



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO

Laura Ursino Pereira Vinaud

REMOÇÃO DE ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO DO REJEITO DA MINERAÇÃO DE
ROCHA FOSFÁTICA, EMPREGANDO CASCAS DE BANANA, BATATA E FIBRA DA
CASCA DE COCO COMO MATERIAIS BIORVENTES.

UBERABA
2018

Laura Ursino Pereira Vinaud

REMOÇÃO DE ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO DO REJEITO DA MINERAÇÃO DE
ROCHA FOSFÁTICA, EMPREGANDO CASCAS DE BANANA, BATATA E FIBRA DA
CASCA DE COCO COMO MATERIAIS BIOSORVENTES.

Projeto apresentado para Defesa de Mestrado,
submetido ao corpo docente da Universidade
Federal do Triângulo Mineiro - UFTM, como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Inovação Tecnológica.

Orientador: Profa. Dra. Mônica Hitomi Okura

Coorientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

UBERABA
2018

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

V785r Vinaud, Laura Ursino Pereira
Remoção de íons, cálcio e magnésio do rejeito da mineração de rocha fosfática, empregando cascas de banana, batata e fibra da casca de coco como materiais bioabsorventes / Laura Ursino Pereira Vinaud. -- 2018.
79 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2018
Orientadora: Profa. Dra. Mônica Hitomi Okura
Coorientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

1. Fosfatos - Minas e mineração. 2. Íons. 3. Adsorção. 4. Flotação. 5. Água - Reuso. I. Okura, Mônica Hitomi. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 622.364

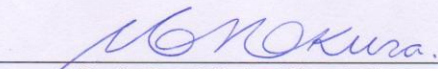
LAURA URSINO PEREIRA VINAUD

REMOÇÃO DE ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO DO REJEITO DA MINERAÇÃO
DE ROCHA FOSFÁTICA, EMPREGANDO CASCAS DE BANANA, BATATA
E FIBRA DE CÔCO COMO MATERIAIS BISSORVENTES

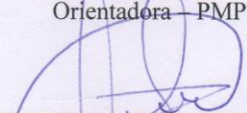
Trabalho de conclusão apresentado ao
Programa de Mestrado Profissional em
Inovação Tecnológica da Universidade Federal
do Triângulo Mineiro, como requisito para
obtenção do título de mestre.

Uberaba, 25 de janeiro de 2018

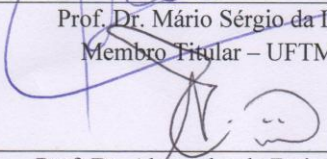
Banca Examinadora:



Prof. Dra. Mônica Hitomi Okura
Orientadora – PMPIT – UFTM



Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz
Membro Titular – UFTM



Prof. Dr. Alexandre de Faria Lima
Membro titular – UNIUBE

À minha família,
Rosa, Lázaro, Ítala, Karla,
Cecília, Melissa e Augusto.

E ao meu namorado,
Gabriel.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me permitir esta oportunidade e por não me faltar nos momentos mais difíceis.

À minha linda e amada família: Rosa, minha mãe e melhor amiga, obrigada pelo apoio e dedicação que nunca me faltaram; Lázaro, meu pai e minha maior saudade, obrigada por ter me ensinado a humildade e a perseverança, toda a minha vida é e sempre será dedicada a você; minhas irmãs Ítala e Karla, obrigada pelo constante carinho, incentivo e ajuda; aos meus amados sobrinhos, Cecília, Melissa e Augusto, obrigada por sempre me trazerem a paz, o amor e a felicidade. Eu amo muito vocês!

Ao meu namorado Gabriel, que esteve ao meu lado em todos os momentos, com carinho, apoio, compreensão e dedicação, obrigada por tudo!

À prof. Mônica Hitomi Okura, pela orientação e paciência;

Ao prof. Geoffroy, pela coorientação e atenção dispensada;

Ao prof. Natal Junio Pires, pela colaboração durante a fase experimental deste trabalho;

Ao prof. Paulo Ortega, pelo auxílio;

À Labfert e Alexandre Faria Lima, meu enorme agradecimento pela ajuda em realizar todas as análises químicas necessárias para a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 3 |
| 2. OBJETIVOS | 4 |
| 2.1 GERAL | 4 |
| 2.2 ESPECÍFICOS | 4 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 3.1 MINERAÇÃO | 5 |
| 3.1.1 Usos da água | 6 |
| 3.1.2 Rejeitos | 11 |
| 3.2 MINERAÇÃO DE ROCHA FOSFÁTICA | 12 |
| 3.2.1 Água de reciclagem | 17 |
| 3.2.1.1 Influência dos íons cálcio e magnésio na Flotação da Apatita | 18 |
| 3.3 ADSORÇÃO | 20 |
| 3.3.1 Isotermas de adsorção | 21 |
| 3.3.1.1 Isoterma de Freundlich | 23 |
| 3.3.1.2 Isoterma de Langmuir | 24 |
| 3.4 BIOSSORÇÃO | 25 |
| 3.4.1 Abordagem da <i>Musa spp.</i> | 27 |
| 3.4.2 Abordagem da <i>Solanum tuberosum L.</i> | 28 |
| 3.4.3 Abordagem do <i>Cocos nucifera L.</i> | 29 |
| 4. MATERIAL E MÉTODOS | 31 |
| 4.1 AMOSTRA DE REJEITO DA MINERAÇÃO DE ROCHA FOSFÁTICA | 31 |
| 4.2 MATERIAL BIOSSORVENTE | 32 |
| 4.3 VALORES DE PH | 35 |
| 4.4 EXPERIMENTOS DE BIOSSORÇÃO | 36 |
| 4.5 PROCESSO DE DIGESTÃO DAS AMOSTRAS | 38 |
| 4.6 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS | 39 |
| 5. RESULTADOS | 39 |
| 5.1 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS BIOSSORVENTES | 39 |
| 5.2 AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS BIOSSORVENTES NA REMOÇÃO DE ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO | 40 |
| 5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA SOBRE A RESPOSTA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO (%REM) | 43 |
| 5.3.1 Casca da banana | 43 |
| 5.3.1.1 Íons Cálcio | 43 |
| 5.3.1.2 Íons Magnésio | 44 |
| 5.3.2 Casca da batata | 45 |

| | |
|--|-----------|
| 5.3.2.1 <i>Íons Cálcio</i> | 45 |
| 5.3.2.2 <i>Íons Magnésio</i> | 48 |
| 5.3.3 Fibra da casca de coco | 48 |
| 5.3.3.1 <i>Íons Cálcio</i> | 48 |
| 5.3.3.2 <i>Íons Magnésio</i> | 51 |
| 5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO | 53 |
| 6. CONCLUSÕES | 59 |
| 7. RECOMENDAÇÕES | 60 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 61 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Produção Mineral Brasileira (não inclui petróleo e gás) entre os anos 1994-2016..... | 6 |
| Figura 2. Distribuição de água no mundo..... | 7 |
| Figura 3. Sistema de recirculação de água em mineração de Ferro..... | 10 |
| Figura 4. Mineral Apatita, com sistema cristalino hexagonal..... | 13 |
| Figura 5. Fluxograma simplificado da Usina de Concentração da Vale Fertilizantes..... | 16 |
| Figura 6. Formas mais comuns para isotermas de adsorção..... | 22 |
| Figura 7. Diagrama representativo do processo de biossorção..... | 25 |
| Figura 8. Micrografia da casca de banana, ampliada 100 vezes..... | 28 |
| Figura 9. Micrografias da farinha de casca residual de batata em microscópio eletrônico de varredura sob diferentes aumentos..... | 29 |
| Figura 10. Partes que constituem o coco verde..... | 30 |
| Figura 11. Características da amostra de rejeito de mineração de rocha fosfática..... | 31 |
| Figura 12. Peneiramento..... | 33 |
| Figura 13. Fluxograma do processo para obtenção do pó da casca de batata, banana e fibra da casca de coco..... | 34 |
| Figura 14. Agitador de peneiras utilizado para seleção granulométrica..... | 34 |
| Figura 15. Diagrama de Pourbaix para o cálcio..... | 35 |
| Figura 16. Diagrama de Pourbaix para o magnésio..... | 36 |
| Figura 17. Pó de casca de batata, banana e fibra da casca de coco, respectivamente..... | 40 |
| Figura 18. Diagrama de Pareto para a Porcentagem de Remoção (%Rem) de cálcio pela casca da banana..... | 44 |
| Figura 19. Diagrama de Pareto para Porcentagem de Remoção (%Rem) de cálcio pela casca da batata..... | 46 |
| Figura 20. Gráfico de contorno para Porcentagem de Remoção (%Rem) de cálcio versus pH e tempo de contato..... | 47 |
| Figura 21. Gráfico de contorno para Porcentagem de Remoção (%Rem) de cálcio versus concentração e tempo de contato..... | 47 |
| Figura 22. Otimização do processo de adsorção para porcentagem de remoção de cálcio pela casca da batata..... | 48 |
| Figura 23. Diagrama de Pareto para a Porcentagem de Remoção de Cálcio (%Rem) pela fibra da casca de coco..... | 50 |

| | |
|--|----|
| Figura 24. Gráfico de contorno para Porcentagem de Remoção de cálcio (%Rem) versus pH e tempo de contato..... | 50 |
| Figura 25. Gráfico de contorno para Porcentagem de Remoção de cálcio (%Rem) versus Concentração e tempo de contato..... | 51 |
| Figura 26. Otimização do processo de adsorção para porcentagem de remoção de cálcio pela fibra da casca de coco..... | 51 |
| Figura 27. Diagrama de Pareto para a Porcentagem de remoção (%Rem) de íons magnésio pela fibra da casca de coco..... | 52 |
| Figura 28. Linearização da Isoterma de Langmuir pela casca da banana para os íons cálcio..... | 55 |
| Figura 29. Linearização da Isoterma de Freundlich pela casca da banana para os íons cálcio..... | 56 |
| Figura 30. Linearização da Isoterma de Langmuir pela casca da batata para os íons cálcio..... | 56 |
| Figura 31. Linearização da Isoterma de Freundlich pela casca da batata para os íons cálcio..... | 57 |
| Figura 32. Linearização da Isoterma de Langmuir pela fibra da casca de coco para os íons cálcio..... | 57 |
| Figura 33. Linearização da Isoterma de Freundlich pela fibra da casca de coco para os íons cálcio..... | 58 |
| Figura 34. Linearização da Isoterma de Lagmuir pela fibra da casca de coco para os íons magnésio..... | 58 |
| Figura 35. Linearização da Isoterma de Freundlich pela fibra da casca de coco para os íons magnésio..... | 59 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1. Interações da água em processos de mineração..... | 9 |
| Quadro 2. Índice de reciclagem/recirculação de água para diferentes tipologias minerais..... | 11 |
| Quadro 3. Propriedades mineralógicas associadas ao mineral Apatita..... | 13 |
| Quadro 4. Características dos processos físicos e químicos de adsorção..... | 21 |
| Quadro 5. Classificação das variedades de banana..... | 27 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Valores das variáveis utilizados para realização dos experimentos..... | 37 |
| Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central, para cada tipo de biomassa..... | 37 |
| Tabela 3. Valores de pH, tempo e concentração de biomassa utilizados nos experimentos..... | 38 |
| Tabela 4. Resultados das concentrações de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no rejeito após tratamento com as respectivas biomassas..... | 40 |
| Tabela 5. Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^3 , com triplicata no ponto central, para remoção de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} através do uso das cascas de banana, batata e fibra de coco como materiais biossorbentes..... | 41 |
| Tabela 6. Análise de variância para a resposta Porcentagem de remoção (%Rem) de íons cálcio pela casca da banana..... | 43 |
| Tabela 7. Análise de variância para a resposta Porcentagem de remoção (%Rem) de íons cálcio pela casca da batata..... | 45 |
| Tabela 8. Análise de variância para as respostas Capacidade de Remoção (Q) e Porcentagem de remoção (%Rem) de íons cálcio pela fibra de coco..... | 49 |
| Tabela 9. Análise de variância para as respostas Capacidade de Remoção (Q) e Porcentagem de remoção (%Rem) de íons magnésio pela fibra de coco..... | 52 |
| Tabela 10. Resultados das análises por espectrometria de emissão atômica para as condições otimizadas e para o rejeito bruto..... | 54 |
| Tabela 11. Constantes de adsorção dos íons Ca e Mg nas biomassas de casca de banana, batata e fibra da casca de coco..... | 54 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|------------|--|
| PCC | Planejamento Composto Central |
| PCZ | Ponto de Carga Zero |
| OV | Overflow |
| UD | Underflow |
| OCS | Overflow da Classificação |
| CFN | Concentrado de Finos Naturais |
| RFN | Rejeito de Finos Naturais |
| CFG | Concentrado de Finos Gerados |
| RFG | Rejeito de Finos Gerados |
| CAG | Concentrado Apatítico Grosso |
| RAG | Rejeito Apatítico Grosso |
| RR | Rejeito da Flotação Cleaner do Remoído |
| CA | Concentrado Apatítico |
| GCA | Grosso Concentrado Apatítico |
| FCA | Fino Concentrado Apatítico |

RESUMO

Destacando-se nos cenários nacional e internacional, a mineração fornece os mais variados tipos de materiais para os setores produtivos. Grande volume de água é requerido em seus processos e, após o uso, sua qualidade é alterada, necessitando de atenção caso seja recirculada no processo. Para a flotação da apatita, dentre outros, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na água recirculada atuam como depressores do processo, prejudicando diretamente a obtenção de bons níveis de rendimento metalúrgico deste mineral. Portanto, para que a água possa ser recirculada, diminuindo a captação de água nova e reutilizada no processo de flotação da apatita, é de suma importância que estes íons não estejam solutos no meio. Desta maneira, este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência de remoção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes no rejeito da mineração de rocha fosfática a partir do processo de adsorção pelas biomassas das cascas de banana, batata e fibra da casca de coco. Para a execução dos experimentos, foi realizado um planejamento experimental fatorial 2^3 , com triplicata no ponto central, onde os fatores analisados foram o pH (fator “A”), variando entre 6, 7 e 8; tempo de contato com a biomassa (fator “B”), variando entre 10, 20 e 30 min; e concentração da biomassa (fator “C”), variando entre 10, 20 e 30 g/L. Então, com o objetivo de verificar a existência de efeito significativo dos 3 fatores analisados, além da interação entre eles, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) pelo software estatístico Minitab®. Os resultados obtidos demonstraram que a casca da banana apresentou $\%Rem_{m\acute{a}x} = 62,54\%$ para os íons Ca^{2+} quando A=8, B=10, C=30, mas nenhum destes fatores apresentou significância estatística para esta resposta e sua adsorção seguiu o modelo de Freundlich. Esta biomassa não apresentou eficiência para remoção dos íons Mg^{2+} . Para a casca da batata, observou-se $\%Rem_{m\acute{a}x} = 44,53\%$ quando A=7, B=20, C=20 e os fatores B e C demonstraram significância estatística para esta resposta, ao aumentá-los, a $\%Rem$ também aumenta. Além disso, sua adsorção seguiu o modelo de Langmuir. Porém, esta biomassa não apresentou eficiência para a remoção de íons Mg^{2+} . A fibra da casca de coco apresentou $\%Rem_{m\acute{a}x} = 65,81\%$ para os íons Ca^{2+} quando A= 20, B=20, C=20, mas apenas o fator C demonstrou significância estatística para a remoção e, ao aumentá-lo, a remoção dos íons Ca^{2+} também aumenta. Seu processo de adsorção seguiu o modelo de Freundlich. Esta biomassa apresentou $\%Rem_{m\acute{a}x} = 49,67\%$ de íons Mg^{2+} também quando A= 20, B=20, C=20, mas nenhum destes fatores apresentou relevância estatística para a resposta. Sua adsorção seguiu o modelo de Langmuir.

Palavras-chave: Adsorção, íons contaminantes, flotação, rocha fosfática.

ABSTRACT

Mining has a prominent place in the domestic and international arenas as it provides a wide variety of materials for industries. A large amount of water is required to extract and prepare these minerals for use. These practices alter the quality of the water used in the process. With that, if the water is to be recirculated, it requires appropriate attention. For the apatite froth flotation, the Ca^{2+} and Mg^{2+} as well as other ions present in the recirculated water act as process depressants, directly affecting the achievement of good levels of metallurgical yield of this mineral. Therefore, in order for the water to be recirculated and reused in the apatite flotation process, it is of the utmost importance that these ions are not in the medium. In doing so, there would be a reduction in the collection of new water. Minding the aforementioned need, the objective of this work was to evaluate the removal efficiency of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions present in the waste derived from the phosphate rock mining through the adsorption process done with the use of banana peel, potato and coconut shell fiber biomasses. In order to execute these experiments, a 2^3 factorial experimental design, with a triplicate at the central point was performed, where the analyzed factors were water pH (factor "A"), varying among 6, 7 and 8; time of contact with biomass (factor "B"), varying among 10, 20 and 30 min; and biomass concentration ("C" factor), varying among 10, 20 and 30 mg / L. Therefore, in order to verify the existence of a significant effect among the three analyzed factors, in addition to the interaction between them, an analysis of ANOVA variance was performed using the statistical software Minitab®. The results obtained showed that the banana peel presented Maximum Removal Percentage (%Rem) of Ca^{2+} ions totaling 62,54% when A=8, B=10, C=30, but none of these factors showed any statistical significance to the response and this adsorption followed Freundlich's model. This biomass did not present any efficacy for the removal of Mg^{2+} ions. In the adsorption with the potato peel, % $Rem_{m\acute{a}x}$ = 44,53% when A=7, B=20, C=20 and the factors A and B showed statistical significance to the response, by increasing them, the response also increases. Furthermore, its absorption followed Langmuir's model. This biomass did not show any efficacy for the removal of Mg^{2+} ions. For the Ca^{2+} ion removal, the coconut shell fiber presented % $Rem_{m\acute{a}x}$ = 65,81% when A= 20, B=20, C=20, but only factor C demonstrated statistical significance to the response, by increasing it, the response also increases. Its adsorption followed Freundlich's model. This biomass presented % $Rem_{m\acute{a}x}$ = 49,67% for the Mg^{2+} ions, also when A= 20, B=20, C=20, however, none of these factors presented statistical significance to the response and its adsorption followed Langmuir's model.

Key-words: Adsorption, contaminant ions, flotation, phosphate rock.

1. INTRODUÇÃO

Considerada atividade fundamental para o desenvolvimento sócio-econômico de vários países e produtora de minerais essenciais para a manutenção da vida moderna, a mineração se destaca no cenário nacional e internacional de produção. Para desenvolver seus processos envolvidos, grande volume de água é requerido e, após utilizado em suas inúmeras operações, apresenta modificações consideráveis na sua qualidade.

Estas alterações na qualidade inicial da água geram o que chamamos de rejeito e, no caso da mineração, é composto por diversos contaminantes, como óleos, reagentes químicos e íons (SANTOS, 2014). O processo implicado em seu tratamento é a decantação em bacias de rejeitos, visando à separação sólido – líquido.

Este líquido é reutilizado no sistema como água de reciclagem, reuso ou processo, que é caracterizada pelo alto teor de sais dissolvidos, íons metálicos, reagentes do processo e material particulado suspenso (SIS, CHANDER, 2003; GUIMARÃES, PERES, 1999). No caso do beneficiamento da apatita, a presença de íons cálcio e magnésio na água recirculada dificulta a obtenção de bons níveis de rendimento metalúrgico de apatita (SANTOS, 2014) durante a concentração do minério fosfático.

O alto custo dos tratamentos convencionais para este efluente incentiva a busca por tratamentos alternativos, como é o caso da adsorção, utilizada para remoção de íons, cor, odor e poluentes orgânicos (OLUYEMI et al., 2009). Biossorção é um tipo de adsorção, que se refere à ligação passiva de íons metálicos por biomassa viva ou morta (MONTEIRO et. al, 2009).

Vários tipos de biomassas vêm sendo utilizadas em processos de biossorção. Somente em 2013, a produção da banana superou 6 milhões de toneladas e, só a sua casca representa aproximadamente 50% deste peso, não possuindo uso expressivo na indústria (MEDEIROS et al., 2005).

De todo o volume da produção de batatas, aproximadamente 35% é descartado durante o processo de industrialização (FERNANDES et al, 2008). Dessa forma, uma grande quantidade de resíduo de batata é gerada anualmente sendo, portanto, um material de baixo custo, fácil obtenção e com potencial para a adsorção de íons (ALFREDO et al, 2015).

Cerca de 80% do peso bruto do coco verde corresponde ao seu endosperma, endocarpo e mesocarpo, que não possuem muitas aplicações industriais e são considerados lixo (ROSA et al., 2001). Além disso, o material é de difícil decomposição, levando mais de 8 anos para se decompor (CARRIJO et al., 2002) e seu uso como material biossorvente é

interessante já que apresenta elevado potencial graças ao seu elevado teor de matéria orgânica composta principalmente por lignina (35-45%) e celulose (23-43%).

Visando incentivar o uso de materiais alternativos no tratamento de efluentes industriais; o reaproveitamento eficiente de água pela mineração; o reuso de materiais que, até então, são resíduos; práticas que provoquem diminuição no volume de resíduos encaminhados para aterros e contribuir para o desenvolvimento sustentável da indústria, propõe-se o presente projeto, analisando a eficiência da casca da banana, batata e fibra da casca de coco como materiais biossorventes de íons para o tratamento da água de processo da mineração de rocha fosfática.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

O objetivo geral do trabalho é avaliar a eficiência da remoção de íons cálcio e magnésio do rejeito da mineração de rocha fosfática, empregando cascas de banana, batata e fibras da casca de coco verde como materiais biossorventes.

2.2 ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Processar as cascas da banana nanica, batata inglesa e fibras da casca do coco verde para obtenção de uma granulometria final entre 20 e 30 mesh (aproximadamente 0,840 mm);
- Realizar o tratamento das cascas da banana nanica, batata inglesa e fibras da casca do coco verde com solução de hidróxido de sódio (NaOH), para ativação em suas fibras dos sítios com cargas negativas, buscando favorecer a adsorção dos cátions cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2});
- Aplicar os processos de biossorção dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} no rejeito bruto da mineração de rocha fosfática, para cada tipo de biomassa, utilizando o planejamento experimental fatorial 2^3 com triplicata no ponto central;
- Realizar a preparação das amostras para leitura no espectrômetro de emissão atômica,
- Analisar a Porcentagem de Remoção (%Rem) dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} do rejeito da mineração de rocha fosfática pelas cascas da banana nanica, batata inglesa e fibras da casca do coco em relação aos parâmetros pH, tempo de contato e concentração de biomassa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MINERAÇÃO

Como atividade provedora de matérias primas para os mais diversos setores de produção, a mineração se destaca entre as atividades antrópicas mais modificadoras do meio ambiente. Segundo Farias (2002), durante a conferência “Rio+10”, a mineração foi considerada atividade fundamental para o desenvolvimento econômico e social de vários países, uma vez que produz minerais considerados essenciais para a manutenção da condição da vida moderna.

