelo é aplicável em equilíbrio lentos e, portanto, os resultados são mais ajustáveis

aos dados do biocarvão T. Pressupõe que os sítios de adsorção aumentam exponencialmente com a adsorção, característico de adsorção em multicamadas. O parâmetro α está relacionado a taxa de adsorção e mostra que o processo ocorre mais rapidamente no carvão M, exibindo uma curva (Figura 15) apresentando um perfil com maior inclinação. O parâmetro β está relacionado a cobertura da superfície e mostra que o carvão M possui maior recobrimento superficial (SHEHATA *et al.*, 2010).

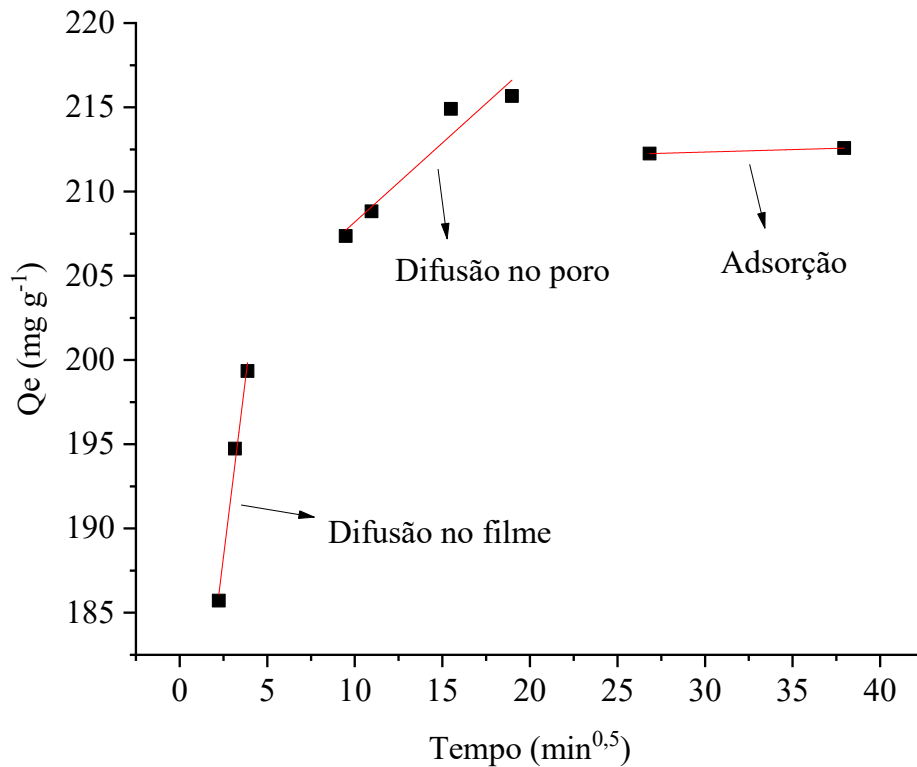
Para avaliar qual (is) etapa (s) influencia (m) no processo de adsorção, os dados cinéticos foram plotados em Q_e versus $t^{0,5}$. Vários pesquisadores citam que gráficos deste tipo costumam apresentar diferentes regiões lineares. A primeira região linear correspondente à etapa de difusão em solução, onde ocorre a migração do soluto da solução para a superfície externa do adsorvente. A segunda região linear corresponde a etapa de difusão intrapartícula, onde o soluto percorre os poros do adsorvente. E, a terceira região corresponde à etapa de adsorção do adsorvato no adsorvente (MAGRIOTIS *et al.*, 2014b). As Figuras 16 e 17 mostram os gráficos para os biocarvões T e M, respectivamente.

Figura 16 – Variação da quantidade de eteramina adsorvida em Tucumã em função da raiz quadrada do tempo



Fonte: Do autor (2019)

Figura 17 – Variação da quantidade de eteramina adsorvida em Murumuru em função da raiz quadrada do tempo



Fonte: Do autor (2019)

Observa-se a resistência para as três etapas do processo de adsorção pelas três regiões lineares nos gráficos dos dois adsorventes, mostrando que as três etapas são importantes nos processos de adsorção estudados. Os parâmetros do modelo de difusão intrapartícula (Equação 8) foram determinados com base na segunda região linear de cada gráfico, e os valores estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 10 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula

Parâmetro	T	M
k_{di}	6,631	0,9383
C	66,43	198,8
R^2	0,9082	0,9338

Fonte: Do autor (2019)

Pelos valores dos coeficientes de determinação (R^2), foi possível observar que houve bom ajuste do modelo aos dados experimentais, garantindo a confiabilidade nos valores obtidos para os parâmetros C e k_{di} . O parâmetro C está relacionado com a espessura da camada limite,

isto é, quanto maior for o valor do parâmetro C , maior o efeito da camada limite (WEBER; MORRIS, 1963). Quando C é igual a zero, significa que a etapa limitante do processo adsorptivo é a difusão intrapartícula, e quando é diferente de zero, outros processos devem atuar simultaneamente na adsorção (ROCHA *et al.*, 2012).

Conforme a Tabela 7, o parâmetro C para os dois biocarvões foi diferente de zero, indicando que outros processos, além da difusão intrapartícula, podem estar influenciando a adsorção de eteramina nos biocarvões estudados. Observa-se ainda que a camada limite do adsorvente M é 3 vezes maior que a do adsorvente T. Esses resultados sugerem que para o biocarvão de Murumuru a etapa de difusão intrapartícula é menos limitante que para o biocarvão de Tucumã que apresentou pelo MEV estrutura com grandes poros e aparência esponjosa (Figura 10). Uma vez que a difusão intrapartícula é uma etapa lenta, a cinética de adsorção no biocarvão T (Figura 14), que apresentou resistência nessa etapa, exibiu uma tendência comprovando que o equilíbrio ocorreu mais lentamente.

5.7 Isotermas de adsorção

O equilíbrio das partículas de adsorvato entre as fases, líquida e sólida, é descrito por meio de correlações matemáticas que relacionam a capacidade de adsorção do material pela concentração das partículas em solução, em temperatura constante. Essa correlação é denominada isoterma de adsorção (FOO; HAMEED, 2010).

Os experimentos foram conduzidos a 25 °C, na melhor condição obtida pela Metodologia de Superfície de Resposta, sendo 0,01 g de massa dos carvões, a solução de eteramina no pH 10 para o Tucumã e no pH 12 para o Murumuru. A duração dos ensaios de isoterma foi obtida nos estudos cinéticos para garantir que a adsorção atingisse o equilíbrio, sendo 240 min (4 h) para o biocarvão de Murumuru e 600 min (10 h) para o biocarvão de Tucumã.

