

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO DE CORANTE DE EFLUENTES DA
INDÚSTRIA TÊXTIL UTILIZANDO PROCESSOS COM
MEMBRANAS E ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE
LARANJA**

Leila Denise Fiorentin Ferrari

Eng.^a Química, M.Sc., UTFPR, 2005

Orientadores: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Prof^a Dr. Sueli Teresa Davantel de Barros

Co-Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Tese de Doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de Sistemas Particulados.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro 2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a Versão Final da Tese de Doutorado apresentada por Leila Denise Fiorentin Ferrari perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 17 de fevereiro de 2009.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Orientador

Profª Drª Sueli Teresa Davantel de Barros
Orientadora

Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Co-orientador

Prof. Marcelo Kaminski Lenzi, D.Sc.
Membro

Profª Meuris Gurgel Carlos da Silva, Dr. Eng.
Membro

Profª Onélia Aparecida Andreo dos Santos, Dr.Eng.
Membro

Prof. Oswaldo Curty da Motta Lima, D.Sc.
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

F375r Ferrari, Leila Denise Fiorentin
Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja / Leila Denise Fiorentin Ferrari. -- Maringá, 2009.
142 f. : figs., tabs.

Inclui bibliografia.

Orientadores : Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira e Prof^a. Dr^a. Sueli Teresa Davantel de Barros.

Co-Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

1. Indústria têxtil - Efluentes - Remoção de corantes. 2. Bagaço de laranja - Adsorção de corantes têxteis. 3. Adsorção de corantes têxteis. 4. Resíduos agrícolas. 5. Membranas poliméricas - Remoção de corantes. 6. Resíduos agroindustriais - Bagaço de laranja. 7. Adsorventes alternativos. 8. Indústria têxtil - Tratamento de efluentes. 9. Secagem de resíduos - Modelos matemáticos. 10. Secagem de resíduos - Isotermos de equilíbrio. I. Pereira, Nehemias Curvelo, orient. II. Barros, Sueli Teresa Davantel de, orient. III. Módenes, Aparecido Nivaldo, co-orient. IV. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

CDD 21.ed. 660.28423

DEDICATÓRIA

À minha amada família!!!

Aos meus pais Antônio e Dair meus maiores exemplos, pelo amor incondicional dedicado e por participarem sempre das minhas decisões.

À minha querida irmã Leonice, pela valiosa amizade, alegria e atenção dispensada em todos os momentos de minha vida.

Ao meu grande amor Flavio, pelo seu companheirismo, incentivo e por fazer meus dias tão felizes.

“Cada criatura, ao nascer,
traz-nos a mensagem de que
Deus ainda não perdeu a
esperança nos homens”

Rabindranath Tagore,
dramaturgo, poeta

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos

A Deus, por ter colocado em minha vida pessoas tão maravilhosas.

Ao professor Nehemias Curvelo Pereira, pelo incentivo, amizade, disponibilidade e confiança demonstrada durante a orientação deste trabalho.

A professora Sueli Tereza Davantel de Barros, não só pela orientação, mas presteza e carinho demonstrado durante este período.

Ao professor Aparecido Nivaldo Módenes, pela valorosa co-orientação e disponibilidade em ajudar e resolver problemas sempre com muita alegria.

Aos meus queridos alunos de iniciação científica João, Bruna, Danilo, Rafael, Sharp, Danone, Ivo, Cássia e Gabriel, o meu muito obrigado pela importante ajuda no laboratório e por tornar esse período inesquecível.

À amiga Claudinéia A. Q. Geraldi, pela ajuda e amizade desde o período da faculdade e que perdura até hoje.

À amiga Gianini R. Luz, pelo companheirismo, agradável convivência e apoio demonstrados durante todo o doutorado.

À amiga Maria Carolina S. Gomes, por sua amizade, alegria contagiante e principalmente pela convivência com sua maravilhosa família, fazendo-me sentir em casa.

Aos professores Onélia e Oswaldo pela atenção e sugestões dadas durante todos os momentos deste trabalho.

As pessoas solidárias que me ajudaram de algum modo, Luiza, Lauro, Milton, Mari, Sáttil, Luiz, Bernardes, Juliana, Paulo, Plínio, Priscila, Fernando, Indianara, Fernanda.

Aos departamentos de Engenharia Química da UNIOESTE e da UEM que me ofereceram toda a estrutura necessária para a realização deste trabalho.

Ao órgão financiador CNPq pela concessão da bolsa.

REMOÇÃO DE CORANTE DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL UTILIZANDO PROCESSOS COM MEMBRANAS E ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE LARANJA

AUTOR: LEILA DENISE FIORENTIN FERRARI

ORIENTADORES: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

PROF^a DRa. SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. APARECIDO NIVALDO MÓDENES

Tese de Doutorado; Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PEQ, Av. Colombo 5790, D – 90, CEP: 87020-900, Maringá – PR – Brasil, defendida em 17 de fevereiro de 2009, 142 p.

RESUMO

O efluente têxtil, quando liberado em corpos receptores, pode causar sérios problemas ambientais em função da sua elevada carga de contaminantes. O tratamento destes efluentes gerados pela indústria pode ser realizado por meio de várias técnicas, dentre elas, os processos de separação por membranas e a adsorção, que apresentam grande capacidade de retenção de corantes. Assim, este trabalho teve por objetivo estudar a remoção do corante reativo azul 5G de um efluente têxtil sintético, utilizando os processos de separação por membranas e adsorção em bagaço de laranja.

Os ensaios de remoção de corante do efluente têxtil foram realizados utilizando-se membranas poliméricas confeccionadas com polisulfona, aplicadas em módulo de ultrafiltração. Foi avaliada a influência de parâmetros importantes para o desenvolvimento do processo, como a pressão transmembrana, a composição da membrana, diâmetro médio dos poros, pH da solução, degradação da membrana e o índice de *fouling*. Os resultados mostraram que as membranas de composição 16,4% de polisulfona e 3% de KCl removeram cerca de 70% do corante presente na solução alimentada com uma concentração de 70 ppm, apresentando um índice de *fouling* de 9,30%. A pressão de operação foi de 1,0 bar, o raio médio aparente dos poros da membrana foi de 0,0134 μm e o pH da solução apresentou influência significativa, principalmente na porcentagem de remoção do corante, sendo a membrana suscetível à variações de pH.

O bagaço de laranja utilizado nos ensaios de adsorção foi submetido a secagem convectiva em temperaturas que variaram na faixa de 33 a 92 (± 1) $^{\circ}$ C, mantendo-se a velocidade do ar constante em 1,3 m/s. Foram determinadas as isotermas de equilíbrio pelos métodos estático e dinâmico nas temperaturas de 25, 35 e 50 $^{\circ}$ C. Aos dados de secagem e das isotermas de equilíbrio, foram aplicados modelos empíricos e semi-empíricos apresentados na literatura. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura do ar exerce influência direta no período de taxa constante de secagem e que o modelo de Page foi o que melhor representou os dados de secagem em todas as temperaturas estudadas. Em relação às isotermas de equilíbrio, verificou-se que o aumento da temperatura causa uma elevação na umidade de equilíbrio do bagaço de laranja, devido à presença da casca de laranja. Para as isotermas de equilíbrio, determinadas pelo método estático, os modelos de Luikov (1992) e Halsey (1976) foram os que apresentaram os melhores valores dos testes estatísticos, enquanto que, para as isotermas determinadas pelo método dinâmico, o modelo de Sabbah (2001) apresentou um melhor ajuste.

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada e em processo contínuo. Os resultados em batelada mostraram que o pH da solução igual a 2, partículas de tamanho 0,17 mm e temperatura de secagem de 42 $^{\circ}$ C favorecem a adsorção do corante no bagaço com área superficial de $2,76 \pm 0,02$ m²/g. A temperatura da solução não exerceu influência significativa na adsorção do corante pelo bagaço de laranja. Os dados de equilíbrio na temperatura de 25 $^{\circ}$ C podem ser representados pela isoterma de Langmuir com $q_{\text{máx}} = 44,81$ mg/g. O adsorvente em estudo apresentou bons resultados quando submetido a dessorção, sendo que, em pH 10, obteve-se uma redução de corante no bagaço de 97%.

No processo de adsorção contínua, as curvas de rupturas mostraram que não se consegue remoção satisfatória de corante alimentado com concentração de 70 ppm. As melhores condições obtidas foram para o corante alimentado na concentração de 20 ppm e altura do leito de 15 cm, sendo a vazão de 1,0 mL/min a que obteve a menor ZTM, com capacidade útil de 43,385 mg cor/g ads.

O processo combinado de membrana e adsorção apresentou desempenho satisfatório na remoção do corante, pois, com uma alimentação na membrana de solução de corante a 70 ppm, foi obtido um permeado com concentração de 20 ppm, o qual, submetido a adsorção contínua em bagaço de laranja, forneceu um efluente livre de corante.

REMOVAL OF DYE TEXTILE EFFLUENTS INDUSTRY USING THE PROCESSES OF MEMBRANE AND ADSORPTION IN THE ORANGE PULP

AUTOR: LEILA DENISE FIORENTIN FERRARI

ORIENTADORES: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

PROF^a DRa. SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. APARECIDO NIVALDO MÓDENES

Tese de Doutorado; Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PEQ, Av. Colombo 5790, D – 90, CEP: 87020-900, Maringá – PR – Brasil, defendida em 17 de fevereiro de 2009, 142 p.

ABSTRACT

The textile effluent when released into bodies' receptors may cause serious environmental problems due to its high load of contaminants. The treatment of wastewater generated by industrial processes can be achieved by various techniques, among them, the processes of membrane separation and adsorption show great capacity of dye retention. This research aimed to study the removal of reactive blue 5G dye of a synthetic textile effluent using the processes of membrane separation and adsorption in the orange pulp.

The assays of textile dye removal in the effluent had been carried through using polymers membranes synthesized with polysulfone and applied in ultrafiltration module. The influence parameters to the process development was evaluated, as transmembrane pressure, membrane composition, average diameter of pores, pH of solution, membrane degradation and the fouling index. The results had shown that the membranes of composition 16.4% of polisulfone and 3% of KCL had removed about 70% of the present dye in the solution fed with concentration of 70 ppm, presenting a fouling index of 9.30%. The operation pressure was of 1.0 bar, the apparent membrane average pores radius was of 0.0134 μm and the solution pH presented mainly influence in the percentage of removal of dye, being the membrane susceptible to pH changes.

The orange pulp used in the adsorption assays was submitted to convective drying in temperatures that had varied in the range of 33 to 92 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$, remaining the air

speed constant in 1.3 m/s. The equilibrium isotherms were determined by static and dynamic methods at temperatures of 25, 35 and 50 °C. To the data of drying and the equilibrium isotherms empirical and semi-empirical models presented in literature had applied. The results had shown that the increase of the temperature of air exerts direct influence in the constant rate period of drying and that the Page model was that better represented the data of drying in all the studied temperatures. In relation to the equilibrium isotherms it was verified that the temperature increase cause a rise in the moisture equilibrium of the orange pulp, due to the presence of orange peel. For the equilibrium isotherms, determined by static method, the models of Luikov (1992) and Halsey (1976) presented the best values of the statistical tests, while for the isotherms determined by the dynamic method, the model of Sabbah (2001) presented better adjustment.

The adsorptions assays had been carried through in batch and continuous process. The results in batch had shown that, solution pH equal to 2, particles size of 0.17 mm and drying temperature of 42 °C favors the adsorption of the dye in the pulp with superficial area of $2.76 \pm 0.02 \text{ m}^2/\text{g}$. The solution temperature did not exert significant influence on the adsorption of the dye in orange pulp. The equilibrium data in temperature of 25 °C can be represented by the Langmuir isotherm with $q_{\text{max}}=44.807 \text{ mg dyeing/g adsorbent}$. The adsorbent in study presented good results when submitted to desorption, and in pH 10 a 97% dye reduction in the pulp was obtained.

In the process of continuous adsorption, the ruptures curves had shown that satisfactory removal of dye feed with concentration of 70 ppm is not obtained. The best conditions had been obtained to dye feed with concentration of 20 ppm and bed height of 15 cm, where the flow rate of 1.0 mL/min was the one that obtain a minor ZTM, with a useful capacity at 43.385 mg dyeing/g adsorbent.

The combined process of membrane and adsorption presented satisfactory performance in dye removal, therefore with a feeding in the membrane of a dye solution with 70 ppm, gets a permeated with a concentration of 20 ppm, which submitted to continuous adsorption in orange pulp supplied an effluent free of dye.

ÍNDICE

CAPÍTULO I.....	1
1 INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL	3
2.1.1 <i>Etapas do Processo Produtivo de Materiais Têxteis</i>	3
2.1.2 <i>Meio Ambiente e Efluente Têxtil</i>	6
2.1.3 <i>Corantes Têxteis</i>	7
2.1.4 <i>Processos de Remoção de Cor dos Efluentes Têxteis</i>	9
2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	11
2.2.1 <i>Morfologia das Membranas</i>	12
2.2.2 <i>Força Motriz e Mecanismos de Transporte em Membranas</i>	13
2.2.3 <i>Caracterização das Membranas</i>	15
2.2.4 <i>Fenômenos que Influenciam no Desempenho das Membranas</i>	17
2.2.5 <i>Materiais para Membranas</i>	19
2.2.6 <i>Preparo de Membranas</i>	19
2.2.6.1 <i>A técnica de inversão de fase</i>	20
2.2.6.2 <i>Precipitação por imersão</i>	20
2.2.7 <i>Remoção de Corantes Têxteis Utilizando PSM</i>	20
2.3 ADSORÇÃO	22
2.3.1 <i>Isoterma de Adsorção</i>	23
2.3.1.1 <i>Isoterma de Langmuir</i>	24
2.3.1.2 <i>Isoterma de Freundlich</i>	25
2.3.2 <i>Cinética de Adsorção</i>	25
2.3.2.1 <i>Modelo cinético de pseudo-primeira ordem</i>	26
2.3.2.2 <i>Modelo cinético de pseudo-segunda ordem</i>	26
2.3.3 <i>Adsorção em Leito Fixo</i>	27
2.3.3.1 <i>Curva de ruptura</i>	27
2.3.4 <i>Materiais Adsorventes</i>	28

2.3.5	<i>A Cultura de laranja</i>	29
2.3.5.1	<i>Anatomia cítrica</i>	30
2.3.5.2	<i>Bagaço de laranja</i>	31
2.3.6	<i>Remoção de Resíduos Utilizando Adsorventes Alternativos</i>	32
2.3.7	<i>Remoção de Corante Reativo Utilizando Processos Combinados de Membrana e Adsorção</i>	34
2.4	SECAGEM	35
2.4.1	<i>Cinética de Secagem</i>	36
2.4.2	<i>Curvas Generalizadas de Secagem</i>	39
2.4.3	<i>Modelos Empíricos de Secagem</i>	40
2.4.4	<i>Isotermas de Equilíbrio</i>	40
2.4.5	<i>Secagem Convectiva de Materiais Orgânicos</i>	42
2.5	CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
CAPÍTULO III.....		45
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1	MATERIAIS	45
3.1.1	<i>Efluente têxtil</i>	45
3.1.2	<i>Membranas</i>	46
3.1.3	<i>Adsorvente</i>	46
3.2	PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA	46
3.2.1	<i>Estudo da Variação da Composição da Membrana</i>	46
3.2.2	<i>Módulo experimental utilizado nos ensaios de UF</i>	47
3.2.3	<i>Caracterização das Membranas</i>	48
3.2.3.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	48
3.2.3.2	<i>Determinação dos raios aparentes médios dos poros das membranas</i>	49
3.2.3.3	<i>Ensaio de caracterização da membrana por fluxo permeado</i>	49
3.2.4	<i>Influência do pH da Solução de Corante no PSM</i>	52
3.2.5	<i>Teste de Degradação da Membrana</i>	53
3.3	PROCESSO DE SECAGEM.....	53
3.3.1	<i>Determinação da Umidade Inicial do Bagaço</i>	53
3.3.2	<i>Módulo Experimental Utilizado na Secagem Convectiva</i>	53

3.3.3	<i>Determinação das Curvas de Secagem</i>	54
3.3.4	<i>Determinação das Curvas de Taxa de Secagem</i>	54
3.3.5	<i>Determinação das Curvas Generalizadas de Secagem e de Taxa de Secagem</i>	55
3.3.6	<i>Ajuste de Modelos Semi-Empíricos aos Dados de Secagem</i>	56
3.3.7	<i>Determinação do Coeficiente de Difusividade e da Energia de Ativação</i>	57
3.3.8	<i>Determinação das Isotermas de Equilíbrio</i>	59
3.3.8.1	<i>Método Dinâmico</i>	59
3.3.8.2	<i>Método Estático</i>	60
3.3.9	<i>Modelagem Matemática das Isotermas de Equilíbrio</i>	62
3.4	PROCESSO DE ADSORÇÃO	64
3.4.1	<i>Preparação do Adsorvente</i>	64
3.4.2	<i>Caracterização do Bagaço</i>	64
3.4.2.1	<i>Área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poro</i>	64
3.4.2.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	64
3.4.3	<i>Adsorção em Batelada</i>	65
3.4.3.1	<i>Determinação da granulometria, temperatura de secagem e pH</i>	65
3.4.3.2	<i>Teste cinético</i>	65
3.4.3.3	<i>Isotermas e cinética de adsorção</i>	66
3.4.3.4	<i>Determinação do tempo de equilíbrio para o algodão, o albedo e a casca de laranja.</i>	66
3.4.3.5	<i>Dessorção do bagaço de laranja</i>	67
3.4.4	<i>Adsorção em Processo Contínuo</i>	67
3.4.4.1	<i>Preparação e operação da coluna de adsorção</i>	68
3.4.4.2	<i>Cálculo da capacidade de adsorção da coluna</i>	69
	CAPÍTULO IV	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1	PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL COM MEMBRANAS	71
4.1.1	<i>Ensaio Preliminares</i>	71

4.1.2	<i>Variação da Composição de Sal para a Membrana</i>	73
4.1.3	<i>Caracterização e Determinação do Índice de Fouling na Membrana</i>	76
4.1.3.1	<i>Avaliação da influência do pH da solução de corante</i>	79
4.1.4	<i>Determinação do Raio Médio Aparente da Membrana</i>	80
4.1.5	<i>Teste de Degradação na Membrana</i>	81
4.1.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura na Membrana</i>	81
4.2	PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE.....	82
4.2.1	<i>Determinação da Umidade Inicial do Bagaço</i>	82
4.2.2	<i>Curvas de Secagem e Taxa de Secagem</i>	83
4.2.3	<i>Curvas Generalizadas de Secagem e Taxa de Secagem</i>	84
4.2.4	<i>Ajuste de Modelos Matemáticos Semi-Empíricos aos Dados de Secagem</i>	87
4.2.5	<i>Determinação da Difusividade Efetiva e da Energia de Ativação</i>	92
4.2.6	<i>Determinação das Isotermas de Equilíbrio pelo Método Dinâmico</i>	93
4.2.7	<i>Determinação das Isotermas de Equilíbrio pelo Método Estático</i>	98
4.3	PROCESSO DE ADSORÇÃO	102
4.3.1	<i>Análise de BET</i>	102
4.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura no Bagaço de Laranja</i> 103	
4.3.3	<i>Adsorção em Batelada</i>	104
4.3.3.1	<i>Determinação do pH da solução</i>	104
4.3.3.2	<i>Estudo da cinética do processo de adsorção</i>	106
4.3.3.3	<i>Avaliação do tempo de equilíbrio para o algodão, o albedo e a casca de laranja</i>	108
4.3.3.4	<i>Isotermas de adsorção</i>	110
4.3.3.5	<i>Aplicação de Modelos Matemáticos para a Cinética de Adsorção</i>	113
4.3.3.6	<i>Dessorção do bagaço de laranja</i>	115
4.3.4	<i>Adsorção Contínua</i>	116