No documento final produzido por esta conferência, nomeado “O futuro que queremos”, a relevância da mineração no mundo moderno pode ser resumida em (IBRAM, 2016):

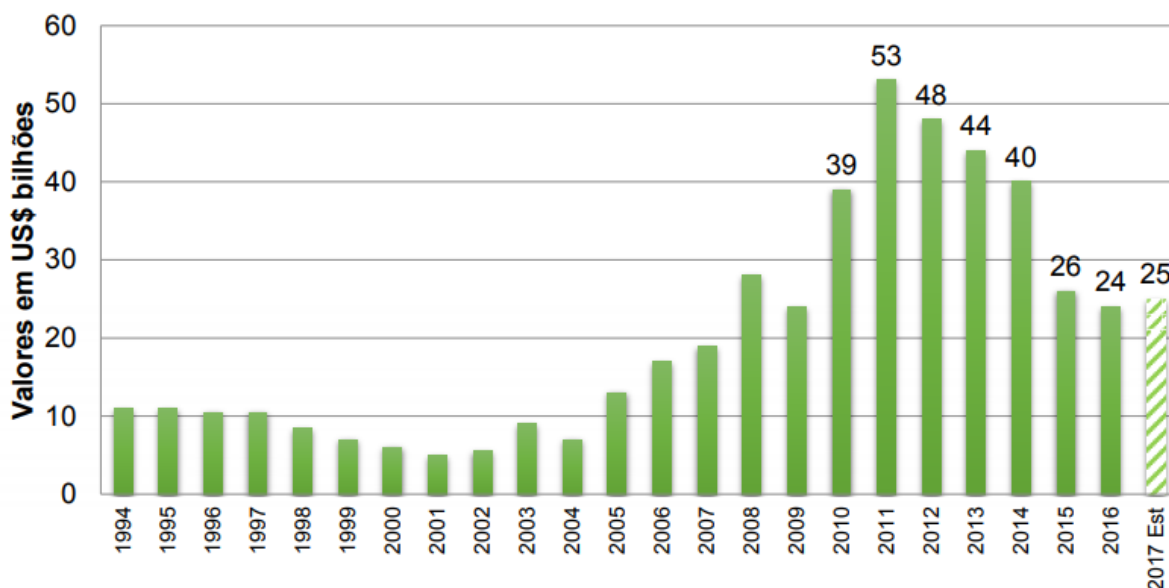
- i) A importância dos minerais e dos metais para a economia mundial e para as sociedades modernas, particularmente para os países detentores de recursos minerais e os em desenvolvimento;*
- ii) O direito soberano dos países na exploração e no aproveitamento desses seus recursos de acordo com suas prioridades nacionais;*
- iii) A responsabilidade que têm de conduzir essas atividades maximizando os benefícios sociais e econômicos, bem como de enfrentar os impactos ambientais e sociais negativos que delas possam decorrer;*
- iv) A forte demanda aos Governos quanto à capacidade para desenvolver, administrar e regular as indústrias de mineração de seus países no interesse do desenvolvimento sustentável;*
- v) A importância de estruturas legais e regulatórias, de políticas e práticas sólidas e efetivas para a mineração que tragam benefícios econômicos e sociais e incluam salvaguardas que reduzam os impactos ambientais, bem como conservem a biodiversidade e os ecossistemas, inclusive no pós-fechamento das minas.*

No Brasil, a atividade remonta à época colonial e a partir do século XVIII acontece o primeiro boom da mineração no país (BARRETO, 2001), consolidando-se no decorrer dos anos e chegando ao século XXI com grande expressividade no setor produtivo brasileiro.

Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2017), o crescimento da Produção Mineral Brasileira entre os anos de 2000 e 2008 foi de aproximadamente US\$ 20 bilhões de dólares, o que representa um crescimento de 250%. Em 2009 houve um declínio no setor, fruto da crise mundial, mas no ano seguinte a mineração já se recupera, atingindo cerca de US 40 bilhões de dólares.

Em 2016, a Produção Mineral Brasileira apurada pelo IBRAM foi de US\$ 24 bilhões, sendo esta queda fruto da variação do preço internacional das principais commodities. Para 2017, o IBRAM acredita em uma ligeira recuperação econômica, atingindo os US\$ 25 bilhões (Figura 1).

Figura 1: Produção Mineral Brasileira (não inclui petróleo e gás) entre os anos 1994-2016.



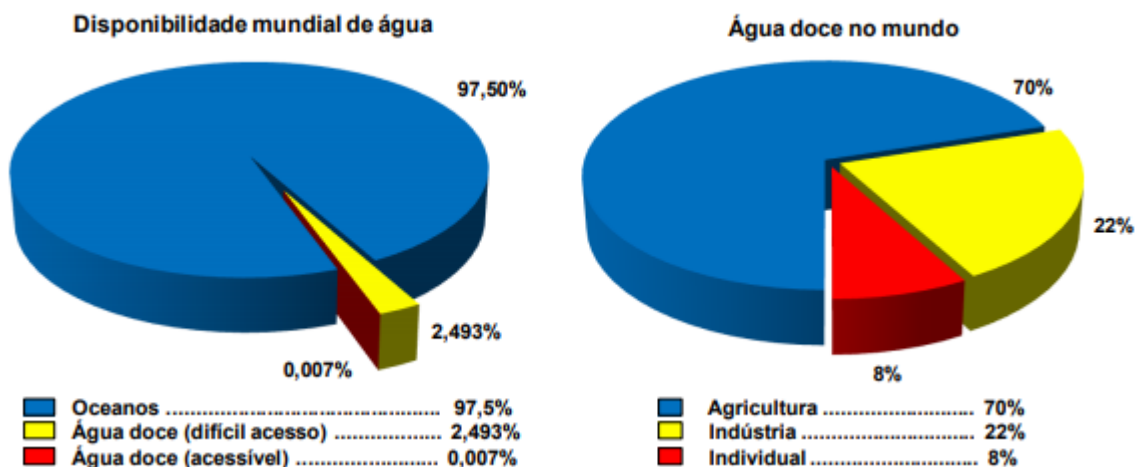
FONTE: Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), 2017.

Atualmente, a Indústria Mineral Extrativa, considerando petróleo e gás, representa cerca de 4% do PIB brasileiro, atuando em 9,4% do total de exportações nacionais (Ministério de Minas e Energia, 2017). Em 2014, a mineração atingiu mais de US\$ 34 bilhões em exportações de minérios, fato que refletiu o intenso investimento na área de produção de bens minerais. Para o período 2014/2018, estima-se que este investimento pode chegar à US\$ 53,6 bilhões.

3.1.1 Usos da água

A importância da água como insumo para a manutenção da vida na Terra é inegável. Problemas de escassez e queda de sua qualidade são frutos da alta demanda por este recurso, urbanização desordenada, industrialização e expansão agropecuária. De toda a água existente no planeta apenas 0,007% está disponível em lagos, rios e pântanos para o consumo humano e, desta parcela, 22% é utilizada para atividades industriais, como demonstra a Figura 2.

Figura 2. Distribuição de água no mundo.



FONTE: SANTOS, 2014.

Para sustentar a elevada produção minerária, grande volume de água é requerido em diversos setores da produção e suas atividades auxiliares. Segundo o Plano Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais (2011), elaborado pelo IGAM, a vazão total captada de água para a mineração no estado é de aproximadamente 29.170 litros/segundo.

O aproveitamento de recursos minerais deve estar alinhado com os requisitos para o desenvolvimento sustentável (LUZ et al., 2004), onde a questão hídrica é e deve ser seriamente observada quanto ao seu uso, atentando para as possibilidades de recuperação e recirculação nas operações industriais.

A atenção com a utilização dos recursos hídricos pela mineração, no Brasil, reflete-se na Resolução nº 29 (CNRH, 2002), que relaciona os diversos usos de água pela mineração e suas interferências nos recursos hídricos, considerando:

Art. 2º: Os usos de recursos hídricos relacionados à atividade minerária e sujeitos a outorga são:

I – a derivação ou captação de água superficial ou extração de água subterrânea, para consumo final ou insumo do processo produtivo;

II – o lançamento de efluentes em corpos de água;

III – outros usos e interferências, tais como:

a) captação de água subterrânea com a finalidade de rebaixamento de nível de água;

b) desvio, retificação e canalização de cursos de água necessários às atividades de pesquisa e lavra;

- c) barramento para decantação e contenção de finos em corpos de água;*
- d) barramento para regularização de nível ou vazão;*
- e) sistemas de disposição de estéril e de rejeitos;*
- f) aproveitamento de bens minerais em corpos de água; e*
- g) captação de água e lançamento de efluentes relativos ao transporte de produtos minerários.*

Na mineração, a utilização e o consumo de água acontecem desde a implantação até seu fechamento, principalmente quando existe o processo de separação a úmido (FREITAS, 2012). A demanda de água é marcante nas atividades:

- I. Desmonte hidráulico;
- II. Aspersão de vias para controle de emissão de particulados;
- III. Lavagem de equipamentos e transporte de materiais;
- IV. Processo de flotação;
- V. Lavagem do minério;
- VI. Concentração gravítica;
- VII. Processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos;
- VIII. Preparação de reagentes.

Segundo o IBRAM (2014), as mineradoras planejam a gestão dos recursos hídricos em todas as fases do projeto, desde a pesquisa até o pós-fechamento da mina. O Quadro 1 demonstra o uso da água em todas as etapas da mineração.

Quadro 1. Interações da água em processos de mineração.

| Processo | Utilização da água |
|---|---|
| Lavra | Desmonte hidráulico, aspersão de pistas e praças para controle de emissão de poeira, lavagem dos equipamentos e de materiais. |
| Barragens | Barragens de contenção de sedimentos: Estruturas construídas com o objetivo de conter sedimentos carregados em períodos de chuva, garantindo a qualidade do efluente final. Barragens de rejeitos: Bacia de acumulação dos rejeitos gerados nas instalações de beneficiamento de minério e a acumulação da água a ser reutilizada no processo industrial. |
| Pilhas de estéril | Pilhas de estéril podem causar interferência do escoamento superficial, que pode vir a gerar, dependendo do tamanho e da forma, pequenos desvios de água |
| Rebaixamento do nível de água subterrânea | Exploração das águas subterrâneas para a viabilização da lavra a céu aberto ou subterrânea |
| Processamento mineral | Processo de flotação: Processo físico-químico de superfície, usado na separação de minerais, que dá origem à formação de um agregado, partícula mineral e bolha de ar, o qual, em meio aquoso, flutua sob a forma de espuma. A composição química da água constitui um parâmetro de controle da flotação. Processos de lavagem: Etapas do tratamento de minérios que demandam utilização de elevados volumes de água para limpeza do minério. Concentração gravítica: Processo de separação que utiliza a proporção sólido/água para análise detalhada do balanço de água, bem como da densidade ótima de polpa para cada operação. Processos hidrometalúrgicos: Processos onde há reações de dissolução do metal de interesse em meio ácido ou a dissolução em meio alcalino. |
| Água como meio de transporte | A água é o meio de transporte mais utilizado no processamento mineral. Assim, é usado de forma intensa como meio de transporte nas mais variadas operações, tais como: na lavra como desmonte hidráulico; na lavagem de minérios e nos processos de concentração a úmido. |

FONTE: IBRAM, 2014.

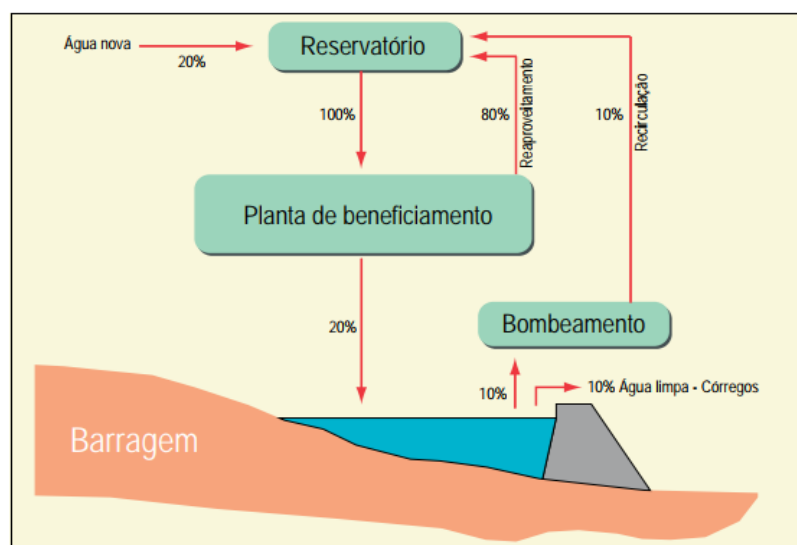
De acordo com a Agência Nacional de Águas (2006), a partir da segunda metade da década de 70, a preocupação com as questões ambientais se intensificou e o setor minerário aprofundou seus estudos voltados ao gerenciamento ambiental com eficiência hídrica. Desta maneira, esta indústria passa a adotar grande interesse sobre a origem da água e a natureza das fontes responsáveis por seu abastecimento, que podem ser classificadas em subterrâneas, superficiais e águas de recirculação/reuso/processo.

As águas de origem subterrânea são mais utilizadas onde as águas de origem superficial são mais escassas ou possuem alguma restrição ambiental para uso. As águas subterrâneas estão disponíveis através de baterias de poços, galerias, canais, drenos ou reservatórios, e estas diferentes formas de oferta podem elevar seu custo de obtenção. Porém, quando é necessário drenar a água de aquíferos para permitir a lavra, seu uso é freqüentemente mais vantajoso. Mas, dependendo da característica da água subterrânea (como por exemplo, elevada dureza), é necessário tratamento prévio (IBRAM, ANA, 2006).

As águas de origem superficial englobam aquelas advindas de cursos de água, lagos, barragens ou grandes reservatórios, etc. Geralmente, são acessíveis e não possuem contaminações expressivas, sendo as mais atrativas para uso nos processos de beneficiamento em geral, como por exemplo, a flotação (ANA, IBRAM, 2006). A variação do consumo de água segundo o tipo de mineral explorado, sua taxa de produção e as tecnologias envolvidas para tal, podem reduzir consideravelmente a parcela hídrica retornável para o corpo d'água, reduzindo as vazões naturais das seções fluviais à jusante da captação (FREITAS, 2012).

A eventual necessidade de tratamento prévio, alto custo de obtenção, restrições ambientais e possibilidade de escassez estimulam a fonte de abastecimento por água de recirculação, que são aquelas advindas de barragens de rejeitos ou resultantes dos processos de desaguamento por filtragem, peneiramento ou espessamento. A relação entre a quantidade de água nova e de água de recirculação é variável, mas o ideal seria a situação na qual ocorre o descarte zero, ou seja, a reutilização de toda a água já captada (ANA, IBRAM, 2006). No caso do minério de ferro, o volume de água recirculada já atinge índices de 80%, como pode-se observar na Figura 3.

Figura 3. Sistema de recirculação de água em mineração de Ferro.



FONTE: IBRAM, ANA, 2006.

A relação entre a quantidade de água nova e água recirculada varia para cada processo de beneficiamento mineral, mas, em geral, o setor da mineração vem esforçando para se aproximar da situação ideal, buscando reciclar uma grande parcela da água utilizada. Segundo o IBRAM (2014), para a mineração de rocha fosfática, o índice de água recirculada varia de 50 a 83%, conforme pode ser visto no Quadro 2.

Quadro 2. Índice de reciclagem/recirculação de água para diferentes tipologias minerais.

| Tipologia Mineral | Reciclagem/recirculação (%) |
|---|-----------------------------|
| Minério de Ferro | 65 a 90 |
| Ouro | 55 a 81 |
| Carvão mineral | 95 a 100 |
| Caulim | 70 |
| Areia quartzosa industrial, calcário calcítico e dolomítico | 100 |
| Níquel | 82 |
| Fosfato | 50 a 83 |
| Alumínio e derivados | 83 |

FONTE: IBRAM, 2014.

Porém, os diversos usos da água pela indústria da mineração possuem particularidades em seu consumo, podendo provocar modificações na qualidade e quantidade dos recursos hídricos disponíveis (FREITAS, 2012). Problemas que causam o comprometimento da qualidade hídrica nas atividades minerárias podem ser ocasionados por pilhas de minério e estéril, barragens de decantação de finos e rejeitos, efluentes líquidos da mina e das usinas de beneficiamento do minério (ANA, IBRAM, 2006).

3.1.2 Rejeitos

Os efluentes da mineração, chamados rejeitos, são compostos por diversos contaminantes (óleos, reagentes químicos e íons), gerados nas etapas de perfuração, desmonte, transporte e beneficiamento do minério (SANTOS, 2014), carregados juntamente com a água utilizada durante as várias operações do processo industrial.

Segundo Feng (2004) os rejeitos, em sua maioria, possuem aspecto turvo, contém partículas de pequeno tamanho, dispersas e com baixa capacidade de sedimentação, conferindo elevada turbidez ao líquido e causando necessidade de tratamento para reuso no processo industrial ou lançamento em corpos d'água. Adicionalmente, é importante

mencionar a carga tóxica presente em tais efluentes, principalmente daqueles compostos por metais pesados, capazes de causar vários danos à vida em geral.

O tipo de processo mais comum e empregado no tratamento de rejeitos líquidos dos setores mineiro e metalúrgico é a decantação em bacias de rejeitos (LUZ et al., 2004), que constituem-se em sistemas múltiplos de disposição de rejeitos, captação, recirculação de água e tratamento de efluentes. Nas barragens, o objetivo é decantar os sólidos suspensos do líquido, visando à separação de fases, para que o líquido possa ser reutilizado como água de reciclagem no processo e/ou adequá-lo para que possua a qualidade necessária de lançamento no meio ambiente (ANA, IBRAM, 2006).

Neste contexto, estuda-se cada vez mais o reuso, reciclagem e a recirculação da água, uma vez que a escassez hídrica, local ou regional, a necessidade de cumprimento da legislação ambiental e o custo dos recursos hídricos são influências diretas na produção mineraria. Porém, para que o processo de reciclagem de água nos processos de flotação seja viável, são necessários estudos em escalas de laboratório e/ ou piloto, visando determinar os efeitos desta água no desempenho do processo (ANA, IBRAM, 2006).

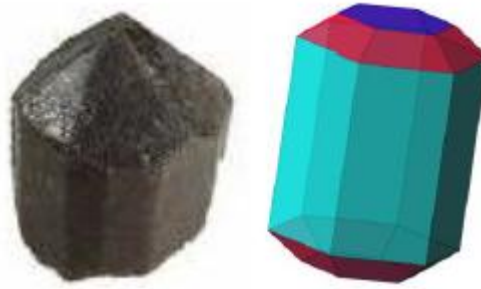
3.2 MINERAÇÃO DE ROCHA FOSFÁTICA

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de alimentos e o setor do agro-negócio representa um terço da economia do país, com 42% de expressividade na receita nacional de exportações e emprega mais de 17 milhões de pessoas (ANDEF, 2004). Tal produção é sustentada por grande uso de fertilizantes, produzidos a partir do fosfato contido na rocha fosfática.

Este mercado triplicou o seu volume entre 1991 e 2003 com uma taxa de crescimento anual de 8,6% (LOUREIRO et al, 2005), justificando a grande expressividade da indústria de mineração de rocha fosfática no cenário nacional e internacional.

As rochas fosfáticas são aquelas ricas em minerais do grupo apatita, compostas principalmente por fluorapatita, a hidroxiapatita e cloroapatita. Sua fórmula geral é expressa por $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ e o seu teor de fósforo é, geralmente, expresso em termos de P_2O_5 (ATAÍDE et al, 2009). As características do mineral apatita podem ser observadas na Figura 4 e no Quadro 3.

Figura 4. Mineral Apatita, com sistema cristalino hexagonal.



FONTE: SANTOS, 2014.

Quadro 3. Propriedades mineralógicas associadas ao mineral Apatita.

| Características | Descrição |
|------------------------|---|
| Composição | 41,8% P ₂ O ₅ , 55,0% CaO , 1,2% F, 2,3% Cl , 0,6% H ₂ O |
| Cristalografia | Hexagonal |
| Hábito | Prismas hexagonais, granular, tabular, compacto |
| Clivagem | Não há |
| Dureza | 5 |
| Densidade relativa | 3,1 - 3,2 |
| Fratura | Conchoidal |
| Fluorescência | Amarelo-alaranjado e termoluminescência branco-azulada |
| Brilho | Vítreo a resinoso |
| Cor | Usualmente incolor, podendo ser branco, azul-esverdeado, violeta-azulado, amarelo, marrom, cinza, vermelho |
| Associação | Associada a quartzo, feldspato, turmalinas, muscovita, berilo, entre outros |
| Ocorrência | Ocorre em rochas magmáticas, metamórficas e hidrotermais como mineral acessório. Pode também ocorrer em rochas sedimentares, como clastos ou como mineral secundário. |
| Uso | Fabricação de fertilizantes, ração animal, ácido fosfórico, detergentes, inseticidas e até gemas. |

FONTE: MACHADO et al., 2000.

Da apatita contida nas rochas fosfáticas, o interesse econômico é no pentóxido de fósforo (P₂ O₅), sendo este composto utilizado para a produção de fertilizantes aplicados na agricultura. Mundialmente, o fósforo está contido, principalmente, em rochas sedimentares e ígneas. No Brasil, estas rochas possuem teores de P₂ O₅ variando entre 5% e 22% e, após

beneficiamento, seu concentrado fosfático atinge teores variando entre 32% e 38% (LOUREIRO et al, 2005).

Os principais depósitos fosfáticos brasileiros são em rochas ígneas e encontram-se distribuídos nos estados de Minas Gerais, Goiás e São Paulo, contribuindo com cerca de 90% da produção nacional. Os depósitos de origem sedimentar podem ser encontrados no nordeste do país, principalmente em Pernambuco (NICOLI, 2014).

Em Goiás, as minas de rocha fosfática são localizadas nos municípios de Catalão e Ouidor. Atualmente o fosfato só é lavrado no Complexo Catalão I, pelas mineradoras Anglo American Fosfatos Brasil e Vale Fertilizantes. No estado de São Paulo, a mineração de rocha fosfática ocorre no município de Cajati, no Complexo Minerário de Jacupiranga, realizado pela empresa Vale Fertilizantes.

No estado de Minas Gerais, os principais depósitos são de origem ígnea e estão localizados nas cidades de Araxá e Tapira. O Complexo Minerário de Tapira é operado pela Vale Fertilizantes, sendo esta a maior mineração de rocha fosfática em operação no Brasil.

Apesar de seu baixo teor de P_2O_5 (7,5%), a empresa movimentou 17.829.409 toneladas de minério no ano de 2011 (Minerios & Minerales, 2012). Os produtos da usina são compostos, em média, por 14% de concentrado fosfático que é utilizado para produção de fertilizantes, 15% de rejeito magnético, 20% de lamas e 51% de rejeitos de flotação (CETEM, 2002).

O Complexo Carbonatítico do Barreiro, localizado em Araxá, também é operado pela Vale Fertilizantes, que obteve uma produção de 9.902.749 toneladas de minério no ano de 2011 (Minerios & Minerales, 2012), consolidando-se como a segunda maior mina para exploração de rocha fosfática no Brasil.