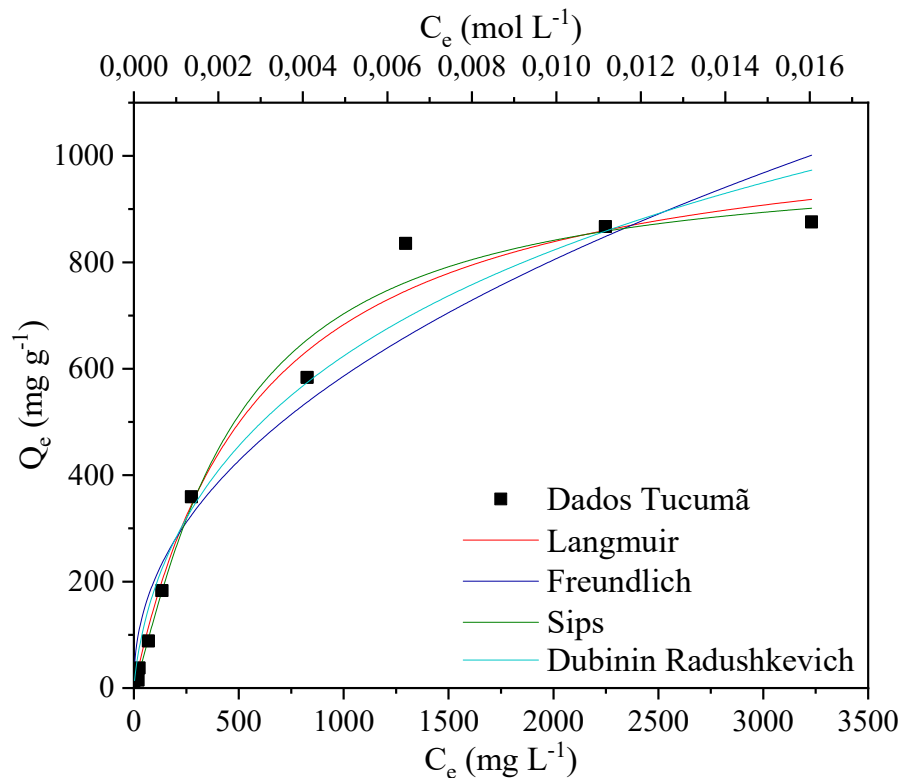
A concentração inicial (C_0) de eteramina nos experimentos realizados com os dois carvões variou de 50 a 5000 mg L⁻¹. Após a adsorção atingir o equilíbrio a concentração de eteramina em solução foi quantificada e foram obtidos os valores de C_e . A Tabela 8 mostra a relação entre a C_0 e C_e .

Tabela 11 – Relação entre concentração inicial e concentração no equilíbrio

C_0 (mg L^{-1})	Tucumã C_e (mg L^{-1})	Murumuru C_e (mg L^{-1})
50	19,75	30,82
100	24,75	62,35
250	69,65	111,2
500	133,9	132,7
1000	274,1	147,0
2000	826,3	170,3
3000	1295	244,4
4000	2248	1217
5000	3231	1756

As Figuras 18 e 19 mostram as isotermas obtidas para biocarvões T e M, respectivamente, e o ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (para C_e em mg L^{-1} , abscissa inferior); e do modelo de Dubinin Raduskevich (para C_e em mol L^{-1} , abscissa superior).

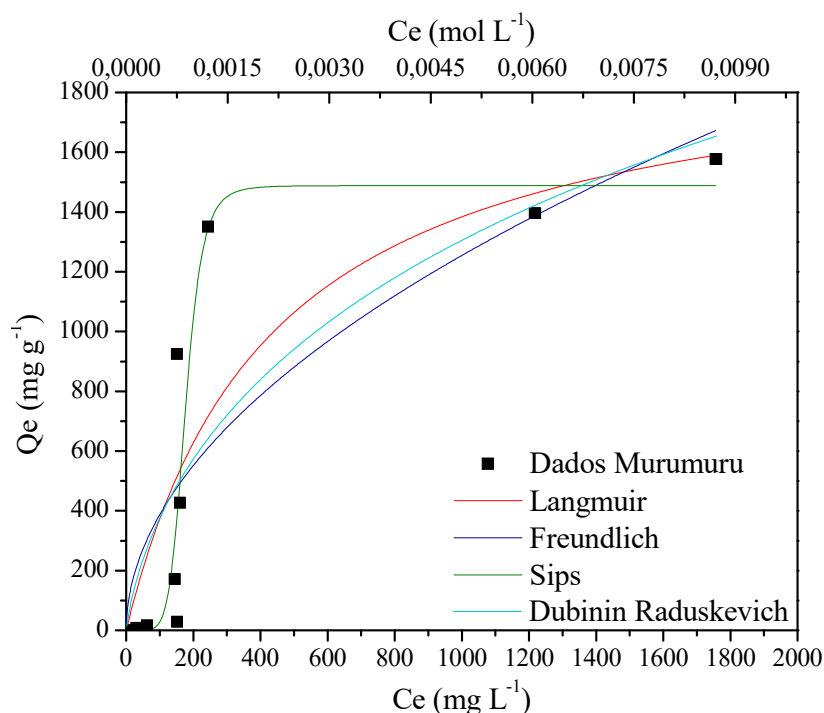
Figura 18 – Isoterma e modelos ajustados para o carvão T



Fonte: Do autor (2019)

Pela Figura 18, a isoterma do biocarvão T mostrou que a adsorção nesse adsorvente apresenta o equilíbrio na capacidade de remoção de eteramina na concentração inicial de até 3000 mg L^{-1} , apresentando uma capacidade máxima de 860 mg g^{-1} .

Figura 19 – Isoterma e modelos ajustados para o carvão M



Fonte: Do autor (2019)

Pela Figura 19, a isoterma do biocarvão M mostrou que a adsorção nesse adsorvente apresenta o equilíbrio na capacidade de remoção de eteramina na concentração inicial de até 3000 mg L⁻¹ apresentando a capacidade máxima de 1440 mg g⁻¹.

O biocarvão de Murumuru (M) apresentou menor capacidade adsorptiva do que o biocarvão de Tucumã (T) até a concentração inicial de 1000 mg L⁻¹, porém, o carvão M apresentou maior capacidade de adsorção em concentrações iniciais a partir de 2000 mg L⁻¹. Com relação à capacidade máxima de adsorção de cada carvão, os diferentes modelos de isoterma apresentaram valores significativamente diferentes, mas todos ratificam a maior capacidade adsorptiva máxima do carvão M. Os valores dos parâmetros de cada modelo estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 12 – Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados para os dois biocarvões (Continua)

Modelo	Parâmetro	T	M
Langmuir	Q _m (mg g ⁻¹)	1086	1980
	K _L (L mg ⁻¹)	0,0017	0,0023
	R ²	0,9888	0,7396
	EMR	2,210	48,86

Tabela 13 – Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados para os dois biocarvões (Conclusão)

Modelo	Parâmetro	T	M
Freundlich	k_F ($\text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1} \text{L}^n$)	25,02	36,86
	n_F	0,4563	0,5103
	R^2	0,9424	0,6943
	EMR	6,249	12,17
Sips	Q_m (mg g^{-1})	995,3	1488
	n_s	0,8462	0,1445
	k_S ($(\text{mg L}^{-1})^{1/n_s}$)	0,0021	0,0057
	R^2	0,9907	0,8793
	EMR	1,091	16,67
Dubinin Radushkevich	Q_m (mg g^{-1})	1952,3	4264
	b_{DR} ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)	$6,584 \cdot 10^{-9}$	$6,829 \cdot 10^{-9}$
	E_{ads} (kJ mol^{-1})	8,715	8,557
	R^2	0,9689	0,7139
	EMR	5,397	53,80

Fonte: Do autor (2019)

Pela Tabela 9, dentre os modelos escolhidos, o que apresentou valor de Q_m mais próximo ao experimental foi o modelo de Sips, $995,3 \text{ mg g}^{-1}$ para o carvão T e 1488 mg g^{-1} para o carvão M. Os resultados de capacidade máxima obtidos para os carvões estudados foram consideravelmente acima da maioria dos adsorventes encontrados na literatura para a remoção de eteramina (Quadro 6). Resultados próximos só foram obtidos por Gusmão e colaboradores (2014), que avaliaram a adsorção de eteramina em bagaço de cana modificado e obtiveram capacidade máxima de remoção de até 1200 mg g^{-1} .