4.3.4.1	<i>Influência da vazão de alimentação e altura do leito</i>	116
4.3.4.2	<i>Influência da concentração inicial</i>	120
4.4	COMBINAÇÃO DOS PROCESSOS COM MEMBRANA E ADSORÇÃO	122
CAPÍTULO V		129
5	CONCLUSÕES	129
CAPÍTULO VI		133
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão (SAUER, 2002)	4
Figura 2. Estrutura de fixação do corante à fibra (ALMEIDA, 2006)	9
Figura 3. Esquema básico de funcionamento de uma membrana.....	12
Figura 4. Principais processos com membranas, seus limites de separação e intervalos de pressão normalmente utilizados.....	14
Figura 5. Variação do fluxo permeado com o tempo em processos de separação com membranas (HABERT <i>et al.</i> , 2006)	17
Figura 6. Representação de tipos de isotermas.....	23
Figura 7. Os quatro passos da adsorção (VALENCIA, 2007)	26
Figura 8. Perfil de concentração da adsorção em coluna de leito fixo (BARROS, 2003) ..	27
Figura 9. Perfil de concentração da curva de ruptura na saída do leito (GEANKOPLIS, 1993)	28
Figura 10. A estrutura de laranja	30
Figura 11. Curva de secagem típica em condições constantes de secagem do teor de umidade em função do tempo (GEANKOPLIS, 1993).....	37
Figura 12. Curva da taxa de secagem em condições constantes que relacionam a taxa de secagem em função do teor de umidade (GEANKOPLIS, 1993)	37
Figura 13. Isoterma de sorção.....	41
Figura 14. Estrutura molecular do corante reativo azul 5G (SANTOS <i>et al.</i> , 2007)	45
Figura 15. Fluxograma das etapas e condições utilizadas na preparação das membranas, adaptado de JULIANO (2004)	47
Figura 16. Célula de ultrafiltração perpendicular	48
Figura 17. Módulo experimental, sistema convectivo (LUZ, 2006)	54
Figura 18. Equipamento para medida da atividade da água	59
Figura 19. Frasco contendo a solução salina e a amostra de bagaço de laranja	62
Figura 20. Módulo experimental de adsorção	68
Figura 21. Fluxo permeado com água destilada e solução de corante para a membrana M1. Condições: concentração de 70 ppm, sem ajuste de pH.....	71
Figura 22. Fluxo com corante para a membrana M1. Condições: P_{op} de 4,0 bar, concentração de 70 ppm, sem ajuste de pH.....	73

Figura 23. Determinação da P_{op} com água destilada para a membrana M5	76
Figura 24. Fluxo limpo da membrana M5. Condição: pressão de 0,5 bar.....	77
Figura 25 Determinação da P_{op} para a solução de corante com a membrana M5	77
Figura 26. Fluxo permeado com corante na membrana M5 na P_{op} de 1,0 bar	78
Figura 27. Comparação dos fluxos J_{limpo} e J_{sujo} na membrana M5	79
Figura 28 Variação do pH da solução na membrana M5	80
Figura 29 Microscopia eletrônica de varredura nas membranas preparadas a partir de 16,4% de PSF e 3% de KCl a) ampliação 450 X, b) ampliação de 500X.....	82
Figura 30. Curvas de secagem do bagaço de laranja.....	83
Figura 31. Curvas de taxa de secagem do bagaço de laranja	84
Figura 32. Curvas de secagem generalizada pelo modelo de PAGE (1949), Equação 28 e modelo de Motta Lima <i>et al.</i> (2002), Equação 29.....	85
Figura 33. Gráfico de resíduos para o modelo de Motta Lima <i>et al.</i> (2002).....	86
Figura 34. Ajuste da curva de TSN pelas Equações 25 e 26, modelos proposto por Hodges (1982) e Toffoli (2005), respectivamente.....	86
Figura 35. Gráfico de resíduos para o modelo proposto por Toffoli (2005), Equação 31 ..	87
Figura 36. Dados experimentais de secagem e modelos ajustados aos dados experimentais, temperatura de 33 ± 1 °C	88
Figura 37. Dados experimentais de secagem e modelos ajustados aos dados experimentais, temperatura de 41 ± 1 °C	88
Figura 38. Dados experimentais de secagem e modelos ajustados aos dados experimentais, temperatura de 50 ± 1 °C	89
Figura 39. Dados experimentais de secagem e modelos ajustados aos dados experimentais, temperatura de 66 ± 1 °C	89
Figura 40. Dados experimentais de secagem e modelos ajustados aos dados experimentais, temperatura de 80 ± 1 °C	90
Figura 41. Dados experimentais de secagem e modelos ajustados aos dados experimentais, temperatura de 92 ± 1 °C	90
Figura 42. Efeito da temperatura na difusividade efetiva.....	93
Figura 43. Isotermas de equilíbrio do bagaço de laranja.....	94
Figura 44. Isotermas de equilíbrio para a membrana de laranja.....	95
Figura 45. Isotermas de equilíbrio para a casca de laranja.....	95
Figura 46. Isotermas de equilíbrio para o albedo de laranja.....	96

Figura 47. Ajuste dos modelos matemáticos para o bagaço na temperatura de 25 °C.	96
Figura 48. Ajuste dos modelos matemáticos para o bagaço na temperatura de 35 °C.	97
Figura 49. Ajuste dos modelos matemáticos para o bagaço na temperatura de 45 °C.	97
Figura 50. Isotermas de equilíbrio obtidas pelo método estático para o bagaço de laranja ...	98
Figura 51. Isoterma de equilíbrio do bagaço de laranja, obtida na temperatura de 25 °C e ajustada por modelos da literatura	99
Figura 52. Isoterma de equilíbrio do bagaço de laranja, obtida na temperatura de 35 °C e ajustada por modelos da literatura	99
Figura 53. Isoterma de equilíbrio do bagaço de laranja obtida na temperatura de 50 °C e ajustada por modelos da literatura	100
Figura 54. Resíduos estimados para os modelos de Luikov (1992) e Halsey (1976)	102
Figura 55. Microscopia eletrônica de varredura: a) bagaço seco na temperatura 42 ± 2 °C (ampliação de 1000 X) b) bagaço seco na temperatura 66 ± 2 °C (ampliação de 500 X), c) bagaço seco na temperatura 80 ± 2 °C (ampliação de 1000 X).....	103
Figura 56. Efeito do pH da solução na remoção do corante reativo azul 5G. Condições: V = 25 mL, $C_0 = 70$ ppm, $m_{ads} = 0,025$ g, $T_{sec} = 80 \pm 2$ °C	104
Figura 57. Influência do tamanho de partícula e da temperatura de secagem do bagaço na remoção do corante. Condições: V = 25 mL, $C_0 = 70$ ppm, pH = 2 e $m_{ads} = 0,025$ g 106	
Figura 58. Cinética de adsorção para o bagaço de laranja na temperatura de 25 ± 1 °C. Condições: V = 25 mL, pH = 2, $T_{sec} = 42 \pm 2$ °C e $m_{ads} = 0,025$ g, rotação = 150 rpm	107
Figura 59. Cinética de adsorção para o bagaço de laranja na temperatura de 40 ± 1 °C. Condições: V = 25 mL, pH = 2, $T_{sec} = 42 \pm 2$ °C e $m_{ads} = 0,025$ g, rotação = 150 rpm	107
Figura 60. Tempo de equilíbrio para a casca, albedo e algodão. Condições: V = 25 mL, pH = 2, $T_{sec} = 42 \pm 2$ °C e $C_0 = 70$ ppm e rotação = 150 rpm	109
Figura 61. Microscopia eletrônica de varredura da a) casca de laranja (ampliação de 2000X), b) albedo de laranja (ampliação de 7000X), c) algodão (ampliação de 3000X). Condições: $T_{sec} 42 \pm 2$ °C.....	110
Figura 62. Isotermas de adsorção nas temperaturas de 25 e 40 ± 1 °C.....	111
Figura 63. Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o bagaço de laranja na temperatura da solução de 25 ± 1 °C.....	112

Figura 64. Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o bagaço de laranja na temperatura da solução de 40 ± 1 °C.....	112
Figura 65. Modelo de pseudo-segunda ordem do processo de adsorção do corante pelo bagaço de laranja na temperatura de solução de 25 ± 1 °C.....	114
Figura 66. Modelo de pseudo-segunda ordem do processo de adsorção do corante pelo bagaço de laranja na temperatura de solução de 40 ± 1 °C.....	115
Figura 67. Dessorção para a remoção do corante reativo azul 5G	115
Figura 68. Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0 = 20$ ppm, $H = 8$ cm e $Q = 1,0; 2,0$ e $4,0$ mL/min	116
Figura 69. Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0 = 20$ ppm, $H = 15$ cm e $Q = 1,0; 2,0$ e $4,0$ mL/min.....	117
Figura 70 Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0 = 20$ ppm, $H = 23$ cm e $Q = 1,0; 2,0$ e $4,0$ mL/min	118
Figura 71 Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0=35$ ppm, $H=15$ cm e $Q=1,0$ e $2,0$ mL/min.	120
Figura 72. Curvas de ruptura obtidas nas condições: $H=15$ cm, $Q=1,0$ mL/min, $m_{ads}=3,13$ g e $C_0=20, 35$ e 70 ppm	121
Figura 73. Fluxograma simplificado do processo de remoção do corante reativo azul 5G do efluente têxtil sintético.....	123
Figura 74. Curva de ruptura obtida nas condições: $H=15$ cm, $Q=1,0$ mL/min, $m_{ads}=5,2$ g e $C_0=20$ ppm.....	124
Figura 75. Aspectos visuais do corante alimentado à membrana e retirado do processo de adsorção	125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos corantes.....	8
Tabela 2. Processo de separação por membranas comerciais (HABERT <i>et al.</i> , 2006).....	13
Tabela 3. Umidade relativa dos sais em relação à temperatura.....	61
Tabela 4. Solubilidade dos sais com a temperatura (SOUSA, 2003).....	61
Tabela 5. Modelos de sorção empregados na modelagem das isotermas de equilíbrio	63
Tabela 6. Variação da composição das membranas de PSF 22 kDa.....	74
Tabela 7. Ensaio de caracterização por fluxo permeado com as novas membranas de PSF de 22 kDa. Condições: concentração de 70 ppm, temperatura ambiente e solução com agitação	74
Tabela 8. Variação da concentração inicial de corante na membrana M2-B.	75
Tabela 9. Dados de fluxo permeado de água destilada e solução de BSA.....	80
Tabela 10. Teste de Degradação da Membrana M6.....	81
Tabela 11. Valores dos parâmetros e testes estatísticos dos modelos de Page (1949) e Motta Lima <i>et al.</i> (2002)	85
Tabela 12. Valores das constantes e testes estatísticos dos modelos de Hodges (1982) e Toffoli (2005)	87
Tabela 13. Comparação estatística do comportamento dos modelos.....	91
Tabela 14. Valores estimados dos parâmetros para o modelo de Page (1949)	92
Tabela 15. Parâmetros do modelo de BET (1978)	97
Tabela 16. Parâmetros do modelo de Sabbah (2001).....	98
Tabela 17. Parâmetros do modelo de Oswin (1946)	98
Tabela 18. Parâmetros de ajuste dos modelos para o bagaço de laranja nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C	101
Tabela 19. Caracterização do bagaço de laranja em BET.....	102
Tabela 20. Valores dos parâmetros do modelo de Freundlich.	112
Tabela 21. Valores dos coeficientes do modelo de Langmuir.....	113
Tabela 22. Constantes cinéticas do modelo pseudo-segunda ordem a 25 ± 1 °C	113
Tabela 23. Constantes cinéticas do modelo pseudo-segunda ordem a 40 ± 1 °C	114
Tabela 24. Características operacionais da coluna nas condições: C ₀ = 20 ppm, H = 15 cm, m _{ads} = 5,2 g e Q = 1,0; 2,0 e 4,0 mL/min.....	119

Tabela 25. Características operacionais da coluna nas condições: $C_0=35$ ppm, $H=15$ cm, $m_{ads}=5,2$ g, $Q=1,0$ e $2,0$ mL/min	120
Tabela 26. Características operacionais da coluna nas condições: $H = 15$ cm, $Q = 1,0$ mL/min, $m_{ads} = 3,13$ g e $C_0 = 20, 35$ e 70 ppm	122
Tabela 27. Características operacionais da coluna de altura 15 cm e vazão de $1,0$ mL/min.	124
Tabela 28. Principais resultados obtidos	126

NOMENCLATURA

a e b	parâmetros do modelo de taxa de secagem normalizada TSN (-), Equação 11
a ₂ e b ₂	parâmetros do modelo de taxa de secagem normalizada média TSNM (-), Equação 12
a ₁	parâmetros do modelo de Page (1949) (-), Equação 23
a ₃ e b ₃	parâmetros do modelo de Motta Lima <i>et al.</i> (2002) (-), Equação 24
a ₄ e b ₄	parâmetros do modelo de Hodges (1982) (-), Equação 25
a ₅ , b ₅ e c ₄	parâmetros do modelo de Toffoli (2005) (-), Equação 26
a _w	atividade da água (-)
A	área útil da membrana (m ²)
A _{sup}	Área superficial dos poros (m ² /g)
C _A	concentração de corante na alimentação (PPM)
C _{C,BSA}	concentração de moléculas presentes, neste caso BSA, no concentrado/retentado (ppm)
C _{eq}	concentração de equilíbrio (ppm)
C _f	concentração final, após ser atingido o equilíbrio da solução (ppm)
C ₀	concentração inicial do corante (ppm)
C _{P,BSA}	concentração de moléculas (BSA) presentes no permeado (ppm)
C _p	concentração de moléculas de corante presentes no permeado (ppm)
C _R (%)	retenção percentual do soluto de massa molar e diâmetro conhecido (albumina bovina - BSA) (%)
C _t	concentração de solução em determinado tempo (ppm)
D ₀	fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (m ² /s)
D _{eff}	coeficiente de difusividade efetiva (m ² /s)
\bar{D} _{médio}	diâmetro médio dos poros (Å)
E _{act}	energia de ativação (kJ/mol)
E e F	parâmetros dos modelos de Dois Termos (1974) e Wang e Singh (1978) (-), Equações 27 e 30
F (%)	índice de <i>fouling</i> (%)
H _U	comprimento do leito utilizado (cm)

H_T	comprimento total do leito (cm)
J	fluxo permeado (kg/hm^2)
J_{limpo}	fluxo com água destilada na pressão de 0,5 bar (kg/hm^2)
J_{final}	fluxo com água destilada após a permeação com solução de corante (kg/hm^2)
k_1 e k_2	parâmetros dos modelos de Page (1949) e Motta Lima <i>et al.</i> (2002) (-), Equações 23 e 24
K	constante de secagem (1/min), Equação 13
K_1	constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem no equilíbrio (1/min)
K_2	constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem no equilíbrio (g/mg min)
K_F	capacidade de adsorção do modelo de Freundlich (mg/L)
K_L	constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a entalpia de adsorção (L/mg)
L	metade da espessura da amostra (m)
L_p	permeabilidade hidráulica da membrana ($\text{kg}/\text{hm}^2\text{bar}$)
m_{ads}	massa de adsorvente seco (g)
MM	massa molar (g/gmol)
MF	microfiltração (-)
m_p	massa de permeado coletada no intervalo de tempo (kg)
M_{seca}	massa seca obtida em estufa (g)
$M_{\text{úmida}}$	massa de água presente na amostra (g)
n	parâmetro que incorpora todos os fatores que afetam o processo de adsorção, tais como, capacidade de adsorção e intensidade e se encontra na faixa de 0 e 1 (-)
n_1	parâmetro do modelo de Page (1949) (-)
N_1	número de experimentos (-)
N	taxa de secagem (-)
N_c	taxa de secagem média (-)
N_{max}	taxa de secagem máxima (-)
N_t	taxa instantânea (-)
OI	osmose inversa

$P_{\text{sat}(T)}$	pressão parcial da água pura à mesma temperatura (N/m^2)
PSM	processo de separação por membranas
PSF	polisulfona
P_w	pressão parcial de vapor do produto (N/m^2)
q_{eq}	quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente (mg cor/g ads)
q_{max}	máxima quantidade de corante por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada da superfície (mg cor/g ads)
q_t	quantidade de corante adsorvido em um determinado tempo (mg cor/g ads)
q_U	quantidade de corante adsorvido pelo bagaço de laranja (mg cor/g ads)
Q_{alim}	vazão de alimentação (L/h)
r	raio médio dos poros da membrana (m ou Å).
r_s	raio médio do soluto (Å)
R	constante universal dos gases (8,314 kJ/mol K)
R_a	resistência adicional devido ao fenômeno de adsorção (1/m)
R_b	resistência adicional devido ao bloqueio físico de poros (1/m)
R_g	resistência adicional devido à formação de uma camada gel sobre a membrana (1/m)
R_L	parâmetro de equilíbrio (-), Equação 7
R_m	resistência ao transporte através da membrana (1/m)
RM	raiz do erro médio ao quadrado (-)
R_{pc}	resistência adicional devido ao fenômeno de polarização de concentração (1/m)
R_T	resistência total à transferência de massa através da membrana (1/m)
$R(\%)$	percentual de remoção de corante (%)
t	tempo de coleta da amostra (min)
t_{ad}	tempo adimensional (-)
t_b	tempo relativo ao ponto de ruptura (h)
t_t	tempo equivalente a capacidade estequiométrica ou total (h)
t_u	tempo útil do leito (h)
T	temperatura absoluta (K)
T_{sec}	temperatura de secagem convectiva do bagaço ($^{\circ}\text{C}$)
TSN	taxa de secagem normalizada (-)
TSNM	taxa de secagem normalizada média (-)

UF	ultrafiltração (-)
UR	umidade relativa do ambiente (%)
V	volume de solução (L)
V_{poros}	volume de poros (cm^3/g)
X	umidade do material ($\text{g H}_2\text{O}/\text{g sól. seco}$)
X (b.s)	umidade do produto em um determinado tempo (b.s), Equação 21
X_{eq}	umidade de equilíbrio ($\text{g H}_2\text{O}/\text{g sól. seco}$)
$X_{\text{exp},i}$	umidade obtida experimentalmente (b.s.)
$X_{\text{pred},i}$	umidade predita pelo modelo (b.s.)
$X_{\text{resid},i}$	umidade residual (b.s.)
X_m	conteúdo de umidade na monocamada molecular (g/g)
X_0	umidade inicial do material ($\text{g H}_2\text{O}/\text{g sól. seco}$)
ZTM	zona de transferência de massa (-)

Letras Gregas:

δ_m	espessura efetiva da camada (m)
ε	fração da área dos poros (%)
μ_f	viscosidade absoluta da água (kg/ms)
τ	fator de tortuosidade do poro (-)
ΔC	diferença de concentração (-)
Δt	variação de tempo (h)
ΔP	pressão transmembrana (kPa)
ΔV	diferença de potencial elétrico (-)

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

O conhecimento dos efeitos nocivos à saúde e ao meio ambiente provocados pela liberação de corantes têxteis e a crescente preocupação mundial com a preservação do deste têm feito com que a indústria têxtil tente reduzir ao máximo a poluição causada por seu processo industrial.

A indústria têxtil utiliza uma grande quantidade de água em seu processamento, resultando em um elevado volume de efluentes, com a presença de diversos contaminantes e em concentrações muito variadas, que dependem do tipo de preparação e de tingimento utilizados. Além disto, algumas classes de corantes, principalmente os azocorantes, podem ser carcinogênicas e/ou mutagênicas (KUNZ *et al.*, 2002). Estima-se ainda, que pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido às perdas ocorridas durante o processo de fixação da cor às fibras (SAQUIB e MUNEER, 2002). Os corantes têxteis utilizados atualmente possuem um alto grau de estabilidade química e fotocatalítica, de forma a manter a cor por mais tempo, tornando-se cada vez mais difícil a sua remoção dos efluentes gerados.

Várias são as técnicas de tratamento de efluentes utilizadas, tais como: coagulação e floculação, adsorção, membranas, processos de eletrólise do corante, lodos ativados, reações fotoquímicas, processos oxidativos avançados, dentre outras (GUARATINI e ZANONI, 2000; UEDA, 2006 e JULIANO, 2004).

A utilização do processo de separação com membranas tem recebido grande atenção na busca de tratamentos para a remoção de corantes têxteis, pois apresenta uma série de vantagens, tais como: economia de energia, seletividade, simplicidade de operação e de *scale-up*, além de redução do consumo de produtos químicos.

O processo de adsorção, que tem sua aplicação em várias indústrias, inclusive no tratamento de resíduos líquidos industriais, apresenta-se como uma excelente alternativa para complementar o tratamento do efluente têxtil com membranas. A eficiência da adsorção está diretamente relacionada com o tipo de adsorvente empregado. Assim, o desenvolvimento de adsorventes com alta capacidade de adsorção de corante, disponível em grandes quantidades e aliado a um custo atrativo, é um fato interessante de estudo.

Determinados tipos de resíduos sólidos industriais podem ser empregados na remoção de corantes têxteis, como é o caso do bagaço de laranja, que apresenta características naturais adsorptivas que poderiam se assemelhar às do carvão ativado. O bagaço de laranja é um dos subprodutos da indústria de processamento de suco de laranja, gerado em grandes quantidades, pois uma laranja produz em média 42 a 50% deste resíduo (ÍTAVO *et al.*, 2000). Atualmente sua principal utilização é na alimentação animal, na forma de ensilagem ou de farelo de polpa peletizado.

Assim, o presente trabalho propõe a utilização do processo de separação com membranas poliméricas, combinado com a adsorção em bagaço de laranja, no tratamento de um efluente têxtil sintético produzido a partir do corante reativo azul 5G. O destaque deste trabalho é a utilização de um resíduo sólido industrial, o bagaço de laranja, para o tratamento de outro resíduo líquido, o efluente da indústria têxtil, sendo ambos os resíduos encontrados em grande quantidade na região de Maringá-PR.

Para tanto, os principais objetivos deste trabalho são: produzir membranas poliméricas pela técnica da inversão de fases e caracterizá-las; realizar um estudo do índice de *fouling* das membranas; preparar e caracterizar o bagaço de laranja; analisar a cinética de adsorção em batelada; aplicar o processo de adsorção em colunas de leito fixo em diferentes concentrações de corante, vazões de alimentação e altura de leito e estudar a combinação dos processos de membrana e adsorção.