A lavra das jazidas de fosfatos brasileiras é totalmente mecanizada e realizada a céu aberto. O desmonte do material é variável, podendo ser com explosivos, como é o caso da mina de Cajati (SP) ou retroescavadeiras, na mina de Catalão I (GO) (LOUREIRO et al., 2005). Após as etapas de desmonte e lavra, os minérios fosfáticos seguem para o processo de beneficiamento com o objetivo de reduzir a porcentagem de impurezas como o quartzo, argilas, óxidos de ferro e alumínio, mica, calcita e dolomita (SANTOS, 2010). Este processo compreende as etapas:

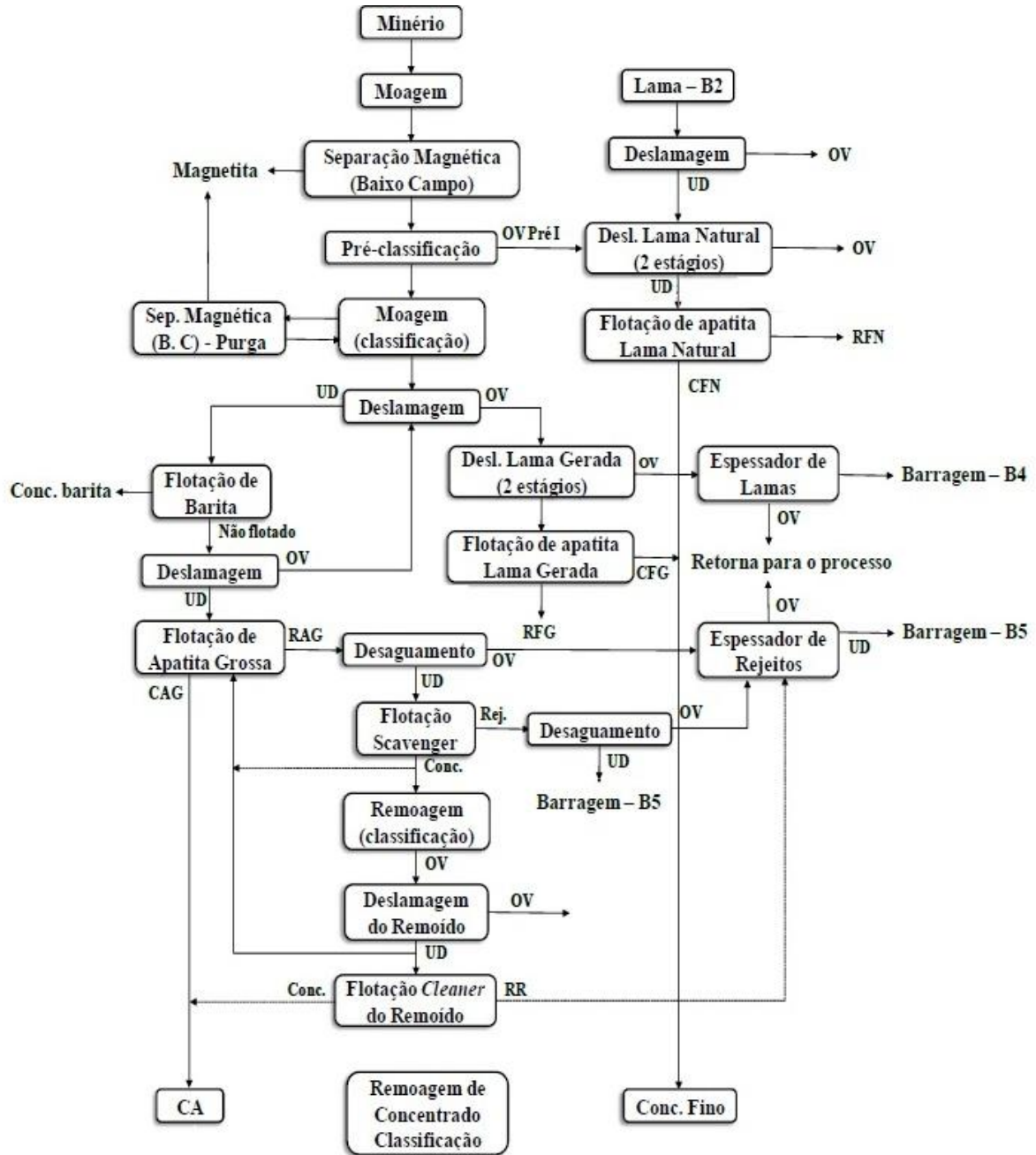
- I. Britagem (primária, secundária e, por vezes, terciária)
- II. Estocagem e homogeneização

- III. Moagem primária e separação magnética
- IV. Moagem secundária e classificação
- V. Deslamagem
- VI. Concentração por flotação e espessamento

Para que o minério de fosfato possa ser aproveitado pela indústria de fertilizantes, é necessário que tenha teor de $P_2 O_5$ acima de 30%, relação $CaO/P_2 O_5$ menor que 1,6 e teor de MgO menor que 1% (SANTOS, 2010). Quando não se respeita tais exigências, a concentração dos minérios é imprescindível, realizada principalmente pelo processo de flotação. Atualmente, mais da metade do fosfato produzido no mundo é concentrado por este processo (SIS e CHANDER, 2003).

A Figura 5 exemplifica a etapa de concentração do minério fosfático realizada pela empresa Vale Fertilizantes, no município de Araxá. O minério chega na usina com granulometria ideal para moagem, que é realizada à úmido. O produto desta operação passa por uma etapa de separação magnética, onde a magnetita é retirada e segue para uma etapa de pré-classificação, onde as partículas de tamanho adequado seguem para a deslamagem e posterior flotação para recuperação da apatita. As de tamanho não ideal, são novamente moídas, deslamadas e flotadas para obtenção de um concentrado fino.

Figura 5. Fluxograma simplificado da Usina de Concentração da Vale Fertilizantes.



FONTE: Adaptado de SANTOS, 2010.

No processo industrial de beneficiamento do minério realizado pela Vale Fertilizantes em Araxá, são gerados três tipos de rejeitos: lamas, rejeitos de flotação e rejeitos magnéticos, todos sendo direcionados, na forma de polpa, para a barragem de rejeitos denominada B5 (NICOLI, 2014).

Na etapa de concentração por flotação e espessamento, há a utilização de água recirculada (proveniente dos rejeitos) que é de uso indispensável nas indústrias que

beneficiam o minério fosfático, evitando maiores gastos com água nova. Porém, a água recirculada deve manter determinada qualidade para que possa ser reutilizada no processo.

3.2.1 Água de reciclagem

Utilizado a partir da década de 70, o vocábulo “reciclagem” diz respeito, em geral, ao retorno da matéria-prima ao ciclo de produção. Na grande maioria dos casos, o produto reciclado é completamente diferente do produto original (ANA, IBRAM, 2006). Apesar do alto índice de desperdício no Brasil, existem elevadas quantidades de resíduos que são reciclados pela indústria, incluindo a água.

Rigorosas restrições ambientais quanto ao descarte de efluentes, elevados custos da água para abastecimento e incentivos ao uso sustentável dos recursos hídricos, são fatores que aumentam o índice de reciclagem de água nas indústrias (Santos et al., 2013). Assim, a água de reciclagem é aquela que passa pelo processamento do minério, é descartada nas bacias de rejeito ou tanques de efluentes e retorna ao processo industrial, após tratamento ou não, com características físicas e químicas adequadas e pode também ser chamada de água de reuso ou de processo.

Nas unidades de operação que utilizam modernos fluxogramas de processo, a etapa de reciclagem abrange a água vinda dos espessadores, sistemas de recuperação, bacias de rejeitos, etc. Para alguns complexos minerários, as bacias de rejeitos são localizadas próximas às usinas de concentração, o que facilita a reciclagem da água após o período de decantação. Estes fluxogramas para reciclagem da água variam para cada tipo de minério e consideram os seguintes fatores (ANA, IBRAM, 2006):

- Limitada disponibilidade de água nova por causa da localização da usina ou de restrições ambientais;
- Custo elevado do tratamento da água para devolvê-la ao meio ambiente;
- Redução dos custos operacionais com a recuperação de reagentes residuais;
- Possível redução de custo no bombeamento da água nova de longas distâncias;
- Remoção de sólidos residuais da água, processo mais utilizado na mineração brasileira;
- Cumprimento das exigências legais em relação ao meio ambiente.

A qualidade da água nova ou reciclada é definida segundo as exigências de cada processo para o qual ela será usada e seus parâmetros de qualidade serão aqueles que têm efeito nocivo ou benéfico sobre cada operação. Sendo assim, tais parâmetros devem ser definidos com detalhes.

A definição, em laboratório, dos parâmetros de qualidade de água utilizados em processos devem ser seguidos de estudos complementares, em escala industrial (ANA, IBRAM, 2006) graças aos fatores:

- Nas unidades industriais, há um tempo de residência mais longo comparado àquele utilizado nos estudos em escala piloto;
- A água de reciclagem na unidade industrial provém, em muitos casos, da barragem de rejeitos, cujas condições ambientais e químicas não foram estudadas em escala piloto;
- A água nova usada na unidade piloto é diferente da industrial e, portanto, gera uma água de reciclagem com características físicas e químicas também distintas.

A água de processo é caracterizada pelo alto teor de sais dissolvidos, íons metálicos, reagentes do processo e material particulado suspenso (SIS, CHANDER, 2003; GUIMARÃES, PERES, 1999). Para o caso do processo de beneficiamento da rocha fosfática, a presença destes “contaminantes” na água recirculada dificulta a obtenção de bons níveis de rendimento metalúrgico de apatita (SANTOS et al., 2013) durante a concentração do minério fosfático, para a qual o processo mais utilizado é a flotação.

A presença de compostos iônicos e até mesmo orgânicos na água prejudica a eficiência do processo de flotação. Diversos autores estudaram a dissociação iônica e seus efeitos no processo de flotação de minérios (LANGSCH et al., 2007; PAIVA et al., 2007; WEEDON et al., 2007, BARROS, 2006; LIU e ZHANG, 2000; GUIMARÃES e PERES, 1999; GUIMARÃES, 1997; OFORI AMANKONAH et al., 1985; OFORI AMANKONAH e SOMASUNDARAN, 1985; CHANDER e FUERSTENAU, 1979; HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

3.2.1.1 Influência dos íons cálcio e magnésio na Flotação de Apatita

O tratamento de minérios compreende uma série de processos que têm a finalidade de separar o mineral de valor econômico (mineral-minério) daquele que não possui valor econômico (ganga), obtendo-se assim um concentrado final que possua elevado teor de

mineral-minério (SANTOS, 2010). Dentre estes processos, observam-se as seguintes operações:

- Cominuição: Britagem e moagem
- Separação por tamanho e classificação: Peneiramento, ciclone, classificador espiral, etc.
- Concentração: Flotação, gravítica, magnética, eletrostática, etc.
- Desaguamento: Espessamento, filtração
- Secagem: Secador rotativo, spray dryer, secador de leito fluidilizado
- Disposição de rejeito: Barragens

O tipo de processo que será usado na etapa de concentração mineral irá depender das características deste. Algumas propriedades diferenciadoras usadas para a escolha do melhor processo para concentração do minério são as propriedades óticas (cor, brilho, fluorescência), densidade, forma, magnetismo, condutividade elétrica, radioatividade, textura, friabilidade, reatividade química e reatividade de superfície (PERES e ARAUJO, 2006).

Segundo Ataíde et al. (2009), um dos processos mais utilizados para a concentração mineral é a flotação. Nesta, a propriedade de reatividade de superfície é diferenciadora e características tais como a hidrofobicidade e hidrofiliabilidade separam o mineral-minério da ganga, através do uso de coletores para a captação de um dos dois. O processo se passa em meio aquoso e, assim sendo, algumas espécies dissolvidas na água ou a presença de determinados íons nesta, afetam as características superficiais das partículas e a ação dos coletores, interferindo na efetividade da flotação.

Barros (2006), cita que íons Fe, Al e Mg podem ser adsorvidos pela apatita e alteram o seu comportamento durante a flotação. Guimarães e Peres (1999) analisaram a interferência dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato na recuperação da barita e apatita e verificaram a diminuição da recuperação dos minerais quando se aumentava a concentração destes íons.

Santana (2007) aponta para a influência de íons cloreto, sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro e sulfato no processo de flotação. Santos et al (2009), afirmam que íons cálcio, fosfato, magnésio e fluoreto interferem de maneira significativa no processo de flotação da apatita, prejudicando a recuperação, teor e seletividade do processo. Neste trabalho, observou-se que concentrações de 10 e 50 ppm, respectivamente para o cálcio e magnésio, já demonstram uma queda significativa na recuperação da apatita.

Santos (2010) verificou que os íons fluoreto, fosfato, cálcio e magnésio interferem bastante no desempenho da flotação de apatita (recuperação, teor e seletividade). Foi verificado que, quando se adiciona cálcio ao sistema, estes íons consomem o coletor, reduzindo a quantidade disponível para a coleta da apatita. Verificou-se que, ao adicionar este íon ao sistema, houve redução máxima na recuperação de 90 e 61% para a flotação de grossos e finos, respectivamente.

Para os íons magnésio, também se constatou que este reage com o coletor da apatita, diminuindo a quantidade disponível para coleta do mineral. A redução máxima na recuperação atingiu 43% para partículas grossas e 52% para as finas (SANTOS, 2010).

Desta maneira, a interação iônica entre as espécies de íons dissolvidas e os reagentes da flotação, altera a eficiência das operações de beneficiamento da apatita, prejudicando a seletividade do processo e diminuindo a sua eficiência. Portanto, para que a água de processo possa ser reutilizada nos processos de concentração, é de crucial importância que espécies iônicas que interfiram negativamente na eficiência deste, como é o caso dos íons cálcio e magnésio, sejam removidos do meio.

3.3 ADSORÇÃO

Tratamentos clássicos de efluentes industriais envolvem processos químicos e físicos de precipitação, troca iônica, filtração por membranas, extração de solventes, osmose reversa, eletrodialise, ultracentrifugação, entre outros (PEDROSA et al., 2012). Porém, o alto custo destes tratamentos favorece o incentivo ao uso de métodos alternativos tal como a adsorção.

A adsorção é um dos processos mais eficazes e econômicos para o tratamento de efluentes, sendo amplamente utilizada para remoção de íons, cor, odor e poluentes orgânicos (OLUYEMI et al., 2009). Outras vantagens são a pouca quantidade de resíduos gerados, a possibilidade de regeneração dos adsorventes e a aplicação de materiais de baixo custo no tratamento de efluentes (RODRIGUES et al, 2009).

Segundo Dabrowski (2001), o processo de adsorção consiste na captação do adsorvato (sólido, líquido ou gás), pela superfície ou interior de um adsorvente (sólido). Neste caso os adsorvatos, que podem ser íons ou moléculas, são atraídos para uma zona interfacial devido à existência de forças atrativas, chamadas de sítios ativos.

O tipo de força atuante durante o processo de adsorção a caracteriza como sendo de natureza física ou química (FRANCISCHETTI, 2004), classificando o processo como fisissorção ou quimissorção, respectivamente.

No processo da fisissorção, as interações que prevalecem entre o adsorvente e o adsorvato são fracas, do tipo Van der Waals, caracterizando o processo como reversível e pouco seletiva (ATKINS E PAULA, 2008). Na quimiossorção, as interações que prevalecem são as químicas, do tipo covalente, dependente da natureza das substâncias envolvidas. Neste tipo de adsorção, as reações são irreversíveis, lentas e necessitam de mais altas temperaturas e calor de adsorção (ATKINS E PAULA, 2008). O Quadro 4 aponta as principais diferenças entre os processos físicos e químicos de adsorção.

Quadro 4. Características dos processos físicos e químicos de adsorção.

| Adsorção | Temperatura | Reversibilidade | Energia de ativação | Calor de adsorção |
|----------------------------|-------------|-----------------|-------------------------|-------------------|
| Química (Quimiossorção) | Alta | Irreversível | Lenta (ativada) | Alto |
| Física (Fisissorção) | Baixa | Reversível | Rápida (não ativada) | Baixo |

FONTE: Adaptado de Ruthven (1984).

Para a melhor compreensão do tipo de adsorção que ocorrerá entre o adsorvente e o adsorvato em determinada reação, é recomendado o estudo de suas isotermas de adsorção.

3.3.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção representam, à temperatura constante, a quantidade de determinado soluto que é adsorvido por unidade de massa do biossorvente, em função da concentração equilíbrio do soluto (TAGLIAFERRO et al., 2011). Assim, representam as relações de equilíbrio entre a quantidade do elemento adsorvido e a quantidade restante na solução, sendo úteis para análise da eficiência do processo de adsorção.

As isotermas de adsorção refletem as propriedades da superfície e a afinidade da biomassa pelos íons (VOLESKY, 2004). O valor da máxima capacidade de adsorção é utilizado para se caracterizar o desempenho da biomassa frente a elevadas concentrações do material sorvente.

Para a construção de uma isoterma de adsorção, coloca-se em contato a solução que contém o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e à temperatura constante até que o equilíbrio seja atingido (VOLESKY, 2004).

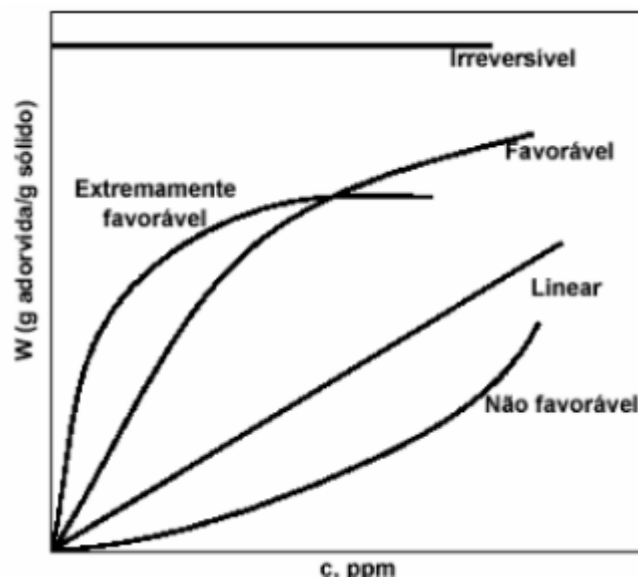
No processo de adsorção, fatores como o pH, temperatura, e características da biomassa influenciam na estrutura gráfica da isoterma, que pode se apresentar de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o modelo representado.

Como a forma das isotermas de adsorção irá depender das características do material adsorvente, as isotermas são classificadas em subgrupos de acordo com os pontos de inflexão, máximos e platôs. Segundo Hinz (2001) e Pino (2005), tem-se:

- Isotermas não favoráveis: As interações entre adsorvente-adsorbato são mais fracas que aquelas entre adsorvente-adsorvente e solvente-adsorvente. Assim, apresenta forma côncava a baixas concentrações.
- Isotermas irreversíveis: Neste caso, o número de sítios ativos no adsorvente é constante, o que reflete uma constante afinidade de adsorção, apresentando-se como uma linha reta.
- Isotermas favoráveis/extremamente favoráveis: Para os processos de adsorção que apresentam este perfil, observa-se que a quantidade adsorvida inicialmente é muito alta até atingir-se o equilíbrio e acontecem quanto o adsorvente tem grande afinidade pelo adsorbato. Gráficamente, possuem forma convexa e sua inclinação atinge valores altos.
- Isotermas lineares: Devido à diminuição dos sítios ativos, apresenta-se com inclinação constante.

A Figura 6 demonstra as formas usuais das isotermas de adsorção, relacionando a quantidade de adsorbato (g) captado por grama de adsorvente com a quantidade de adsorbato restante na solução (PPM).

Figura 6. Formas mais comuns para isotermas de adsorção.



FONTE: PINO, 2005.

Geralmente as isotermas podem ser representadas por equações simples que apresentam relação direta entre a capacidade de adsorção e a concentração final de adsorvato na solução. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados (PEREIRA e SILVA, 2009).

3.3.1.1 Isoterma de Freundlich

Trata-se de um modelo muito utilizado, é considerado empírico, sendo possível interpretá-lo em termos de adsorção em superfícies heterogêneas e assim, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada. Este modelo assume que, à medida que se aumenta a quantidade de adsorvato na solução, aumenta-se também a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente (SUKSABYE et al., 2008).

A isoterma de Freundlich é utilizada para o ajuste de dados experimentais de adsorção de solutos em superfícies sólidas (FRANCISCHETTI, 2004). A expressão matemática da Isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 1:

$$q = K_f C^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

q = Quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mg/g)

C = Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L) em solução

K_f e n = Constantes

Geralmente, esta expressão é apresentada na forma linear, conforme demonstra a Equação 2:

$$\log q = \frac{1}{n} \log C + \log K_f \quad (\text{Equação 2})$$

Graficamente, a representação de $\log q$ contra $\log C$ é uma função linear, cuja inclinação indica o valor de $\frac{1}{n}$ e, na intersecção com o eixo $\log q$, encontra-se o valor de $\log K_f$. Desta maneira, calcula-se n através do coeficiente linear da angular da reta e, através do coeficiente linear, encontra-se K_f (BUCHTER et al., 1989). As variações dos valores de n na isoterma de Freundlich indicam que os elementos foram adsorvidos sob diferentes níveis de energia (BUCHTER et al., 1989).

3.3.1.2 Isoterma de Langmuir

Este método irá descrever a adsorção para sítios homogêneos de um adsorvente, considerando todos os sítios idênticos e sem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (CASTRO, 2016).

A Isoterma de Langmuir irá considerar a absorção em monocamada, fato que é esperado na quimiossorção. Este modelo fornece a capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) do metal pela biomassa e o coeficiente K_{ads} está relacionado com a energia de ligação desse íon em tal substrato.

Porém, este modelo se restringe a algumas hipóteses (FRANCISCHETTI, 2004):

- A adsorção ocorrerá na superfície do adsorvente, em sítios ativos definidos;
- Cada sítio ativo pode acomodar somente uma espécie adsorvida (monocamada);
- A energia da espécie adsorvida não muda entre os sítios ativos e independe de outras espécies em sítios vizinhos.

A Equação 3 descreve a isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_{\max} K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

q = Quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio (mg/g)

q_{\max} = Parâmetro de Langmuir referente à capacidade máxima de adsorção (mg/g)

K_{ads} = Constante de Langmuir referente à energia de adsorção (L/mg ou L/mmol)

C = Concentração do íon na solução quando está em equilíbrio (mg/L)

Geralmente, esta equação é demonstrada na forma linear, como mostra a Equação 4:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{\max} K_{ads}} + \frac{C}{q_{\max}} \quad (\text{Equação 4})$$

Graficamente, a representação de C/q contra C é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/q_{\max}$ e a interseção com o eixo C/q é igual a $1/q_{\max} K_{ads}$. Portanto, a partir do coeficiente angular da reta, calcula-se q_{\max} , que representa a capacidade máxima de adsorção, considerando a cobertura de uma monocamada a partir deste valor e, pelo coeficiente linear, encontra-se o valor da constante de adsorção de Langmuir (K_{ads}).

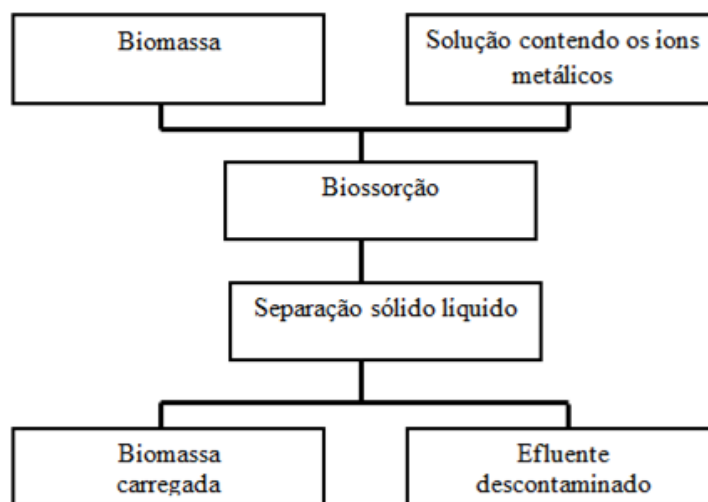
3.4 BIOSSORÇÃO

Biossorção é um tipo de processo de adsorção que se refere à ligação passiva de íons metálicos por biomassa viva ou morta (MONTEIRO et. al, 2009). Neste processo, a captura dos íons pela biomassa é um processo passivo, relativamente rápido, que acontece através de interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa e não é afetado pelo metabolismo desta (KUYUCAK, 1988).