Quadro 6 – Adsorventes empregados na remoção de eteramina

Adsorventes	Capacidade máxima de remoção (mg g^{-1})	Autores
Biocarvão Murumuru	1440	Neste trabalho
Bagaço de cana modificado	870 e 1203	GUSMÃO <i>et al.</i> , 2014
Biocarvão Tucumã	860	Neste trabalho
β -zeólita	80,8	MAGRIOTIS <i>et al.</i> , 2014a
Caulinita tratamento peróxido	69,4	SALES <i>et al.</i> , 2013
Carvão ativado	65,5	MAGRIOTIS <i>et al.</i> , 2014a
Caulinitas tratamentos ácidos	$\pm 50,0$	LEAL <i>et al.</i> , 2017
Caulinita branca	35	MAGRIOTIS <i>et al.</i> , 2010
Caulinita rosa	36	
Caulinita amarela	26	
Caulinita tratamento térmico	34,1	SALES <i>et al.</i> , 2013
Caulinita	33,5	MAGRIOTIS <i>et al.</i> , 2014a

Caulinita tratamento ácido	33,1	SALES <i>et al.</i> , 2013
----------------------------	------	----------------------------

Fonte: Do autor (2019)

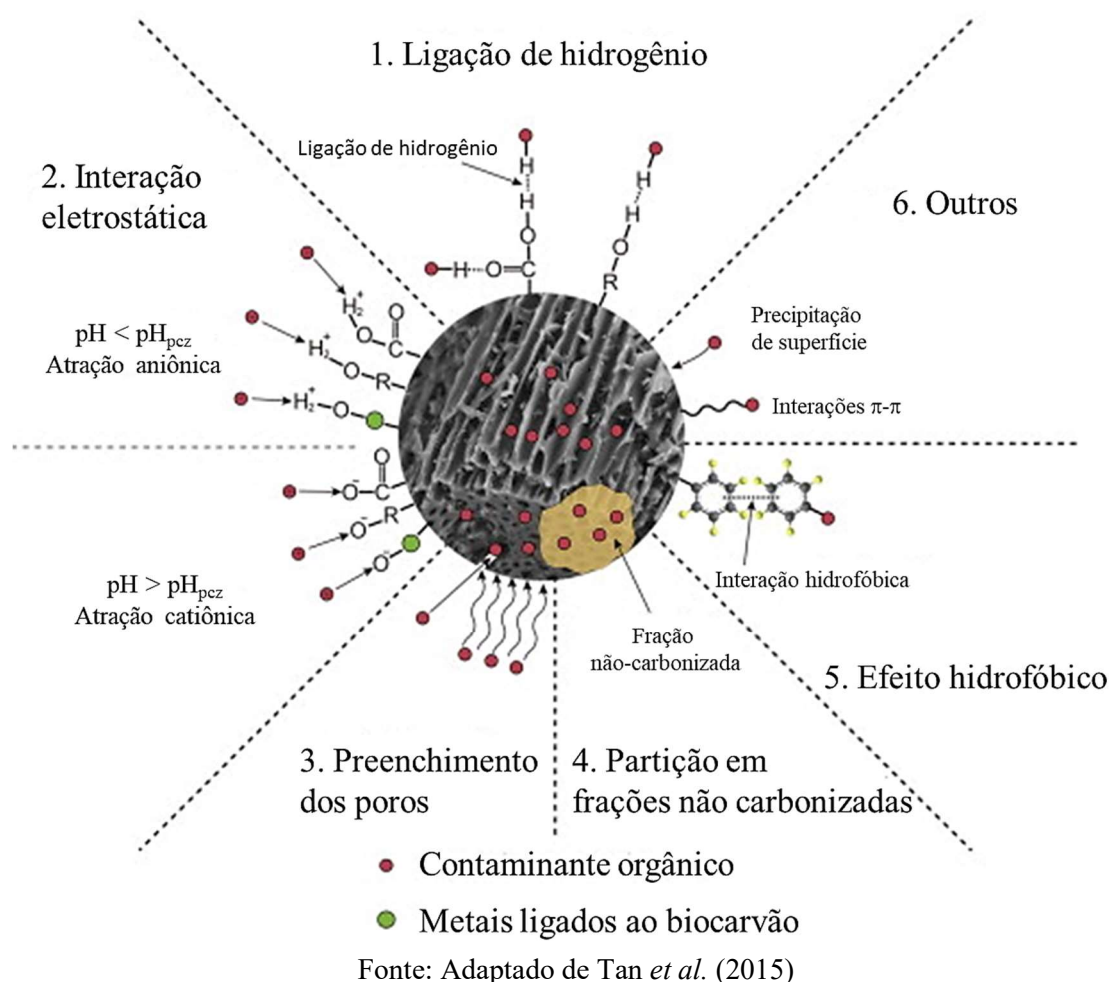
A maior capacidade de remoção do carvão M está associada aos grupos funcionais presentes no adsorvente. Conforme observado no FTIR dos carvões (Figura 8), o adsorvente M apresentou mais vibrações que o adsorvente T, e bandas maiores e mais intensas na região identificada com a legenda D. A banda na legenda D é referente às vibrações de estiramento – CO de álcool e fenol ligados a anéis aromáticos. As análises FTIR são semi-quantitativas, e a intensidade das bandas representam parcialmente a quantidade de determinada vibração, quanto mais intensas maior a quantidade daquele tipo de vibração.

O modelo de Dubinin Radushkevich permite, por meio da constante de sua equação (b_{DR}), o cálculo da energia de adsorção do sistema (E_{ads}). Os valores calculados para as energias de adsorção foram 8,7 e 8,6 kJ mol⁻¹ para os carvões T e M, respectivamente. De acordo com Mahramanlioglu e Bicer (2002), os dois processos de adsorção estudados são classificados como troca iônica.

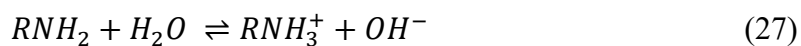
O modelo que apresentou melhor ajuste os dados de adsorção nos biocarvões T e M foi o proposto por Sips, retornando os maiores valores de R^2 para T e M, e os menores de EMR para T. O modelo de Sips é a combinação entre os modelos de Langmuir e de Freundlich podendo assumir tanto as premissas de um modelo quanto do outro, quando individualmente não apresentam bons ajustes aos dados experimentais, indicando que a adsorção ocorre por múltiplos mecanismos. O estudo da adsorção da eteramina em caulinita natural e tratada, realizado por Leal e colaboradores (2017), também apontou que os dados experimentais foram melhor ajustados pela isoterma de Sips.

No estudo de Tan e colaboradores (2015), os autores observaram que dados de adsorção de contaminantes orgânicos em biocarvões ajustam-se bem tanto ao modelo de Langmuir como ao modelo de Freundlich. Esses ajustes permitem que sejam feitas suposições sobre o mecanismo que rege o sistema de adsorção e servem para avaliar a eficiência da remoção do contaminante no biocarvão. Os mecanismos de adsorção dependem das várias propriedades do biocarvão, incluindo grupos funcionais de superfície, área superficial específica, estrutura porosa e componentes minerais. Os mesmos autores propuseram os mecanismos pelos quais contaminantes orgânicos se ligam por diferentes tipos de interações aos biocarvões (Figura 20).