O presente trabalho está estruturado em cinco capítulos. No Capítulo 1 referente à introdução, é apresentado o problema de forma sucinta, bem como as técnicas utilizadas para a sua solução e os principais objetivos do trabalho. O Capítulo 2 trata da revisão bibliográfica, sendo apresentadas as principais informações necessárias para o desenvolvimento do presente trabalho referentes à indústria têxtil, processo de separação por membranas, secagem e adsorção, bem como a apresentação de alguns trabalhos científicos referentes ao assunto em estudo. O Capítulo 3 refere-se à etapa de materiais e métodos, sendo descritas as metodologias e técnicas empregadas para a obtenção dos dados experimentais. Os resultados obtidos, bem como as discussões e comparações com outros trabalhos, são apresentados no Capítulo 4. No Capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões do trabalho.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

O processo de industrialização no Brasil teve seu início com a indústria têxtil. No segmento tecelagem, o Brasil detém vantagem competitiva na fabricação de tecidos pesados, compostos dos tecidos *índigo/denim*, que são de ampla utilização em calças, jaquetas, camisas, tanto para o segmento masculino como feminino, com destaque para sua utilização na confecção de uniformes profissionais (SOUSA, 2003).

A indústria têxtil é uma fonte geradora de vários tipos de poluentes, destacando-se os efluentes líquidos, os quais possuem uma elevada carga de corantes, vindos principalmente do processo de tingimento. Os corantes têxteis em sua maioria são compostos aromáticos de elevada massa molar, muitas vezes carcinogênico e mutagênico e quando presentes em efluentes industriais podem causar sérios problemas de contaminação ambiental, devido a sua elevada toxicidade. Assim, a remoção desses corantes dos rejeitos é um problema que aflige o setor têxtil.

2.1.1 Etapas do Processo Produtivo de Materiais Têxteis

O processo produtivo na indústria têxtil é bastante diversificado podendo conter um conjunto de etapas tais como: fiação, engomagem, tecelagem, chamuscagem, secagem, tingimento, acabamento, etc. Na Figura 1, é apresentado um fluxograma simplificado de todas as etapas do processamento utilizando como matéria prima o algodão, bem como as etapas onde se tem o maior consumo de água, com a respectiva formação de efluente. Em seguida, são descritas de forma sucinta cada uma das etapas.

- **engomagem:** processo que interfere diretamente na produção da tecelagem. Os fios passam para formar o tecido visando o aumento da sua resistência mecânica, para resistir aos esforços nos teares, resultando em um tecido mais encorpado na etapa da confecção. São utilizadas gomas próprias para cada tipo de fio, as quais possuem características como: poder de adesão às fibras, boa resistência à abrasão, fluidez e poder de penetração, fácil desengomagem e ser biodegradável, dentre outras;

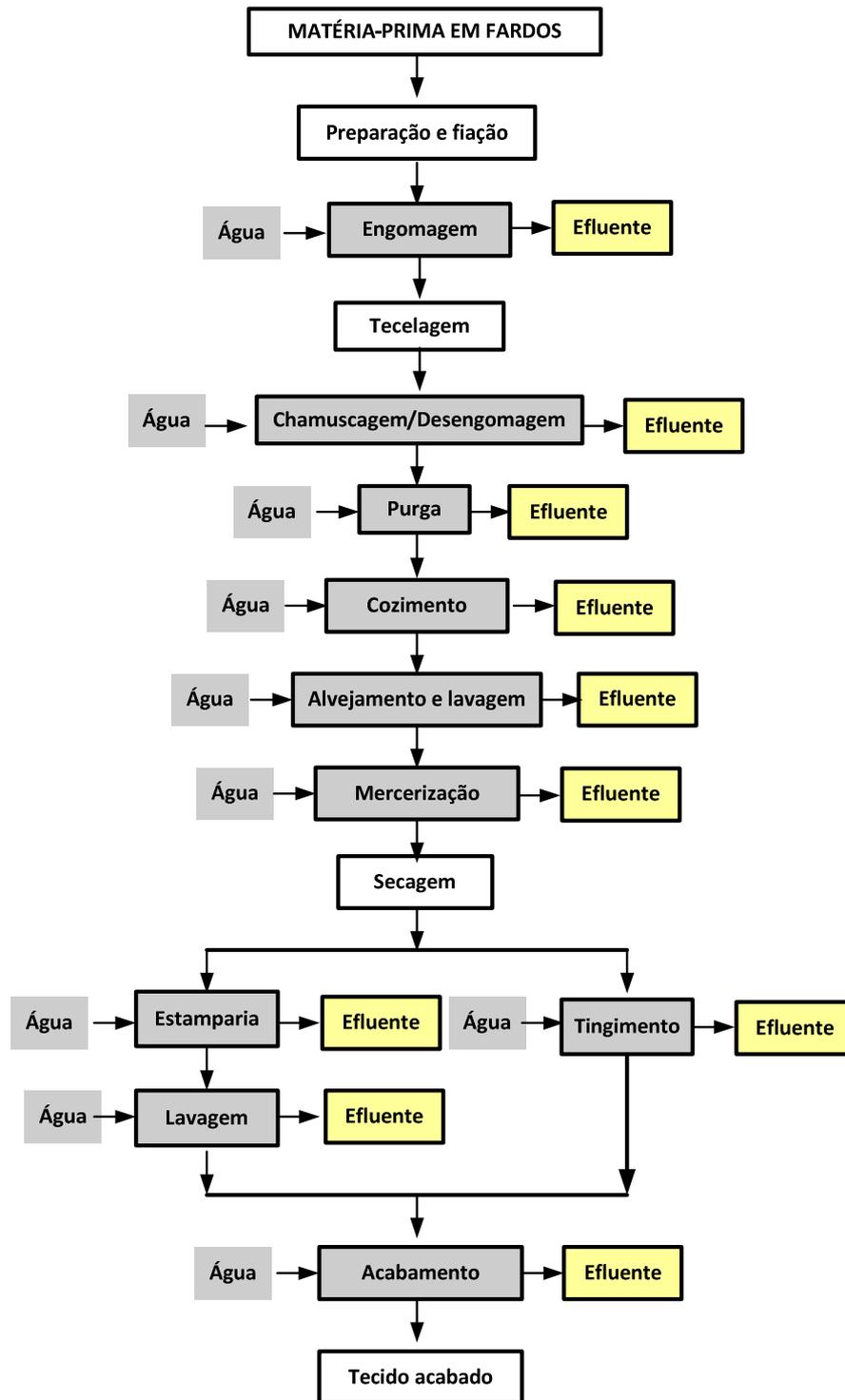


Figura 1. Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão (SAUER, 2002)

- **tecelagem:** processo de construção das tramas do tecido, com um conjunto de fios dispostos longitudinalmente através dos quais a trama é tecida, chamado de urdume ou urdidura;

- **chamuscagem ou desengomagem:** a chamuscagem é um processo seco em que o tecido passa por chamas para queima de fibrilas e pequenas sujeiras. Melhora a aparência visual e o toque do tecido pela eliminação de partículas que estão sobre a sua face. A desengomagem é utilizada para remoção da goma aplicada anteriormente para tecelagem. As fibras sintéticas são geralmente engomadas com gomas solúveis em água que são facilmente removidas pela lavagem com água quente ou no processo de cozimento. Dentre os diversos materiais, as fibras naturais tais como o algodão, são muitas vezes engomadas com gomas ou misturas de gomas sendo necessária a sua remoção antes do cozimento, pois elas podem reagir e causar a mudança de cor quando expostas ao hidróxido de sódio no cozimento (EPA, 1997);
- **purga:** limpeza das fibras com a remoção de óleos e gorduras existentes em fibras naturais e remoção de óleos de encimagem presentes em fibras sintéticas, melhorando a hidrofiliabilidade da fibra e a preparando para o tingimento posterior;
- **cozimento (pré-alveijamento):** processo de branqueamento que remove as impurezas das fibras, fios ou tecido pela lavagem. Utilizam-se normalmente soluções alcalinas para o cozimento ou soluções solventes. As impurezas deste processo podem incluir lubrificantes, sujeira e outros materiais naturais, gomas solúveis em água, agentes antiestáticos e tintas residuais usadas para identificação do fio;
- **alveijamento:** processo que remove as ceras e graxas, substâncias solúveis e a coloração amarelada natural das fibras do algodão e de outras fibras, aumentando assim a sua brancura. Substâncias auxiliares são utilizadas durante o processo e enxágue final, tais como: ácido sulfúrico, ácido clorídrico, soda cáustica, bissulfito de sódio e surfactantes, as quais contribuem para a carga poluidora. Esta operação é necessária se o tecido acabado for branco ou tinto em cores claras;
- **mercerização:** consiste na aplicação de soda cáustica sobre o tecido de algodão sob tensão. A soda cáustica reage com a celulose das fibras de algodão causando um intumescimento da fibra, deixando-a com um perfil mais redondo, e diminuindo as zonas amorfas da celulose, o resultado final é uma melhor hidrofiliabilidade da fibra, uma aparência mais lustrosa e um toque mais macio no tecido;
- **tingimento:** confere cor aos fios ou tecidos e aumenta o valor do produto final. Os materiais têxteis são tingidos usando uma ampla gama de corantes, técnicas e equipamentos, os quais são em sua maioria, sintéticos, tipicamente derivados do alcatrão e derivados do petróleo EPA (1997);

- **estamparia:** pode ser o toque final para os produtos já confeccionados, é o processo de coloração apenas na face do tecido, podendo fazer uma cor lisa ou com desenhos. Nesta etapa são utilizados pigmentos em cerca de 75 a 85% do total das operações de estampagem, não sendo necessárias etapas de lavagem (EPA, 1997);
- **acabamento:** realizado por transporte mecânico ou químico para melhorar algumas propriedades do tecido, tais como: aparência, brilho, toque, caimento, resistência, estabilidade e repelência à sujeira, à água e ao fogo.

As operações de limpeza, tingimento e acabamento na indústria têxtil geram uma grande quantidade de efluentes. A recirculação destes, com a recuperação dos produtos químicos e subprodutos presentes bem como a reutilização da água, constituem os maiores desafios enfrentados pela indústria têxtil (MELO, 2005). Tais atitudes representam um ganho econômico considerável, principalmente, em relação à reutilização da água no processo, após, a instituição da lei federal nº 9.433/97 (ANA – Agência Nacional de Águas, 2002) que estabelece a cobrança pelo uso da água.

Atualmente, o Brasil vem conquistando o mercado externo e se posicionando como um importante exportador de algodão. Entretanto, no mercado externo, além de rígidos padrões de qualidade, é crescente a exigência de conformidade legal (propriedade intelectual, social e ambiental) na geração do produto.

2.1.2 Meio Ambiente e Efluente Têxtil

Do ponto de vista ambiental, a indústria têxtil é considerada uma atividade potencialmente poluidora decorrente do processo e do descarte dos efluentes líquidos gerados, os quais, além da cor, ainda possuem uma concentração elevada de matéria orgânica (DBO) (MELO, 2005 e ROBINSON *et al.*, 2000).

A indústria têxtil brasileira, a partir do final dos anos 90, iniciou um processo de mudança de atitude em relação às questões ambientais. Passou de ações tímidas, em sua maioria, condicionadas ao atendimento de exigências impostas por legislação, para a implementação formal de sistemas de gestão ambiental baseados em normas internacionais. A possibilidade de redução de custos, por meio de um gerenciamento mais eficiente, além, da demanda principalmente dos clientes internacionais, por produtos ecologicamente corretos, está fazendo com que, a indústria têxtil demonstre que é ambientalmente responsável na realização de suas atividades.

Como se pode observar na Figura 1, várias são as etapas do processo têxtil que produzem efluentes líquidos, dentre elas destacam-se: a engomagem, a tecelagem, a desengomagem, o cozimento, o alveijamento e as etapas de estamparia e tingimento, que representam a geração de efluentes com a maior quantidade de corante do processo.

As composições dos efluentes líquidos, em cada processo, variam em função das inúmeras técnicas, equipamentos, corantes, auxiliares químicos e matérias-primas utilizadas. Os efluentes líquidos da indústria têxtil, são tóxicos e geralmente não biodegradáveis. A não biodegradabilidade, se deve ao alto conteúdo de corantes não fixados à fibra, cerca de 15 a 20%, aos surfactantes e aditivos que, geralmente são compostos orgânicos de estruturas complexas (DALLAGO *et al.*, 2005, SIVARAJ *et al.*, 2001). Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações no meio aquático, causando toxidade aguda e crônica nos ecossistemas. Alguns destes corantes são carcinogênicos e/ou mutagênicos, tais como fenóis, benzeno, tolueno e outros hidrocarbonetos. A presença de produtos químicos, como sulfitos e enxofre no efluente, causam a rápida redução de oxigênio dissolvido, afetando assim, a vida aquática. As contaminações de rios e lagos com estes compostos provocam além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora.

Estudos recentes realizados entre as indústrias têxteis europeias conduzem a valores médios para a vazão de efluentes gerados da ordem de 60-136 L/kg para malharias que processam principalmente tecidos de algodão e 35-229 L/kg em indústrias cujo principal produto é a malha sintética (PINTO *et al.*, 2005).

2.1.3 Corantes Têxteis

Os corantes têxteis são compostos orgânicos que apresentam a finalidade de conferir cor a uma determinada fibra. Os corantes sintéticos são extensivamente empregados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo. Os corantes mais utilizados são: os ácidos, básicos, dispersos, azos, diazos, baseados em antraquinona e corantes de metais complexos (PERUZZO, 2003). A Tabela 1 mostra os principais corantes, com suas características e aplicações adaptado de Peruzzo (2003); Kamradt (2004) e Guaratini e Zanoni (2000).

Tabela 1. Classificação dos corantes.

Corantes	Características	Aplicação
Ácidos	<ul style="list-style-type: none"> • corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos; • corante solúvel em água. 	<i>Nylon</i> , seda, couro, lã
Básicos	<ul style="list-style-type: none"> • corantes catiônicos. 	Papel e fibras acrílicas
Diretos	<ul style="list-style-type: none"> • sem a necessidade de outros agentes químicos para fixar o corante à fibra; • compostos solúveis em água; • classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos; • menor perda durante aplicação, menor teor no efluente. 	Lã e seda, sendo também utilizado em algodão e <i>rayon</i>
Dispersos	<ul style="list-style-type: none"> • o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose; • insolúveis em água. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. 	Acetato, poliéster, <i>nylon</i>
Reativos	<ul style="list-style-type: none"> • um grupo eletrofilico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas; • solúveis em água e corantes ácidos são os que apresentam maiores problemas no tratamento do efluente, pois estes tendem a passar através de sistemas de tratamentos convencionais. 	Algodão, lã, celulose
Azóicos	<ul style="list-style-type: none"> • insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. 	Fibras
Á cuba	<ul style="list-style-type: none"> • grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides; • praticamente insolúveis em água. São aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original, insolúvel. 	Algodão, <i>rayon</i> e linho

Aproximadamente, 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 700.000 toneladas no mundo, sendo que 26.500 toneladas são gastos somente no Brasil (KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo) ou de acordo com o método pelo qual se fixam à fibra têxtil. No caso dos corantes reativos, eles contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas (GUARATINI e ZANONI, 2000). Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico, pelo grupo hidroxila da celulose. A Figura 2 mostra a reação que ocorre quando o corante reage com a fibra. Neste caso, os átomos de cloro, podem ser substituídos por grupos -OH ou -NH₂ e os cloros são substituídos pelos grupos hidroxilas da celulose ou aminos das proteínas (lã).

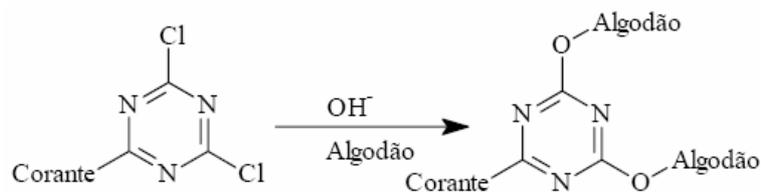


Figura 2. Estrutura de fixação do corante à fibra (ALMEIDA, 2006)

Os corantes reativos, possuem como característica, alta solubilidade em água e o estabelecimento da ligação covalente, entre o corante e a fibra, é o que confere a maior estabilidade na cor do tecido tingido, quando comparado a outros tipos de corante. No Brasil, a classe dos corantes reativos é considerada a mais importante para a tinturaria do algodão, devido à sua facilidade de tingimento, pois, alcança todas as tonalidades desejadas, com bons índices de solidez (JULIANO, 2004). Segundo EPA (1997) o poder de fixação dos corantes reativos é de 60 a 90%.

2.1.4 Processos de Remoção de Cor dos Efluentes Têxteis

As operações de tingimento geram efluentes coloridos que, mesmo em pequenas concentrações, se tornam perceptíveis causando impactos negativos sobre os corpos hídricos, caso sejam lançados sem nenhum tipo de tratamento. Deste modo o estudo de métodos para a remoção da cor das águas de rejeito tem recebido enorme atenção, com

desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento deste tipo de efluente. Atualmente, os principais métodos utilizados para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis são os processos físico-químicos, como coagulação, floculação, oxidação, decantação, adsorção, processos de separação com membranas e os processos biológicos, onde os lodos ativados são os mais aplicados.

Para a redução das cargas de difícil decomposição, como é o caso dos corantes, frequentemente se utilizam processos de coagulação-floculação por meio da adição de produtos químicos ao efluente que auxiliam na formação de flocos, os quais são retidos por meio de sedimentação, flotação e filtração (JULIANO, 2004). A descoloração dos efluentes pode ainda ser realizada por meio da oxidação química com ozônio que apresenta alto poder oxidante. O processo de ozonização é capaz de decompor as moléculas de corante que assim pode ser facilmente biodegradadas.

Segundo Juliano (2004), Ciardelli e Ranieri (2001) testaram a eficiência de dois processos de oxidação: a ozonização e a eletrofloculação na remoção de substâncias poluentes de efluentes das indústrias têxteis. O tratamento com ozônio promoveu uma remoção média da cor de 97,5% (JULIANO, 2004). O tratamento eletroquímico mostrou ser muito eficiente na remoção de cor, variando de 80 a 100% de remoção (CIARDELLI e RANIERI, 2001). Lin e Lin (1993) estudaram o tratamento de efluentes têxteis por ozonização e coagulação química, dividido em três tipos de intensidade: baixa, média e alta. Os resultados mostraram que para o efluente com baixa intensidade de cor, a ozonização foi suficiente para eliminar totalmente a cor e reduzir a turbidez. Entretanto, para os efluentes com média e alta intensidade, a ozonização eliminou a cor, mas não conseguiu uma redução satisfatória da turbidez. Desta forma, foi necessário a utilização de sulfato de alumínio para a coagulação. A ozonização é relativamente ineficiente na redução da DQO, especialmente em efluentes de média e alta intensidade.

Além dos métodos mencionados, novas possibilidades para a remoção de corantes de efluentes têxteis vêm sendo testadas como a biodegradação, fotocatalise, processos oxidativos avançados (foto-fenton) e os processos físicos envolvendo a adsorção e membranas. A biodegradação é expressa pela busca contínua de microrganismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional. Segundo Souza E Peralta-Zamora (2002), especialmente para efluentes têxteis, tem aumentado o interesse pelo fungo da decomposição branca *Phanerochaete Chrysosporium* que possui capacidade de degradar e mineralizar corantes. Couto *et al.* (2000) observaram uma excelente eficiência no tratamento de uma amostra contendo o

corante poli-R-478, alcançando descoloração superior a 95% após o tratamento do fungo. Os fungos *Pleorotus ostreatu* e o *Trametes versicolor* e as bactérias *Pseudomonas sp* podem ser utilizados para o processo de degradação de corantes têxteis.

Outro método bastante empregado é a degradação de compostos orgânicos por meio da fotocatalise heterogênea. Segundo Souza E Peralta-Zamora (2002) a aplicação da fotocatalise no tratamento de efluentes têxteis tem sido relativamente pouco estudada, no entanto vários artigos têm sido publicados mostrando a eficiência deste método na degradação de corantes isolados, permitindo assim a mineralização de inúmeras espécies químicas.

Os processos oxidativos avançados, conhecidos como foto-fenton têm sido bastante empregados no tratamento de vários poluentes, como é o caso de efluentes contaminados por corantes. Souza e Peralta-Zamora (2002) utilizaram o processo foto-fenton para a degradação de corantes reativos, utilizando o ferro III imobilizado. Os resultados mostraram uma degradação de 80% com um tempo de reação de 60 min, sendo ainda possível a reutilização do sistema imobilizado.

Dentre os processos físicos mais utilizados no tratamento de efluentes e corantes têxteis, a adsorção vem sendo intensamente estudada, principalmente com a possibilidade de utilização de biomassa como adsorvente em substituição ao carvão ativado. Outra técnica que tem se tornado bastante atrativa é a tecnologia de membranas como a osmose reversa, microfiltração, ultrafiltração e a nanofiltração, que possibilitam o reuso da água no processo industrial.