Segundo Luz et. al (2004), o processo de biossorção acontece em 3 etapas, sendo elas a adsorção, separação sólido – líquido e uma possível regeneração da biomassa, carregada com o metal, retirando-o assim do efluente. O processo segue até atingir o equilíbrio entre os íons capturados e os íons dissolvidos (VOLESKY, 2004).

A Figura 7 apresenta um diagrama esquemático do processo de biossorção, onde a biomassa é colocada em contato com uma solução da qual se deseja remover espécies iônicas, resultando em uma biomassa carregada com estes íons e um efluente “descontaminado”.

Figura 7. Diagrama representativo do processo de biossorção.



FONTE: O autor, 2017.

Vários trabalhos analisaram o emprego de biossorventes para a remoção de íons metálicos em efluentes (NAMASIVAYAM, KADIRVELU, 2002; LOW et al., 1995; SEKAR et al., 2004; MOREIRA, 2010; SILVA et al. 2008).

Silva (2014) avaliou a utilização de casca de banana para a remoção de íons chumbo (II) em solução aquosa. Boniolo (2008) analisou a biossorção de íons urânio através do uso desta mesma biomassa. Moraes e Oliveira (2014) estudaram o uso da casca de banana como biossorvente natural na remoção de cobre para efluentes aquosos.

Stella (2014) avaliou o uso de casca de arroz, farelo de aveia e agroresíduos de batata para o tratamento de efluentes contaminados com chumbo. Alfredo et al. (2015) analisaram a adsorção de azul de metileno em cascas de batata utilizando sistemas de batelada e coluna de leito fixo.

Magalhães e Neves (2011) estudaram a utilização do pericarpo de coco verde para a remoção de íons cromo (VI) em soluções aquosas. Silva et al. (2013) caracterizaram a fibra do coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas.

Portanto, como no processo de biossorção vários materiais são utilizados como biossorbentes, é necessária a caracterização destes para que o processo seja aplicado de maneira adequada. Uma importante caracterização empregada para se analisar os diferentes biossorbentes é o ponto de carga zero (PCZ), que indica o valor de pH no qual a superfície do material é neutra.

Portanto, no processo de biossorção, a transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para outra sólida dependerá do PCZ do material biossorvente. Quando um material sólido entrar em contato com uma solução líquida com pH abaixo do PCZ, a superfície será carregada positivamente e um grande número de ânions será adsorvido para balancear as cargas positivas, sendo assim, mais eficientes para remoção de ânions (RIBEIRO et al., 2011).

Quando as soluções aquosas tiverem pH maior que o PCZ, a superfície do biossorvente será carregada negativamente e adsorverá, preferencialmente, cátions, sendo indicadas para remoção de materiais catiônicos (RIBEIRO et al., 2011).

A análise das espécies químicas resultantes no rejeito após o tratamento de biossorção pode ser realizada via espectrometria de emissão atômica, porém, a obtenção de resultados confiáveis no laboratório inicia-se com a adequada "abertura" das amostras para as posteriores determinações analíticas (MAPA, 2001). Os procedimentos de preparo de amostras, previamente a uma análise espectroscópica, têm objetivos de minimizar os erros e garantir boa exatidão e precisão de análise pelo equipamento (SOUZA et al, 2015).

No espectrofotômetro de emissão atômica, a emissão de luz proveniente do plasma é dirigida para um detector de dispositivo acoplado de carga de ruído baixo (CCD) de alcance amplo, medindo o espectro e o sinal de fundo simultaneamente, com ótimos limites de detecção e precisão (AGILENT, 2011). Com isto, foram determinadas as concentrações destes íons na amostra bruta (sem tratamento) e nas amostras após tratamento.

3.4.1 Abordagem da *Musa* spp.

Simmonds e Sheperd (1955) classificaram as várias espécies de bananas comerciáveis, conforme consta no Quadro 5.

Quadro 5. Classificação das variedades de banana.

| Classificação | Variedades |
|--|--|
| SEGUNDO LINNEU | |
| <i>Musa cavendishii.</i> | Nanica (Caturra), Nanicão, Grand-naine, Baé, Anã, China e Cambota. |
| <i>Musa sapientum.</i> | Marmelo, Ouro, Prata, Maçã, Branca, Caru-roxa, Caru-verde, São Tomé, Figo e Santa Maria. |
| <i>Musa paradisiaca.</i> | Da Terra, Farta-velhaco, Pacová, Comprida ou Chifre de boi. |
| SEGUNDO SIMMOND | |
| Grupo diploide. Acumiata AA. | Banana ouro. |
| Grupo triplóide. Acumiata AAA. | Nanica, Nanicão, Gros-michel, Caru-roxa, Caru-verde. |
| Grupo triploide. Híbrido natural AAB. | Terra, Maçã, Pacová e Prata. |
| Grupo triploide. Híbrido natural ABB. | Marmelo. |

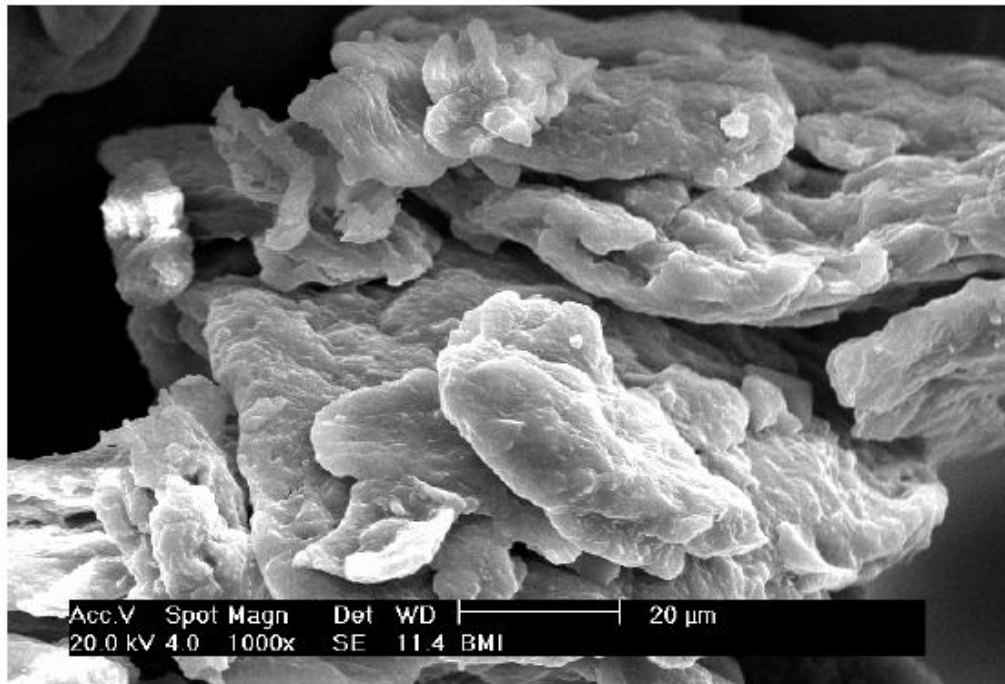
FONTE: Simmonds e Sheperd (1955).

No Brasil, os tipos mais utilizados são as dos grupos Prata (Prata, Pacovan e Prata-Anã), Nanica (Nanica ou Caturra, Nanicão e Grande Naine) e Maçã (MENDES, 2014). Segundo o IBGE (2013), dentre a produção agrícola municipal, a produção brasileira de banana atingiu 6.892.622 toneladas. A casca da banana representa, aproximadamente, 50% do seu peso, possui inexpressivo uso na indústria (MEDEIROS et al., 2005), é biodegradável e de baixo custo.

A grande quantidade de banana produzida, o baixo uso de suas cascas pela indústria e o potencial para adsorção de íons, sugerem a utilização da casca como adsorvente e, conseqüentemente, reduz o impacto ambiental de duas maneiras: Diminuindo a biomassa residual que seria acumulada em lixões e aterros e tratando, de forma eficiente e barata, águas residuárias industriais.

Em sua morfologia, as cascas de banana formam camadas sobrepostas de fibras, nas quais pode-se observar alguns grãos menores aderidos em grãos maiores, favorecendo a aderência de íons presentes em soluções aquosas (PINO, 2005). A Figura 8 possibilita a visualização destas camadas.

Figura 8. Micrografia da casca de banana, ampliada 100 vezes.



FONTE: BONIOLO, 2008.

Freitas et al. (2015) avaliou o ponto de carga zero de vários biossorventes, através do método dos onze pontos, para o qual estabelece-se uma média aritmética dos pontos em que o pH se mantém constante. Obteve-se um PCZ de 6,25 para casca de banana tratada em meio básico, portanto, entende-se que para valores de pH maiores que o PCZ, esta biomassa perderá cargas positivas para o meio, deixando sua superfície carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions.

3.4.2 Abordagem da *Solanum tuberosum L.*

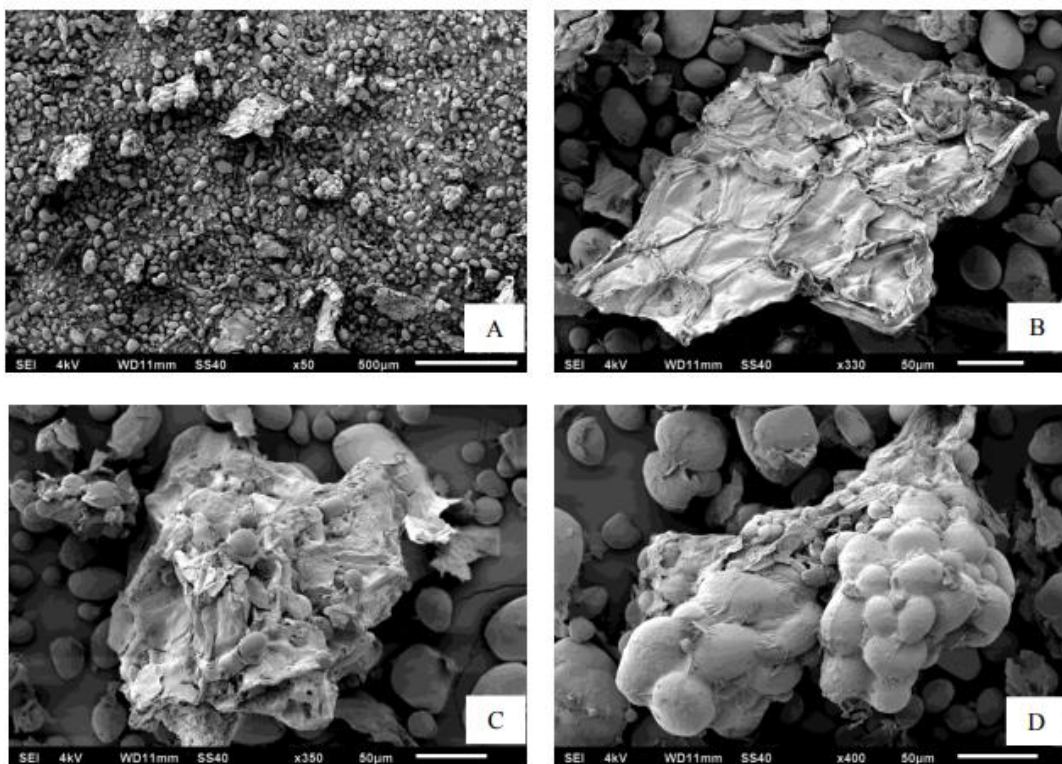
Segundo a EMBRAPA, a batata é a terceira cultura alimentar mais importante do mundo, sua produção mundial supera 330 milhões de toneladas por ano, ocupando uma área de 18 milhões de hectares.

No Brasil, em 2014, o consumo foi de aproximadamente 370.000 toneladas e está crescendo 7% por ano. Segundo a Associação Brasileira de Batata (FILHO e ALVES, 2005), o agronegócio da batata envolve 5 mil produtores em 30 regiões de 7 estados brasileiros. Somente na cidade de Araxá (MG), a empresa BEM BRASIL tem capacidade de produção de 100.000 toneladas (FILHO e ALVES, 2005).

De toda a produção de batatas, aproximadamente 35% do peso é descartado no processo de industrialização (FERNANDES et al, 2008). Dessa forma, uma grande quantidade de resíduo de batata é gerada anualmente sendo, portanto, um material de baixo custo, fácil obtenção e com potencial para a adsorção de íons (ALFREDO et al, 2015).

Em sua morfologia, as cascas de batata apresentam numerosos grânulos de amido e fibras, conforme pode ser observado na Figura 9, que favorecem a adsorção de íons em sua estrutura.

Figura 9. Micrografias da farinha de casca residual de batata em microscópio eletrônico de varredura sob diferentes aumentos. A) aumento 50x; B) aumento 330x; C) aumento de 350x; D) aumento de 400x.



FONTE: BASTOS, 2012.

Alfredo et al. (2015) determinaram o PCZ da casca da batata utilizando o método de equilíbrio em sistema de batelada, obtendo um valor igual a 5,45. Portanto, entende-se que a adsorção de cátions pela casca da batata é favorecida quando o pH da solução é maior que 5,45.

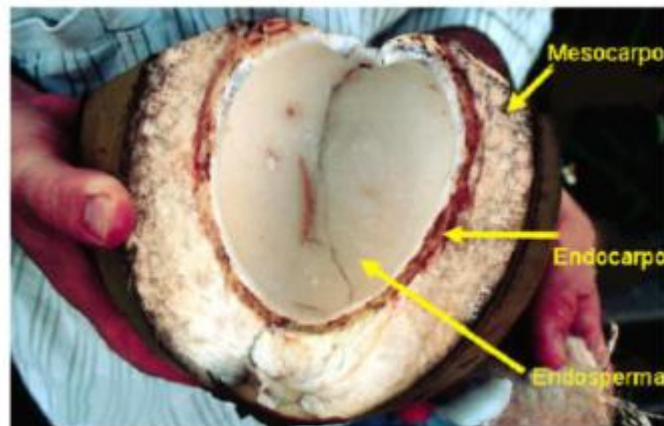
3.4.3. Abordagem do *Cocos nucifera L.*

O *Cocos nucifera L.*, comumente chamado de coco verde, é uma das frutíferas mais difundidas do mundo, ocorrendo em praticamente todos os continentes (CASTRO, 2012). O

Brasil é o quarto maior produtor da fruta, com 5% da produção mundial e é o maior produtor com a finalidade exclusiva de consumo da sua água (EMPARN, 2007).

O país possui cerca de 280 mil hectares cultivados com coqueiro, com produção equivalente a dois bilhões de frutos e distribuídos, praticamente, em todo o território nacional (FAO, 2011). Porém, de 80 a 85% do peso bruto do coco verde corresponde ao seu endosperma, endocarpo e mesocarpo, que não possuem muitas aplicações industriais e são considerados lixo (ROSA et al., 2001). Além disso, o material é de difícil decomposição, levando mais de 8 anos para se decompor (CARRIJO; LIZ; MAKISHIMA, 2002). A Figura 10 ilustra as partes constituintes do coco verde.

Figura 10. Partes que constituem o coco verde.



FONTE: Castro, 2012.

A utilização da fibra da casca de coco como material biossorvente busca aproveitar esta porção não muito utilizada do fruto, diminuindo a quantidade de material para compor os aterros urbanos. Segundo Castro (2012), este tipo de uso apresenta elevado potencial graças ao seu elevado teor de matéria orgânica composta principalmente por lignina (35-45%) e celulose (23-43%).

Podemos observar a determinação do PCZ da casca de coco verde no trabalho realizado por Freitas et al. (2015), encontrando o valor de 4,43. Portanto, para processos de adsorção em soluções com pH maior que este valor, espera-se que a adsorção de cátions pela fibra da casca de coco verde seja favorecida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRA DE REJEITO DA MINERAÇÃO DE ROCHA FOSFÁTICA

Uma amostra de 10L foi cedida por uma empresa do ramo de mineração de rocha fosfática e armazenada no Laboratório de Bioprocessos da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), campus de Uberaba (MG), para análises posteriores. Segundo a empresa que coletou a amostra, esta foi retirada de uma barragem que recebe efluentes de todos os processos de sua usina de beneficiamento, em um ponto próximo à captação de água recirculada.

Como demonstra a figura 11, do volume total da amostra cedida pela empresa, coletou-se 1L após homogeneização, que foi subdividido em 3 volumes e cada um destes teve seu pH ajustado para 6, 7 e 8, conforme requerido para cada um dos processos de biossorção. Posteriormente, foram medidos através do uso de proveta os seguintes volumes:

- 12 amostras de 25 mL e pH=6
- 9 amostras de 25 mL e pH=7
- 12 amostras de 25 mL e pH=8

Figura 11. Características da amostra de rejeito de mineração de rocha fosfática.



FONTE: O autor, 2017.

Além destes, uma amostra de 25 mL foi retirada da amostra global, após devida homogeneização, para análise dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} do efluente bruto. Com isso, as 33 amostras que tiveram seus pH ajustados passaram pelo processo de tratamento com o uso dos materiais bioSORVENTES, e as 34 amostras (incluindo o efluente bruto) passaram pelo processo de digestão, conforme descrito no item 4.5, para ser possível a análise por espectrometria de emissão atômica.

4.2 MATERIAL BIOSSORVENTE

Os processos de obtenção das biomassas que foram utilizadas para cada tipo de tratamento foram iguais, portanto, todos serão tratados neste mesmo item. Primeiramente, foram obtidas as cascas de batata, banana e as fibras da casca de coco verde, sendo todas estas lavadas em água corrente e armazenadas separadamente entre si.

Todas as cascas foram então encaminhadas para uma estufa e mantidas separadamente em 3 bandejas, à 75-80°C, com recirculação forçada de ar, por aproximadamente 14 horas. Cada tipo de material foi recolhido e triturado em liquidificador doméstico, pesando-se 30 gramas de cada tipo de biomassa para uso nos processos.

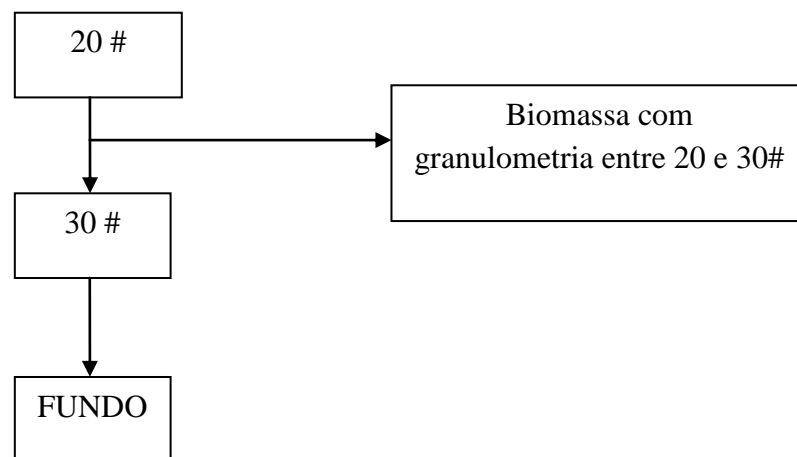
Os 3 tipos de biomassa foram então banhados em recipientes contendo água destilada, onde ficaram por 30 minutos. O material foi filtrado e encaminhado novamente para estufa e mantido separadamente em 3 bandejas, à 75-80°C, com recirculação forçada de ar, por aproximadamente 4 horas, removendo assim o excesso de umidade.

Com isso, os materiais foram tratados com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,10 mol/L, com a finalidade de aumentar a capacidade de adsorção do material, ativando sítios com cargas negativas (CASTRO, 2016), visando à remoção dos cátions. As soluções foram preparadas:

- 8,080 gramas de NaOH (Vetec, 99%) pesados em balança analítica;
- Tal quantidade foi transferida para um balão volumétrico de 2.000 mL;
- Volume completado com água destilada;
- Cada tipo de biomassa (banana, batata e fibra de coco) foi tratado com estas soluções (NaOH 0,10 mol/L) por 3 horas, em temperatura ambiente. Utilizou-se aproximadamente 500 mL de solução básica para tratar cada uma.

Em seguida, após a lavagem dos materiais com água destilada, cada tipo de biomassa foi seca novamente em estufa, com recirculação forçada de ar, a 75-80°C por aproximadamente 4 horas. Cada biomassa foi triturada em liquidificador doméstico e peneirada, para garantir uma superfície de contato homogênea, obtendo uma granulometria final entre 20 e 30 mesh, conforme demonstra a Figura 12, a seguir.

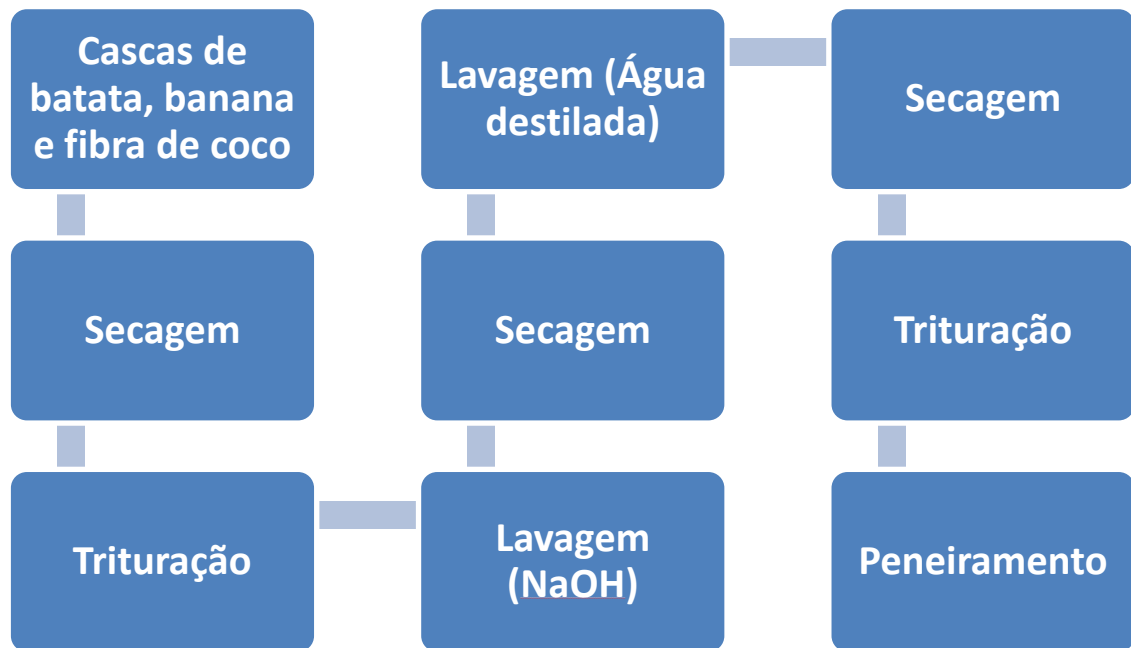
Figura 12. Peneiramento.



FONTE: O autor, 2017.

A Figura 14 demonstra o aparelho utilizado para o peneiramento, um agitador de peneiras LUCADEMA do CEFET de Araxá, no qual o material foi peneirado por 30 minutos para obtenção de uma granulometria entre 20 e 30 mesh. O esquema simplificado de obtenção das cascas de batata, banana e fibras da casca de coco que foram utilizadas como materiais biossorbentes para remoção dos íons cálcio e magnésio do rejeito da mineração de rocha fosfática, encontra-se na Figura 13.

Figura 13. Fluxograma do processo para obtenção do pó da casca de batata, banana e fibra da casca de coco.



FONTE: O autor, 2017.

Figura 14. Agitador de peneiras utilizado para seleção granulométrica.



FONTE: O autor, 2017.