Figura 20 – Resumo dos mecanismos propostos para adsorção de contaminantes orgânicos em biocarvões

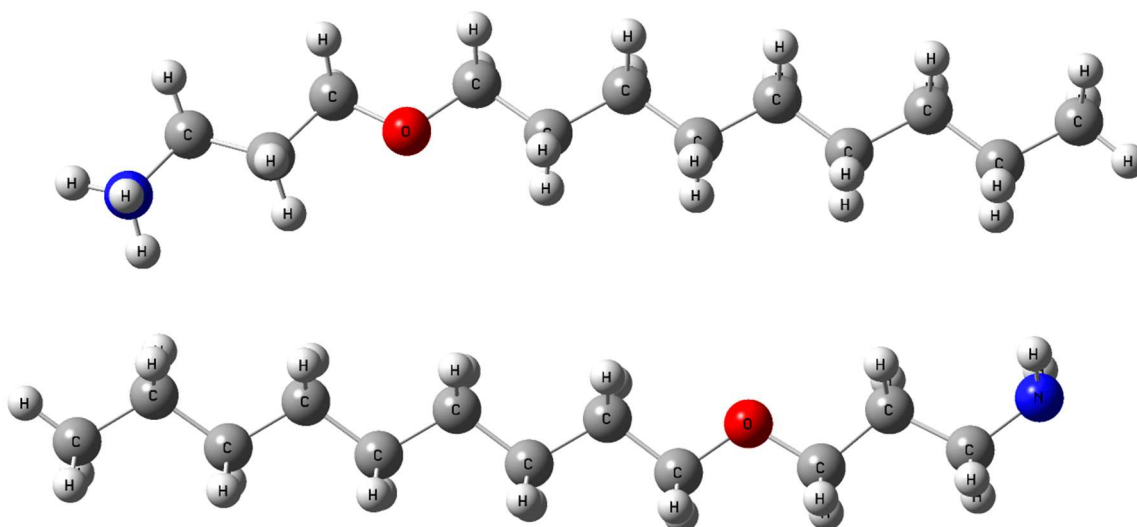


Os mecanismos de interações do tipo ligações de hidrogênio, interação eletrostática, preenchimento dos poros e os de efeito hidrofóbico são os principais mecanismos para a adsorção de contaminantes orgânicos em biocarvões (TAN *et al.*, 2015). Os carvões são predominantemente carregados negativamente em qualquer valor de pH. Essa carga superficial negativa promoveria a remoção da eteramina iônica (carga positiva) por adsorção eletrostática (atração catiônica) na faixa de pH abaixo do ponto de carga zero para o carvão. Segundo o princípio de L^ê Chatelier, avaliando a reação de dissociação da eteramina (Equação 27) observa-se que em pH ácido, com elevada concentração de H^+ , o íon reage com o OH^- e forma água, então, equilíbrio é deslocado no sentido de formação da eteramina iônica. Já em pH básico, com elevada concentração de OH^- , o equilíbrio é deslocado no sentido de formação da eteramina molecular. Essa força de atração é máxima onde os carvões possuem carga superficial negativa máxima, pH 7 para T e 4 para M, conforme visto no potencial zeta dos adsorventes (Figura 9) (INYANG *et al.*, 2014).



No entanto, o pH também influencia na forma como o coletor se apresenta em solução. Em pH próximo de 10, condição otimizada para o biocarvão T (Tabela 4), a eteramina é encontrada 50% na forma iônica e 50% na forma molecular (MAGRIOTIS *et al.*, 2012). No entanto, Magriotis e colaboradores (2013) ressaltaram que existe interação entre as formas molecular e iônica do coletor formando um complexo iônico-molecular (Figura 21). Os resultados desses autores mostraram que o dímero formado é mais estável entre as formas da eteramina.

Figura 21 – Estrutura do dímero iônico-molecular da eteramina



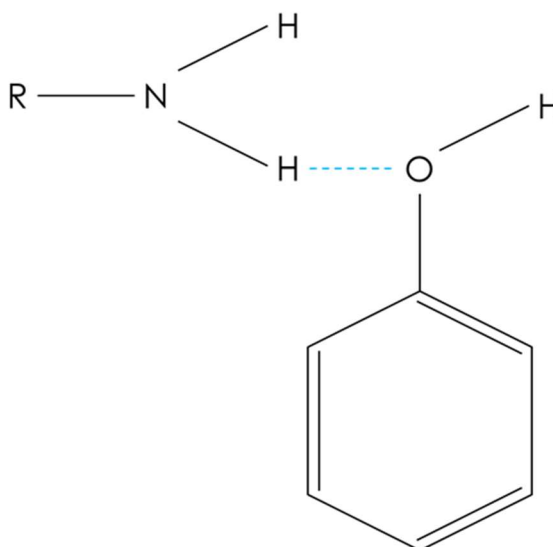
Fonte: Magriotis *et al.* (2013)

A forma iônica positiva do coletor seria atraída pelos grupos negativamente carregados presentes na superfície do carvão por interação eletrostática. Já a eteramina molecular, forma 100% presente na solução em pH 12, não apresenta carga e, portanto, possivelmente interage com o adsorvente formando interações do tipo ligações de hidrogênio entre os grupos superficiais e as moléculas do coletor (MAGRIOTIS *et al.*, 2012).

Acredita-se que as interações por ligações de hidrogênio sejam responsáveis pela maior parte da remoção da eteramina uma vez que as condições otimizadas obtidas para a remoção do coletor foram em pH 10 e 12 (MAGRIOTIS *et al.*, 2013). Uma interação ocorre entre os hidrogênios do grupo amina do coletor com os elementos negativos, tal como oxigênio, dos

grupos presentes nos carvões (Figura 22), identificados por FTIR na Figura 8, formando ligações de hidrogênio.

Figura 22 – Interação por ligação de hidrogênio da eteramina com o fenol dos carvões



Fonte: Do autor (2019)

Com o intuito de verificar, por meio dos dados das isotermas de adsorção, se o processo é favorável ou não foi avaliado o fator de separação (R_L), calculado com a constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir, pela Equação 12, quando o modelo apresenta bom coeficiente de determinação (R^2). Os resultados do fator de separação estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 14 – Fator de separação do modelo de Langmuir

Concentração Inicial (mg L ⁻¹)	Tucumã R_L	Murumuru R_L
50	0,9221	0,8967
100	0,8554	0,8130
250	0,7030	0,6349
500	0,5420	0,4651
1000	0,3717	0,3030
2000	0,2283	0,1786
3000	0,1647	0,1266
4000	0,1289	0,0980
5000	0,1058	0,0800

Fonte: Do autor (2019)

A partir dos resultados obtidos para o fator de separação, foi possível observar que a adsorção foi favorável para os dois adsorventes em todo intervalo estudado, já que $0 < R_L < 1$. Pela Tabela 10, à medida que a concentração aumenta o processo se torna mais favorável e irreversível, uma vez que, com o aumento da concentração o valor de R_L se aproxima mais de 0.

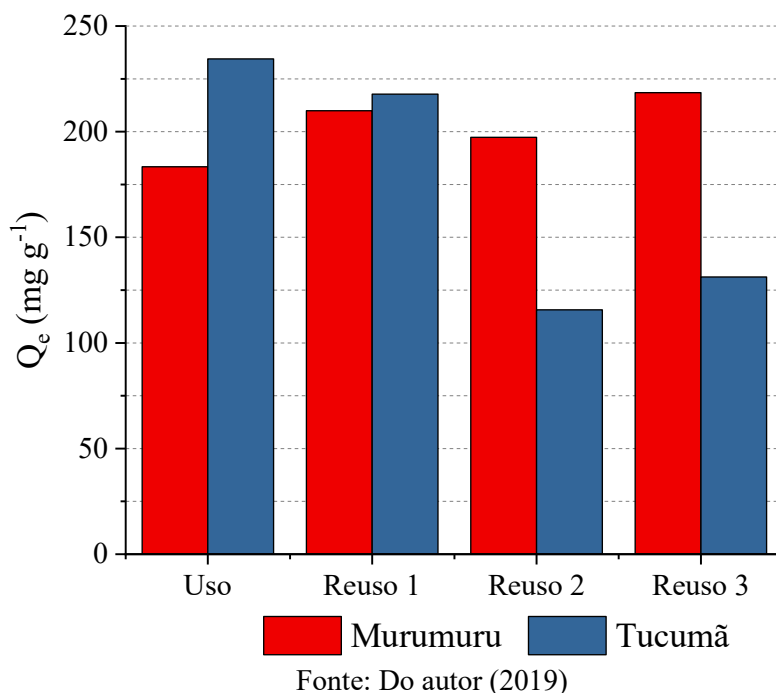
O fator de separação é relacionado à constante de equilíbrio do processo, entre dessorção e adsorção, onde espera-se que o número de moléculas adsorvidas seja maior que o de moléculas dessorvidas (Equação 12). Portanto, valores de R_L obtidos entre 0 e 1 indicam adsorção favorecida em relação a dessorção.