2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas iniciaram a sua consolidação no início da década de 70 em adição aos processos clássicos de separação, como: destilação, filtração, absorção, dentre outros, sendo utilizados para separação, purificação, fracionamento e concentração, em uma ampla variedade de indústrias químicas, farmacêuticas, têxteis, de papel e alimentícias (BASSETI, 2002).

A membrana é definida como uma barreira seletiva que separa duas fases, e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases, quando aplicada algum tipo de força externa (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001, HABERT *et al.*, 2006), Figura 3. A seletividade da membrana é variada por meio da

modificação do tamanho dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas dos polímeros componentes das membranas.

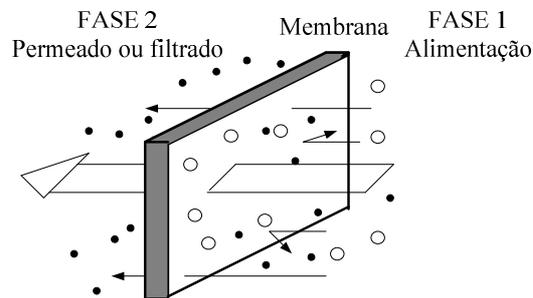


Figura 3. Esquema básico de funcionamento de uma membrana

A utilização dos Processos de Separação por Membrana (PSM) na indústria é variado, sendo aplicado principalmente nas seguintes áreas (SCOTT e HUGHES, 1996):

- filtração de sólidos suspensos de tamanho micro de líquidos e gases contendo sólidos dissolvidos;
- remoção de macromoléculas e colóides de líquidos contendo espécies iônicas;
- separação de misturas de líquidos miscíveis;
- separação seletiva de gases e vapores;
- transporte seletivo de somente espécies iônicas;
- remoção de materiais suspensos e dissolvidos em água.

2.2.1 Morfologia das Membranas

Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes morfologias, podendo ser classificadas como: densas e porosas. No caso das membranas porosas, características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura, representam parâmetros morfológicos relevantes. Para as membranas densas, o polímero utilizado, as substâncias a serem separadas e a espessura do filme polimérico são os parâmetros mais importantes a serem considerados, Habert *et al.* (2006). De uma forma geral, a classificação das membranas quanto à morfologia (estrutura superficial e da subcamada) pode ser assim resumida:

- homogêneas: constituídas por um único material;
- compostas ou heterogêneas: constituídas por mais de um material;
- simétricas ou Isotrópicas: apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura;

- assimétricas ou Anisotrópicas: apresentam o gradiente de porosidade na direção perpendicular.

As membranas assimétricas possuem uma região superior muito fina (ao redor de 1 μ m), mais fechada (com poros ou não), conhecida como pele filtrante, que é suportada por uma estrutura porosa.

2.2.2 Força Motriz e Mecanismos de Transporte em Membranas

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana, é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Os processos comerciais de PSM utilizam como força motriz o gradiente de pressão e de concentração. Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto por convecção quanto por difusão. Na Tabela 2, estão apresentados os principais processos de separação com membranas comerciais, a força motriz empregada e alguns exemplos de aplicações.

Tabela 2. Processo de separação por membranas comerciais (HABERT *et al.*, 2006).

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Aplicações
MF	ΔP (0,5-2atm)	Material em suspensão, bactérias. MM>500.000	Água e sólidos dissolvidos	<ul style="list-style-type: none"> •Esterilização bacteriana •Concentração •Células •Oxigenação sangue
UF	ΔP (1-7 atm)	Colóides, Macromol. MM>5000	Água (solvente) Sais solúveis com menor MM	<ul style="list-style-type: none"> •Recuperação de proteínas •Recuperação de pigmentos •Recuperação de óleos
OI	ΔP (7-60 atm)	Todo material solúvel e/ou suspensão	Água (solvente)	<ul style="list-style-type: none"> •Dessalinização de águas •Concentração de sucos de frutas •Desmineralização de águas
Diálise	ΔC	Moléculas com MM > 5000	Íons e Orgânicos com menor MM	<ul style="list-style-type: none"> •Hemodiálise •Recuperação de NaOH
Eletro-diálise	ΔV	Macromol. e compostos não iônicos	Íons	<ul style="list-style-type: none"> •Concentração de soluções salinas •Purificação Águas

em que: MF é a microfiltração, UF a ultrafiltração, OI a osmose inversa, ΔP a diferença de pressão, ΔC a diferença de concentração, ΔV a diferença de potencial elétrico e MM massa molar.

A diferença entre os processos é mostrada na Figura 4 em função do diâmetro das partículas e/ou moléculas a serem separadas e da pressão utilizada RIBEIRO (2005).

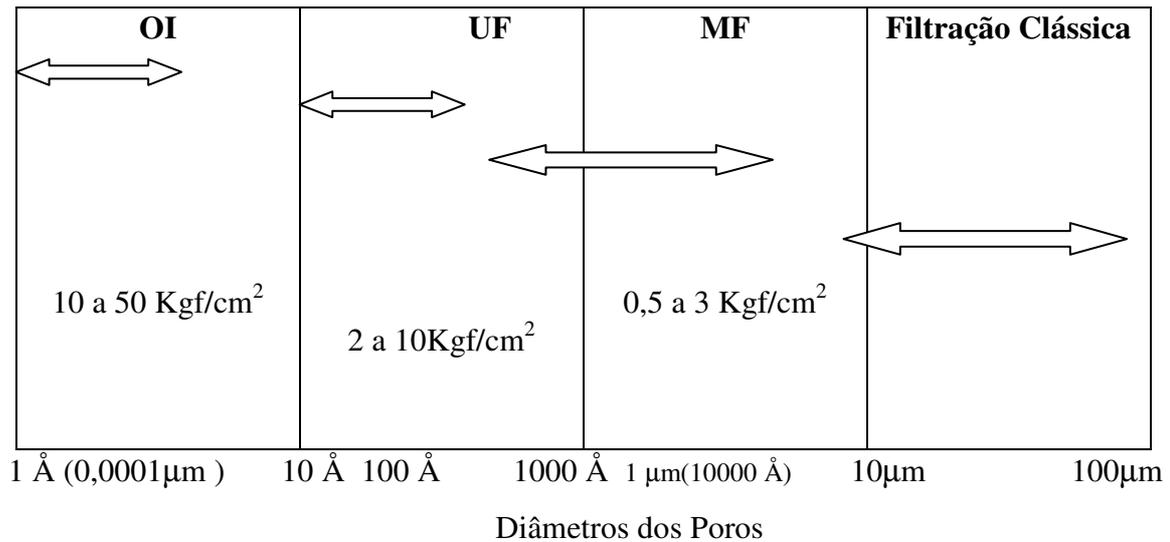


Figura 4. Principais processos com membranas, seus limites de separação e intervalos de pressão normalmente utilizados

Na eletrodialise, os íons passam através da membrana de acordo com a carga, sendo sua força motriz, a diferença de potencial elétrico, caracterizando assim um processo de deionização (BASSETI, 2002). Os processos de UF, MF e OI são técnicas similares a processos de filtração comum, nos quais, uma solução contendo sólidos solúveis e/ou suspensão, é forçada através de uma membrana filtrante, por uma diferença de pressão, a qual permite a passagem do solvente, retendo assim, total ou parcialmente os solutos. As diferenças observadas entre os processos de MF e UF não são significativas e estão basicamente no diâmetro menor dos poros da UF e, portanto, na necessidade de uma maior pressão em relação a MF. Comparando-se a MF e a UF com a OI, as diferenças são significativas. A pressão de trabalho da OI é muito superior, pois a membrana praticamente não apresenta poros (RIBEIRO, 2005).

A ultrafiltração é utilizada quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. As membranas de UF apresentam poros na faixa de 1-100 nm e podem reter solutos com uma ampla faixa de peso molecular (10³-10⁶ Daltons). A ultrafiltração

também emprega membranas microporosas as quais são anisotrópicas e com poros de diâmetros bem menores, variando entre 1 e 500 nm. Por esta razão, a UF é capaz de reter macromoléculas em solução sendo, no entanto, permeáveis a todos os solutos de baixo peso molecular (SUSUKI, 2007). O tamanho do poro define, em princípio, a capacidade seletiva da membrana. A literatura utiliza o termo “Peso Molecular” de corte de uma membrana de UF (*Cut off*) como sendo, o valor de peso molecular a partir do qual a membrana rejeita 95% ou integralmente este soluto (HABERT *et al.*, 2006).

2.2.3 Caracterização das Membranas

A caracterização das membranas envolve o conhecimento das propriedades: espessura, porosidade, diâmetro dos poros e sua distribuição e permeabilidade da membrana. Assim, é necessário ressaltar que, quaisquer pequenas variações nos parâmetros operacionais, podem acarretar variações significativas em sua estrutura, alterando assim o desempenho da membrana e comprometendo a reprodutibilidade da mesma.

A espessura das membranas geralmente é avaliada em três regiões: pele filtrante, subcamada e suporte, sendo que é na região da subcamada onde se formam os maiores poros. Para membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior resistência ao fluxo e, portanto, menor taxa de permeação (JULIANO, 2004 e HABERT *et al.*, 2006). Ao serem preparadas as membranas são colocadas sobre um suporte macroporoso, distinto do material da membrana e que aumenta a sua resistência mecânica. Desta maneira, a pele filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso funcionam como resistências decrescentes e em série ao fluxo de massa (RIBEIRO, 2005).

A porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana, ou seja, a quantidade de vazios em sua estrutura e pode ser relativa apenas à pele filtrante, ou ainda a toda membrana. Levando-se em consideração que a pele filtrante é a parte seletiva da membrana, sua porosidade merece atenção. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo do solvente através da membrana. Um aumento na porosidade superficial não implica necessariamente que haja redução nos níveis de retenção de macromoléculas, já que, este aumento pode ser devido ao maior número de poros e não a um aumento em seus diâmetros (HABERT *et al.*, 2006).

A determinação do tamanho médio e da distribuição de poros é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas microporosas. Entretanto, não se pode falar em um único tamanho de poros, uma vez que os poros não são idênticos e nem uniformes. Como a pele filtrante é a camada seletiva, o interesse maior é a determinação do perfil de poros nesta região. Membranas de UF geralmente apresentam diâmetro médio de poros variando entre 10 e 500 Å (0,001 a 0,05 µm) (RIBEIRO, 2005).

A permeabilidade quantifica o material que atravessa a membrana e avalia a porosidade superficial dos poros e da subcamada e depende das condições de operação e das características da solução a serem filtradas. No PSM a temperatura e a pressão são dois parâmetros importantes a serem avaliados. O aumento da temperatura eleva o fluxo devido à redução da viscosidade da solução e ainda promove o aumento da difusão através da membrana e da camada de gel, enquanto que o aumento da pressão até determinado valor aumenta o fluxo. Entretanto, ambas as propriedades possuem limites, no caso da temperatura, deve-se respeitar os limites de estabilidade da membrana e do produto, enquanto que para a pressão deve-se observar que elevados valores podem danificar a integridade física da membrana.

Quando se admite que a membrana apresente um conjunto de poros na forma capilar, o transporte aquoso pode ser estimado pela equação de Hagen-Poiseuille, apresentada pela Equação 1 (BASSETI, 2002).

$$J = \frac{\varepsilon r^2 \Delta P}{8 \mu_f \tau \delta_m} \quad (1)$$

em que: J é o fluxo permeado (kg/hm²), ε a fração da área dos poros (%), r o raio médio do poro (m), ΔP a diferença pressão transmembrana (KPa), μ_f a viscosidade absoluta da água (kg/ms), τ fator de tortuosidade do poro (-) e δ_m a espessura efetiva da camada (m).

A permeabilidade L_p da membrana é definida conforme a Equação 2.

$$L_p = \frac{\varepsilon r^2}{8 \tau \delta_m} \quad (2)$$

em que: L_p é a permeabilidade hidráulica da membrana (kg/hm²bar)

Substituindo a Equação 2 na Equação 1, obtêm-se a Equação 3 que relaciona a permeabilidade L_p com a variação da pressão ΔP e a viscosidade do fluido μ_f a ser estudada.

$$J = \frac{L_p \Delta P}{\mu_f} \quad (3)$$

Para a água pura, a permeabilidade, L_p , pode ser considerada como sendo, o inverso da resistência intrínseca da membrana R_m , ou seja, $1/R_m$. Substituindo na Equação 3, tem-se.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu_f R_m} \quad (4)$$

em que: R_m representa a resistência ao transporte através da membrana (1/m).

2.2.4 Fenômenos que Influenciam no Desempenho das Membranas

No PSM, em particular nos casos de MF e UF, observa-se uma queda inicial do fluxo permeado com o tempo normalmente acompanhado por um acréscimo na rejeição do soluto, conforme apresentado na Figura 5. Segundo Mulder (1991) o declínio de fluxo é elevado, podendo chegar a 5% do fluxo da água pura.

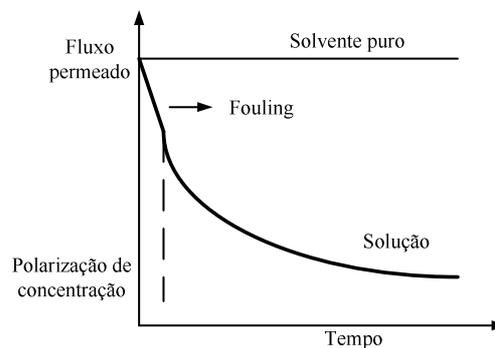


Figura 5. Variação do fluxo permeado com o tempo em processos de separação com membranas (HABERT *et al.*, 2006)

A diminuição do fluxo é ocasionada por fenômenos que limitam o transporte de solventes conhecidos como: a polarização por concentração, a formação da camada gel e a colmatagem. O conjunto dos fenômenos: formação da camada gel e a colmatagem é conhecido como *fouling* (BASSETI, 2002).

O fenômeno de polarização por concentração é observado em uma solução contendo solutos dissolvidos (total ou parcialmente), quando ocorre um aumento da concentração de solutos na região próxima à superfície da membrana, superior em relação à concentração no seio da solução que está sendo filtrada. Este fenômeno de aumento da

concentração de soluto na interface membrana/solução apresenta maior ocorrência em processos que utilizam a UF ou a MF.

A partir da formação da polarização por concentração, uma situação de equilíbrio ocorre quando a concentração de partículas próximas à superfície filtrante excede seu limite de solubilidade. Forma-se uma torta, altamente viscosa e delgada na superfície da membrana conhecida como camada de gel ou segunda membrana. Esta torta, produzirá uma resistência adicional ao fluxo permeado, conhecida como resistência da camada de gel, R_g , perturbando assim o funcionamento hidrodinâmico do sistema (BASSETI, 2002).

A colmatagem é a ação mecânica de bloqueamento dos poros superficiais e/ou internos da membrana, dependendo da sua morfologia. Quando uma membrana apresenta distribuição de diâmetro de poros muito próxima à dos diâmetros dos solutos presentes na solução, a colmatagem é favorecida, ocasionando um declínio do fluxo permeado.

O *fouling* refere-se à deposição de alguns componentes da alimentação na superfície da membrana (fenômeno de camada gel) ou dentro de seus poros (fenômeno de colmatagem). Para Patocka e Jelen (1987) o *fouling* é uma condição na qual uma membrana encontra-se entupida e coberta por componentes presentes na solução de alimentação.

O controle da formação da zona de polarização e da camada de gel pode ser feito por meio do aumento da velocidade tangencial. A agitação e a mistura da solução próxima à superfície da membrana arrastam parte significativa dos sólidos acumulados, na maioria das vezes, por adsorção. Além deste método, ainda pode-se optar por utilizar baixas pressões e diferentes materiais constituintes para a membrana, (JULIANO, 2004).

Deve ser salientado que, o fenômeno da polarização de concentração é reversível, ou seja, uma vez terminada a operação e a limpeza da membrana, a permeabilidade ao solvente puro é recuperada. Entretanto, os demais fenômenos que constituem o *fouling*, são considerados total ou parcialmente irreversíveis (HABERT *et al.*, 2006).

Ambos os fenômenos, polarização de concentração e *fouling*, representam resistências adicionais à transferência de massa através da membrana, sendo que, cada fenômeno corresponderá a uma resistência adicional ao transporte. Desta forma, da Equação 4, a relação entre o fluxo permeado e a diferença de pressão aplicada entre os dois lados da membrana passa a ser expressa pela Equação 5.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu_f R_T} \quad (5)$$

em que: $R_T = R_m + R_a + R_b + R_g + R_{pc}$

em que: R_a é a resistência adicional devido ao fenômeno de adsorção (1/m), R_b é a resistência adicional devido ao bloqueio físico de poros (1/m), R_g é a resistência adicional devido à formação de uma camada gel sobre a membrana (1/m), R_{pc} é a resistência adicional devido ao fenômeno de polarização de concentração (1/m), R_T é a resistência total à transferência de massa através da membrana (1/m).

2.2.5 Materiais para Membranas

O desenvolvimento e o aperfeiçoamento de membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de reprodução das membranas naturais, as quais possuem características únicas de seletividade e permeabilidade.

As membranas sintéticas são produzidas a partir de materiais orgânicos, (maioria polímeros) e inorgânicos, (metais e cerâmicos). Em geral, as membranas de natureza orgânica apresentam custo de produção menor do que as inorgânicas. Em contrapartida, as membranas inorgânicas apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes. Dentre os materiais mais utilizados na confecção das membranas têm-se os materiais poliméricos e os não poliméricos. Os materiais não poliméricos são constituídos pelas cerâmicas, carbono, óxidos metálicos e metais, enquanto que nos poliméricos destacam-se o acetato de celulose, a poli(sulfona), a poli(étersulfona), a poli(acrilonitrila), a poli(éter imida) e o poli(carbonato).

A polisulfona é um material com grande aplicação industrial, pois, apresenta propriedades como: resistência a elevadas temperaturas, baixa inflamabilidade e alta performance, como termoplástico de engenharia. As membranas de polisulfona têm boa estabilidade química e de temperatura, permitem operações até 80°C e toleram um pH a partir de 1,5 até 12. Também apresentam alguma tolerância à agente de oxidação como o cloro. Entretanto, a exposição prolongada ou contato com altas concentrações pode causar fissuras nas membranas (SUSUKI, 2007).

2.2.6 Preparo de Membranas

A metodologia a ser utilizada para transformar um dado material em uma membrana com meio poroso (microporosa) e espessura relativamente pequena, depende, da natureza do material e das características finais desejadas. A principal finalidade de se

preparar uma membrana com estrutura microporosa é a obtenção de uma barreira seletiva, capaz de promover a separação com base no tamanho médio dos poros. Uma das técnicas de preparo de membranas microporosas poliméricas mais utilizadas é a técnica de inversão de fases.

2.2.6.1 *A técnica de inversão de fase*

Nesta técnica, apresentada em Habert *et al.* (2006), um polímero é dissolvido em um solvente adequado e a solução é espalhada formando um filme de espessura média entre 20 e 200 μm . O processo se inicia pela desestabilização da solução polimérica, a partir da indução do estado de supersaturação, pela adição de outro componente, um não-solvente para o polímero, ou pela mudança da temperatura da solução. A solução torna-se termodinamicamente instável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas, rica e pobre em polímero. No processo de formação de uma membrana, a fase rica dará origem à estrutura, enquanto que a fase pobre dará origem aos poros.

2.2.6.2 *Precipitação por imersão*

Existem vários meios de se induzir a instabilidade de uma solução polimérica podendo levar a sua precipitação. Para se obter um determinado controle sobre o processo de inversão de fase, pode-se utilizar a precipitação por imersão. Nesta técnica, um filme da solução polimérica é imerso em um banho de precipitação contendo o não-solvente. A solução precipitará devido à difusão do solvente para o banho e do não-solvente para a solução. Esta técnica permite uma grande flexibilidade e, portanto, variação na morfologia das membranas, dependendo da escolha do solvente e do não-solvente para o polímero (HABERT *et al.*, 2006).

2.2.7 **Remoção de Corantes Têxteis Utilizando PSM**

Vários são os trabalhos desenvolvidos que utilizam o PSM para a remoção de corantes de águas residuais, bem como, no reuso de água na indústria têxtil. Em seguida serão apresentados alguns dos trabalhos mais relevantes que abordam o assunto em estudo.

Chen e Tang (2002) trabalharam com membranas comerciais de polisulfona para a redução de cor de um efluente real de tingimento com corante reativo. Os resultados mostraram um fluxo permeado em torno de 23,5 L/hm² em pressão de 5,0 bar e temperatura ambiente. A redução de cor do corante reativo foi de 98%.