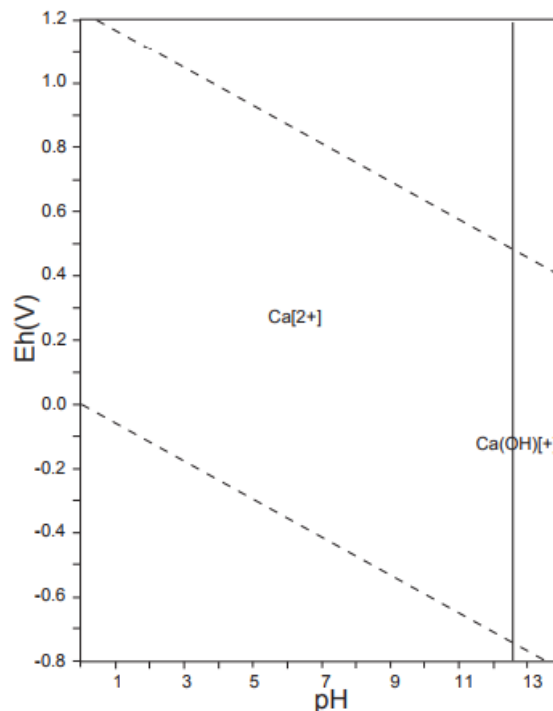
4.3. VALORES DE pH

Para analisar o valor de pH mais eficiente no processo de adsorção, diferentes faixas foram testadas. Segundo Chubar et al. (2004), quando o valor do pH aumenta, uma maior quantidade de grupos funcionais (carboxila) encontra-se com cargas negativas e atraem, através de interações eletrostáticas, íons de carga positiva.

Porém, estes valores de pH não podem ser muito elevados. Segundo os Diagramas de Pourbaix, as espécies químicas possuem uma dinâmica entre suas fases aquosas e sólidas em função do potencial (Eh) e pH do meio (TAKENO, 2005).

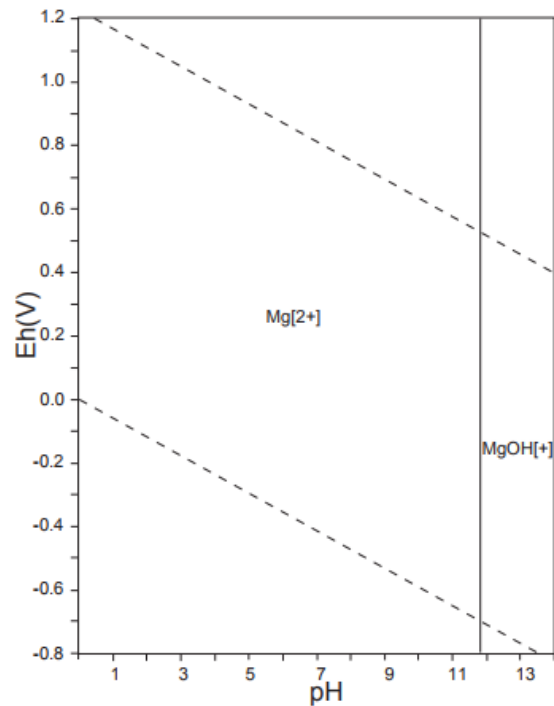
Observando os diagramas de Pourbaix (Figuras 15 e 16), para os elementos cálcio e magnésio respectivamente, notamos que dentro da faixa de águas naturais, se o valor de pH for muito elevado, estes elementos não estarão na sua forma solúvel, impossibilitando que sejam adsorvidos pela biomassa.

Figura 15. Diagrama de Pourbaix para o Cálcio.



FONTE: TAKENO, 2005.

Figura 16. Diagrama de Pourbaix para o magnésio.



FONTE: TAKENO, 2005.

Desta maneira, para melhor determinar uma faixa de trabalho em relação ao pH, associou-se as informações referentes aos íons cálcio e magnésio fornecidas pelos Diagramas de Pourbaix com aquelas adquiridas pelo PCZ de cada biomassa, conforme já discutido nos itens 3.5.1, 3.5.2 e 3.5.3, concluindo-se que na faixa de pH igual a 6, 7 e 8, as espécies catiônicas estarão devidamente solúveis, favorecendo o processo de adsorção para cada biomassa.

4.4 EXPERIMENTOS DE BIOSSORÇÃO

Nos processos de biossorção realizados pelo presente trabalho, as variáveis avaliadas foram o pH, tempo de contato do material biossorvente com o rejeito bruto e a concentração da biomassa. Os valores de pH para cada nível foram 6, 7 e 8, conforme já justificado no item 4.3.

Os valores estipulados para cada nível referentes às variáveis tempo de contato e concentração da biomassa foram baseados em bibliografias anteriores, que verificaram que os valores utilizados para o presente trabalho foram eficientes na remoção de cátions para

biomassas de banana (BONIOLO, 2008), batata (Alfredo et al., 2015) e fibra da casca de coco verde (CASTRO, 2016).

Para a execução dos experimentos foi adotado o planejamento experimental fatorial 2^3 , pois ele possibilita analisar os efeitos das 3 variáveis nos processos de adsorção. Os níveis e as variáveis estudadas no trabalho são encontrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores das variáveis utilizados para realização dos experimentos.

| Níveis | -1 | 0 | +1 |
|--------------------------------|----|----|----|
| Tempo de Contato (min) | 10 | 20 | 30 |
| pH | 6 | 7 | 8 |
| Concentração da biomassa (g/L) | 10 | 20 | 30 |

FONTE: O autor, 2017.

A adição de repetições no ponto central permite avaliar o erro experimental e as não-linearidades (efeitos de curvatura), portanto, foram realizadas triplicatas no ponto central para cada tipo de biomassa, totalizando 33 experimentos. As Tabelas 2 e 3 resumem as matrizes de planejamento para cada tipo de biomassa.

Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central, para cada tipo de biomassa.

| Casca banana, batata e fibra de coco | | | |
|--------------------------------------|----|-------------|--------------------|
| Ensaio | pH | Tempo (min) | Concentração (g/L) |
| 1 | - | - | - |
| 2 | + | - | - |
| 3 | - | + | - |
| 4 | + | + | - |
| 5 | - | - | + |
| 6 | + | - | + |
| 7 | - | + | + |
| 8 | + | + | + |
| 9 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | 0 | 0 |

FONTE: O autor, 2017.

Tabela 3. Valores de pH, tempo e concentração de biomassa utilizados nos experimentos.

| Casca banana, batata e fibra de coco | | | |
|---|-----------|--------------------|---------------------------|
| Ensaio | pH | Tempo (min) | Concentração (g/L) |
| 1 | 6 | 10 | 10 |
| 2 | 8 | 10 | 10 |
| 3 | 6 | 30 | 10 |
| 4 | 8 | 30 | 10 |
| 5 | 6 | 10 | 30 |
| 6 | 8 | 10 | 30 |
| 7 | 6 | 30 | 30 |
| 8 | 8 | 30 | 30 |
| 9 | 7 | 20 | 20 |
| 10 | 7 | 20 | 20 |
| 11 | 7 | 20 | 20 |

FONTE: O autor, 2017.

Com o objetivo de verificar a existência de efeito significativo entre os 3 fatores analisados, além da interação entre eles, foi realizada uma análise de variância ANOVA pelo software estatístico Minitab (Minitab® 17.1.0).

O procedimento proposto por este tipo de análise consiste em inferir se existe ou não efeitos significativos entre as variáveis e se estes são ou não diferentes entre si, além de sua interação e curvatura a determinado nível de confiança.

Pode-se encontrar um valor-p para a estatística de teste, conforme o critério de decisão:

- Se $p\text{-valor} < 0,05$, há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade.
- Se $p\text{-valor} > 0,05$, não há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade.

4.5 PROCESSO DE DIGESTÃO DAS AMOSTRAS

O processo de digestão das amostras consistiu nos seguintes passos:

- Com o uso de pipeta, 15 mL de cada amostra (proveniente dos processos de tratamento mais a do efluente bruto) foram transferidos para tubos de digestão, totalizando 34 tubos;

- Os tubos foram transferidos para o bloco digestor pré-aquecido (100°C) por aproximadamente 2 horas, observando visualmente para que os volumes secassem até restar de 3 a 5 mL;
- Os tubos foram resfriados a temperatura ambiente;
- Foi adicionado em cada tubo, 5 mL de uma solução 1:1 de ácido nítrico e ácido clorídrico;
- Os tubos foram transferidos novamente para o bloco digestor, à aproximadamente 160 °C e 40 min até atingirem um volume de aproximadamente 2 mL;
- Cada tubo foi “lavado” com água destilada, com ajuda do agitador Vortex (Logen ®), obtendo-se extratos finais de 25 mL, com auxílio de balão volumétrico.

4.6 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS

Para a determinação da quantidade de íons cálcio e magnésio nas amostras foi utilizado o aparelho Agilent MPAES-4100 (Espectrômetro de emissão atômica) da empresa Labfert Análises de Uberaba. As concentrações de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} foram obtidas para o rejeito bruto e para cada amostra após o processo de adsorção realizado.

A Porcentagem de Remoção (%Rem) de Ca^{2+} e Mg^{2+} pelas cascas de banana, batata e fibra de coco foi obtida através da Equação 5:

$$\%Rem = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

%Rem = Porcentagem de remoção (%)

C_i = Concentração inicial de íons (mg/L)

C_f = Concentração final de íons (mg/L)

5. RESULTADOS

5.1. OBTENÇÃO DOS MATERIAIS BIOSORVENTES

Conforme descrito no Item 4.2, as biomassas da casca de banana, batata e fibra da casca de coco foram processadas para obtenção de um material adsorvente dos íons cálcio e magnésio do rejeito da mineração de rocha fosfática.

Os materiais resultantes, de granulometria entre 20 e 30 mesh, são demonstrados na Figura 17.

Figura 17. Pó de casca de batata, banana e fibra da casca de coco, respectivamente.



FONTE: O autor, 2017.

5.2. AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS BIORRECORVENTES NA REMOÇÃO DE ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO

A partir da espectrometria por emissão atômica, foi possível constatar a concentração inicial de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes no rejeito bruto da mineração de rocha fosfática. Para os íons Ca^{2+} , a concentração encontrada foi de 13,16 mg/L e para os íons Mg^{2+} , 1,53 mg/L. Além disso, o valor de pH encontrado para o efluente bruto foi de 8,5.

Após a realização dos processos de adsorção, através da mesma análise, constataram-se as concentrações resultantes de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} nos rejeitos tratados por cada uma das biomassas, conforme descrito pela Tabela 4.

Tabela 4. Resultados das concentrações de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no rejeito após tratamento com as respectivas biomassas.

| Ensaio | Casca banana | | Casca batata | | Fibra de coco | |
|--------|--------------|-----------|--------------|-----------|---------------|-----------|
| | Ca (mg/L) | Mg (mg/L) | Ca (mg/L) | Mg (mg/L) | Ca (mg/L) | Mg (mg/L) |
| 1 | 5,6 | 1,27 | 10,69 | 1,93 | 6,91 | 1,16 |
| 2 | 6,16 | 1,26 | 14,42 | 1,82 | 6,06 | 0,92 |
| 3 | 7,2 | 2,09 | 9,55 | 2,64 | 5,71 | 0,93 |
| 4 | 8,47 | 2,17 | 8,81 | 2,47 | 5,95 | 0,92 |
| 5 | 10,86 | 1,39 | 8,85 | 1,86 | 5,63 | 1,05 |
| 6 | 4,93 | 1,07 | 8,22 | 1,74 | 5,04 | 0,88 |
| 7 | 6,19 | 2,05 | 7,87 | 2,76 | 5,58 | 0,98 |
| 8 | 7,36 | 2,01 | 7,67 | 2,61 | 5,43 | 0,91 |
| 9 | 5,41 | 1,54 | 7,3 | 2,01 | 4,85 | 0,84 |
| 10 | 9,72 | 1,57 | 8,27 | 2,2 | 4,5 | 0,77 |
| 11 | 11,06 | 1,63 | 7,94 | 2,12 | 4,59 | 0,77 |

Fonte: O autor, 2017.

A partir das concentrações iniciais e finais de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no rejeito, calculou-se a Porcentagem de Remoção (%Rem), conforme já descrito pela Equação 4, destes íons pelos processos de adsorção com cascas de banana, batata e fibra da casca de coco. Os resultados das % Rem estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^3 , com triplicata no ponto central, para remoção de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} através do uso das cascas de banana, batata e fibra de coco como materiais bioissorventes.

| Ensaio | Casca banana | | Casca batata | | Fibra de coco | |
|--------|--------------|----------|--------------|----------|---------------|--------------|
| | % Rem Ca | % Rem Mg | % Rem Ca | % Rem Mg | % Rem Ca | % Rem Mg |
| 1 | 57,45 | 16,99 | 18,77 | 0 | 47,49 | 24,18 |
| 2 | 53,19 | 17,65 | 0 | 0 | 53,95 | 39,87 |
| 3 | 45,29 | 0 | 27,43 | 0 | 56,61 | 39,22 |
| 4 | 35,64 | 0 | 33,05 | 0 | 54,79 | 39,87 |
| 5 | 17,48 | 9,15 | 32,75 | 0 | 57,22 | 31,37 |
| 6 | 62,54 | 30,07 | 37,54 | 0 | 61,7 | 42,48 |
| 7 | 52,96 | 0 | 40,2 | 0 | 57,6 | 35,95 |
| 8 | 44,07 | 0 | 41,72 | 0 | 58,74 | 40,52 |
| 9 | 58,89 | 0 | 44,53 | 0 | 63,15 | 45,1 |
| 10 | 26,14 | 0 | 37,16 | 0 | 65,81 | 49,67 |
| 11 | 15,96 | 0 | 39,67 | 0 | 65,12 | 49,67 |

FONTE: O autor, 2017.

Verifica-se que, para os ensaios utilizando a casca de banana como material bioissorvente, o melhor resultado para eficiência de remoção de cálcio foi atingido no ensaio 6, quando o valor de pH foi 8, tempo de contato de 10 minutos e concentração de casca de banana igual a 30 g/L. Nestas condições, esta biomassa conseguiu remover 62,54% do cálcio presente no rejeito bruto de mineração de rocha fosfática, diminuindo sua concentração de 13,16 mg/L para 4,93 mg/L.

Para a %Rem de íons magnésio podemos observar que, de 11 experimentos realizados, apenas 4 apresentaram valores que indicam alguma eficiência de adsorção. Desta maneira, como o desvio padrão dos dados foi igual a 0, considera-se que a casca da banana não foi eficiente para a remoção de íons magnésio do rejeito da mineração de rocha fosfática.

Nos ensaios da casca de batata como material bioissorvente, o melhor resultado para a %Rem de cálcio foi atingido no ensaio 9, com pH igual a 7, tempo de contato com a biomassa de 20 minutos e concentração da casca igual a 20 g/L. Nestas condições, removeu-se 44,53%

do cálcio presente no rejeito bruto de mineração de rocha fosfática, alterando a concentração inicial deste íon para 7,3 mg/L.

As cascas de batata não apresentaram eficiência de biossorção de íons magnésio do rejeito da mineração de rocha fosfática e, em todos os ensaios, aumentaram a quantidade destes íons em solução, indicando que este material pode tê-los solubilizado de sua própria estrutura.

Já para os ensaios da fibra da casca de coco como material biossorvente, o melhor resultado para eficiência de remoção de cálcio foi atingido no ensaio 10, quando o pH foi igual a 7, tempo de contato de 20 minutos e concentração da fibra igual a 20 g/L. Nestas condições, conseguiu-se remover 65,81% do cálcio presente no rejeito bruto de mineração de rocha fosfática, diminuindo sua concentração para 4,5 mg/L .

Para a remoção de íons magnésio do rejeito a partir do tratamento com a fibra da casca de coco, podemos observar uma eficiência de remoção de 49,67% nos ensaios 10 e 11, também quando o pH=7, tempo de contato de 20 minutos e concentração da fibra igual a 20 g/L.

Ao comparar os resultados obtidos com trabalhos anteriores, observamos que, quando a banana foi utilizada para a adsorção dos cátions urânio de soluções padrão, obteve-se eficiência de remoção de 50% quando pH=4 (BONIOLO, 2008). Para o presente estudo, a eficiência de remoção chegou a 62,54% para os íons cálcio do rejeito bruto, quando pH=6.

Para o uso da batata na adsorção de azul de metileno de soluções padrão, obteve-se eficiência de remoção de 48,7% para PCZ de, aproximadamente, 5,5 (Alfredo et al., 2015). Para o presente trabalho, atingiu-se uma remoção máxima de 44,53% do rejeito bruto, quando pH=7, constatando-se que para este valor de pH (maior que o PCZ observado), realmente favoreceu-se a adsorção de cátions.

Quando se utilizou da fibra de coco para a adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} de soluções padrão, observaram-se remoções de 97% e 93%, respectivamente, quando pH igual a 4, tempo de contato igual a 25 minutos e concentração da biomassa igual a 25 g/L. No presente trabalho, as remoções máximas do rejeito bruto foram de 65,81% e 49,67% para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , respectivamente, observadas quando pH igual a 7, tempo de contato igual a 20 minutos e concentração da biomassa igual a 20 g/L.

Para avaliar quais dos fatores analisados são significativos na remoção de íons cálcio e magnésio e para a obtenção de condições otimizadas que aumentem a eficiência de remoção dos cátions, foi realizado um estudo estatístico, que pode ser observado no item 5.2.

5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA SOBRE A RESPOSTA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO (%REM)

A partir das respostas para a Porcentagem de Remoção (%Rem), foi possível obter a análise de variância (ANOVA), diagrama de Pareto, gráficos de Contorno e otimização do processo para cada uma das biomassas analisadas. Para estes, iremos considerar:

- A = pH
- B = Tempo de contato (min)
- C = Concentração da biomassa (g/L)
- A:B, A:C, B:C, A:B:C = Interação entre os fatores acima

5.3.1 Casca da banana

5.3.1.1 Íons cálcio

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA) para a resposta Porcentagem de Remoção (%Rem) dos íons cálcio a partir da biossorção pela casca da banana.

Tabela 6. Análise de variância para a resposta Porcentagem de remoção (%Rem) de íons cálcio pela casca da banana.

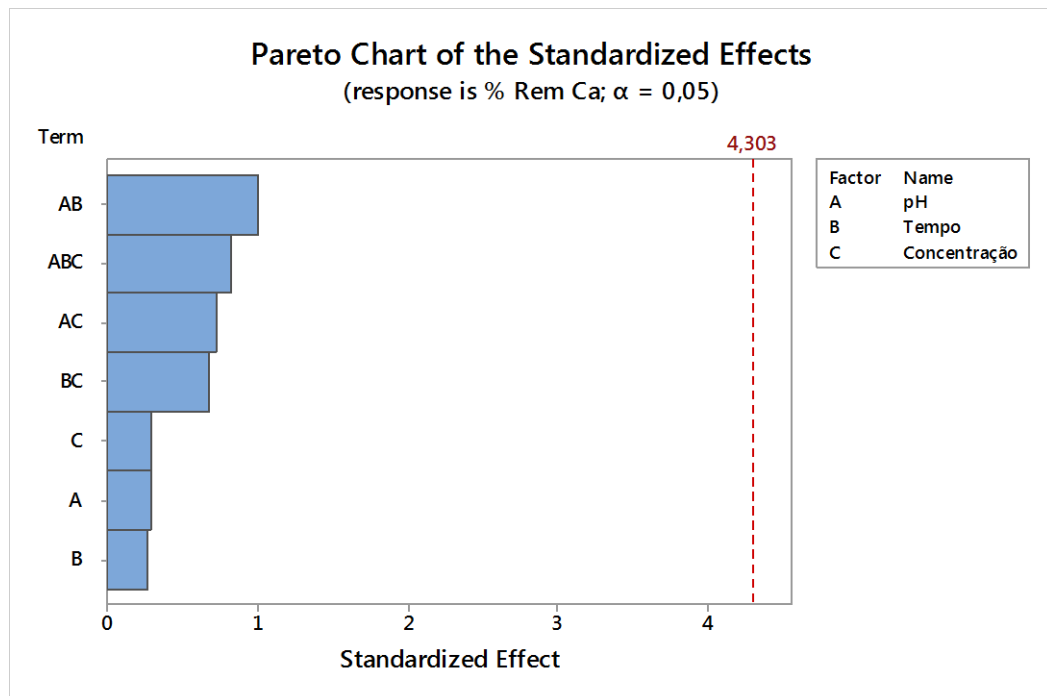
| ANOVA Casca de Banana: %Rem Cálcio | | | | |
|---|------|--------------------|-----------|---------|
| Resposta: $R^2 = 63,74\%$ e R^2 (ajust.) = 0% | | | | |
| Fatores | G.L. | Soma dos quadrados | Estat. F. | p-valor |
| A | 1 | 41,68 | 0,08 | 0,801 |
| B | 1 | 34,86 | 0,07 | 0,817 |
| C | 1 | 42,87 | 0,09 | 0,798 |
| A:B | 1 | 501,49 | 1 | 0,423 |
| A:C | 1 | 265,42 | 0,53 | 0,543 |
| B:C | 1 | 228,12 | 0,45 | 0,57 |
| A:B:C | 1 | 345,32 | 0,69 | 0,495 |

FONTE: O autor, 2017.

Para esta resposta, verificou-se que nenhum fator apresentou efeito significativo, já que nenhum $p\text{-valor} < 0,05$. A Figura 18 é referente ao Diagrama de Pareto, que analisa a

significância estatística da resposta %Rem em relação aos parâmetros analisados, e podemos observar que nenhum dos fatores analisados foram estatisticamente significativos, já que nenhum deles cruza a linha de referência do gráfico. Portanto, podemos concluir que a remoção deste íon pela casca da banana se deu graças a fatores aleatórios.

Figura 18. Diagrama de Pareto para a Porcentagem de Remoção (%Rem) de cálcio pela casca da banana.



FONTE: O autor, 2017.

5.3.1.2 Íons magnésio

Para a remoção de íons magnésio do rejeito da mineração de rocha fosfática, não foram observadas porcentagens de remoção a partir da bioissorção com cascas de banana, uma vez que dos 11 experimentos realizados, apenas 4 demonstraram que a concentração deste íon na solução diminuiu após o tratamento, sendo que todas as outras aumentaram, indicando que a casca de banana pode solubilizá-los ao invés de retê-los em sua estrutura.

5.3.2 Casca da batata

5.3.2.1 Íons cálcio

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA) para a resposta Porcentagem de Remoção (%Rem) dos íons cálcio a partir da biossorção pela casca de batata.

Tabela 7. Análise de variância para a resposta Porcentagem de remoção (%Rem) de íons cálcio pela casca da batata.

| ANOVA Casca de Batata: %Rem Cálcio | | | | |
|--|------|--------------------|-----------|---------|
| Resposta: R ² = 98,30% e R ² (ajust.) = 91,50% | | | | |
| Fatores | G.L. | Soma dos quadrados | Estat. F. | p-valor |
| A | 1 | 5,46 | 0,39 | 0,597 |
| B | 1 | 352,58 | 25,1 | 0,038 |
| C | 1 | 661,21 | 47,07 | 0,021 |
| A:B | 1 | 56,98 | 4,06 | 0,182 |
| A:C | 1 | 48,46 | 3,45 | 0,204 |
| B:C | 1 | 114,84 | 8,18 | 0,104 |
| A:B:C | 1 | 94,05 | 6,7 | 0,123 |

FONTE: O autor, 2017.