5.8 Testes de reuso

A capacidade do adsorvente em dessorver as partículas de adsorvato aderidas em sua superfície permite quantificar quantas vezes determinado material pode ser utilizado como adsorvente para um certo tipo de adsorvato. Isso, sem que haja perda significativa da sua capacidade de adsorção.

A Figura 23 mostra um gráfico de barras com os valores obtidos nos experimentos realizados com 0,01 g dos carvões adsorvendo a eteramina na concentração de 600 mg L^{-1} no pH 10 e 12 para Tucumã e Murumuru respectivamente. O reuso foi avaliado em termos da porcentagem de remoção de eteramina promovida pelos carvões de pirólise (Uso), e conseguinte para os biocarvões após etapas de dessorção (Reuso 1, Reuso 2 e Reuso 3).

Figura 23 – Capacidade de remoção de eteramina após reciclo



Pela Figura 23, observa-se que no primeiro uso dos materiais o biocarvão de Tucumã (azul) apresenta maior capacidade de remoção que o biocarvão de Murumuru (vermelho), comportamento já observado nas etapas de cinética e modelagem experimental. Já nos reusos, o biocarvão M aumenta sua capacidade de remoção enquanto o biocarvão T diminui. Uma vez que o biocarvão M apresenta maior capacidade de adsorção que o biocarvão T apenas em concentrações superiores as utilizadas no ensaio de reuso (600 mg L^{-1}), conforme observado nos estudos de isoterma, o efeito cumulativo da eteramina na superfície do material aumentou sua capacidade de adsorver o reagente coletor nos ensaios de reuso em relação ao uso.

Inicialmente, no uso, o biocarvão T apresenta maior capacidade de adsorção do coletor chegando a quase 235 mg g^{-1} (Q_e). No entanto, essa capacidade foi diminuindo ao longo dos ensaios de reuso, sendo a mínima obtida no terceiro ciclo (reuso 2) chegando a 115 mg g^{-1} e exibindo no último ciclo estudado a capacidade de adsorção de 132 mg da eteramina por grama de T em solução no pH 10.

Já o biocarvão M, na etapa de uso, apresentou menor capacidade de adsorção do reagente coletor, chegando a apenas 183 mg g^{-1} . Porém, diferentemente do material T a sua capacidade de remoção foi aumentando, apresentando adsorção máxima no último ciclo: 218 mg de eteramina por grama de M em solução no pH 12. Esses resultados, que apresentam a maior capacidade de adsorção nesse biocarvão, podem estar associados a condição otimizada do pH para esse material (12). Nesse pH a eteramina está 100% na forma molecular a qual faz

ligação de hidrogênio com o carvão, principal mecanismo de adsorção do coletor em biocarvões.

Com o objetivo de comparar os adsorventes puros, os adsorventes com a eteramina adsorvida e após cada etapa de reuso, foram realizadas análises de infravermelho (FTIR) conforme procedimento descrito anteriormente (Capítulo 4.2.1). Estas análises visaram verificar a existência de bandas de eteramina nos carvões, e a intensidade destas bandas ao longo dos ciclos de reuso, permitindo inferir informações sobre o aumento da eteramina adsorvida.

No espectro da eteramina são observadas várias bandas que caracterizam o material, sendo quatro delas escolhidas (identificadas pelas letras “E” e “G”) para indicar sua presença nos carvões após as consecutivas adsorções. As bandas entre 3000 e 2200 cm^{-1} das vibrações de ligações N–H do grupo amina e a banda em 1110 cm^{-1} do estiramento do oxigênio do grupo etéreo são atribuídas à presença do coletor (LIMA; BRANDÃO; PERES, 2005; PAPINI; BRANDÃO; PERES, 2001).

Na Figura 24 estão os espectros do carvão após etapas de uso e reuso do adsorvente T, enquanto, na Figura 25 estão os espectros do carvão após etapas de uso e reuso do adsorvente M.

Figura 24 – Espectro de infravermelho da eteramina, do biocarvão T puro, após adsorção e após reusos

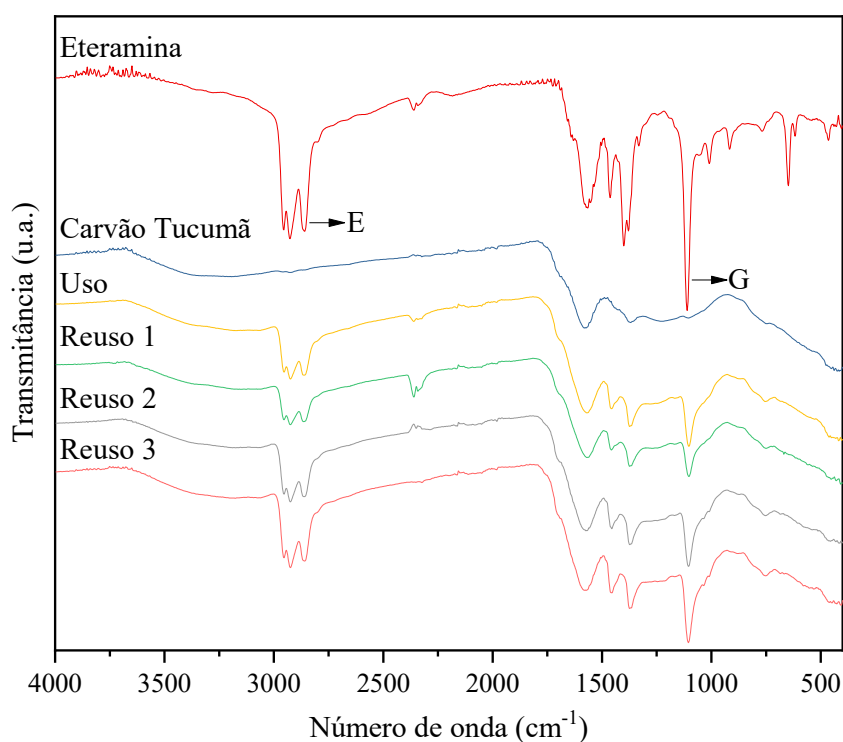
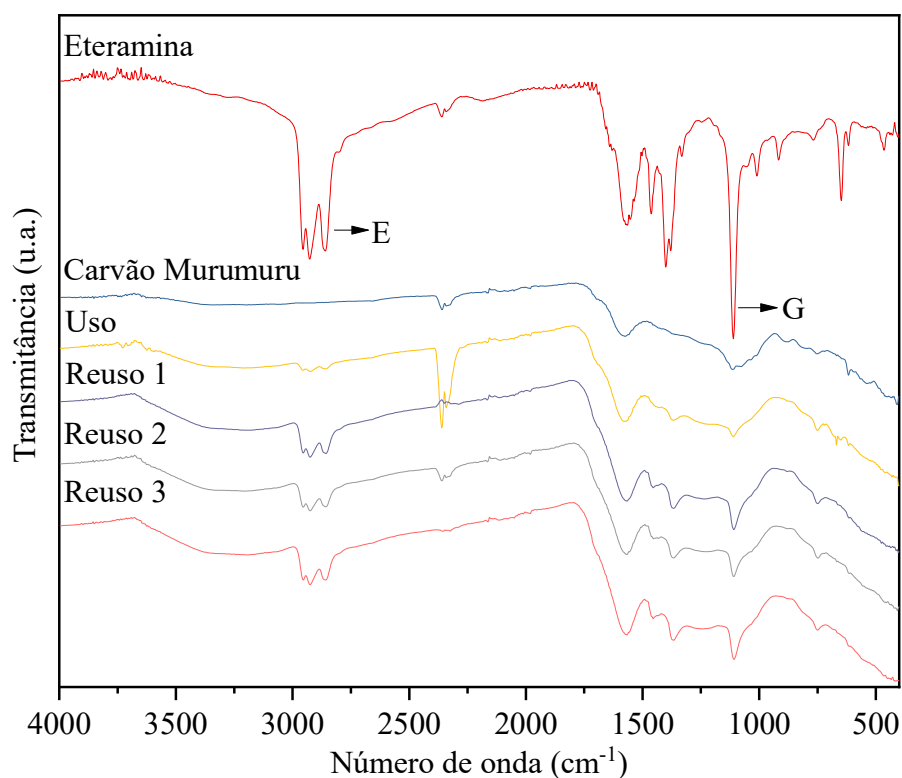