Juliano (2004) preparou membranas microporosa e assimétricas pela técnica de inversão de fases, a partir de poli(fluoreto de vinilideno) e polietersulfona puro ou associados a outros polímeros, como o polivinilpirrolidona e utilizou-as no tratamento de efluentes têxteis oriundos das etapas de lavagem, após o tingimento de algodão com corantes reativos na concentração de 0,05 mg/mL. Nas condições experimentais utilizadas, verificou que a redução de cor variou de 95 a 98% na pressão de 10 bar, seguida por uma redução de DQO de 50 a 67,7%.

Silva *et al.* (2004), prepararam e caracterizaram membranas poliméricas microporosas assimétricas por meio da técnica de inversão de fases, a partir de soluções poliméricas contendo diferentes concentrações de poli (fluoreto de vinilideno). As membranas foram colocadas em uma célula de nanofiltração com fluxo perpendicular, objetivando a remoção do corante reativo Remazol Amarelo Brilhante 4GL em soluções preparadas nas concentrações de 10, 30 e 50 ppm. Os resultados mostraram uma redução de cor de 83 a 99%.

Koyuncu *et al.* (2004), realizaram experimentos utilizando membranas comerciais para nanofiltração de polisulfona-poliamida no tratamento de um efluente têxtil real oriundo da etapa de tingimento, com corante reativo na pressão de 20 bar e temperatura de 25 °C. Em seus resultados, obtiveram fluxo permeado de aproximadamente 16 L/hm² no início do experimento, diminuindo para 10 L/hm² quando estabilizado para uma redução de cor próxima de 100%.

Fersi e Dhahbi (2008) estudaram o tratamento de um resíduo têxtil por meio do processo de separação por membrana. Para diminuir os efeitos de *fouling*, que causam um rápido declínio de fluxo, optaram por empregar um processo combinando utilizando inicialmente a ultrafiltração e em seguida a nanofiltração. Os resultados mostraram que com o pré-tratamento do efluente têxtil com o processo de ultrafiltração, a retenção de cor na membrana de nanofiltração foi de aproximadamente 95%.

Mo *et al.* (2008) testaram cinco tipos de soluções aquosas contendo os corantes vermelho direto 75, 80 e 81 e amarelo direto 8 e 27 em membranas de poliamida utilizando a nanofiltração. Os resultados mostraram que o processo de separação por membrana obteve uma boa eficiência, removendo praticamente 100% da cor de cada uma das soluções de corante testada.

Harrelkas *et al.* (2009) estudaram o tratamento de resíduos têxteis por meio da combinação de processos físico-químicos com a tecnologia de separação com membranas. A base do tratamento físico-químico consistiu na aplicação da coagulação e floculação em

diferentes concentrações de coagulantes e floculantes. Os parâmetros analisados no efluente antes e depois do tratamento foram: turbidez, demanda de oxigênio e a absorvância. Os resultados mostraram que o sistema de coagulação e floculação foi ineficiente em relação à redução de oxigênio e de cor. Entretanto com a combinação dos processos de coagulação e floculação com membranas de microfiltração e coagulação e floculação com membranas de microfiltração, a redução de oxigênio foi de 37 e 42%, respectivamente. Para a análise de cor o processo combinado com membranas de ultrafiltração removeu cerca de 74%, enquanto que com a membrana de microfiltração removeu 65% do corante.

O processo de separação por membranas é uma grande inovação tecnológica nos processos de tratamento de efluentes industriais. Estudos mostram sua eficiência na remoção e concentrações de corantes, metais pesados e principalmente no tratamento de água, dentre outras aplicações. Entretanto, para a remoção de corantes têxteis o mercado oferece outras tecnologias que apresentam boa eficiência e com um custo operacional mais baixo, como é o caso do processo de adsorção.

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, na sua superfície, determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. O sólido, chamado de adsorvente, mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças de ligação que podem ser classificadas em dois tipos: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, não há a formação de ligações químicas e as moléculas se ligam ao adsorvente utilizando forças relativamente fracas, principalmente as de Van de Waals. Para este tipo de adsorção, podem-se ter várias camadas de moléculas adsorvidas. Na adsorção química, também conhecida como quimissorção, a substância adsorvida reage com a superfície do adsorvente havendo a formação de ligações químicas. Tais interações são fortes e mais específicas que as forças da adsorção física. Por sua vez, neste tipo de adsorção, forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente (GONÇALVES, 2001).

2.3.1 Isoterma de Adsorção

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa ser acumulada ou retirada da sua superfície. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente, em função da concentração de adsorvato (VALENCIA, 2007). Tais expressões são denominadas de isotermas de adsorção. As isotermas relacionam experimentalmente as concentrações na fase fluida e nas partículas adsorventes, em uma determinada temperatura, as quais podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

Segundo Teixeira *et al.* (2001), o formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. A Figura 6 mostra os cinco primeiros tipos de isotermas sugeridos por Brunauer em 1938.

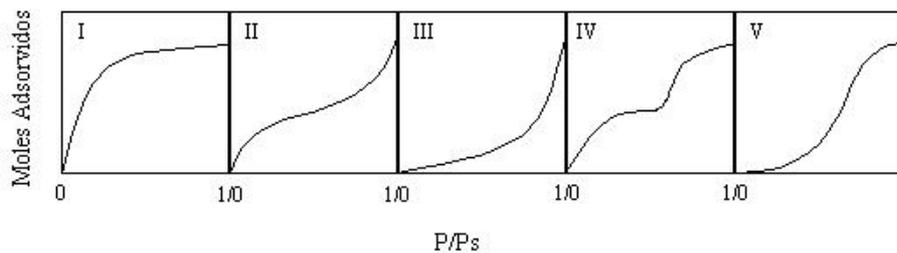


Figura 6. Representação de tipos de isotermas

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade, enquanto que as isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e com poros razoavelmente grandes. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas nos quais as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si, do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. Para sólidos microporosos, a isoterma do tipo I mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva devido à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 \AA (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Vários são os modelos matemáticos apresentados na literatura que procuram descrever o comportamento das isotermas, destacando-se os modelos de Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET), sendo Langmuir e Freundlich os mais utilizados.

2.3.1.1 *Isoterma de Langmuir*

A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza às que envolvem combinação química. As isotermas do tipo I, as mais comuns, geralmente são representadas pelo modelo de Langmuir, o qual assume que:

- a superfície consiste de sítios de adsorção;
- todas as espécies interagem com um único tipo de sítio;
- a adsorção está limitada a uma monocamada;
- os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, nem saltam de um sítio para outro.

A Equação 6 mostra a isoterma de Langmuir

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (6)$$

em que: q_{eq} é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg soluto/g ads), q_{max} , a máxima quantidade de corante por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada da superfície (mg soluto/g ads), K_L , a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a entalpia de adsorção (L/mg) e C_{eq} , a concentração de equilíbrio (ppm).

A isoterma de Langmuir prediz a saturação da superfície sólida ($q_{eq} = q_{max}$) para elevados valores de C_{eq} e uma adsorção linear para baixos valores de C_{eq} .

A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional denominada parâmetro de equilíbrio, definida conforme a Equação 7

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

em que: C_0 é a concentração inicial do soluto (ppm).

O valor de R_L é um indicativo muito usado no modelo de Langmuir e seu valor corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção. Para $R_L > 1$, o processo de adsorção é não favorável, para $R_L = 1$ é linear, para $0 < R_L < 1$ é favorável e para $R_L = 0$ é irreversível (ORTIZ, 2000).

2.3.1.2 *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica baseada na sorção sobre uma superfície heterogênea e corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção, mostrada na Equação 8.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (8)$$

em que: K_F é a capacidade de adsorção de Freundlich, (mg/L) e n , parâmetro que incorpora todos os fatores que afetam o processo de adsorção, tais como capacidade de adsorção e intensidade, e se encontra na faixa de 0 a 1 (-).

A isoterma de Freundlich não prediz a saturação da superfície sólida pelo adsorbato.

2.3.2 **Cinética de Adsorção**

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes etapas sucessivas (VALENCIA, 2007).

1. Transporte no seio da solução: envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorbato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou limite fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.

2. Transporte por difusão através da camada limite: corresponde ao transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).

3. Transporte através dos poros: envolve o transporte do adsorbato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular (a) através do líquido contido no interior dos poros e de difusão ao longo da superfície do adsorvente, difusão interna (b).

4. Adsorção: ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

Segundo Valência (2007), a dessorção acontece no sentido inverso dessas quatro etapas. A Figura 7 mostra o comportamento das quatro etapas em uma superfície qualquer.

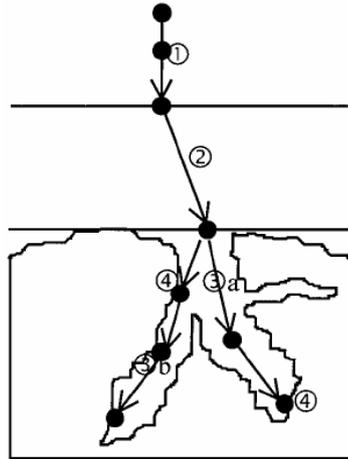


Figura 7. Os quatro passos da adsorção (VALENCIA, 2007)

A cinética de adsorção é importante, pois controla a eficiência do processo, existindo diferentes modelos nos quais se podem ajustar os dados do processo de adsorção em relação ao tempo.

2.3.2.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

O modelo proposto por Lagergren (1898) propõe uma equação da velocidade desenvolvida para prever a adsorção em sistemas líquidos – sólidos, baseado na capacidade de adsorção do sólido (CESTARI *et al.*, 2005). A Equação 9 mostra a forma linear do modelo do pseudo-primeira ordem descrito por Lagergren (1898).

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad (9)$$

em que: q_t é a quantidade de soluto adsorvido em um determinado tempo (mg sol/g ads), K_1 a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem no equilíbrio (1/min) e t o tempo de coleta da amostra (min).

2.3.2.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Pode-se aplicar também o modelo linear de Ho de pseudo-segunda ordem, conforme mostra a Equação 10.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (10)$$

em que: K_2 é a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem no equilíbrio (g/mg min).

2.3.3 Adsorção em Leito Fixo

Um sistema em leito fixo convencional é composto de uma coluna em que partículas de adsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada, a qual é bombeada em fluxo ascendente ou descendente. Desta forma, as concentrações na fase fluida e sólida variam com o tempo e com a posição no interior do leito. A Figura 8 mostra o perfil de concentração em coluna de leito fixo. Inicialmente, a maior parte da Zona de Transferência de Massa (ZTM - região onde acontece a mudança mais acentuada na concentração), ocorre próxima à entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente. Caso o sólido, no início da operação, esteja livre do adsorvato, a concentração do fluido diminui exponencialmente com a distância em um determinado instante de tempo. Em seguida, decorrido um intervalo de tempo, o sólido próximo à entrada, torna-se saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre no interior do leito. A ZTM desloca-se em direção ao final do leito com o decorrer do tempo, até a sua completa saturação.

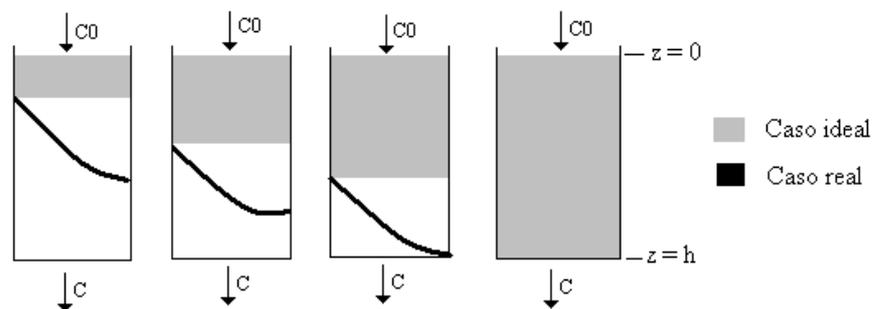


Figura 8. Perfil de concentração da adsorção em coluna de leito fixo (BARROS, 2003)

2.3.3.1 Curva de ruptura

A curva de ruptura em um sistema contínuo é obtida pela relação gráfica entre a razão da concentração do efluente em um determinado tempo e a concentração inicial em função do tempo de operação da coluna, até a completa saturação. A Figura 9 mostra uma curva de ruptura, com o ponto de ruptura C_b e a ZTM, no qual acontece a maior parte da adsorção em um determinado tempo. Em um dado tempo, t_3 , quando quase a metade do leito está saturado com soluto, a concentração de saída da coluna é próxima de zero e continua assim até que a ZTM alcança a saída da coluna no tempo t_4 . A partir de t_4 a concentração de saída, começa a aumentar até t_5 , chegando, então, ao ponto C_b , o qual é chamado de tempo de ruptura, ou seja, a capacidade máxima da coluna. Em seguida, a concentração C aumenta rapidamente até o ponto C_d . A partir de t_5 o leito torna-se ineficaz.

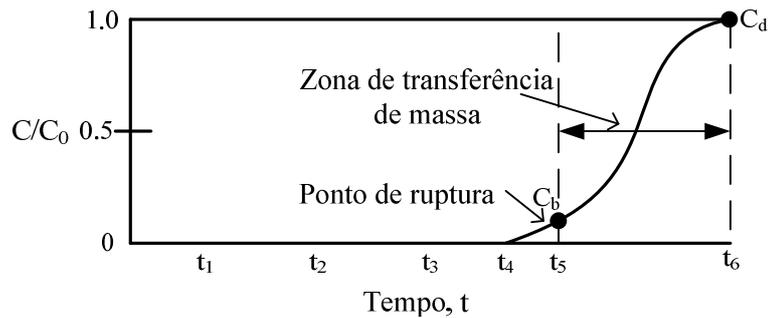


Figura 9. Perfil de concentração da curva de ruptura na saída do leito
(GEANKOPLIS, 1993)

Caso a adsorção continue além do tempo de ruptura, a concentração deverá aumentar rapidamente até cerca de 0,5 e mais lentamente quando se aproxima de 1,0. Logo, quando a concentração alcança algum limite permissível (geralmente $C = 0,05C_0$) denominado de tempo de ruptura, o fluxo é interrompido, e troca-se o adsorvente ou desvia-se o fluxo para uma nova coluna com adsorvente novo.

2.3.4 Materiais Adsorventes

De uma forma geral, as características mais procuradas em um adsorvente são: capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade, estabilidade mecânica e baixo custo. A capacidade é a quantidade de adsorvato retido pelo adsorvente por unidade de massa ou volume de adsorvente, sendo esta característica a mais importante do adsorvente. A seletividade é a razão entre a capacidade de uma adsorvente reter um componente e sua capacidade para outro componente, em uma dada concentração da fase fluida. A regenerabilidade é essencial para todas as unidades de adsorção, pois o adsorvente pode operar em ciclos sequenciais com desempenho uniforme (COSSICH, 2000).

O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado por apresentar uma grande área superficial, uma alta reatividade de superfície, estrutura interna acessível e alta resistência mecânica. Carvões ativados são excelentes adsorventes usados para purificar, filtrar, descolorir, declorificar, desintoxicar, remover ou modificar sabor e concentração de uma infinidade de materiais líquidos e gasosos (COUTINHO *et al.*, 1998).

Quase todos os materiais que possuem um elevado teor de carbono podem ser ativados a partir da combustão parcial e decomposição. Após a ativação, o carvão apresenta uma extensão típica de área superficial específica de 850-3000 m²/g (GONÇALVES, 2001). Entre tantas características favoráveis para a utilização do carvão

ativado como adsorvente, ressalta-se um ponto desfavorável: o alto custo de obtenção e ativação (ANNADURAI *et al.*, 2002).

Desta forma, vários pesquisadores estão à procura de materiais substitutos que apresentem características adsorptivas semelhantes às do carvão ativado, entretanto, com um baixo custo de obtenção e elevada disponibilidade. Dentre os materiais com capacidades adsorptivas, destacam-se as cinzas, madeira, sílica gel, argila bentonita, algas e os resíduos agrícolas: bagaço de cana, sabugo de milho, casca de coco, casca de arroz, raspas de couro, restos de maçã, bagaço de laranja, dentre outros (DONMEZ *et al.*, 1999; SILVA *et al.*, 2007; ARAMI *et al.*, 2005; AJMAL *et al.*, 2000; ANNADURAI *et al.*, 2002; WALKER e WEATHERLEY, 2001).

2.3.5 A Cultura de laranja

Das árvores frutíferas, uma das mais conhecidas, cultivadas e estudadas em todo o mundo, é a laranjeira. A laranjeira é nativa da Ásia, mas a região de origem é motivo de controvérsia. A trajetória da *Citrus sinensis* L. Osbeck – família Rutaceae (nome científico dado à laranja) pelo mundo é conhecida de uma forma aproximada. Segundo pesquisadores, ela foi levada da Ásia para o norte da África e de lá para o sul da Europa, onde teria chegado à Idade Média. Da Europa, foi trazida para as Américas na época do descobrimento, por volta de 1500 (<www.abecitrus.com.br>, 2008).

A laranja espalhou-se pelo mundo sofrendo mutações e dando origem a novas variedades. Não é possível precisar a data, nem tampouco o responsável, mas foi a partir da variedade Bahia que a citricultura virou um ramo peculiar da agricultura no Brasil.

A primeira fábrica de suco concentrado e congelado implantada no Brasil foi nos anos 50, sendo praticamente uma cópia das indústrias norte-americanas. Mas foi na década de 60 que a indústria brasileira de suco e outros subprodutos de laranja ganhou impulso, devido à grande geada de 1962 que destruiu grande parte da citricultura dos Estados Unidos. A falta de suco provocada pela geada transformou o Brasil em um promissor pólo alternativo para os mercados norte-americanos e europeus. Foram sendo criadas, então, pequenas fábricas, quase experimentais, no interior paulista.

Atualmente, os pomares mais produtivos, resultantes de uma citricultura estruturada, estão nas regiões de clima tropical e subtropical, destacando-se o Brasil, Estados Unidos, México, China e África do Sul.

2.3.5.1 Anatomia cítrica

A casca de laranja consiste, na sua parte exterior, de uma fina camada chamada de flavedo e no interior uma camada fibrosa branca, denominada de albedo. A substância que fornece a cor à laranja é o carotenóide que está presente no flavedo. O flavedo é composto de pequenos vasos (bolsas ou cavidades) que contribuem para o aroma da fruta. O albedo tem o aspecto de uma esponja branca e contém diversas substâncias (flavanóides, limoneno, limonina e pectina) que influenciam na qualidade do suco, às vezes, negativamente, se, por algum problema no processo, permanecerem no suco após sua extração (TETRA PAK, 1998).

A parte comestível da fruta é conhecida como endocárpio que consiste de um núcleo fibroso central, com segmentos individuais, paredes de segmento e outras membranas. Os segmentos contêm vasos de sucos, ou bolsas, que são juntamente envolvidas por uma substância formada por cera. As sementes também podem estar presentes dentro destes segmentos, conforme mostra a Figura 10.

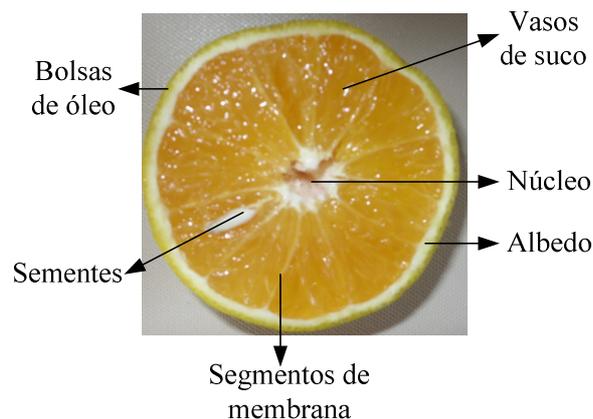


Figura 10. A estrutura de laranja

O objetivo principal da extração do suco é remover a maior quantidade de suco possível da fruta incluindo alguma casca. O rendimento máximo do suco de uma laranja é entre 40-60% em peso, dependendo da variedade da fruta e do clima. Os óleos da casca e os flavóides são recuperados durante a extração do suco. O resíduo do processo de extração é composto por: casca, sementes e filamentos de membrana.

2.3.5.2 *Bagaço de laranja*

O principal produto da indústria de processamento de laranja é o suco, que corresponde a 44,81% da fruta. Entretanto, vários subprodutos, com elevado valor comercial são obtidos durante o processo industrial, destacando-se: os líquidos aromáticos (0,57%), o d'limoneno (0,92%), os óleos essenciais (1,79%), as células congeladas (2,67%) e o farelo de polpa cítrica (49,24%). Estes subprodutos possuem diferentes aplicações no mercado interno e externo, incluindo fabricação de produtos químicos e solventes, aromas e fragrâncias, tintas, cosméticos, complemento para ração animal, dentre outros.

Os óleos essenciais, retirados das cascas e frutas cítricas são voláteis e tem sua maior aplicação nas indústrias alimentícias e farmacêuticas, sendo utilizados para dar sabor a bebidas, sorvetes e outros alimentos e, também, na fabricação de medicamentos e cosméticos, como sabonetes e perfumes. O d'limoneno é a fração oleosa considerada uma das mais puras fontes de terpeno monocíclico e é utilizado como solvente industrial, componente aromático e matéria-prima para a fabricação de outros compostos químicos.