Para a %Rem pela casca da batata, verificou-se que houve efeito significativo para os fatores B e C, pois para estes fatores, p-valor<0,05. O modelo obtido para esta resposta encontra-se descrito na Equação 6 e consegue explicar 91,50% da variabilidade dos dados (R²ajust.= 91,50).

$$\% \text{ Rem Cálcio} = 28,90 + 6,64 \times B + 9,09 \times C \quad (\text{Equação 6})$$

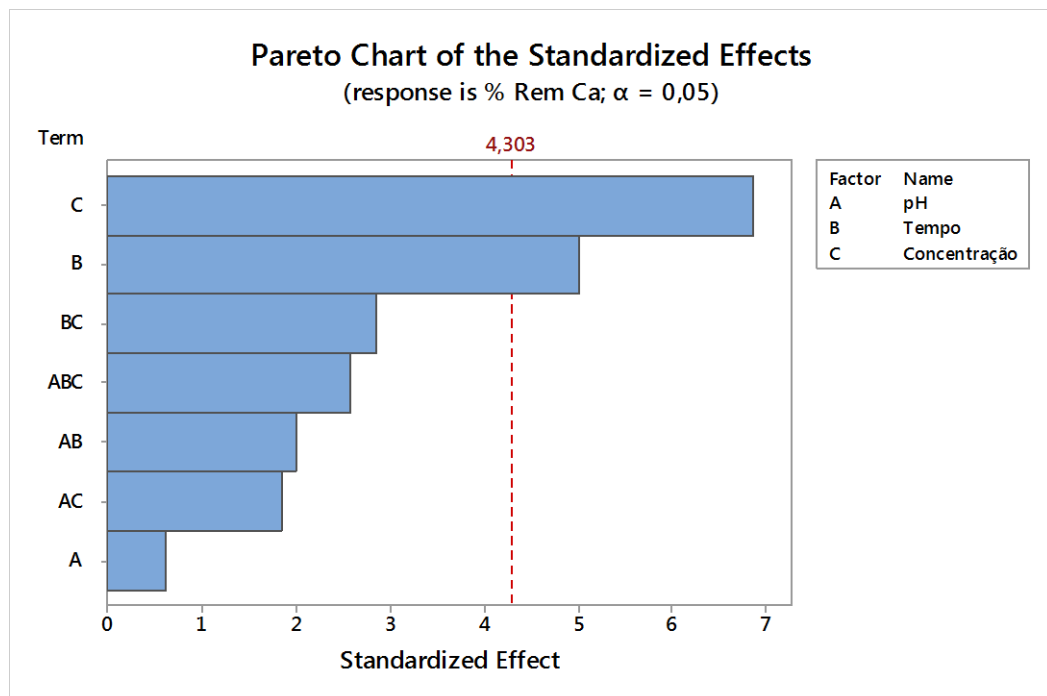
Para esta resposta, o Diagrama de Pareto (Figura 19) nos permite constatar que os fatores C e B são estatisticamente significativos, uma vez que ultrapassam a linha de referência do gráfico e a Equação 7 aponta que, ao aumentarmos os fatores B e C, contribuimos para o aumento da resposta %Rem.

Podemos observar ainda, pelos gráficos de Contorno (Figuras 20 e 21), as regiões onde a %Rem é maior, considerando os fatores A, B e C. Assim, foi possível gerar uma

resposta otimizada sobre esta resposta (Figura 22) considerando a interação entre estes três fatores, onde verificamos que nas condições A=8, B=30 min e C= 30 g/L, obtém-se a porcentagem máxima de remoção de cálcio pela casca da batata igual a 41,62%.

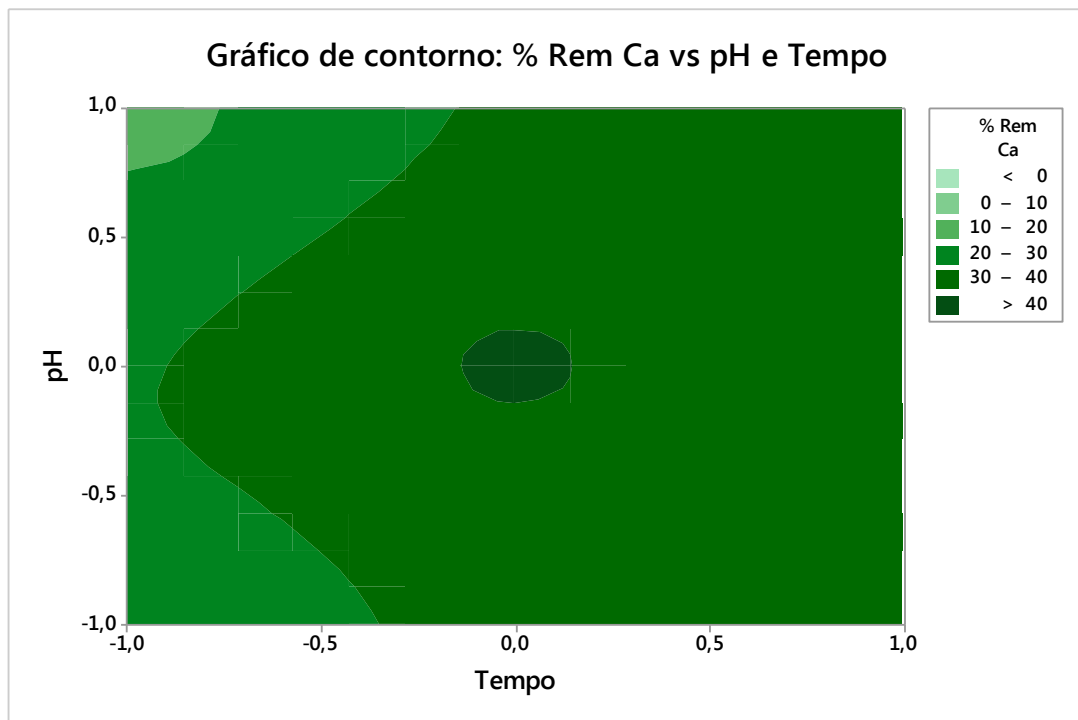
As Figuras 19, 20, 21 e 22 correspondem ao Diagrama de Pareto, gráfico de contorno (pH x tempo de contato), gráfico de contorno (concentração x tempo de contato) e otimização do processo, respectivamente, para a %Rem de íons cálcio do rejeito da mineração de rocha fosfática pela biossorção com cascas de batata.

Figura 19. Diagrama de Pareto para Porcentagem de Remoção (%Rem) de cálcio pela casca da batata.



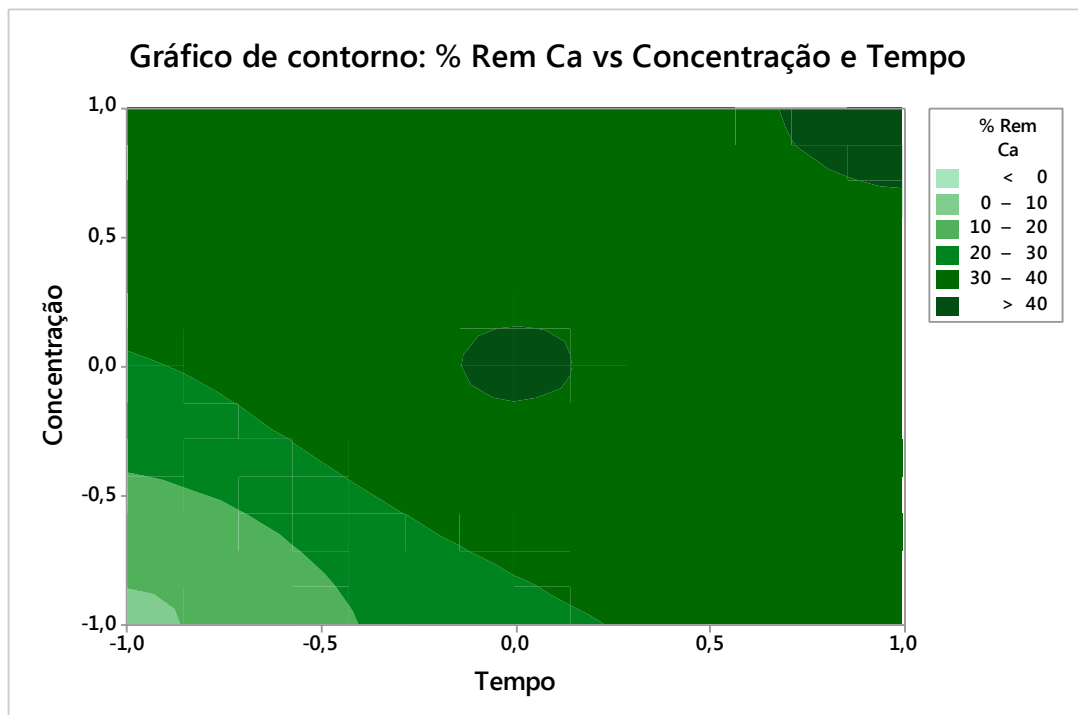
FONTE: O autor, 2017.

Figura 20. Gráfico de contorno para Porcentagem de Remoção (%Rem) de cálcio versus pH e Tempo de contato.



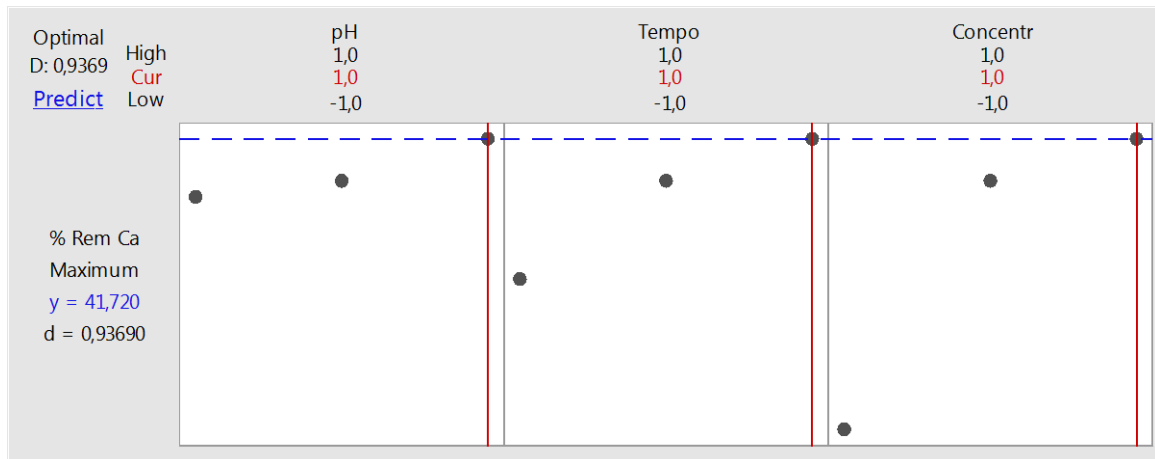
FONTE: O autor, 2017.

Figura 21. Gráfico de contorno para Porcentagem de Remoção (%Rem) de cálcio versus concentração e tempo de contato.



FONTE: O autor, 2017.

Figura 22. Otimização do processo de adsorção para porcentagem de remoção de cálcio pela casca da batata.



FONTE: O autor, 2017.

5.3.1.2 Íons magnésio

Para a remoção de íons magnésio do rejeito da mineração de rocha fosfática, não foram observadas porcentagens de remoção a partir da biossorção com cascas de batata, uma vez que todas as concentrações deste íon aumentaram na solução após o tratamento com esta biomassa, conforme pode ser observado na Tabela 5, indicando que a mesma pode solubilizá-los ao invés de retê-los em sua estrutura.

5.3.3 Fibra da casca do coco

5.3.3.1 Íons cálcio

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA) para a resposta Porcentagem de remoção (%Rem) de íons cálcio do rejeito da mineração de rocha fosfática a partir do processo de biossorção utilizando a fibra da casca de coco.

Tabela 8. Análise de variância para a resposta Porcentagem de remoção (%Rem) de íons cálcio pela fibra de coco.

| ANOVA Fibra de Coco: %Rem Cálcio | | | | |
|--|------|--------------------|-----------|---------|
| Resposta 1: R ² = 98,71% e R ² (ajust.) = 93,54% | | | | |
| Fatores | G.L. | Soma dos quadrados | Estat. F. | p-valor |
| A | 1 | 13,158 | 7 | 0,118 |
| B | 1 | 6,808 | 3,62 | 0,197 |
| C | 1 | 62,832 | 33,44 | 0,029 |
| A:B | 1 | 16,878 | 8,98 | 0,096 |
| A:C | 1 | 0,12 | 0,06 | 0,824 |
| B:C | 1 | 19,656 | 10,46 | 0,084 |
| A:B:C | 1 | 3,05 | 1,62 | 0,331 |

FONTE: O autor, 2017.

Para a %Rem de cálcio, verificou-se que houve efeito significativo apenas do fator C, pois foi o único onde p-valor<0,05. O modelo obtido para esta resposta encontra-se descrito na Equação 7 e consegue explicar 93,54% da variabilidade dos dados (R²ajust.= 93,54).

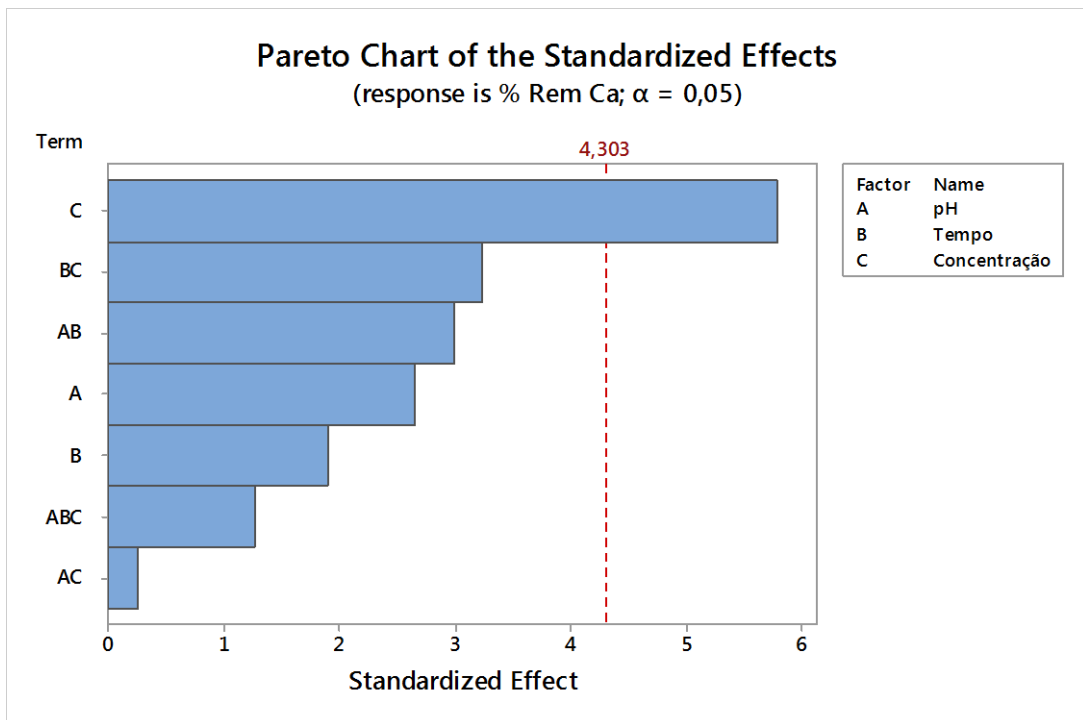
$$\%Rem \text{ Cálcio} = 56,013 + 2,803 \times C \quad (\text{Equação 7})$$

Para esta resposta, o Diagrama de Pareto (Figura 23) aponta que apenas o fator C demonstrou significância estatística e podemos observar pela Equação 9 que, quanto maior é a concentração da fibra, maior é a %Rem de cálcio.

Podemos observar ainda, pelos gráficos de Contorno (Figuras 24 e 25), as regiões onde a %Rem é maior, considerando a interação entre os fatores A, B e C. Assim, foi possível gerar uma resposta otimizada sobre a resposta %Rem (Figura 26), onde verificamos que nas condições A=7, B=20 min e C= 20 g/L, obtém-se a capacidade máxima de remoção de cálcio pela fibra da casca de coco igual a 64,69%.

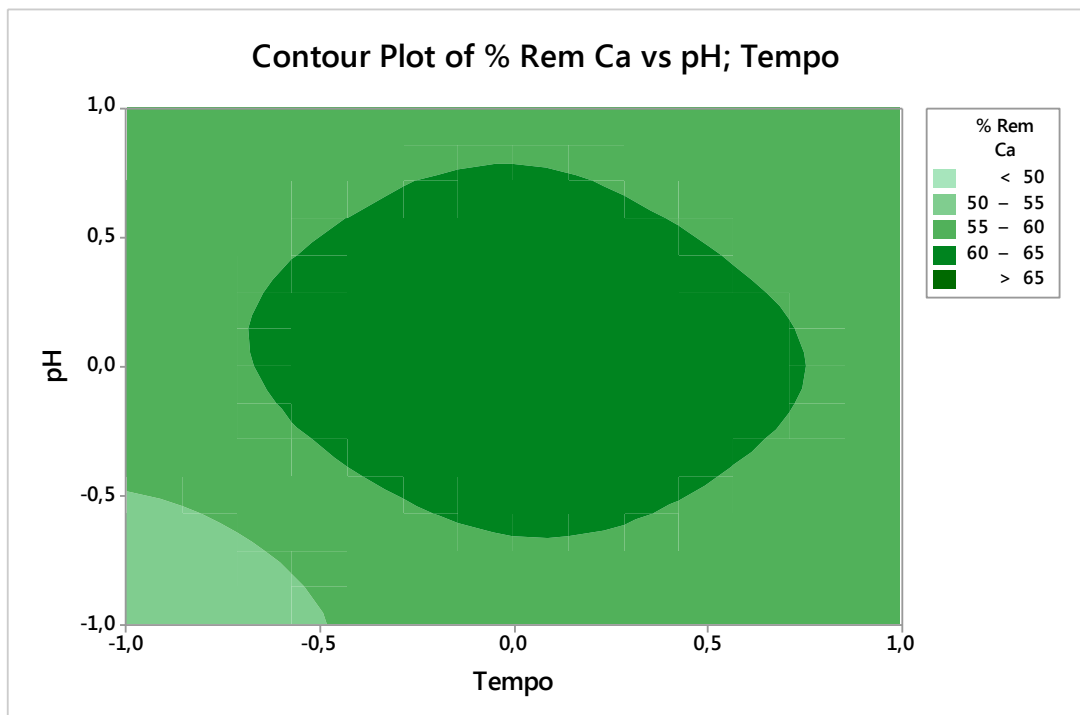
As Figuras 23, 24, 25 e 26 correspondem ao Diagrama de Pareto, gráfico de contorno (pH x tempo de contato), gráfico de contorno (concentração x tempo de contato) e otimização do processo, respectivamente, para a porcentagem de remoção de íons cálcio do rejeito da mineração de rocha fosfática pela bio sorção com fibras da casca de coco.

Figura 23. Diagrama de Pareto para a Porcentagem de Remoção de Cálcio (%Rem) pela fibra da casca de coco.



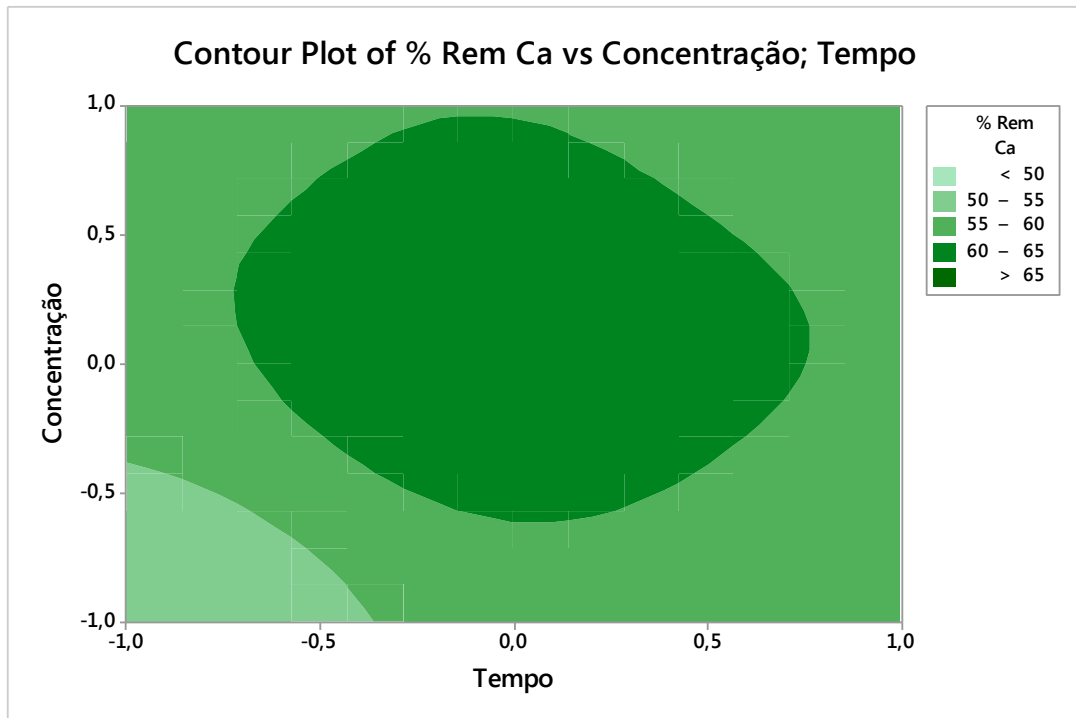
FONTE: O autor, 2017.

Figura 24. Gráfico de contorno para Porcentagem de Remoção de cálcio (%Rem) versus pH e tempo de contato.



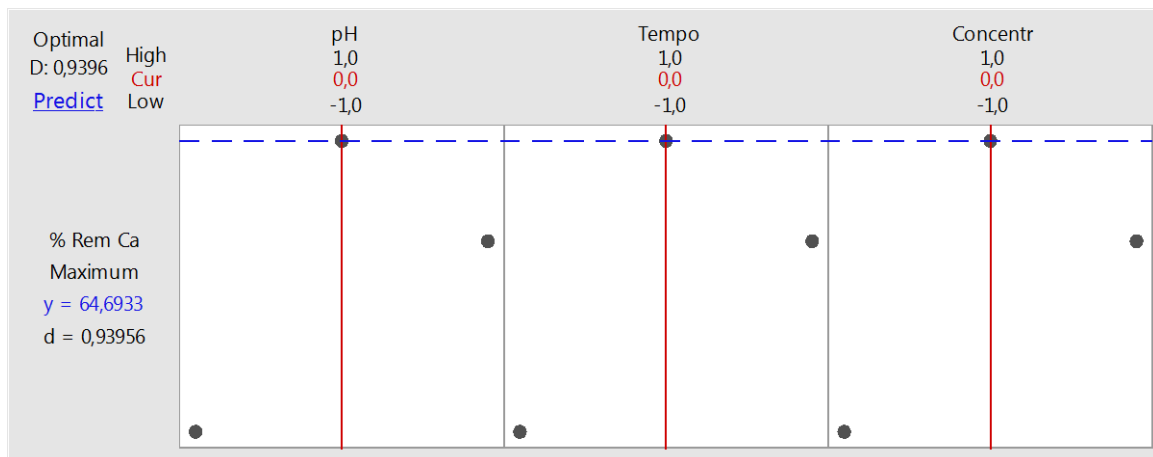
FONTE: O autor, 2017.

Figura 25. Gráfico de contorno para Porcentagem de Remoção de cálcio (%Rem) versus Concentração e tempo de contato.



FONTE: O autor, 2017.

Figura 26. Otimização do processo de adsorção para porcentagem de remoção de cálcio pela fibra da casca de coco.



FONTE: O autor, 2017.