Figura 25 – Espectro de infravermelho da eteramina, do biocarvão M puro, após adsorção e após reusos



Fonte: Do autor (2019)

A presença das bandas E e G nos biocarvões após a etapa de adsorção comprova a retenção da eteramina no material, pois estas vibrações não são observadas nos espectros dos biocarvões puros. Pelos espectros dos reusos nas Figuras 24 e 25, é possível observar que a intensidade destas bandas foi aumentando ao longo dos ciclos, tendo ocorrido um efeito acumulativo e mostrando que com o método de dessorção aplicado parte da eteramina ainda permanece nos carvões após reuso.

A eficiência do processo de dessorção escolhido permitiu recuperar em média aproximadamente $5,0 \text{ mg g}^{-1}$ da eteramina adsorvida no carvão M e $5,5 \text{ mg g}^{-1}$ da eteramina adsorvida no carvão T nas etapas de adsorção, ou seja, parte da eteramina permanece no carvão como observado nos espectros dos reusos. Este aumento na intensidade das bandas do reagente implica na perda da capacidade de remoção do adsorvente T, pois a eteramina ocupa em cada reciclo mais sítios disponíveis do carvão atingindo o equilíbrio.

No trabalho de Leal e colaboradores (2017), os autores estudaram a adsorção e dessorção da eteramina em caulinita natural e tratada. Os autores utilizaram água pura aquecida a 60°C no procedimento de dessorção e as eficiências máximas de adsorção após purificação

caíram apenas 5% do primeiro ao último ciclo. Magriotis e colaboradores (2014) estudaram a dessorção da eteramina com elevação da temperatura (60 °C) e comprovaram que o material mantém sua capacidade de remoção do reagente coletor após 3 ciclos consecutivos de adsorção.

Embora os ensaios de dessorção utilizando água pura aquecida tenham mostrado excelente eficiência, neste trabalho optou-se por não a aquecer durante a dessorção uma vez que a eteramina inicia sua degradação acima de 30 °C e o objetivo era garantir o reuso do coletor. Nesse sentido, a quantidade de eteramina dessorvida por grama de adsorvente, 5,5 mg g⁻¹ para T e 5,0 mg g⁻¹ para M, poderia ser reciclado para a etapa de beneficiamento do minério de ferro. Embora, parte da eteramina tenha sido recuperada, métodos de dessorção mais eficientes devem ser estudados para garantir o reuso eficiente do coletor.

6 CONCLUSÃO

As análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier mostraram semelhança entre os dois biocarvões. Ambos apresentaram espectro com poucas bandas contendo oxigênio e maior número de bandas associadas as duplas ligações C=C ou a grupos ligados a compostos aromáticos, responsáveis pela adsorção do coletor. A banda de vibração característica de compostos fenólicos (-CO) foi mais intensa no biocarvão de Murumuru. As análises de Potencial Zeta dos adsorventes mostraram que os materiais apresentam carga superficial negativa em toda faixa de pH estudada nos ensaios de adsorção.

O delineamento experimental juntamente com a otimização por superfície de resposta mostrara que a condição de maior capacidade de adsorção do coletor foi para 0,01 g de massa dos adsorventes na remoção da concentração de 600 mg L⁻¹ de eteramina. O pH ótimo para o carvão T foi 10 enquanto para o carvão M foi 12. As capacidades máximas de adsorção por grama de adsorvente, calculadas pelas equações obtidas pelos modelos quadráticos gerados no delineamento composto central, foram: T (200 mg g⁻¹) e M (104 mg g⁻¹).

Os tempos de equilíbrio encontrados pelos ensaios cinéticos foram de 10 h para o carvão T e de 4 h para o carvão M. O modelo cinético que melhor ajustou os dados foi o modelo de Elovich e PSO para T e M, respectivamente. As capacidades máximas de adsorção dos adsorventes obtidas nas condições ótimas dos parâmetros, no tempo de equilíbrio cinético, foram 860 mg g⁻¹ e 1440 mg g⁻¹ para os carvões T e M, respectivamente. A maior capacidade de adsorção do carvão de Murumuru está associada a presença da banda das vibrações de C-O mais intensas. Para as isotermas, o modelo proposto por Sips foi o que apresentou melhor ajuste aos dados obtidos para os dois carvões estudados.

Os testes de reuso indicaram que o adsorvente M não teve perda na capacidade de remoção após 4 ensaios de adsorção precedidas por etapa de dessorção. O adsorvente T apresentou perda significativa na capacidade de remoção mostrando que a etapa de dessorção não foi eficiente na remoção da eteramina da superfície do material, comprovado pelo FTIR dos adsorventes após reuso.

O carvão de Murumuru apresentou melhor eficiência e maior capacidade de remoção da eteramina que o carvão obtido de Tucumã. Os dois carvões estudados nesse trabalho apresentaram maior eficiência que a maioria dos trabalhos já reportados na literatura chegando a remover até 55 vezes mais que alguns adsorventes. Embora ambos apresentem a vantagem de serem adsorventes de baixo custo, o presente trabalho mostrou como outros aspectos tais quais

a elevada capacidade de remoção e capacidade de dessorção também são importantes fatores na determinação de viabilidade de uso de determinado material na remoção de contaminantes.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. A. M. **Clatratos na flotação catiônica reversa de minérios de ferro**. 2014. 107f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- AHMAD, M.; LEE, S. S.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J. K.; YANG, J. E.; OK, Y. S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 536-544, Aug 2012.
- AHMED, A.; BAKAR, M. S. A.; AZAD, A. K.; SUKRI, R. S.; PHUSUNTI, N. Intermediate pyrolysis of *Acacia cincinnata* and *Acacia holosericea* species for bio-oil and biochar Production. **Energy Conversion and Management**, V. 176, p. 393-408, Nov 2018.
- ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica**. 2. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 961p.
- AMBROZEK, B.; ZWARYCZ-MAKLES, K. Theoretical and experimental studies of the recovery of volatile organic compounds from waste air streams in the thermal swing adsorption system with closed-loop regeneration of adsorbent. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 85, p. 646-654, 2014.
- ARAUJO, A.C.; VIANA, P.R.M.; PERES, A.E.C. Reagents in iron ores flotation. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 219-224, 2005.
- ARAUJO, D. M.; YOSHIDA, M. I.; CARVALHO, C. F. Colorimetric determination of ether amine greases utilized in the flotation of iron ore. **Journal Analytical Chemistry**, v. 64, p. 390 – 392, 2009.
- ARAUJO, D. M.; YOSHIDA, M. I.; TAKAHASHI, J. A.; CARVALHO, C. F.; STAPELFELDT, F. Biodegradation studies on fatty amines used for reverse flotation of iron ore. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 64, p. 151 – 155, Mar 2010.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-química 1**. 9. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012. 412 p.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change I. General theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103-1112, 1939.
- BARDALAI, M.; MAHANTA, D. K. Characterisation of Biochar Produced by Pyrolysis from Areca Catechu Dust. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 2089-2097, 2018.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 401 p.
- BATISTELI, G. M. B. **Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. 2007. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

BEZERRA, V. S. Considerações Sobre a Palmeira Murumuruzeiro (*Astrocaryum murumuru* Mart.). **Comunicado Técnico EMBRAPA**, Macapá, Dez 2012.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 244-271, Jun 2015.