Após a extração do suco, óleos essenciais e o d'limoneno, restam os resíduos denominados industrialmente de bagaço de laranja úmido e composto principalmente pela casca, sementes e filamentos de membranas. Este resíduo é gerado em grande quantidade, pois, uma laranja produz, em média, 42 a 50% de resíduo (ÍTAVO *et al.*, 2000).

Atualmente, a principal aplicação do bagaço de laranja úmido é na pecuária, sendo fornecido aos animais *in natura*, na forma de farelo de polpa peletizado ou como ensilagem. O bagaço de laranja tem algumas características que contribuem para que seja armazenado na forma de ensilagem. No entanto, existem controvérsias quanto à armazenagem de alimentos com alto conteúdo de umidade (SANTOS *et al.*, 2001).

Assim, há um grande interesse industrial de se encontrar novas aplicações para o bagaço de laranja úmido. Segundo alguns estudos realizados (ARAMI *et al.*, 2005; SIVARAJ *et al.*, 2001, NAMASIVAYAM *et al.*, 1996), a casca de laranja apresenta características adsorptivas semelhantes às do carvão ativado. Desta forma, o bagaço de laranja poderia ser utilizado como adsorvente, com o diferencial de ser um adsorvente de baixo custo e elevada disponibilidade.

Desta maneira, a utilização do bagaço de laranja na forma de adsorvente, seria mais uma alternativa para a utilização da elevada quantidade de resíduos gerados, os quais ainda

podem causar muitos danos ambientais, devido principalmente a percolação dos líquidos no solo durante o processo de degradação.

2.3.6 Remoção de Resíduos Utilizando Adsorventes Alternativos

Em seguida, são abordados alguns dos trabalhos que mostram a utilização de resíduos agrícolas como adsorventes na remoção de corantes têxteis e metais pesados.

Namasivayam *et al.* (1996) utilizaram a casca de laranja como adsorvente para a remoção dos corantes vermelho congo, laranja *procion* e *rhodamine-B*. Inicialmente a casca de laranja foi seca ao sol, e em seguida, classificada granulometricamente em partículas de tamanho médio entre 250 e 500 μm . Os testes foram realizados em batelada analisando diferentes concentrações de corante, tempo de equilíbrio, influência do pH da solução e verificando a capacidade de dessorção da casca de laranja. Os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio para os três corantes em estudo foi de 80 min. Em relação à capacidade de adsorção, os corantes vermelho congo, laranja *procion* e *rhodamine-B* apresentaram valores de 22,4, 1,3 e 3,22 mg cor/g ads, respectivamente. Para o corante vermelho congo, o pH da solução mais favorável à adsorção foi igual a 5, enquanto que, para os demais corantes, foi igual a 3. A casca de laranja apresentou as melhores condições de dessorção em pH básico entre 11,0 e 12,0. A adsorção seguiu as isotermas de Langmuir e Freundlich e uma cinética de pseudo-primeira-ordem.

Ajmal *et al.* (2000) estudaram a utilização da casca de laranja como adsorvente na remoção de Zn, Ni, Cu, Pb e Cr de uma solução aquosa. A casca foi seca, moída e lavada com água destilada e seca novamente em estufa a 105 °C por 24 horas. Em seguida, realizaram a classificação granulométrica com partículas de tamanho médio de 150 mesh. A adsorção seguiu a ordem Ni(II) > Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Cr(II). A remoção do Ni(II) seguiu a cinética de pseudo-primeira ordem e a adsorção máxima ocorreu em pH 6. O processo foi endotérmico, mostrando a adsorção na monocamada, sendo que os modelos de Langmuir e Freundlich representaram muito bem os dados experimentais. A máxima adsorção foi de 96% na temperatura de 50 °C, para uma concentração inicial de 50 ppm de Ni(II). O processo de dessorção foi realizado utilizando 0,05 M HCl, sendo que em coluna a dessorção foi de 95,83% e, em batelada, de 76%.

Sivaraj *et al.* (2001) utilizaram a casca de laranja na remoção do corante têxtil ácido violeta 17 e analisaram o tempo de equilíbrio, a quantidade de adsorvente, a concentração inicial de corante, a influência do pH da solução e a capacidade de dessorção

da casca. Os resultados mostraram que, na remoção deste tipo de corante, foi necessário um tempo de equilíbrio de 80 min. A taxa de remoção foi de 87%, em pH 2. A adsorção seguiu as isothermas de Langmuir e Freundlich. Em relação ao processo de dessorção, o pH favorável foi de 10, com uma taxa de dessorção de 60%.

Robinson *et al.* (2002) estudaram a aplicação dos adsorventes resíduo de maçã e palha de trigo para remover corantes têxteis. Os experimentos foram realizados em concentrações de 10 a 200 mg/L, utilizando um efluente sintético com uma mistura de cinco corantes, *Yellow C-2R*, *Cibracon Red C-2G*, *Cibracon Blue C-R*, *Remazol Black B* e *Remazol Red Rb*. Os materiais adsorventes foram secos e classificados em dois diferentes tamanhos de partículas, grossas (2 a 4 mm) e finas (600 µm). Os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio para o resíduo de maçã foi de 24 h, enquanto que, para a palha de trigo, de 50 horas, independente do tamanho de partícula. O resíduo da maçã apresentou melhor adsorção, removendo 81% dos corantes da solução com as partículas grossas e 91%, com as finas. A adsorção do corante pelo resíduo de maçã foi mais rápida em comparação com a palha de trigo. Ambas as isothermas de Langmuir e Freundlich se ajustaram bem aos dados do resíduo da maçã.

Arami *et al.* (2005) estudaram a utilização da casca de laranja para remover os corantes sintéticos DR23 e DR80 de uma solução aquosa. Os estudos foram realizados em batelada, determinando o tempo de equilíbrio, a cinética de adsorção e a influência do pH da solução. Os modelos de Freundlich e Langmuir foram ajustados aos dados experimentais. Na preparação do adsorvente, a casca de laranja foi seca à temperatura de 25 °C por 36 horas e caracterizada granulometricamente com peneiras da série *Tyler* em partículas de tamanho médio de 3,36 mm. Foram realizados testes de adsorção na faixa de pH 2 a 10. No teste cinético, variaram as concentrações dos corantes (DR23 e DR80) entre 50 e 125 mg/L, em temperatura ambiente. Os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio foi atingido após 15 min de contato e o pH da solução apresentou influência no processo de adsorção, sendo o pH 2, o mais favorável. Por meio das isothermas, verificaram que a capacidade de adsorção para os corantes DR23 e DR80 foi de 10,72 e 21,05 mg/g, respectivamente, e que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Como observado nos trabalhos mencionados, a casca de laranja possui elevado potencial para a remoção de corantes têxteis e metais pesados em efluentes. Apresenta, como diferencial, o baixo custo, a elevada disponibilidade não sendo necessário realizar qualquer tipo de ativação na casca para sua utilização como adsorvente, onde a secagem é

a única operação realizada para a eliminação da água presente nos poros adsorvivos. Mesmo que o processo de secagem promova um aumento de custo na obtenção do adsorvente alternativo, comparando este custo com o do processo de ativação do carvão, ainda assim a utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes é economicamente viável.

2.3.7 Remoção de Corante Reativo Utilizando Processos Combinados de Membrana e Adsorção

No Laboratório de Sistemas Particulados da UEM-Maringá, foram realizados dois trabalhos combinando os processos de separação por membranas e adsorção.

Borges (2006) estudou a avaliação de dois processos de tratamento isolado e combinado, para redução de cor de um efluente sintético composto de solução de corante reativo azul 5G (concentração de 70 ppm). No primeiro processo foi realizado um estudo cinético de adsorção de corante reativo em carvão da casca do coco (área superficial $950 \text{ m}^2/\text{g}$), ativado por pirólise a 600°C , por dois métodos: o sistema batelada em banho finito e posteriormente em sistema contínuo em coluna de leito fixo, mais aplicável à realidade das empresas. Em um segundo estudo foi avaliado o desempenho de um processo de separação por membranas utilizando uma unidade piloto, modelo UF NETZSCH, equipada com membranas tubulares cerâmicas com diâmetros de poros de 0,005 e 0,01 mm e, posterior tratamento do permeado em coluna de adsorção contendo carvão ativado como adsorvente. Os resultados mostraram que nos estudos cinéticos, que o pH de 7,25 é o que melhor auxilia a adsorção e o tempo de equilíbrio para as temperaturas de 30, 40 e 60°C foi atingido em aproximadamente 90 horas, com 68 % de remoção de corante pelo carvão ativado. Nas isotermas de adsorção, o modelo de Freundlich foi o que melhor representou os dados experimentais. Em leito fixo, utilizou-se uma altura de leito de 12 cm e temperaturas de 30 e 40°C . A capacidade de adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado foi favorecida quando a temperatura aumentou de 30°C para 40°C e pH 7,25. No processo de separação por membranas, o maior fluxo permeado estabilizado foi obtido com a membrana cerâmica de 0,005 μm a 1,0 bar ($283,53 \text{ kg}/\text{hm}^2$). Os resultados obtidos nos experimentos realizados com as membranas cerâmicas tubulares combinado com o processo de adsorção em leito de carvão ativado apresentaram excelentes valores na remoção do corante, acima de 90 % com membranas de ultrafiltração e 100% com o tratamento dos permeados em coluna de leito fixo em tempos reacionais diferentes,

demonstrando que a combinação dos processos de separação com membranas e adsorção em carvão ativado de casca de coco apresenta um ótimo potencial na remoção da cor do efluente sintético, o que poderá permitir o reuso da água tratada ao processo.

Mendes (2008) estudou a combinação de dois processos de tratamento de um efluente têxtil *in natura* obtido de uma lavanderia industrial, objetivando a remoção de corantes e reutilização da água de um efluente. Em seu trabalho foram coletados três lotes de efluente e denominados de lote 1, lote 2 e lote 3, que apresentaram valores de DQO de 310, 380 e 500, respectivamente e absorvância de 0,70, 0,87 e 0,96, determinada no comprimento de onda de 610 nm, obtido por varredura. Para o PSM foram utilizadas duas membranas de 0,01 μm e 0,1 μm e pressões transmembranas de 1, 3 e 5 bar e temperatura de 30 °C. O permeado de cada membrana foi analisado em relação à absorvância (660 nm), cor APHA, turbidez, DQO e sólidos totais. Os resultados mostraram que a condição ótima de processamento ocorreu na pressão de 5,0 bar para a membrana de 0,01 μm , por apresentar elevados índices de rejeição para a cor APHA e absorvância. A 660 nm (94,7% e 99,3% respectivamente), estar isento de turbidez, e reduzida carga orgânica, aliado ao maior fluxo médio estabilizado de permeado (300 kg/hm²). O permeado obtido na membrana seguiu diretamente para a adsorção em processo contínuo, com carvão ativado (área superficial de 985 m²/g e diâmetro médio de 19 Å). No processo em leito fixo foram testadas as vazões de 2, 4 e 8 mL/min, altura de leito de 18 cm e temperatura de 30 °C. Os resultados mostraram que a curva de ruptura obtida com a vazão de 4,0 mL/min, foi a que apresentou os melhores resultados em termos de DQO, uma vez que a baixa absorvância obtida no permeado da membrana, somente permitiu que fossem levantadas as curvas de ruptura para o parâmetro da Demanda Química de Oxigênio (DQO).

2.4 SECAGEM

A secagem é uma operação unitária utilizada quando se deseja eliminar parcialmente ou totalmente a água presente em um material sólido por meio da sua evaporação. A evaporação da água geralmente acontece pela aplicação de calor ao material, ocorrendo dois processos simultaneamente (VIEIRA, 2006):

a) transferência de calor do ambiente para evaporar a umidade na superfície do material sólido;

b) transferência da umidade presente no interior do material para a superfície do sólido e sua subsequente evaporação.

Segundo Vieira (2006), a taxa de secagem é uma combinação destes dois processos, sendo que a transferência de calor pode ocorrer por convecção, condução ou radiação e, em alguns casos, por uma combinação destes processos. No processo a), a remoção da água sob a forma de vapor depende principalmente das condições externas, tais como: temperatura, umidade, fluxo de ar, área da superfície exposta e pressão. No processo b), o movimento da umidade interna é função da natureza do sólido, da temperatura e do conteúdo de umidade.

Para a definição do mecanismo predominante em determinado momento da secagem, normalmente faz-se a simplificação pela escolha de quais mecanismos poderiam ser desprezados ou incorporados por outros matematicamente mais simples. Segundo Sousa (2003), em geral, um mecanismo tem predominância em um dado instante do processo, podendo ocorrer diferentes mecanismos em fases distintas, ou, até mesmo, na mesma fase do ciclo completo de secagem. Esta predominância estaria relacionada ao tipo de sólido, suas características estruturais e a distribuição de umidade através do material durante o processo de secagem.

Em qualquer dos mecanismos citados, a secagem visa principalmente a preservação do produto, tanto no decorrer do processo, como na armazenagem, na qual devem ser mantidas as características iniciais desejáveis do material, impedindo o desenvolvimento microbiano, reduzindo volume e peso, e facilitando o armazenamento e o transporte do produto (SOUSA, 2003).

2.4.1 Cinética de Secagem

A secagem é freqüentemente analisada por meio das curvas de secagem, nas formas de taxa de secagem $\left(\frac{d\bar{X}}{dt} \right)$ em função da umidade absoluta (\bar{X}) e adimensional de água

livre $\left(\frac{\bar{X} - X_e}{X_c - X_e} \right)$ em função do tempo, podendo ainda ser representada pela umidade

adimensional $\left(\frac{\bar{X}}{X_0} \right)$ em função do tempo (FORTES e OKOS, 1980).

Na Figura 11 é apresentado um comportamento típico dos dados de secagem com base no teor de umidade em função do tempo. A Figura 12 mostra um gráfico da taxa de secagem em função do teor de umidade que descreve o processo de secagem obtido derivando os dados da curva de secagem.

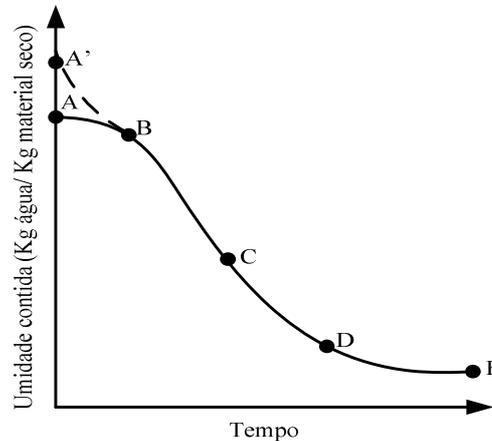


Figura 11. Curva de secagem típica em condições constantes de secagem do teor de umidade em função do tempo (GEANKOPLIS, 1993)

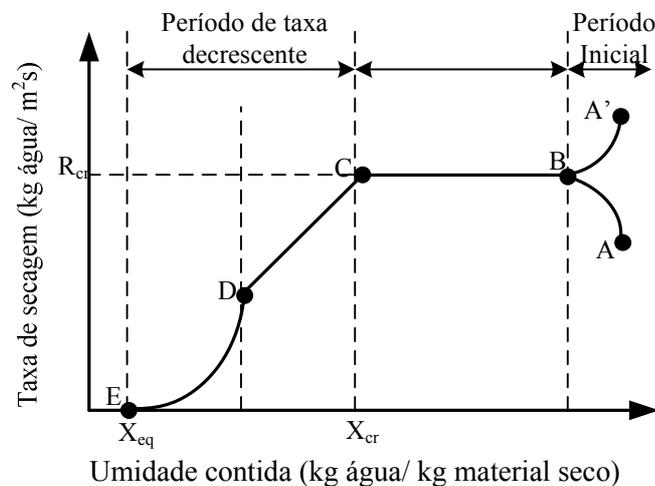


Figura 12. Curva da taxa de secagem em condições constantes que relacionam a taxa de secagem em função do teor de umidade (GEANKOPLIS, 1993)

Os segmentos observados nas Figuras 11 e 12 representam:

- **Segmentos AB e A'B** - período inicial de secagem: período em que o sólido e o meio secante tendem a uma condição de equilíbrio entre suas temperaturas. No segmento AB, no ponto A, o sólido entra em contato com o meio secante e possui uma temperatura menor do

que o gás. O sólido em contato com o fluido absorve calor sensível, o que faz com que a sua taxa de evaporação comece a aumentar até chegar ao ponto B.

No segmento A'B, ocorre o inverso. O meio secante está a uma temperatura mais baixa que a do sólido e absorve calor sensível deste, fazendo com que a taxa de secagem do sólido diminua até chegar em B. No ponto B, a temperatura da superfície da amostra entra em equilíbrio com a temperatura do fluxo do ar-vapor, caracterizado como ponto de bolha.

- **Segmento BC - período de taxa constante:** período caracterizado pela reta BC, em que a taxa de secagem permanece constante com a diminuição da umidade no sólido. Durante este segmento, toda a superfície exposta do sólido está saturada com água. O regime de secagem à taxa constante continua com a massa de água retirada da superfície sendo substituída pelo líquido que vem do interior do sólido. Neste segmento, a velocidade varia acentuadamente com a estrutura do sólido.

A temperatura do interior do sólido molhado tende a ser igual à temperatura de bulbo úmido do meio secante (secagem convectiva) e estas permanecem estáveis bem como as taxas de secagem, até chegar ao ponto C, chamado de ponto crítico da curva, em que o material sólido apresenta um teor de umidade crítico.

- **Segmento CD - primeiro período de taxa decrescente:** no segmento CD, a superfície fica mais pobre em líquido, pois a velocidade do movimento do líquido do interior do sólido para a superfície é menor que a velocidade com que a massa é transferida da superfície. No ponto D, não há na superfície qualquer área significativamente saturada de líquido. O vapor nos níveis mais internos da amostra sólida difunde-se para a parte da superfície que não está saturada e continua a difundir-se para a corrente gasosa. Este mecanismo é muito lento, em comparação com a transferência convectiva que ocorre na superfície saturada (FOUST *et al.*, 1982).

- **Segmento DE - segundo período de taxa decrescente:** caracterizado pelo segmento DE, em que toda a evaporação ocorre a partir do interior do sólido. À medida que o teor de umidade continua a diminuir à distância a ser coberta na difusão do calor e da massa aumenta se chegar ao ponto E. No ponto E, tem-se o teor máximo de secagem que se consegue obter, sendo chamado de umidade de equilíbrio devido à umidade estar em equilíbrio com o vapor nas condições em que o sólido é seco.

2.4.2 Curvas Generalizadas de Secagem

As curvas generalizadas de secagem relacionam a umidade das amostras, adimensionalizadas a partir do valor da umidade inicial, com uma variável adimensional de tempo definida a partir da taxa constante de secagem e da umidade inicial.

Brunello *et al.* (1992) apresentaram alguns trabalhos que analisaram a dependência da umidade adimensional, definida como a razão entre a umidade (X) e a umidade inicial (X_0) ou o teor de umidade livre do material ($X_0 - X_e$), com um tempo adimensional

definido a partir do produto da taxa de secagem $N_C = \left. \frac{dx}{dt} \right|_{t=0}$ pelo tempo, dividido pela umidade inicial (X_0) ou pelo teor de umidade livre do material, ou seja: $Y = \frac{X}{X_0}$ ou

$$y = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \text{ e } t_{ad} = \frac{N_c t}{X_0} \text{ ou } t_{ad} = \frac{N_c t}{(X_0 - X_e)} \text{ (SOUSA, 2003).}$$

Segundo Geraldi (2006), as curvas generalizadas podem ser obtidas a partir dos seguintes sistemas de coordenadas:

- para a umidade: (X/X_0) versus ($N t/X_0$); ($X-X_e$) versus ($N.t$) e ($X-X_e$) versus (t/t_e);
- para a temperatura: (T) versus ($((dT/dt)_{max} t)$), (T) versus (t/t_0).

Hodges (1982) estudou as taxas de secagem de amostras de papel e normalizou-as dividindo a taxa instantânea (em um t qualquer) pela taxa de secagem máxima, obtendo uma Taxa de Secagem Normalizada TSN, como mostra a Equação 11.

$$TSN = 1 - \exp\left[-\frac{X}{a}\right]^b \quad (11)$$

em que: a e b são parâmetros do modelo de taxa de secagem normalizada, X , a umidade do material (g H_2O /g sólido seco), TSN, a taxa de secagem normalizada (N/N_{max} , razão entre a taxa de secagem e a taxa de secagem máxima).

Motta Lima (1999), partindo da equação de Hodges (1982), normalizou as taxas de secagem (TSN) substituindo a taxa de secagem máxima (N_{max}) pela taxa de secagem média (N_c) obtida pelo coeficiente angular da reta correspondente ao período de taxa constante de secagem, dada pela Equação 12.

$$TSNM = (N/N_c) = 1 - \exp\left[-\frac{X}{a_2}\right]^{b_2} \quad (12)$$

em que: TSNM é a taxa de secagem normalizada média (-), a_2 e b_2 são parâmetros do modelo de taxa de secagem normalizada (-).