5.3.3.2. Íons magnésio

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA) para a resposta Porcentagem de remoção (%Rem) de íons magnésio do rejeito da mineração de rocha fosfática a partir do processo de biossorção, utilizando a fibra da casca de coco.

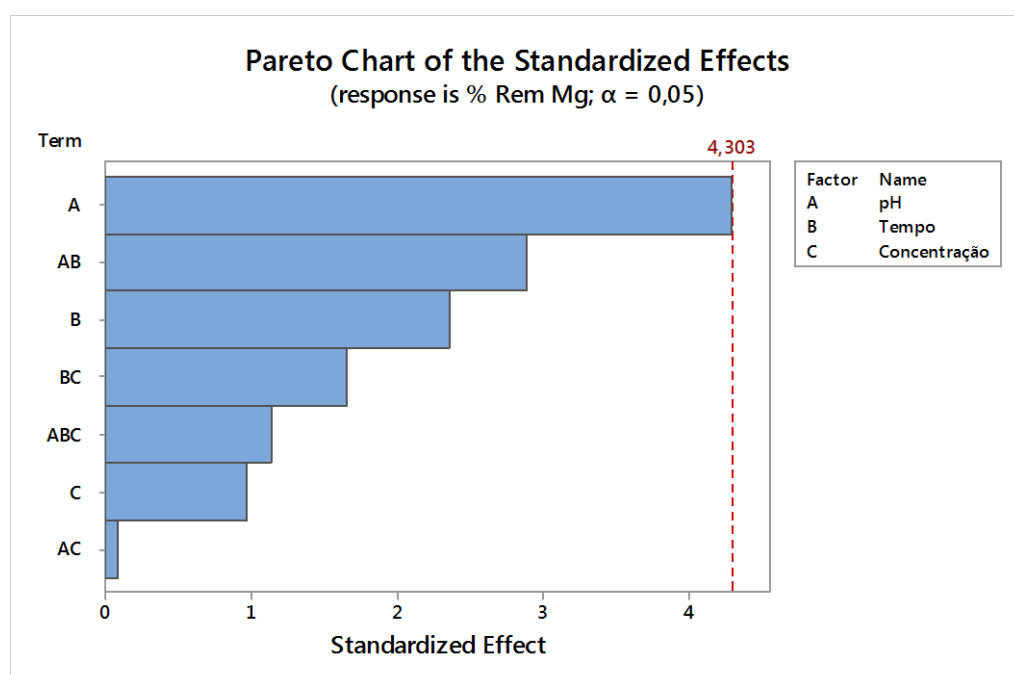
Tabela 9. Análise de variância a resposta Porcentagem de remoção (%Rem) de íons magnésio pela fibra de coco.

| ANOVA Fibra de Coco: %Rem Magnésio | | | | |
|--|------|--------------------|-----------|---------|
| Resposta 2: R ² = 99,61% e R ² (ajust.) = 98,04% | | | | |
| Fatores | G.L. | Soma dos quadrados | Estat. F. | p-valor |
| A | 1 | 128,24 | 18,42 | 0,05 |
| B | 1 | 38,94 | 5,59 | 0,142 |
| C | 1 | 6,462 | 0,93 | 0,437 |
| A:B | 1 | 58,158 | 8,35 | 0,102 |
| A:C | 1 | 0,056 | 0,01 | 0,937 |
| B:C | 1 | 19,251 | 2,77 | 0,238 |
| A:B:C | 1 | 9,01 | 1,29 | 0,373 |

FONTE: O autor, 2017.

Para %Rem de íons magnésio, não foram observados efeitos significativos para nenhum dos fatores. Observamos pelo Diagrama de Pareto (Figura 28) que nenhum dos fatores analisados demonstrou significância estatística para esta resposta. Portanto, conclui-se que a remoção de Mg^{2+} por esta biomassa aconteceu graças a fatores aleatórios.

Figura 27. Diagrama de Pareto para a Porcentagem de remoção (%Rem) de íons magnésio pela fibra da casca de coco.



FONTE: O autor, 2017.

5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O estudo de equilíbrio da adsorção dos metais cálcio e magnésio pelas biomassas foi realizado utilizando os modelos linearizados das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, conforme já descrito no item 3.4.

O modelo linearizado de Langmuir considera a relação entre a quantidade de metal sorvido por unidade de massa do material sorvente (q_e/C_e) em função da quantidade de metal restante na solução no equilíbrio (C_e).

O modelo linearizado de Freundlich expressa a função log da quantidade de íons adsorvidos por unidade de biomassa ($\log q_e$) pela função log da quantidade de íons restantes na solução no equilíbrio ($\log C_e$).

Para a análise de adsorção, os ensaios foram realizados aplicando-se as condições otimizadas obtidas pelo estudo estatístico de cada biomassa e variando-se a quantidade de material adsorvente. Para cada experimento, o volume utilizado de rejeito bruto foi de 25 mL e os processos seguiram a metodologia já descrita onde, ao final de cada processo de adsorção, uma alíquota de 15 mL foi devidamente medida para realização dos processos de digestão das amostras e análise por espectrometria de emissão atômica, conforme já detalhado neste trabalho.

Portanto, para todos os processos de adsorção, variou-se a quantidade de biomassa entre 0,30; 0,60 e 0,90 gramas. Para a casca da banana, como nenhum dos fatores analisados demonstrou significância estatística, não foi possível obter condições otimizadas para os experimentos, assim, estes foram realizados nas condições de ponto central do planejamento estatístico, ou seja, para pH igual a 7 e tempo de contato de 20 minutos. Já para a casca da batata, pH igual a 8 e tempo de contato igual a 30 minutos. Para ambas as biomassas, analisaram-se os processos de adsorção apenas para os íons cálcio, uma vez que o experimento fatorial 2^3 demonstrou que elas não apresentaram eficiências de remoção de íons magnésio.

Já para a fibra da casca de coco, as condições estabelecidas para os ensaios foram pH igual a 7 e tempo de contato igual a 20 minutos, para a análise da adsorção de ambos os íons, uma vez que estas foram as condições otimizadas obtidas tanto para o cálcio quanto para o magnésio. Também foi realizada uma nova análise por espectrometria de emissão atômica do rejeito bruto.

Os resultados dos experimentos de adsorção e do efluente bruto podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 10. Resultados das análises por espectrometria de emissão atômica para as condições otimizadas e para o rejeito bruto.

| Banana | Batata | Coco | |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|
| Íons Ca (mg/L) | Íons Ca (mg/L) | Íons Ca (mg/L) | Íons Mg (mg/L) |
| 7,67 | 10,67 | 4,78 | 1,98 |
| 12,05 | 12 | 6,98 | 2,03 |
| 12,71 | 12,6 | 10,68 | 2,67 |
| Rejeito bruto | | | |
| Íons Ca (mg/L) | | Íons Mg (mg/L) | |
| 13,07 | | 2,95 | |

Fonte: O autor, 2017.

Com os resultados das condições otimizadas para cada biomassa, foram calculados os termos dos modelos de adsorção. As constantes de Langmuir e Freundlich obtidas a partir das isotermas linearizadas e os coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Constantes de adsorção dos íons Ca e Mg nas biomassas de casca de banana, batata e fibra da casca de coco.

| Biomassa | Metal | Langmuir | | | Freundlich | | |
|----------|----------|------------------|---------------|----------------------------|-------------------|-------|-------------------------|
| | | q max (mg/g) | Kads L/mg | R ² (ajust.) | Kf L/g | n | R ² (ajust.) |
| Banana | Cálcio | 0,006 | 0,132 | 0,214 | 220 | 0,156 | 0,873 |
| Batata | Cálcio | 0,007 | 0,095 | 0,995 | 550 | 0,119 | 0,983 |
| Coco | Cálcio | 0,058 | 0,208 | 0,938 | 28,3 | 0,417 | 0,992 |
| | Magnésio | 0,002 | 0,584 | 1 | 7,3 | 0,144 | 0,899 |

FONTE: O autor, 2017.

Para o modelo de Langmuir, a constante q_{max} é o parâmetro que se refere à capacidade de adsorção (mg/g) e demonstra a capacidade da biomassa em adsorver a espécie metálica. Desta forma, a capacidade foi maior para os íons cálcio pela fibra da casca de coco, alcançando 0,058 mg/g. Já a Constante de Langmuir (K_{ads}) reflete a energia de adsorção (L/mg) e foi maior para os íons magnésio pela fibra da casca de coco.

Para o modelo de Freundlich, a constante n é o parâmetro de Freundlich relacionado à superfície de adsorção da biomassa, ou, indiretamente, é a constante relacionada ao tipo de material. O maior valor de n foi para a fibra da casca de coco, indicando que este material

possui uma superfície mais propícia à adesão dos íons. Já a Constante de Freundlich (K_f) reflete a energia de adsorção (L/mg) e foi maior para as cascas de banana e batata, demonstrando uma adsorção de íons mais facilitada.

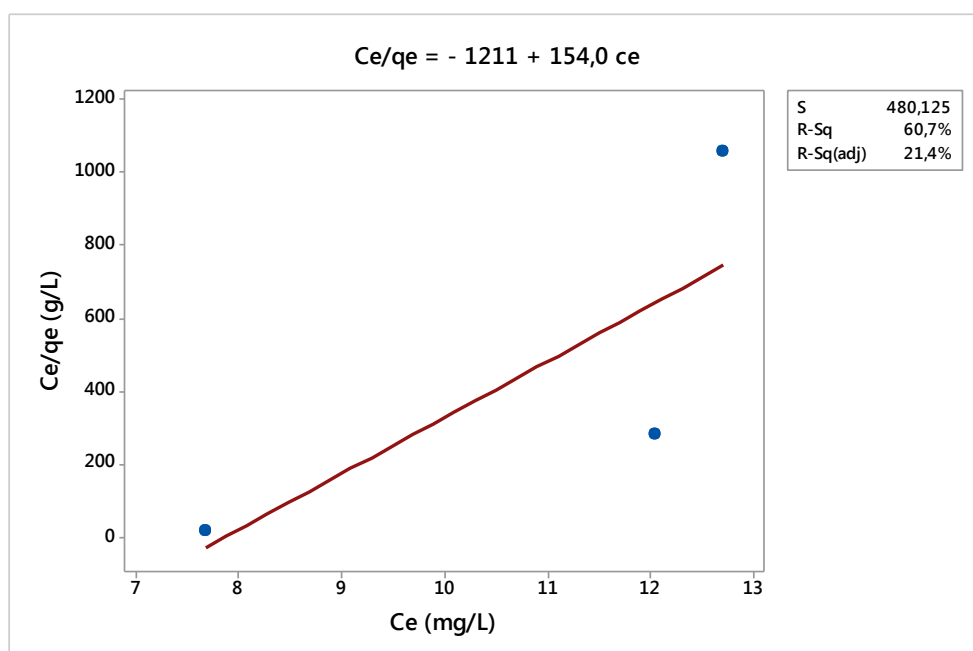
Observando a Tabela 11, verificamos que a casca de banana apresentou valor do coeficiente de determinação do modelo de Langmuir (R^2) muito baixo. Portanto, entende-se que este não é adequado para explicar os processos de adsorção por esta biomassa, sendo o modelo de Freundlich o que melhor se ajusta, sugerindo que a casca da banana não realiza o processo de adsorção em monocamada, ou seja, é uma fisiossorção.

Comparando-se os valores de R^2 para a casca de batata e para a fibra da casca de coco, em relação aos íons cálcio, também se pode observar que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados, sugerindo que estes processos de adsorção são do tipo fisiossorção.

Mas para a adsorção dos íons magnésio pela fibra da casca de coco, já se observa um valor de R^2 maior para o modelo de Lagmuir, o que sugere que estes íons se aderem à superfície da biomassa em monocamada, de acordo com o processo de quimiossorção.

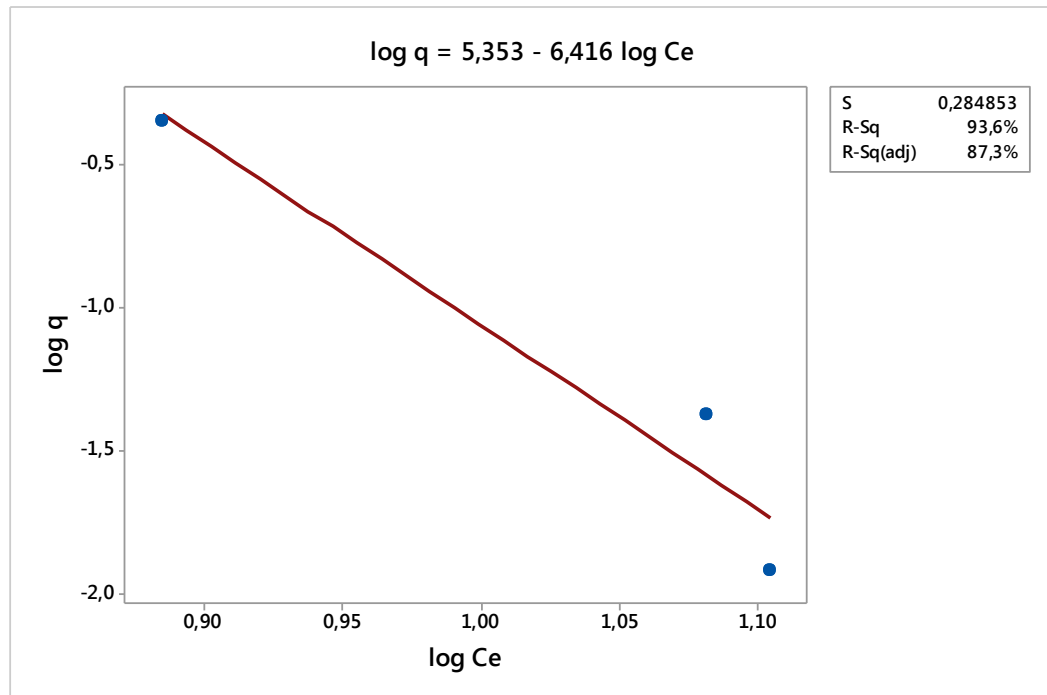
As Figuras 29 e 30 demonstram as isotermas linearizadas para o cálcio pela casca da batata, as Figuras 31 e 32 apontam as isotermas linearizadas para o cálcio pela casca da banana e as Figuras 33, 34, 35 e 36 ilustram as isotermas linearizadas para o cálcio e o magnésio, respectivamente, pela fibra da casca de coco.

Figura 28. Linearização da Isoterma de Langmuir pela casca da banana para os íons cálcio.



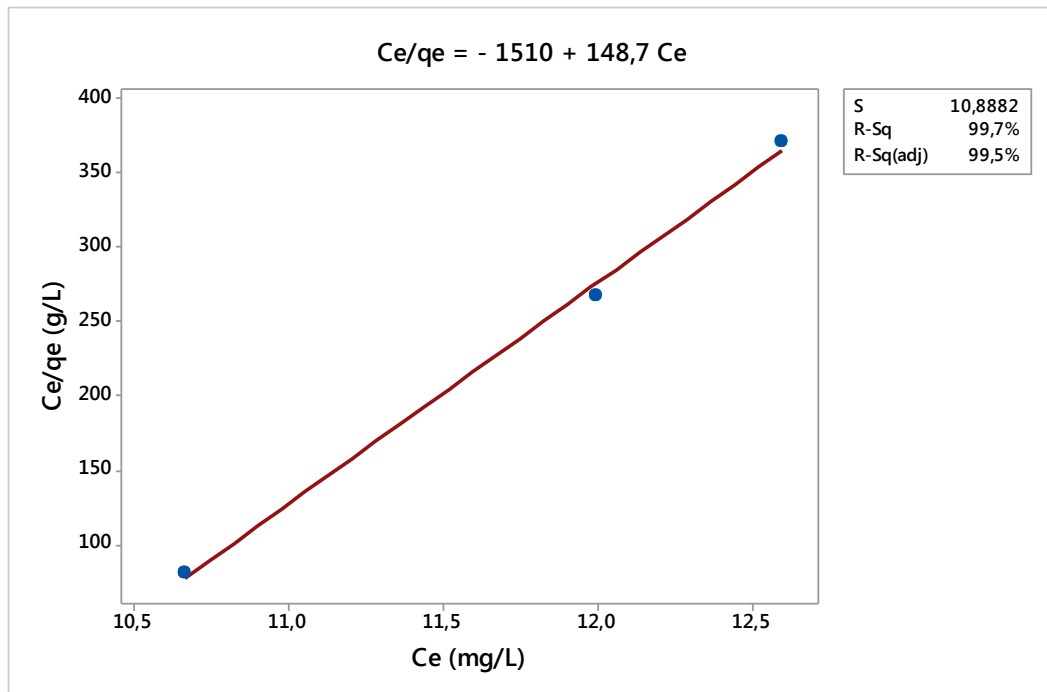
FONTE: O autor, 2017.

Figura 29. Linearização da Isoterma de Freundlich pela casca da banana para os íons cálcio.



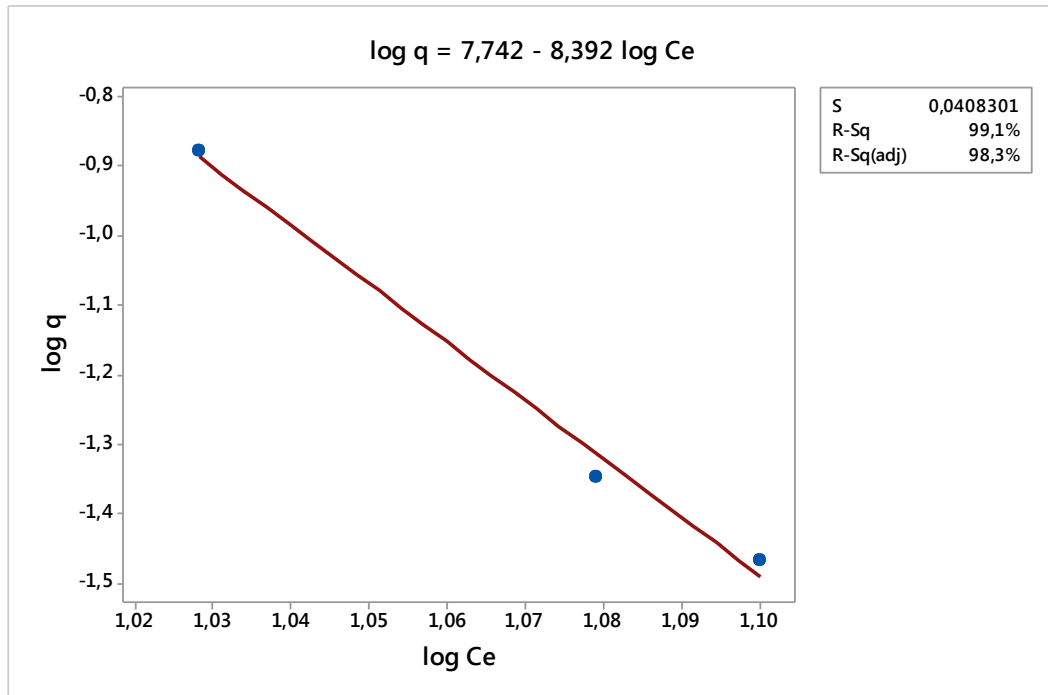
FONTE: O autor, 2017.

Figura 30. Linearização da Isoterma de Langmuir pela casca da batata para os íons cálcio.



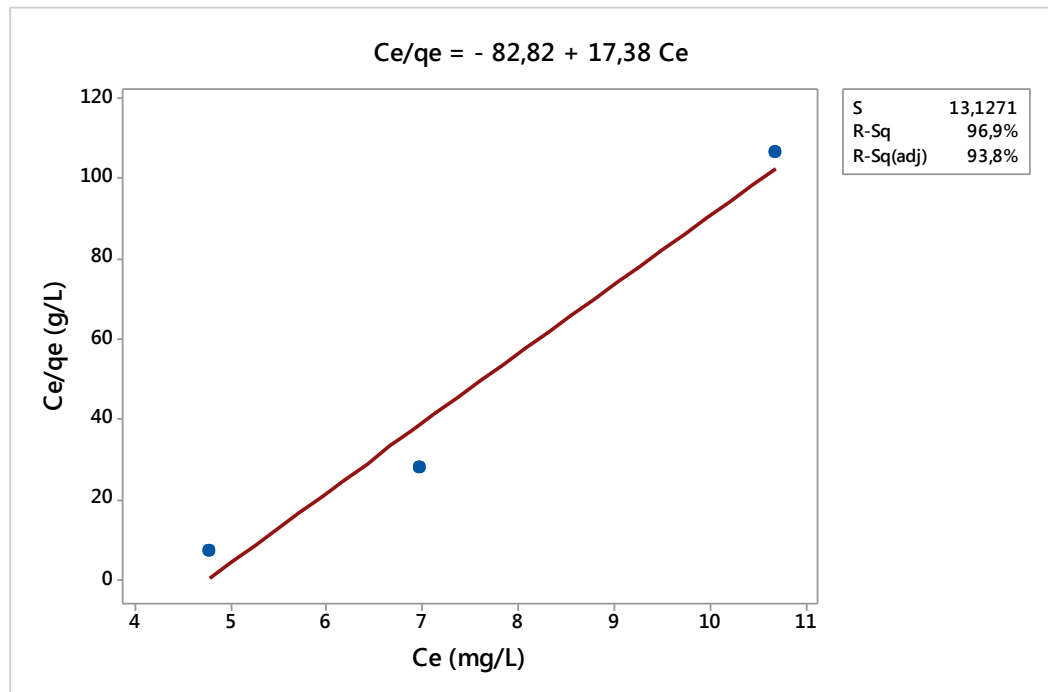
FONTE: O autor, 2017.

Figura 31. Linearização da Isoterma de Freundlich pela casca da batata para os íons cálcio.



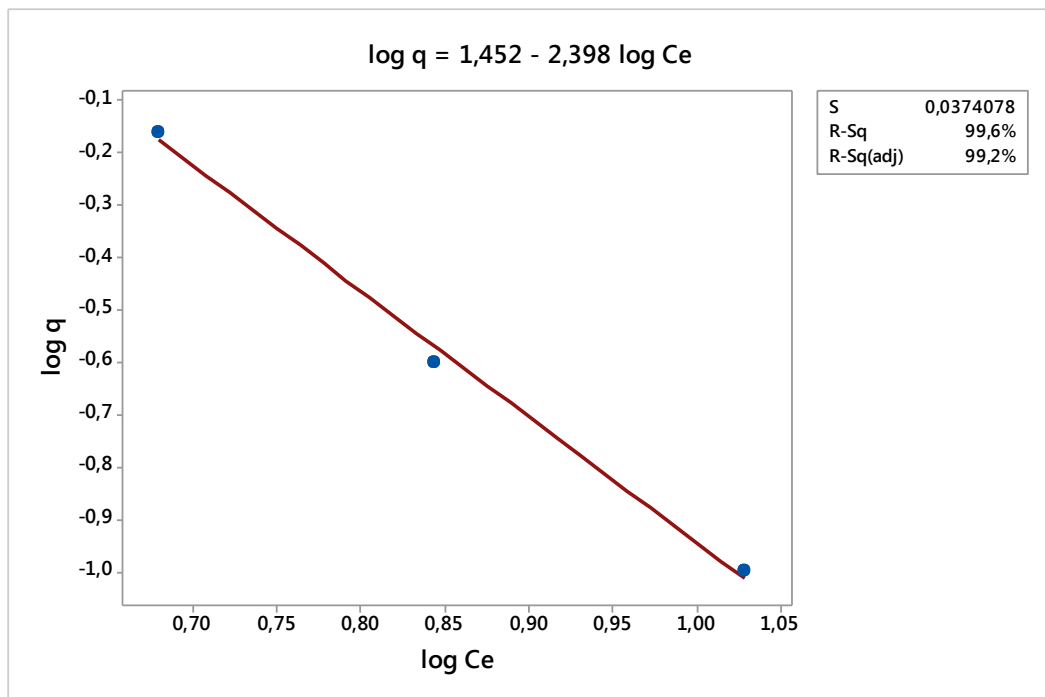
FONTE: O autor, 2017.