BICHUETI, R. S.; MADRUGA, L. R. R. G.; GOMES, C. M.; ROSA, L. A. B. O uso da água na mineração: uma análise da produção científica internacional. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 3, n. 2, Ago 2014.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, p. 1501-1507, 1984.

BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. São Paulo: Ed Oficina de Textos, 2008.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. G. On the experimental attainment of optimum conditions. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 13, p. 1-45, 1951.

BRASIL. LEI Nº 12.334, DE 20 DE SETEMBRO DE 2010. Política Nacional de Segurança de Barragens, Brasília, DF. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112334.htm>. Acesso em: 24 out. 2018.

BULATOVIC, S. M. **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: flotation of sulfide ores**. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2007, 458 p.

CALGAROTO, S. **Propriedades interfaciais de nanobolhas e estudos na flotação de quartzo e precipitados coloidais de amina**. 2014. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

CALGAROTO, S.; AZEVEDO, A.; RUBIO, J. Separation of amine-insoluble species by flotation with nano and microbubbles. **Minerals Engineering**, v. 89, p. 24-29, 2016.

CARVALHO, P. S. L.; SILVA, M. M.; ROCIO, M. A. R.; MOSZKOWICZ, J. **Minério de Ferro**. BNDES Setorial 39, 234, 2014.

CAVALLIERI, H. C. F. **Estudo da biodegradação de eteraminas utilizadas na flotação do minério de ferro**. 2011. 179f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

CHATTERJEE, S.; KUMAR, A.; BASU, S.; DUTTA, S. Application of Response Surface Methodology for Methylene Blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 289-299, Feb 2012.

CIMINELLI, V.S.T., BARBOSA, F.A.R. Water, the mineral industry, the environment and biodiversity conservation possible compatibility. In: **Barbosa F. (Org.). Angles of Water Challenges of Integration**. Editora UFMG, 1a. ed., p. 224 – 247. Belo Horizonte, 2008.

CHAVES, A. P.; FILHO, L. S. L.; BRAGA, P. F. A. Flotação. In: LUZ, A. B. da; SAMPAIO,

J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 932p.

COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594 - 608, Oct 2014.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, Oct 2001.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **Journal of Applied Chemistry**, v. 3, p. 38-45, Nov 2012.

DE OLIVEIRA JÚNIOR, G. G. **Desenvolvimento de uma rota de processo de dessulfurização de rejeitos de um minério aurífero sulfetado**. 2011. 71f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

DOMINGUES, A. F.; BÓSON, P. H. G.; ALÍPAZ, S. A. **Gestão dos recursos hídricos e a mineração**. Brasília: ANA, p. 53-67, 2006.

DRAPER N.R. Introduction to Box and Wilson (1951) On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. In: **Kotz S., Johnson N.L. (eds) Breakthroughs in Statistics. Springer Series in Statistics (Perspectives in Statistics)**. Springer, p. 267-269, New York, NY. 1992.

ELEMEN, S.; KUMBASAR, E. P. A.; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 1, p. 102 – 111, Oct 2012.

FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; CARVALHO, V. S. DE; SILVA, E. G. P. DA; QUEIROZ, A. F. S.; FELIX, C. S. A.; SILVA, D. L. F. DA; DOURADO, G. B.; OLIVEIRA, R. V. Multivariate optimization techniques in analytical chemistry - an overview. **Microchemical Journal**, v. 140, p. 176 - 182, Jul 2018.

FILIPPOV, L. O.; FILIPPOVA, I. V.; SEVEROV, V. V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 2, p. 91-98, 2010.

FIORE, S.; BERRUTI, F.; BRIENS, C. Investigation of innovative and conventional pyrolysis of ligneous and herbaceous biomasses for biochar production. **Biomass and Bioenergy**, v. 119, p. 381-391, Dec 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, Jan 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physics and Chemistry**, New York, v. 57, p. 385 – 471, 1906.

GE, Y.; HOU, J.; YANG, Z.; SHI, M.; ZHANG, Y. A study on toxicity and degradation of alkyl polyamin ether. In: **Electrical and Control Engineering (ICECE), International Conference on**. IEEE, 2011. p. 1419-1422. 2011.

GHAEDI, M.; KOKHDAN, S. N. Removal of methylene blue from aqueous solution by wood millet carbon optimization using response surface methodology. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 141-148, Feb 2015.

GOMES, A. R. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de eteraminas provenientes de barragens de rejeitos de mineradoras de ferro utilizando a microextração líquido-líquido dispersiva associada à cromatografia gasosa**. 2016. 86f. Dissertação (Pós-Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável) - Universidade Federal de São João Del-Rei, Ouro Branco, 2016.

GOYAL, H.B.; SEAL, D.; SAXENA, R.C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 504 - 517, Fev 2008.

GUNSON, A. J.; KLEIN, B.; VEIGA, M.; DUNBAR, S. Reducing mine water requirements. **Journal of Cleaner Production**, v. 21, n. 1, p. 71 – 82, 2012.

GUSMÃO, K. A. G.; GURGEL, L. V. A.; MELO, T. M. S.; CARVALHO, C. F.; GIL, L. F. Adsorption studies of etherdiamine onto modified sugarcane bagasses in aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 133, p. 232-242, Jan 2014.

HALL, K.R.; EAGLETON, L.C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, p. 212-223, May 1966.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451 – 465, Jul 1998.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. **Separation and Purification Methods**, v. 29, p. 189 – 232, 2000.

INYANG, M.; GAO, B.; ZIMMERMAN, A.; ZHANG, M.; CHEN, H. Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube–biochar nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 39 – 46, Jan 2014.

JIA, M.; WANG, F.; BIAN, Y.; JIN, X.; SONG, Y.; KENGARA, F. O.; XU, R.; JIANG, X. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 87-93, May 2013.

JIAN, X.; ZHUANG, X.; LI, B.; XU, X.; WEI, Z.; SONG, Y.; JIANG, E. Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. **Environmental Technology & Innovation**, v. 10, p. 27 – 35, Jan 2018.

JIN, S.; LI, Y.; PAN, R.; ZOU, X. Characterizing and controlling the inflammatory network during influenza A virus infection. **Scientific Reports**, v. 4, Jan 2014.

- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126 - 1140, May 2016.
- KOLMOGOROV, A. A statistical theory for the recrystallization of metals. **Doklady Akademii Nauk S.S.S.R.**, v. 1, p. 355 - 359, 1937.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kongl Svenska Vetenskapsakad Handl**, Oikos, v. 24, p. 1 – 39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, p. 1361 – 1403, 1918.
- LEAL, P. V. B.; MAGRIOTIS, Z. M.; SALES, P. F. PAPINI, R. M.; VIANA, P. R. M. Effect of the acid treatment conditions of kaolinite on etheramine adsorption: A comparative Analysis using chemometric tools. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 393-403, Apr 2017.
- LIMA, R. M. F.; BRANDAO, P. R. G.; PERES, A. E. C. The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 267-273, Feb 2005.
- LIMA, N. P.; VALADÃO, G. E. S.; PERES, A. E. C. Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of an iron ore. **Minerals Engineering**, v. 45, p. 180-184, May 2013.
- LIN, S. H.; JUANG, R. S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 90, n. 3, p. 1336-1349, Mar 2009.
- LIU, N.; CHARRUA, A. B.; WENG, C. H.; YUAN, X.; DING, F. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 55-62, Dec 2015.
- MAGRIOTIS, Z. M.; LEAL P. V. B.; SALES, P. F.; PAPINI, R. M. VIANA, P. R. M. Adsorption of etheramine on kaolinite: a cheap alternative for the treatment of mining effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1, p. 465-471, 2010.
- MAGRIOTIS, Z. M.; PAPINI, R. M. ; VIANA, P. R. M. ; SALES, P. F. ; RODRIGUES, O. M. S. . Kaolinite: A Cheap Alternative for Industrial and Mining Wastewater Treatment. In: Amit Bhatnagar. (Org.). **Application of Adsorbents for Water Pollution Control**. 1ed. Emirados Árabes: Bentham Science, v. 1, p. 272-290, 2012.
- MAGRIOTIS, Z. M.; SALES, P. F.; RAMALHO, T. C.; ROCHA, M. V. J.; LEAL, P. V. B. Influence of pH and of the Interactions Involved in Etheramine Removal in Kaolinite: Insights about Adsorption Mechanism. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 21788-21794, Oct 2013.