2.4.3 Modelos Empíricos de Secagem

O modelo de Lewis (1921) é o mais conhecido para representar a secagem de diversos materiais e se aplica quando o material a ser seco é suficientemente fino ou a velocidade do ar é suficientemente alta, de maneira que as condições operacionais do ar de secagem sejam constantes no material (JAYAS *et al.*, 1991). O modelo considera que a taxa de secagem é proporcional à diferença entre a umidade em um determinado tempo e a umidade de equilíbrio, como mostra a Equação 13.

$$-\frac{dX}{dt} = K(X - X_{eq}) \quad (13)$$

em que: X_{eq} é a umidade de equilíbrio (g H₂O/g sólido seco) e K a constante de secagem (1/min).

A partir da integração da Equação 13, obtém-se a Equação 14.

$$\frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} = e^{-K.t} \quad (14)$$

em que: X_0 é a umidade inicial do material (g H₂O/g sólido seco).

O modelo desenvolvido para a constante de secagem (K) se torna uma informação valiosa para descrever o fenômeno de secagem, apresentando a influência das resistências convectiva e difusiva à transferência de umidade entre o material a ser seco e o ar de secagem sob a forma matemática. Alguns autores preferem usar equações semi-empíricas oriundas do modelo difusivo ou de analogias com outros fenômenos, porém, o objetivo é sempre o mesmo: buscar uma forma de representar a cinética de secagem a partir de ajustes dos dados experimentais obtidos (SOUSA, 2003).

2.4.4 Isotermas de Equilíbrio

A umidade de equilíbrio é definida como a menor umidade que um material pode atingir em um processo de secagem sob condições constantes. Seu conhecimento é de

suma importância para o processo de secagem e para o controle das condições de armazenamento de materiais sólidos (LUZ, 2006).

A relação entre o conteúdo de umidade do material e a umidade do ar é determinada experimentalmente, pela permanência por um tempo suficientemente longo de contato entre o material e o ar a uma determinada umidade relativa e temperatura constante (VIEIRA, 2006). A diferença de umidade inicial e final do material leva à construção das isotermas de equilíbrio, que relacionam o conteúdo de umidade de equilíbrio do sólido (X_e) com a umidade relativa do ar (Ψ ou UR %) ou a atividade da água (a_w), em relação a uma determinada temperatura (SOUSA, 2003).

A atividade da água em um sólido é expressa como a razão entre a pressão parcial de vapor d'água na fase gasosa em equilíbrio com a fase sólida úmida, a uma dada temperatura e pressão de vapor d'água saturada a mesma temperatura, sendo também uma função da umidade relativa do ambiente, e mostrada na Equação 15 (VIEIRA, 2006).

$$a_w = \frac{P_w}{P_{\text{sat}(T)}} = \frac{\text{UR}}{100} \quad (15)$$

em que: a_w é a atividade da água (-), P_w , a pressão parcial de vapor do produto (N/m^2), $P_{\text{sat}(T)}$, a pressão parcial da água pura à mesma temperatura (N/m^2) e UR, a umidade relativa do ambiente (%).

As isotermas de equilíbrio podem ser de adsorção ou dessorção. Quando ocorre uma irreversibilidade no processo de sorção, ou seja, um posicionamento da isoterma de dessorção acima da de dessorção, está caracterizado o fenômeno conhecido como histerese (VIEIRA, 2006).

Uma isoterma de sorção pode ser dividida em três regiões, dependendo do estado em que se encontra a água presente, conforme mostra a Figura 14 (LABUZA, 1968).

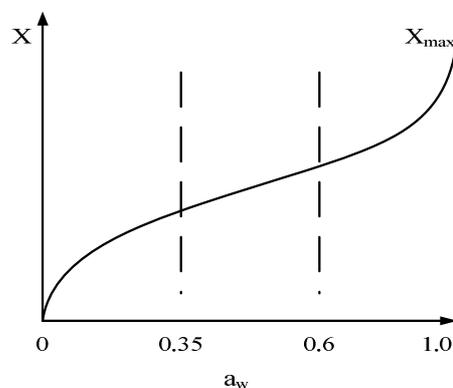


Figura 13. Isoterma de sorção

- Região A ($0 < a_w < 0,35$): a água encontra-se ligada a sítios individuais e não se encontra disponível para a reação. Esta é a região em que as camadas monomoleculares são formadas.
- Região B ($0,35 < a_w < 0,60$): a água encontra-se mais fracamente ligada e a sorção acontece nas camadas adicionais acima da monocamada.
- Região C ($a_w > 0,60$): a água esta presente em grandes capilares. Representa a região de condensação capilar, onde a umidade se condensa nos poros do material, seguida pela dissolução de componentes solúveis presentes.

Muitas equações (teóricas, semi-empíricas e empíricas) tem sido propostas na literatura com a finalidade de descrever o fenômeno de sorção (CHUNG e PFOST, 1967; THOMPSON, 1968; IGLESIAS e CHIRIFE, 1976; KEEY, 1992; MOTTA LIMA, 1999 dentre outros). Uma das expressões mais conhecidas é a equação semi-empírica proposta por Henderson (1952) baseada no modelo de adsorção de Gibbs (SOUSA, 2003).

2.4.5 Secagem Convectiva de Materiais Orgânicos

Muitos são os autores que estudaram a secagem dos mais diversos tipos de materiais. Dentre eles, Martinazzo *et al.* (2007) realizaram a secagem de folhas de *Cymbopogon citratus* em camada delgada numa faixa de temperatura de 30 a 60 °C, utilizando modelos semi-teóricos e empíricos. Os resultados mostraram que o modelo de Midilli *et al.* (2002) foi o que melhor descreveu as curvas de secagem. Os valores da difusividade variaram de $4 \cdot 10^{-12}$ a $3,9 \cdot 10^{-11}$ m/s. O valor da energia de ativação foi de 63,47 kJ/mol.

Almeida *et al.* (1999) estudaram a secagem natural de semente de gergelim até que as sementes atingissem teor de umidade de aproximadamente 6% (b.u.). Em seu estudo, determinaram as isotermas de equilíbrio para uma faixa de umidade relativa de 17 a 85%, nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C. Para o ajuste das isotermas de sorção foram testados os modelos de BET (1938), GAB (1981), Halsey (1976) e Oswin (1946). Os resultados mostraram que são necessários 35 dias para as sementes obterem uma umidade de 6,1% (b.u) e o modelo de GAB (1981) foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais.

Oliveira *et al.* (2005) estudaram o comportamento das isotermas de dessorção da casca do abacaxi nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C, de modo a correlacionar atividade de água e umidade. As isotermas obtidas foram analisadas por meio dos modelos de GAB (1981) e Henderson (1952). O modelo de Henderson (1952) ajustou-se muito bem aos

dados experimentais em a_w abaixo de 0,5 e o modelo de GAB (1981) representou melhor o comportamento dos dados em toda a faixa estudada de atividade de água.

Ghazanfari *et al.* (2006) realizaram experimentos de secagem em camada fina com fibras de tecidos, em quatro diferentes condições de secagem: 30, 50, 70 e 100 °C. Os processos foram modelados utilizando cinco modelos semi-teóricos e empíricos. Os resultados mostraram que o modelo de Page (1949) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com R^2 de 0,99 para todos os tratamentos.

De uma maneira geral, a secagem visa principalmente a preservação do produto no decorrer do processo e na armazenagem mantendo as características iniciais desejáveis do material. Na secagem de materiais orgânicos, como resíduos de frutas, cascas, alimentos, além de manter as características iniciais, a secagem ainda auxilia no não desenvolvimento microbiano, que pode vir a deteriorar o produto.

2.5 CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A indústria têxtil gera uma elevada quantidade de efluente altamente colorido e que, para ser lançado nos córregos e rios deve sofrer tratamento com o objetivo de atender à legislação. A resolução CONAMA N° 357/05 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, não fixa valores máximos para o parâmetro de cor. Entretanto, estabelece que o lançamento não poderá modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não pode haver alteração. No caso do Paraná, as fiscalizações são feitas exclusivamente em função das características do efluente, o que pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o lançamento (SOUZA, 2006). No caso de efluentes têxteis, estes geralmente estão classificados como águas salinas e o Art. 18 da Lei Estadual 997/76 de São Paulo, estabelece que os padrões de emissão de efluentes líquidos para o pH são valores ≥ 5 e ≤ 9 e temperatura < 40 °C.

Várias são as técnicas utilizadas e que apresentam resultados eficientes na remoção de cor de efluentes têxteis, destacando-se o processo de separação por membranas e a adsorção. Atualmente, já é comprovada a eficiência na remoção de corantes fazendo-se uso de materiais adsorventes alternativos. Estes adsorventes geralmente são oriundos de resíduos industriais que apresentam capacidade adsorptiva semelhante ao carvão ativado, entretanto com a vantagem de serem mais baratos e estarem disponíveis em maior quantidade. Pode-se constatar na literatura consultada, que os pesquisadores utilizam

apenas a casca da laranja como adsorvente e não o resíduo todo da indústria de processamento de suco de laranja.

Desta maneira, torna-se interessante o estudo da remoção de corantes têxteis utilizando o resíduo completo da indústria de processamento de suco de laranja por meio de técnicas de separação por membranas e adsorção.

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Efluente têxtil

Os efluentes têxteis gerado pelas indústrias da região de Maringá-PR são compostos principalmente pelo corante reativo azul 5G, massa molar 840,1 g/gmol e concentração média de 70 ppm, o qual é amplamente empregado no tingimento de peças de *índigo blue*. A estrutura molecular do corante em estudo é apresentada na Figura 14.

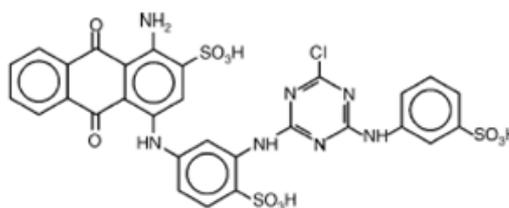


Figura 14. Estrutura molecular do corante reativo azul 5G (SANTOS *et al.*, 2007)

Neste trabalho, foram preparadas soluções sintéticas a partir do corante reativo azul 5G dissolvido em água destilada, com concentrações que variaram de 0 a 130 ppm e pH médio original de $5,0 \pm 0,2$. Vale ressaltar, que nos testes experimentais utilizando o processo de membranas e adsorção, não foram avaliadas a presença de fibras, compostos orgânicos e principalmente os sais que são adicionados durante a etapa de tingimento para auxiliar na fixação do corante.

Durante os testes experimentais, realizou-se a leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-VIS (1203 SHIMADZU) no comprimento de onda de 610 nm, pré-determinado por varredura (faixa 0 a 1300 nm), sendo a cor determinada pela curva de calibração do corante.

3.1.2 Membranas

Neste item, é apresentada uma breve descrição do polímero e dos reagentes utilizados na confecção das membranas.

- Polímero/suporte:

Polisulfona (PSF) – Aldrich Chemical Company, Inc.: 182443, massa molar: 26 e 22 kDa.

Suporte – poliéster-polipropileno

- Reagentes:

N, N Dimetilformamida (DMF) – VETEC, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$.

Cloreto de potássio (KCl) – Synth C1058.01. Ag, massa molar: 74,55 g/gmol.

Albumina bovina (BSA) – Fração V.Seg. Cohn, Código 1870.

Hidróxido de sódio (NaOH) – 5%.

3.1.3 Adsorvente

O bagaço de laranja, constituído de casca, albedo e filamentos de membrana, foi obtido da indústria de suco de laranja COCAMAR/S.A., localizada na cidade de Paranavaí PR/BR, constituído das variedades Valência, Pêra, Murgote e Folha Murcha processadas durante o período de coleta do material.

3.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA

3.2.1 Estudo da Variação da Composição da Membrana

Neste trabalho, foram utilizadas polisulfonas de massas molares 22 e 26 kDa. Para a polisulfona da massa molar 26 kDa utilizou-se a composição de 16,4% de polisulfona e 5% de KCl, obtida por Ribeiro (2001). Entretanto, para a polisulfona de massa molar 22 kDa variou-se a composição do KCl na faixa de 3 a 7%, uma vez que a composição obtida por RIBEIRO (2001) não apresentou resultados satisfatórios com a polisulfona de 22 kDa. O solvente utilizado em todas as soluções poliméricas foi o DMF (N, N Dimetilformamida) devido à boa solubilidade do polímero neste solvente.

A técnica utilizada para a preparação das membranas foi a inversão de fases, induzida por meio da coagulação em banho de não-solvente, neste caso, a água. O filme polimérico foi imerso em um banho composto de água destilada à temperatura constante. A

difusão e a contra-difusão do solvente e da água no filme levam à separação de fases e à formação da estrutura polimérica (JULIANO, 2004). A espessura das membranas foi determinada por um fio-guia de 0,28 mm de diâmetro, colocado sobre o suporte de poliéster-polipropileno, no qual a solução polimérica foi espalhada com o auxílio de um bastão de vidro. A Figura 15 mostra o fluxograma das etapas e condições utilizadas na preparação das membranas.

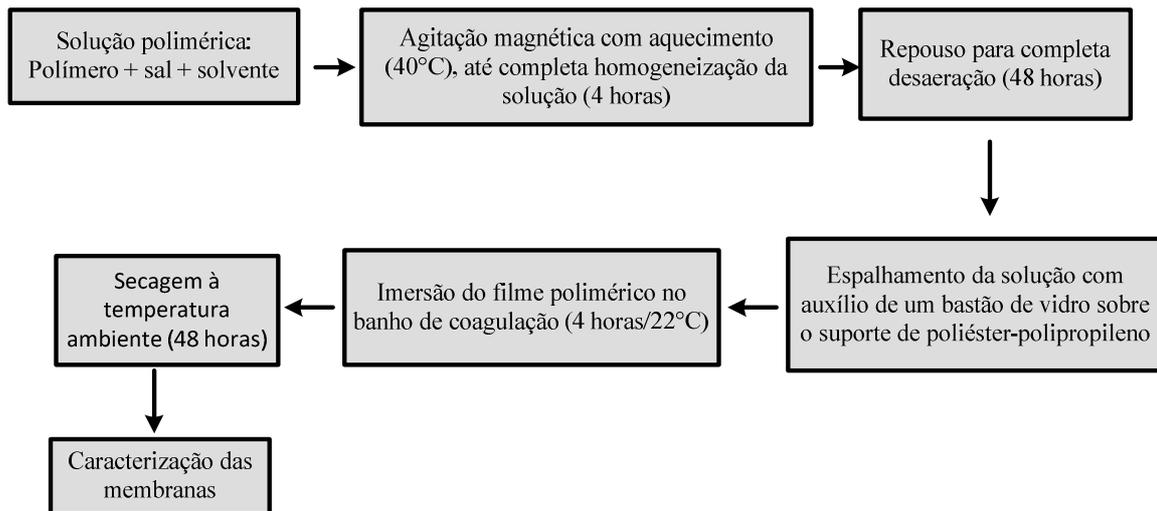


Figura 15. Fluxograma das etapas e condições utilizadas na preparação das membranas, adaptado de JULIANO (2004)

3.2.2 Módulo experimental utilizado nos ensaios de UF

No processo de tecnologia com membranas, utilizou-se o módulo experimental apresentado na Figura 16. O módulo de ultrafiltração é confeccionado em aço inoxidável AISI 316, com altura de 11 cm e área total de 20,115 cm², dotado de um dispositivo para agitação mecânica. Possui internamente uma placa metálica perfurada, para suporte da membrana, com área útil filtrante de 0,0002553 m².

A força motriz é fornecida por nitrogênio contido em um cilindro ligado a célula de UF, cuja pressão é controlada e indicada por um manômetro.

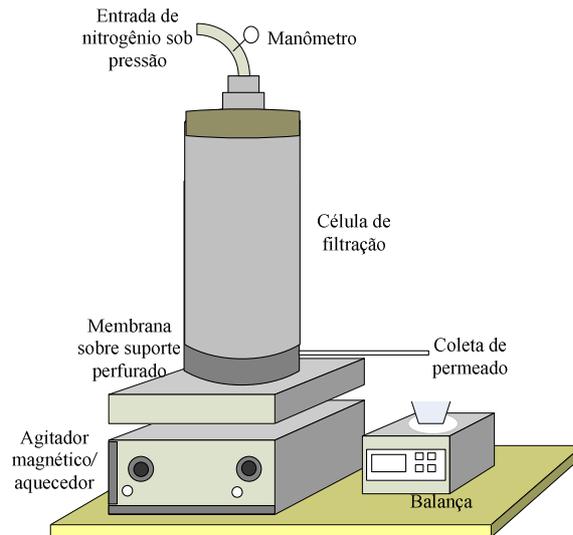


Figura 16. Célula de ultrafiltração perpendicular

3.2.3 Caracterização das Membranas

A caracterização das membranas permite obter informações sobre as propriedades físicas e características morfológicas que irão interferir no desempenho da membrana.

3.2.3.1 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A MEV permite uma caracterização rápida e precisa da estrutura da superfície e das subestruturas porosas das membranas (HABERT *et al.*, 2006). Nesta técnica, a superfície da amostra é bombardeada por um feixe de elétrons de intensidade variada, em que, radiações são emitidas, e quando captadas corretamente, fornecem informações sobre a estrutura da amostra (JULIANO, 2004).

A MEV foi realizada no equipamento de microscopia eletrônica SHIMADZU SUPERSCAN SS-550. Na observação da seção transversal das membranas, os materiais foram cuidadosamente “fraturados” em nitrogênio líquido, à temperatura de $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$. As fotomicrografias foram realizadas sem o suporte da membrana, devido à impossibilidade de fraturá-lo. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (cerca de 350 \AA), aumentando assim, a eficiência da análise, pois os materiais poliméricos utilizados na confecção das membranas são maus condutores de elétrons (BASSETI, 2002).

3.2.3.2 *Determinação dos raios aparentes médios dos poros das membranas*

Albumina do soro bovino (BSA), com raio médio de 40 Å, foi utilizada para a determinação do nível de retenção das membranas (RIBEIRO, 2001). Foram preparadas soluções salinas de BSA com 0,06% (600 ppm) em solução 0,5M de NaCl. Para a determinação do nível de retenção da BSA, as amostras de permeado e retentado foram coletadas após 1 h do início da filtração sem reciclo. Em seguida, realizou-se a leitura espectrofotométrica no comprimento de onda de 280 nm (BASSETI, 2002). A absorbância foi transformada em concentração pelo uso de uma curva padrão, absorbância em função da concentração da proteína, determinada pelo método de Lowry *et al.* (1951). O coeficiente de retenção foi calculado conforme a Equação 16.

$$C_R (\%) = \left(1 - \frac{C_{p,BSA}}{C_{c,BSA}} \right) 100 \quad (16)$$

em que: C_R é a retenção percentual do soluto de massa molar e diâmetro conhecido (BSA) (%), $C_{C,BSA}$, a concentração de moléculas presentes, neste caso BSA, no concentrado/retentado (ppm), $C_{p,BSA}$, a concentração de moléculas (BSA) presentes no permeado (ppm).

O coeficiente de retenção (C_R) é uma medida quantitativa da capacidade de retenção de moléculas pela membrana, sob determinadas condições operacionais (BASSETI, 2002).

Os raios aparentes médios dos poros das membranas foram calculados por meio da Equação 17 (BASSETI, 2002).

$$C_R (\%) = \left(\frac{r_s}{r} \right) 100 \quad (17)$$

em que: r_s é o raio médio do soluto (Å) e r é o raio médio dos poros da membrana (Å).

3.2.3.3 *Ensaio de caracterização da membrana por fluxo permeado*

Os ensaios de caracterização das membranas consistiram na realização de uma série de passos, são descritos em seguida, a fim de se obter as melhores condições de fluxo permeado e taxa de remoção de corante.

Passo 1 – teste de permeabilidade com água destilada, determinação da pressão de operação.

Os ensaios de permeabilidade foram iniciados com a passagem de água destilada pela membrana na pressão de 0,5 bar. A cada 5 min, o fluxo foi medido, até a obtenção de fluxo constante. Em seguida, a pressão foi aumentada em 0,5 bar, repetindo-se o mesmo procedimento. Este aumento de pressão foi gradativo, até o limite de pressão que a célula suporta (4,0 bar). Quando o fluxo permeado permaneceu constante com a pressão, determinou-se, então, a pressão de operação da membrana com água destilada.

Passo 2 – compactação da membrana.

Após a determinação da pressão de operação, a membrana passou pelo processo de compactação, realizado através da passagem de água destilada na pressão de operação determinada no passo 1 durante duas horas.

Passo 3 – determinação do fluxo limpo.

Nesta etapa, foi realizada a passagem de água destilada na pressão de 0,5 bar, com a coleta de amostras de permeado a cada 5 min. Por meio da Equação 18 calculou-se o fluxo permeado.

$$J = \frac{m_p}{\Delta t A} \quad (18)$$

em que: J é o fluxo permeado (kg/hm²), m_p, a massa de permeado coletada no intervalo de tempo (kg), Δt, a variação de tempo (h) e A, a área útil da membrana (m²).