Figura 32. Linearização da Isoterma de Langmuir pela fibra da casca de coco para os íons cálcio.



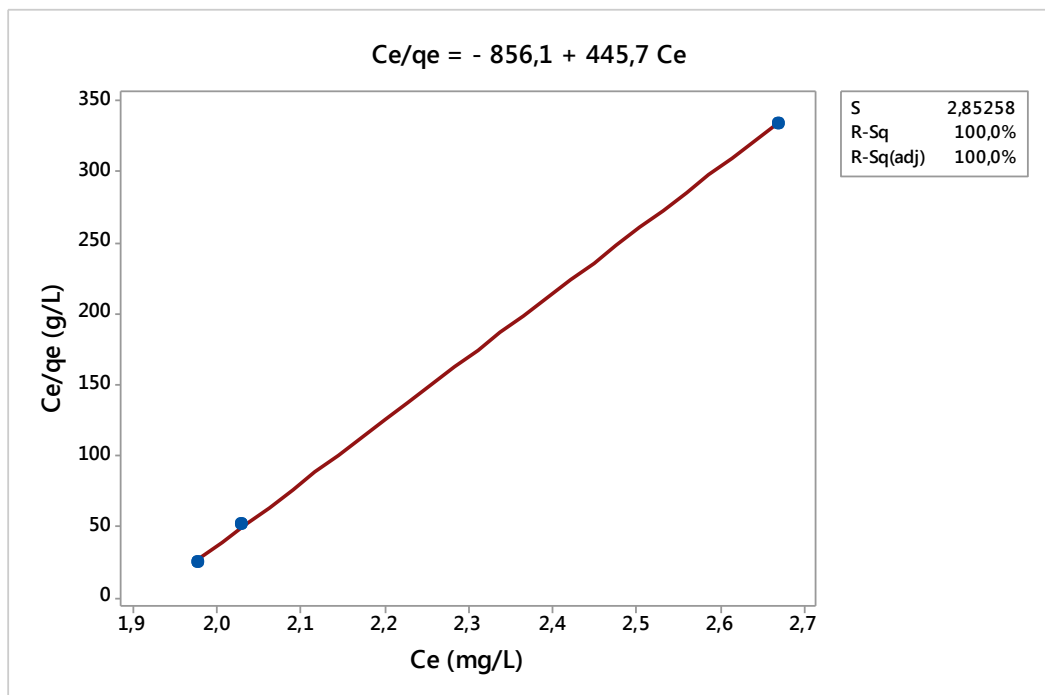
FONTE: O autor, 2017.

Figura 33. Linearização da Isoterma de Freundlich pela fibra da casca de coco para os íons cálcio.



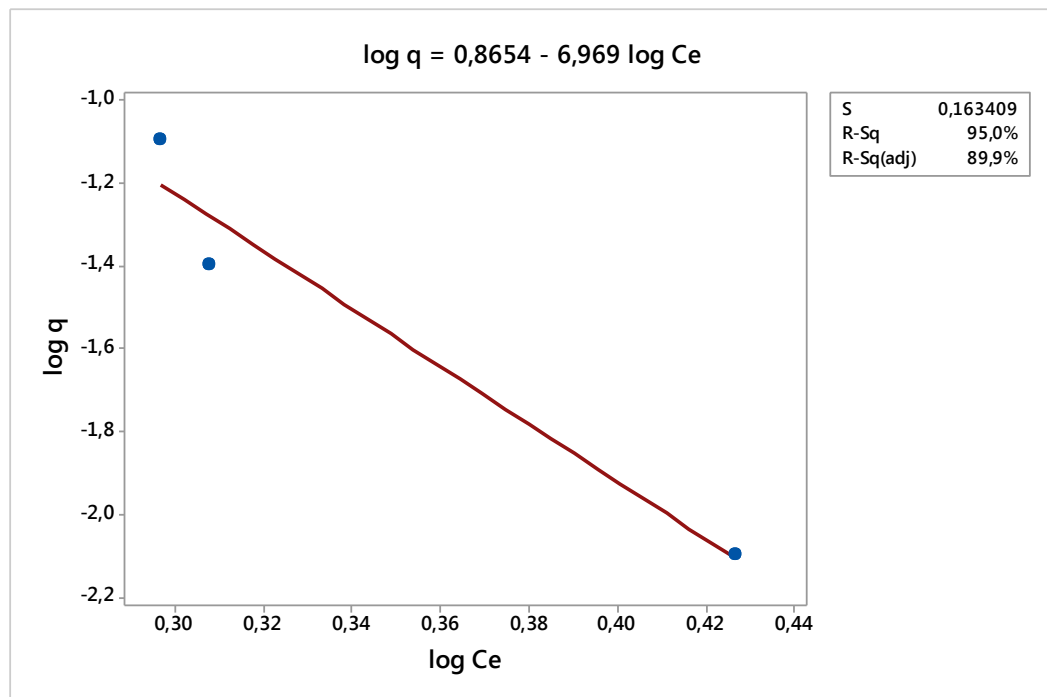
FONTE: O autor, 2017.

Figura 34. Linearização da Isoterma de Lagmuir pela fibra da casca de coco para os íons magnésio.



FONTE: O autor, 2017.

Figura 35. Linearização da Isoterma de Freundlich pela fibra da casca de coco para os íons magnésio.



FONTE: O autor, 2017.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, concluiu-se:

- O procedimento descrito para obtenção do material biossorvente de casca de batata, banana e fibra da casca de coco foi eficiente para obtenção de granulometria final entre 20 e 30 mesh;
- A casca da banana apresentou uma porcentagem de remoção de 62,54% de íons cálcio do rejeito bruto de mineração de rocha fosfática, porém, por análise estatística, verificou-se que não se pode afirmar que algum dos fatores analisados tenha tido importância para esta remoção. A adsorção de íons cálcio pela casca da banana seguiu o modelo de Freundlich.
- Já para a adsorção de íons magnésio pela casca da banana, não foi observada nenhuma eficiência e, na maioria dos casos, o tratamento aumentou a concentração destes íons no rejeito.
- A casca da batata chegou a remover 44,53% de íons cálcio presentes no rejeito da mineração de rocha fosfática. Por análise estatística, comprovou-se que os fatores tempo de

contato e concentração de biomassa foram significativos para esta resposta e, ao aumentar estes fatores, a porcentagem de remoção destes íons também aumenta. Este processo de adsorção seguiu o modelo de Langmuir.

- A casca da batata não apresentou eficiência na remoção de Mg^{2+} e, em todos os ensaios, a concentração deste íon aumentou após o tratamento com a biomassa.
- A fibra da casca de coco apresentou porcentagem de remoção máxima de íons Ca^{2+} igual a 65,81%. Estatisticamente, comprovou-se que apenas o fator concentração da biomassa teve efeito significativo para esta resposta e ao aumentar este fator, aumenta-se também a remoção de íons cálcio. Esta adsorção seguiu o modelo de Freundlich.
- A fibra da casca de coco chegou a remover 49,67% de íons Mg^{2+} do rejeito, mas nenhum dos fatores avaliados apresentou significância estatística para esta resposta. Esta adsorção seguiu o modelo de Langmuir.
- É importante ressaltar que a fibra da casca de coco foi o único material biossorvente que demonstrou eficiência para a remoção dos dois íons tratados neste trabalho. Além disso, nos experimentos realizados para estas duas espécies iônicas, a maior porcentagem de remoção aconteceu nas mesmas condições (pH=7, tempo de contato= 20 min e concentração da biomassa=20 g/L).

7. RECOMENDAÇÕES

Em trabalhos futuros, sugerem-se:

- Definir um plano de amostragem para coleta do rejeito bruto, na tentativa de obter uma amostra mais representativa;
- Realizar um estudo termodinâmico mais detalhado para definição dos parâmetros de Langmuir e Freundlich;
- Avaliar a remoção dos íons fluoreto e fosfato do rejeito da mineração de rocha fosfática, uma vez que também são depressores do processo de flotação da apatita caso estejam presentes no meio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **A gestão dos recursos hídricos e a mineração**. Brasília, 2017. Disponível em: http://www.em.ufop.br/ceamb/petamb/cariboost_files/gestao_20da_20agua_20na_20mineracao_20ibram.pdf. Acesso em: 18 mar. 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **A gestão dos recursos hídricos e a mineração**. Brasília: 2006. 334 p. : Il.

AGILENT TECHNOLOGIES INC. **Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma por Microondas Agilent 4100**. EUA, 2011. Disponível em: <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-8572PTBR.pdf>. Acesso em 06 jul. 2017.

ALFREDO, A. P. C.; GONÇALVES, G. C.; LOBO, V. S.; MONTANHER, S. F. **Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. Revista Virtual de Química, 2015. Disponível em: <http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v7n6a02.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2017.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL – ANDEF. **A agricultura familiar sob um novo ponto de vista**. 2014. Disponível em: <http://www.undef.com.br/imprensa/artigos/1556-a-agricultura-familiar-sob-um-novo-ponto-de-vista>. Acesso em: 10 mai. 2017.

ATAÍDE, C. H. et al. **Efeito de íons contaminantes na flotação de apatita em coluna**. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, 2009.

ATKINS, P.; PAULA, J.. **Físico Química**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. vol. 2, p. 230-231.

BARRETO, M. L. **Mineração e desenvolvimento sustentável: Desafios para o Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001.

BARROS, L. A. F. **Concentração de minérios fosfáticos**. In: CHAVES, A. P. (Organizador). Teoria e Prática do tratamento de Minérios. Flotação – O estado da arte no Brasil, São Paulo, Ed. Signus, 2006. v.4, p. 83-122.

BASTOS, G. M. **Resíduos da industrialização de batata: aplicação na produção de farinhas, snacks, farinhas pré-gelatinizadas e massa alimentícia fresca sem glúten**. Tese de mestrado, UFGO. Goiânia, 2012.

BONIOLO, M. R. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. Dissertação (Mestrado) em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais. São Paulo, 2008.

BRASIL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO Nº 29, DE 11 DE DEZEMBRO DE 2002. **Define diretrizes para a outorga de uso dos recursos hídricos para o aproveitamento dos recursos minerais.** Publicada no D.O.U. do dia 31/março/2003. Disponível em: <http://www.cnrh.gov.br>. Acesso em: 03 fev. 2017.

BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B.; AMACHER, M.C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I.K.; SELIM, H.M. **Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements.** Soil Science, New Brunswick, v. 148, n. 5, p. 370-379, 1989.

CARRIJO, O.A.; LIZ, R.S.; MAKISHIMA, N. **Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola.** Horticultura Brasileira, Brasília, v. 20, n. 4, p.533-535, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/hb/v20n4/14486.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2017

CASTRO, B. **Remoção de chumbo e níquel da água de abastecimento público empregando a fibra de coco como material biossorvente.** Dissertação (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 2016.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM. **Produção de fosfato no Brasil: complexo de mineração de Tapira / Fosfertil, Centro de Tecnologia Mineral.** XIX ENTMME. Recife, Pernambuco, 2002. 9 p.

CHAVES, J.A.P. et al. **Isotermas de adsorção de diferentes corantes têxteis sobre a quitosana.** Revista Química no Brasil. n 2. p 37-40. 2008.

CHUBAR, N.; CARVALHO, J.; NEIVA, M. Biomass as Biosorbent. 2004, 230, 57-65.

CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. RESOLUÇÃO N 29, DE 11 DE DEZEMBRO DE 2002. **Define diretrizes para a outorga de uso dos recursos hídricos para o aproveitamento dos recursos minerais.** Brasília, 2002.

CRINI, G. **Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment.** Progress in Polymer Science. n 30, p. 38-70, 2005.

DABROWSKI, A., 2001. **Adsorption, from theory to practice.** Adv. Colloid Int. Sci. 93, 135–224.

EMBRAPA. **Sistemas de produção Embrapa: Importância econômica da batata.** Disponível em: <https://www.spo.cnptia.embrapa.br/>. Acesso em: 19 mai. 2017.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DO RIO GRANDE DO NORTE S.A. **Tecnologias para produção intensiva de coco anão verde.** Boletim de pesquisa n.34. Rio Grande do Norte, 2007.

FARIAS, C. E. G. **Mineração e meio ambiente no Brasil.** Brasília: CGEE PNUD, 2002.

FENG, D. ; ALDRICH, C. **Recovery of chromite fines from wastewater streams by column flotation.** Hydrometallurgy, vol. 72, p. 319-325, 2004.

FERNANDES, A. F.; PEREIRA, J.; GERMANI, R.; OIANO-NETO, J. **Efeito da substituição parcial da farinha de trigo por farinha de casca de batata (*Solanum Tuberosum*).** Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v28s0/10.pdf>. Acesso em: 06 jul. 2017.

FERREIRA, D. C. et al. **Absorção de metais tóxicos pelas fibras de Cocos Nucifera L.** Enciclopédia Biosfera v.9, N.16; 2778 p. Goiânia, 2013.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorptiva.** 2004. 91 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

FREITAS, F.B.A.; CÂMARA, M.Y.F.; MARTINS, D.F.F. **Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas.** 5º Encontro Regional de Química, Blucher Chemistry Proceedings. Carnaúba, RN, 2015.

FREITAS, S.P. **O impacto do uso e consumo de água na mineração sobre o bloco de energia assegurada em empreendimentos hidrogeradores: Estudo de caso da PCH Bicas.** Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2012.

GUIMARÃES, R. C.; PERES, A. E. C. **Interfering ions in the flotation of a phosphate ore in a batch column.** Minerals Engineering, v.12, n. 7, p. 757-768, 1999.

HINZ, C.; **Description of sorption data with isotherm.** Geoderma, v.99, p. 225-243, 2001.
INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção Agrícola Municipal: Culturas temporárias e permanentes.** v. 40, p.1-102, Rio de Janeiro, 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO - IBRAM. **Informações sobre a economia mineral brasileira.** Brasília, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **A indústria da mineração.** Brasília, 2017. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00005649.pdf>. Acesso em: 27 set. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Relatório anual de atividades.** Brasília, 2017. Disponível em: http://portaldaminerao.com.br/ibram/wp-content/uploads/2017/08/WEB_REL_IBRAM_2017.pdf. Acesso em: 18 out. 2016.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. **Plano Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais.** Belo Horizonte, 2011. Disponível em:

<http://www.igam.mg.gov.br/images/stories/planosderecursoshidricos/resumo-executivo-vol-1.pdf>. Acesso em: 19 out. 2016.

KADIRVELU, K. et al. **Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions**. *Bioresource Technology*, v. 87, p. 129-132. 2003.

KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. **Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution**. *Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 471-478, 2003.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. **Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions**. *Biotechnol Lett.*, v.10, n 2, p.137 -142, 1988.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, caps. 1-3, 1974.

LOUREIRO, F. E. L. et al. **Rochas e minerais industriais**. 2ª edição. CETEM, 2005.

LOW, K.S.; LEE, C. K.; LEO, A. C. **Removal of metals from electroplating wastes using banana pith**. *Bioresource Technology*, v. 51, p. 227-231. 1995.

LOW, K.S.; LEE, C.K.; LEO, A.C. **Removal of metals from electroplating wastes using banana pith**. *Bioresource Technology*, v. 51, pp.227-231. 1995.

LUZ, A.B. et al. **Tratamento de minérios**. 4ª edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

MACHADO, F.B.; MOREIRA, C.A.; ZANARDO, A; ANDRE, A.C.;GODOY, A.M.; FERREIRA, J. A.; GALEMBECK, T.; NARDY, A.J.R.; ARTUR, A.C.; OLIVEIRA, M.A.F. **Enciclopédia Multimídia de Minerais**. Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/museudpm>. Acesso em: 11 mai. 2017.

MAGALHÃES, V. H. P.; NEVES, M. A. F. S. **Utilização do pericarpo de coco verde (Cocos Nucifera L. - Arecaceae) para a remoção de resíduos de íons cromo (VI) em soluções aquosas**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, 2011.

MEDEIROS, V.P.Q. et al. **Determinação da composição centesimal e do teor de minerais da casca e polpa da banana pacovã (*musa paradisíaca L.*) produzida no estado do rio grande do norte**. *Anais da 57ª Reunião Anual da SBPC*. Fortaleza, 2005.

MENDES, M. J. A. **Desidratação em drum dryer da polpa de banana (*musa cavendishii*) verde com casca para o desenvolvimento a frio de recheio de fruta forneável**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, 2014.

MINÉRIOS & MINERALES (2012). **200 maiores minas brasileiras**. Ano XXXVI, Ed. n° 345. 2012. 162 p.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Decomposição da matéria orgânica de compostos de lixo urbano e posterior preparo de extratos nítrico-perclórico**. Campinas, 2001.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Relatório de gestão do exercício de 2016**. Brasília, 2017. Disponível em: <http://www.dnrm.gov.br/aceso-a-informacao/prestacao-de-contas-1/relatorio-de-gestao-exercicio-2016>. Acesso em: 18 out. 2016.

MONTEIRO, R. A. et al. **Uso das fibras de coco na bioadsorção de chumbo em águas residuárias industriais**. In: VI Congresso de Meio Ambiente da AUGM. São Paulo: AUGM AMBIENTE, 2009.p. 1 – 15.

MORAIS, C. A. P.; OLIVEIRA, A. M. B. M. **Avaliação da casca da banana como bioadsorvente natural na remoção de cobre para remediação de efluentes aquosos**. XI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. UFCG, 2014.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. **Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste**. *Dyes and Pigments*, v.54, n.1, p.47-58. 2002.

NICOLI, T. A. **Proposição de uma nova sistemática de disposição dos rejeitos magnéticos provenientes do beneficiamento da rocha fosfática na Mina Chapadão, Catalão, GO**. UFOP, 2014. 81f.

OLUYEMI, E.A et al. **A comparative study of the removal of heavy metal ions from synthetic wastewaters using different adsorbents**. *Adsorption Science & Technology*. v. 27, p. 493- 502, 2009.

PANIAGUA, C.E.S.; BORGES, S.S.O.; COELHO, N.M.M. **Estudo de caracterização da farinha da casca da banana na forma in natura e quimicamente modificada com tiosemicarbazida como bioadsorvente paraas (III)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 55., 2015. Goiânia. Anais... Goiânia/Goiás, 2015.

PEDROSA, R. C. et al. **Adsorção de íons Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III), utilizando rejeito de mineração de carvão como adsorvente**. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, n° 25, 2012.

PEDROSA, R. C.; FAVERE, V. T.; LAUS, R.; GEREMIAS, R. **Adsorção de íons Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III), utilizando rejeito de mineração de carvão como adsorvente**. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, 2012.

PEREIRA, P. H.; SILVA, M. L. C. P. **Estudo da adsorção de surfactante catiônico em uma matriz inorgânica preparada via óxido de nióbio**. *Cerâmica* 55, 2009. p. 312-319.

PERES, A.E.C.; ARAUJO, A.C. **A flotação como operação unitária no tratamento de minérios**. In: CHAVES, A.P. (Organizador). *Teoria e Prática do tratamento de Minérios. Flotação – O estado da arte no Brasil*, São Paulo, Ed. Signus, 2006. v.4, p. 1-29.

PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucífera)**. Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.

PINO, G.A.H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucífera)**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005. 128p.

RIBEIRO, G. A. C.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; VIEIRA, A. P. **Casca de arroz in natura e tratada com ácido nítrico como adsorventes para remoção do corante têxtil violeta brilhante remazol**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 51., 2011. São Luís. Anais... São Luís, 2011.

RODRIGUES, L.A., SILVA, M.L.C.P. **An investigation of phosphate adsorption from aqueous solution onto hydrous niobium oxide prepared by co-precipitation method**. Elsevier, vol. 334, 191–196 p., 2009.

ROMANIELO, L. L.; RESENDE, M. M.; OLIVEIRA, F. M. V.; LISBOA C. F. **Avaliação do uso de bagaço de cana na adsorção de proteína e lactose do soro de leite**. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 2009.

ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAUJO, F. B. S.; NOROES, E. R. V. **Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola**. Embrapa. Fortaleza, 2001. Disponível em: www.Cnpat.Embrapa.br/publica/pub/comtec/cot_54.pdf. Acesso em: 05 mai. 2017.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. J. Wiley – Interscience. New York, 1984. 433 p.

SANTANA, R.C. **Análise da influência do tamanho da partícula na flotação da apatita em coluna**. 2007. 166 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SANTOS, M. A. **A flotação por ar dissolvido como alternativa ao tratamento de efluente mineral visando ao reuso da água e à melhoria do processo de flotação de apatita**. Tese de doutorado, UFU. Uberlândia, 163 p, 2014.

SANTOS, M. A. **Estudo da influência de íons contaminantes na flotação de apatita em coluna**. Tese de mestrado, UFU. Uberlândia, 149 p, 2010.

SANTOS, M.A., SANTANA, R.C., CAPPONI, F., ALMEIDA, D.M., ATAIDE, C.H., BARROZO, M.A.S. **Flotação por ar dissolvido no tratamento de efluente mineral visando à melhoria do processo de flotação de apatita**. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia. Goiânia, 2013.

SEKAR, M.; SAKTHI, S.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 279, p. 307-313. 2004.

SEKAR, M.; SAKTHI, S.; S. RENGARAJ. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 279, p.307-313, 2004.

SILVA, C.R.; GOMES, T.F.; ANDRADE, G.C.R.M.; MONTEIRO, S. H.; DIAS, A.C.R.; ZAGATTO, E.A.G.; TORNISIELO, V. **Banana Peel as an Adsorbent for Removing Atrazine and Ametryne from Waters**. Journal of agricultural and food chemistry. v. 61, n. 10, p. 2358-2363. 2013.

SILVA, V. L. M. M., GOMES, W. C., ALSINA, O. L. S., ABREU, C. A. M. **Estudo da Cinética de Adsorção de Hidrocarbonetos em Bagaço de Cana-de-açúcar**. 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. 10 Simpósio Sul-Americano sobre Ciência e Tecnologia de Adsorção. Campina Grande, 2008.

SIMMONDS, N.W, SHEPHERD, K. **The taxonomy and origins of the cultivated bananas**. *Botanical Journal of the Linnean Society*, v.55, p. 302-312, 1955.

SIS, H.; CHANDER, S. **Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review**. Minerals Engineering, v.16, p. 577-585, 2003.

SOUZA, R. A. S.; CAMPOSA, N. S.; ORLANDO, R. **Preparação de amostras para análise elementar**. UFJF. Juiz de Fora, 2015.

STELLA, A. O. **Avaliação da utilização de casca de arroz, farelo de aveia e agroresíduos de batata para o tratamento de efluentes contaminados com chumbo**. UFABC. Santo André, 2014.

SUKSABYE, P.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. **Column study of chromium (VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith**. Journal of Hazardous Materials, 2008. p. 56-62.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. **Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado, preparado pelo método da precipitação em solução homogênea.** Química Nova, Vol. 34, No. 1, 101-105, 2011.

TAKENO, N. **Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases.** Geological Survey of Japan. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption,** BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 2004. 326 p.

YAMAURA, M.; BONIOLO, M. R.; MONTEIRO, R.A. **Características de adsorção de íons radiotóxicos por um resíduo natural.** In: Congresso de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. Florianópolis, 2004. CD-ROM.