MAGRIOTIS, Z. M.; VIEIRA, S. S.; SACZK, A. A.; SANTOS, N. A. V.; STRADIOTTO, N. R. Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 2199-2210, Dec 2014a.

MAGRIOTIS, Z. M.; LEAL, P. V. B.; SALES, P. F. de; PAPINI, R. M.; VIANA, P. R. M.; ARROYO, P. A. A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite. **Applied Clay Science**, v. 91-92, p. 55-62. Mar 2014b.

MAHRAMANLIOGLU, M.; BICER, I. K. O. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 115, n. 1, p. 41-47, May 2002.

MAIA, S. E. **Pelotização e redução de concentrado magnetítico**. 2011. 140f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2011.

MARTINS, M.; LIMA, N. P.; DE SALLES, L. L. F. Depressão de minerais de ferro: influência da mineralogia, morfologia e pH de condicionamento. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 65, n. 3, 2012.

MEDCALF, B. D. **The ChemChar gasification process: theory, experiment, end desing developments**. 1998. 165 f. Tese (Doutorado) – University of Missouri, Columbia, 1998.

MONTE, M. B. M.; PERES, A. E. C. Química de superfície na flotação. **Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios**, 5ª ed, cap. 10, p. 399 – 461, Ago 2010.

NACKE, H. **Remoção de íons metálicos de soluções aquosas utilizando adsorventes obtidos da biomassa de pinhão manso**. 2014. 198 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.

NEDER, E. E.; LEAL FILHO, L. S. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. **Holos**, v. 1, p. 53-75, 2006.

NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 11, p. 2003-2010, Nov 2012.

OLIVEIRA, F. C. de; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168-179, Aug 2017.

PAPINI, R. M.; BRANDÃO, P. R. G.; PERES, A. E. C. Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance. **Minerals e Metallurgical Processing**, v. 18, p. 5-9, Feb 2001.

PERES, A.; AGARWAL, N.; BARTALINI, N.; BEDA, D. Environmental impact of etheramine utilized as flotation collector. In: **International Mine Water Association Congress – 7th, International Mine Water Association**, p. 464-471, 2000.

PRADO, S. E. **Suplementação de cetanoálogos como quelantes nas concentrações sanguíneas elevadas de amônia durante exercício prolongado e dieta cetogênica.** 2010. 101f. Tese (Doutorado em Genética e Bioquímica) - Universidade Federal de Uberlândia. 2010.

QAMBRANI, N. A.; RAHMAN, M. M.; WONC, S.; SHIM, S.; RA, C. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 255-273, Nov 2017.

RANDALL, D. J.; TSUI, T. K. N. Ammonia toxicity in fish. **Marine Pollution Bulletin**, v. 45, n. 1, p.17-23, 2002.

RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review. **Industrial Crops & Products**, v. 128, p. 405-423, Feb 2019.

RATH, S. S.; SAHOO, H.; DAS, B.; MISHRA, B. Density functional calculations of amines on the (101) face of quartz. **Minerals Engineering**, v. 69, p. 57-64, 2014.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROGINSKY, S. Z.; ZELDOVICH, J. Acta Physicochim. USSR, 1, 554 (1934).

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications.** 2nd ed. Oxford: Elsevier, 1999.

SALES, P. F. de; MAGRIOTIS, Z. M.; ROSSI, M. A. L. S.; RESENDE, R. F.; NUNES, C. A. Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie Blue dye on natural and acid-treated clays. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 417-428, Nov 2013.

SALES, P. F. de; MAGRIOTIS, Z. M.; ROSSI, M. A. L. S.; RESENDE, R. F.; NUNES, C. A. Comparative analysis of tropaeolin adsorption onto raw and acid-treated kaolinite: Optimization by Response Surface Methodology. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 144-152, Mar 2015.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. da; ANDRADE, M. C. de; FRANÇA, S. C. A. Água no processamento mineral. In: **Tratamento de minérios.** CETEM, 2010, 965 p.

SANTOS, N. A. V. **Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel: efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos.** 2013. 162f. Dissertação (Pós-Graduação em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

SCHWARTZ, A. M.; PERRY, J. W. Cationic active agentes. In: **Surface active agents, their chemistry and tecnologia.** Baltimore: Interscience, 1949. Cap. 7, p. 151-201.

SCORSAFAVA, M. A.; SOUZA, A.; STOFER, M.; NUNES, C. A.; MILANEZ, T. V.

Avaliação físico-química da qualidade de água de poços e minas destinada ao consumo humano. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 69, n. 2, p. 229-232, 2010.

SENA, P. S. **Tucumã fruit**, 2003. Fotografia. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fruto_Tucum%C3%A3_I.jpg?uselang=pt>. Acesso em: 10 jan. 2018.

SHEHATA, F.A.; ATTALLAH, M.F.; BORAI, E.H.; HILAL, M.A.; ABO-ALY, M.M. Sorption reaction mechanism of some hazardous radionuclides from mixed waste by impregnated crown ether onto polymeric resin. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, p. 239-249, Feb 2010.

SHEN, D.; JIN, W.; HU, J.; XIAO, R.; LUO, K. An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 761-774, Nov 2015.

SILVA, F. M. F. **Quantificação de eteraminas em rejeitos da flotação de minério de ferro em função da granulometria**. 2009. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.

SULIMAN, W.; HARSH, J. B.; ABU-LAIL, N. I.; FORTUNA, A. M.; DALLMEYER, I.; GARCIA-PEREZ, M. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 37-48, Jan 2016.

SUN, L.; WAN, S.; LUO, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 406-413, Jul 2013.

SUN, P.; LI, Y.; MENG, T.; ZHANG, R.; SONG, M.; REND, J. Removal of sulfonamide antibiotics and human metabolite by biochar and biochar/H₂O₂ in synthetic urine. **Water Research**, v. 147, p. 91-100, Dec 2018.

SVAROVSKY, L. **Solid-Liquid Separation**. 4th ed. Butterworth-Heinemann, 2000.

TAHIR, M.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, Oxford, v. 63, n. 11, p. 1842-1848, Jun 2006.

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, Oxford, v. 125, p. 70-85, Jun 2015.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, May 2017.

TEODORO, A. L.; LEÃO, V. A. Recuperação de aminas utilizadas na flotação de minério de ferro, utilizando-se zeólitas naturais. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 57, n. 3, p. 197-201, 2004.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos

de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, Sep 2017.

TSAI, W. T.; CHEN, H. R. Adsorption kinetics of herbicide paraquat in aqueous solution onto a low-cost adsorbent, swine-manure-derived biochar. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 10, p. 1349-1356, Fev 2013.

WANG, Y.; YIN, R.; LIU, R. Characterization of biochar from fast pyrolysis and its effect on chemical properties of the tea garden soil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 375-381, Nov 2014.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**, New York, v. 89, p. 31 – 60, 1963.

WHITE, J. E.; CATALLOB W. J.; LEGENDREA, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1-33, May 2011.

YORGUN, S.; YILDIZ, D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 122-131, Aug 2015.

ZHANG, W.; MAO, S.; CHEN, H.; HUANG, L.; QIU, R. Pb (II) and Cr (VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 545-552, Nov 2013.