Este procedimento foi realizado até a obtenção do fluxo constante e denominado de fluxo limpo, J_{limpo}, cujo valor foi referência para verificar se a membrana estava limpa ou não.

Passo 4 – determinação da pressão de operação com solução de corante.

Após a determinação do fluxo limpo, iniciou-se a passagem da solução de corante na concentração de 70 ppm e pressão de 0,5 bar. Amostras foram coletadas a cada 5 min para determinação do fluxo permeado.

Passo 5 – limpeza da membrana.

O processo de limpeza da membrana consistiu na passagem de água destilada, seguida por uma solução de NaOH a 0,5% e uma nova passagem de água destilada. Cada passagem foi realizada durante 30 min, na pressão de 0,5 bar.

Passo 6 – verificação do restabelecimento do fluxo permeado.

Água destilada foi passada na membrana na pressão de 0,5 bar, até a obtenção do fluxo constante. O fluxo permeado foi medido a cada 5 min e comparado com o valor obtido no passo 3. A membrana foi considerada limpa quando o fluxo permeado era maior ou igual ao obtido no passo 3; caso contrário, o processo de limpeza e verificação do fluxo era repetido. Feito isto, a pressão no cilindro de nitrogênio foi aumentada em 0,5 bar e realizou-se os passos 4, 5 e 6. Este procedimento foi realizado sucessivamente até o fluxo permeado não variar mais com o aumento da pressão, determinando-se, assim, a pressão de operação da membrana com solução de corante, procedimento análogo ao realizado no passo 1 com a água destilada.

Passo 7 – determinação da porcentagem de remoção de corante.

Após a determinação da pressão de operação com solução de corante, foi realizada a limpeza (passo 5), seguida pela verificação do fluxo permeado (passo 6) da membrana. Feito isto, iniciou-se uma nova passagem de solução de corante, agora, na pressão de operação determinada no passo 6. Amostras de permeado foram coletadas a cada 5 min, até fluxo constante. Em seguida, foi coletada uma amostra de permeado e determinada a porcentagem de remoção do corante, conforme a Equação 19.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_A} \right) 100 \quad (19)$$

em que: $R(\%)$ é o percentual de remoção do corante (%), C_p , a concentração de moléculas de corante presentes no permeado (ppm), C_A , a concentração de corante na alimentação (ppm).

As concentrações de corante no permeado e alimentado foram, determinadas por meio da construção de uma curva de calibração, que relaciona, absorvância em função da concentração, para o corante reativo azul 5G.

Passo 8 – determinação do índice de *fouling*.

O índice de *fouling* foi determinado após o passo 7, sem a realização da limpeza, com a passagem de água destilada na pressão de 0,5 bar até fluxo contante. Por meio da Equação 20, determinou-se então o índice de *fouling*, $F(\%)$.

$$F(\%) = \left(\frac{J_{\text{limpo}} - J_{\text{final}}}{J_{\text{limpo}}} \right) 100 \quad (20)$$

em que: F é o índice de *fouling* (%), J_{limpo} , o fluxo com água destilada na pressão de 0,5 bar, determinado no passo 3 (kg/hm^2) e J_{final} , o fluxo com água destilada logo após a permeação com solução de corante, determinado no passo 8 (kg/hm^2).

Passo 9 – conservação das membranas.

Após a realização dos testes, a membrana foi cuidadosamente retirada da célula, lavada em água corrente, colocada em um recipiente com água destilada e conservada a baixa temperatura (0 a 15 °C). A cada sete dias, as membranas foram lavadas em água corrente e a água destilada foi trocada.

Os testes experimentais realizados neste trabalho, utilizando a tecnologia com membranas, consistiram basicamente de três etapas: etapa 1, a reprodução da melhor membrana obtida por Ribeiro (2001), com PSF (polisulfona) de massa molar 26 kDa, etapa 2, determinação de uma nova composição para a membrana com PSF de massa molar 22 kDa e na etapa 3, influência do pH da solução, teste de degradação da membrana, teste de BSA, MEV e índice de *fouling*.

Para as etapas 1 e 2, os ensaios de UF seguiram a metodologia apresentada por Ribeiro (2001), que consistiu na realização dos passos 1, 4, 5 e 7. Para a etapa 3, em que já se determinou a melhor composição da membrana, optou-se por fazer uma caracterização mais completa a fim de se conseguir determinar, além do fluxo permeado e da % de remoção de corante, o índice de *fouling* da membrana, sendo então realizados por completo os passos 1 a 9.

3.2.4 Influência do pH da Solução de Corante no PSM

Este teste consistiu na variação do pH da solução na faixa de 2 a 10, com a finalidade de se verificar sua influência no fluxo permeado e na remoção de corante. Os ensaios foram realizados com uma membrana ainda não utilizada, seguindo a descrição dos passos 1 a 6. No passo 7, o pH da solução foi ajustado em 2 e a solução filtrada na membrana, determinando-se a porcentagem de remoção do corante. Em seguida, realizou-se a limpeza e verificação do fluxo limpo, conforme os passos 5 e 6, e iniciou-se nova passagem de corante com pH ajustado no valor de 4 e assim, sucessivamente, até pH 10. Em cada teste, mediu-se, em intervalos de tempo pré-determinados, o fluxo permeado. Quando o fluxo tornava-se constante, coletavam-se amostras para a leitura no espectrofotômetro.

3.2.5 Teste de Degradação da Membrana

Neste teste, verificou-se a degradação da membrana em relação à variação do pH da solução. Para estes ensaios, foi escolhida uma membrana ainda não utilizada e realizados os passos 1 ao 6. Em seguida, iniciou-se a passagem da solução de corante ajustada em pH 2, na pressão de operação pré-determinada. Procedeu-se a limpeza e verificação do fluxo limpo, conforme os passos 5 e 6 e iniciou-se nova passagem de corante com pH ajustado no valor de 4. Efetuou-se os passos 5 e 6 e fez-se uma nova passagem de solução ajustada com pH 6. Fez-se a limpeza e a verificação do fluxo (passos 5 e 6) e efetuou-se o processo inverso, ou seja, passou-se na membrana soluções com pH 6, em seguida, pH 4 e, finalmente, pH 2. Desta maneira, por meio da determinação do fluxo permeado e da % de remoção do corante, pode-se verificar se a variação do pH da solução danificou ou não a membrana.

3.3 PROCESSO DE SECAGEM

3.3.1 Determinação da Umidade Inicial do Bagaço

O teor de umidade em base seca, (b.s.), do bagaço foi determinado pelo método “da estufa”, que consiste em, colocar uma determinada massa de amostra em estufa na temperatura de 105 °C, por 24 h. Em seguida a amostra foi pesada em balança digital (GEHAKA Linha Bg 4000 – precisão: 0,01g) e a umidade foi calculada pela Equação 21.

$$X \text{ (b.s.)} = \frac{M_{\text{úmida}} - M_{\text{seca}}}{M_{\text{seca}}} \quad (21)$$

em que: X (b.s.) é o quociente entre a massa de umidade e a massa de sólido isenta desta umidade em um determinado tempo (b.s.), $M_{\text{úmida}}$, a massa de água presente na amostra (g) e M_{seca} , a massa seca obtida em estufa (g).

3.3.2 Módulo Experimental Utilizado na Secagem Convectiva

A secagem convectiva do bagaço de laranja foi realizada no módulo experimental apresentado na Figura 17. O módulo consiste de um soprador de ar com ajuste de velocidade realizado por um *dampner*, ligado a um duto metálico equipado com quatro resistências elétricas. A saída do duto metálico é conectada a uma caixa de aço por onde passa o ar aquecido, que segue até uma bandeja perfurada que serve de suporte para a amostra. A temperatura do ar de secagem é ajustada a partir de resistências elétricas,

controladas por um reostato. A indicação da temperatura do ar é feita por um termopar inserido logo abaixo da tela perfurada do secador.

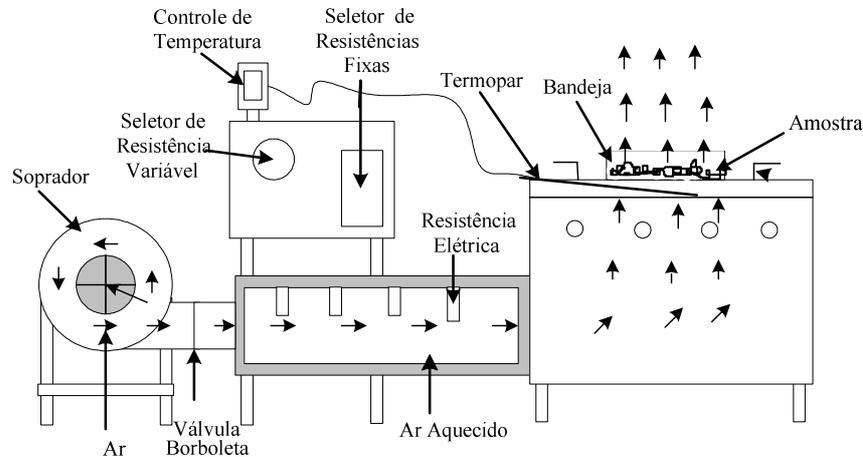


Figura 17. Módulo experimental, sistema convectivo (LUZ, 2006)

3.3.3 Determinação das Curvas de Secagem

Para a preparação do adsorvente o bagaço de laranja foi submetido à secagem, mantida constante a velocidade do ar e analisando a influência da variação da temperatura no comportamento das curvas de secagem.

As amostras de bagaço de laranja foram submetidas à secagem nas temperaturas de 30, 40, 50, 65, 80 e 90 °C e velocidade do ar de 1,3 m/s, monitorada com o auxílio de um anemômetro digital portátil (Modelo TAVR-650). Aproximadamente 473(±2)g de amostra foram colocadas (camada fina) na bandeja (área de 1,79 m²) do secador convectivo (Figura 17), na temperatura de secagem desejada e a cada 2 min, com um tempo de leitura de 5 s, foi realizada a pesagem da amostra em balança digital (GEHAKA Linha Bg 4000 – precisão: 0,01g). Com o decorrer do tempo de secagem aumentou-se o intervalo de tempo de pesagem para 5 min e após algum tempo para 10 min. Este processo foi realizado até que três pesagens consecutivas fornecessem valores de massa constantes.

3.3.4 Determinação das Curvas de Taxa de Secagem

As curvas de taxa de secagem foram obtidas a partir da derivação das respectivas curvas de secagem pelo método das diferenças finitas centradas ($\Delta X / \Delta t$), obtendo-se o

valor da umidade nos pontos originalmente utilizados na construção das curvas de secagem, conforme Motta Lima *et al.* (1999).

O procedimento de cálculo da taxa de secagem no ponto i é detalhado na Equação 22.

$$\begin{aligned}
 & (\Delta X/\Delta t)_{i-} \text{ (entre } i-1 \text{ e } i) \text{ e } (\Delta X/\Delta t)_{i+} \text{ (entre } i \text{ e } i+1) \\
 & (\Delta X/\Delta t)_i = [(\Delta X/\Delta t)_{i-} + (\Delta X/\Delta t)_{i+}] / 2 \\
 & \text{em } X_0 = (\Delta X/\Delta t)_{0+} \text{ ou } (\Delta X/\Delta t)_{i+} \\
 & \text{em } X_C = (\Delta X/\Delta t)_{X_e-}
 \end{aligned} \tag{22}$$

3.3.5 Determinação das Curvas Generalizadas de Secagem e de Taxa de Secagem

As curvas de secagem obtidas para as diferentes condições experimentais foram generalizadas, adimensionalizando a umidade no sistema de coordenadas de (X/X_0) e o tempo $(t N_c/X_0)$ (MOTTA LIMA *et al.*, 2002).

Page (1949) propôs a Equação 23, posteriormente modificada por Motta Lima *et al.* (2002) e mostrada na Equação 24.

$$X_{ad} = \exp\left(-k_1 t_{ad}^{a_1}\right) \tag{23}$$

$$X_{ad} = \exp\left(-k_2 t_{ad}^{(a_3 t_{ad} + b_3)}\right) \tag{24}$$

em que: $X_{ad} = X/X_0$, $t_{ad} = t N_c/X_0$, X é a umidade em um determinado tempo (b.s.), X_0 , a umidade inicial (b.s.) t , o tempo de secagem (min), N_c , a taxa de secagem em $t=0$ (1/min) e k_1 , k_2 , a_1 , a_3 e b_3 são parâmetros a serem determinados (-).

As curvas de taxa de secagem foram generalizadas adimensionalizando a taxa de secagem (N/N_{max}) conforme proposto por Hodges (1982) sendo denominada TSN (Taxa de Secagem Normalizada).

Hodges (1982) propôs a Equação 25 e, a partir dela, Hodges (1982) fez uma variação em seu expoente de forma linear com a umidade, chegando à Equação 26.

$$\text{TSN} = \frac{N_t}{N_{\max}} = 1 - \exp\left(-\left(\frac{X}{a_4}\right)^{b_4}\right) \quad (25)$$

$$\text{TSN} = \frac{N_t}{N_{\max}} = 1 - \exp\left(-\left(\frac{X}{a_5}\right)^{(b_5 X + c_4)}\right) \quad (26)$$

em que: N_t é a taxa instantânea (1/min), N_{\max} é a taxa de secagem máxima (1/min) e a_4 , a_5 , b_4 , b_5 e c_4 são parâmetros das Equações 25 e 26 a serem determinados (-).

3.3.6 Ajuste de Modelos Semi-Empíricos aos Dados de Secagem

Segundo Madamba (2003), na modelagem do processo de secagem pode-se utilizar uma equação análoga à lei do resfriamento de Newton, que considera apenas a resistência superficial no sólido e assume que a taxa de secagem é proporcional à diferença entre a umidade em um determinado tempo e a umidade de equilíbrio, como mostrou a Equação 13.

Aos dados de secagem foram ajustados quatro modelos semi-empíricos. Estes modelos baseiam-se na simplificação da solução analítica da segunda Lei de Fick e são apresentados pelas Equações 27, 28, 29 e 30.

Modelo Dois Termos (1974) (HENDERSON, 1974 citado em ERTEKIN *et al.*, 2004)

$$X = E \exp(-K t) + F \exp(-K_0 t) \quad (27)$$

Modelo de Lewis (1921) (LEWIS, 1921 citado em SOUZA, 2003)

$$X = \exp(-K t) \quad (28)$$

Modelo de Page (1949) (PAGE, 1949 citado em SOUZA, 2003)

$$X = \exp(-k_1 t^{n_1}) \quad (29)$$

Modelo de Wang e Singh (1978) (WANG e SINGH, 1978 citado em ERTEKIN *et al.*, 2004)

$$X = E t^2 + F t + 1 \quad (30)$$

em que: E, F, n_1 são os parâmetros dos modelos (-), K, K_0 são as constantes de secagem (1/min) e k_1 constante de secagem do modelo de Page (1949) (-).

O modelo Dois Termo (1974), tem sido bastante utilizado para prever o comportamento da secagem de semente de melão, soja, aveia, milho, dentre outros, enquanto que, o modelo de Lewis (1921) é bastante utilizado na secagem de produtos agrícolas, tais como arroz, pimenta, verde, feno e chá preto. Os modelos de Page (1949) e Wang e Singh (1978), também são utilizados na secagem em camada fina de produtos agrícolas, vegetais e frutas, tais como soja, feijão branco e verde, aveia, milho, damasco, berinjela, pimenta vermelha, etc. (GHAZANFARI *et al.*, 2006; ALMEIDA *et al.*, 1999; DOYMAZ, 2007; DOYMAZ, 2005).

Os parâmetros dos modelos foram obtidos por regressão não linear (*Quasi-Newton*), critério de convergência de 0,0001, com o auxílio do *software* Statistica 6.0®. O critério para a escolha do melhor ajuste aos dados experimentais foi os maiores valores obtidos de R^2 e do Teste F, e os menores valores da raiz do erro médio (RM) (ERTEKIN e YALDIZ, 2004 e SOUSA, 2003). As Equações 31 e 32 apresentam como são calculados os valores do RM e do Teste F.

$$RM = \left(\frac{1}{N_1} \sum_{i=1}^N (X_{exp,i} - X_{pred,i})^2 \right)^{1/2} \quad (31)$$

$$\text{Teste F} = \frac{\sum \bar{X}_{pred,i}^2}{\sum \bar{X}_{resid,i}^2} \quad (32)$$

em que: $X_{exp,i}$ é a umidade obtida experimentalmente, $X_{pred,i}$, a umidade predita pelo modelo, $X_{resid,i}$, a umidade residual, definida como a diferença entre o $X_{exp,i}$, e o $X_{pred,i}$ e N, o número de experimentos.

3.3.7 Determinação do Coeficiente de Difusividade e da Energia de Ativação

A curva de secagem apresenta basicamente dois períodos: um período de taxa constante, no qual a superfície do material está com um nível elevado de umidade e outro, de taxa decrescente de secagem, que pode ser dividido em duas fases distintas, a depender do comportamento da taxa de secagem. Segundo Sousa (2003), na primeira fase, são

sugeridos como principais mecanismos de transporte, o escoamento capilar, a difusão de líquido e a difusão de vapor, sendo que um mecanismo não exclui necessariamente o outro, podendo acontecer transporte simultâneo. Na segunda fase, a evaporação da umidade ocorre no interior do material e a difusão do vapor formado pode dominar os mecanismos de transporte de umidade. Assim, pode-se utilizar o modelo da difusão com a 2ª Lei de Fick para descrever os dados de secagem e determinar o coeficiente de difusividade, conforme a Equação 33.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{\text{eff}} (\nabla^2 X) \quad (33)$$

em que: D_{eff} é o coeficiente de difusividade efetiva (m^2/s).

Assumindo, na Equação 33, que a migração da umidade do interior do material para a superfície ocorre somente por difusão, mantendo constantes a temperatura e o coeficiente de difusividade e desprezando o encolhimento do material, a solução da Equação 33, se transforma na Equação 34 (DOYMAZ, 2005).

$$X = \frac{X - X_{\text{eq}}}{X_0 - X_{\text{eq}}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2}\right) \quad (34)$$

em que: L é a metade da espessura da amostra (m).

Para tempos longos de secagem $\left(\frac{D_{\text{eff}} t}{4L^2} > 2\right)$, a Equação 34 pode ser reduzida à apenas o primeiro termo da série, Doymaz (2005), obtendo-se a Equação 35.

$$X = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2}\right) \quad (35)$$

Linearizando a Equação 35, e relacionando $\ln(X)$ em função do tempo, obtém-se a inclinação (K_0) de acordo com a Equação 36.

$$K_0 = \frac{\pi^2 D_{\text{eff}}}{4L^2} \quad (36)$$

Segundo Sousa (2003), o estudo dos processos de secagem baseado na utilização do modelo da difusão "Fick" estaria fundamentado na análise dos efeitos globais do

fenômeno no interior do material, não apresentando condições para uma descrição dos possíveis mecanismos internos de migração de água. O coeficiente global de transferência, denominado difusividade efetiva (D_{eff}), engloba todos os possíveis efeitos internos, sendo dependente da temperatura, como mostra a Equação 37.

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{R T}\right) \quad (37)$$

em que: D_0 é o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (m^2/s), R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ/mol K}$), T a temperatura absoluta (K) e E_{act} a energia de ativação (kJ/mol).

3.3.8 Determinação das Isotermas de Equilíbrio

As isotermas de equilíbrio foram determinadas para o bagaço de laranja utilizando o método dinâmico e o estático. Para o método dinâmico, além da análise realizada no bagaço de laranja, as isotermas de equilíbrio foram determinadas para a casca, a membrana e o albedo. Entretanto, para o método estático, as isotermas foram determinadas somente para o bagaço de laranja.

3.3.8.1 Método Dinâmico

As isotermas de equilíbrio de equilíbrio foram determinadas pelo método dinâmico utilizando o equipamento THERMOCONSTANT NOVASINA RTD-500, mostrado na Figura 18.



Figura 18. Equipamento para medição da atividade de água

O equipamento é constituído de uma câmara onde são colocadas as amostras que ficam em contato com ar umedecido pela circulação através de sais com umidades que variam entre 11 e 98%. A câmara é equipada com um sensor que mede a atividade de água e a temperatura de quantidades de amostras pequenas de material, como pós, granulados,

pastas e líquidos. Um transmissor converte os sinais do sensor em valores de umidade relativa e temperatura que podem ser lidos com o auxílio do software NOVALOG 32. A escala de temperatura de trabalho do equipamento varia na faixa de 0 a 50 °C.

A determinação das isotermas de equilíbrio pelo método dinâmico foi realizada para o bagaço de laranja e também para cada uma das partes separadas: casca, albedo e membrana. O bagaço inicialmente foi descongelado naturalmente e, em seguida, separou-se as amostras em três diferentes materiais, compostos pela casca, o albedo e a membrana. Pequenas quantidades destas amostras, com massas variando na faixa de 0,18 a 0,29 g, foram colocadas em béqueres, pesadas e levadas à estufa a 105 °C por 24 h, para secagem. O mesmo procedimento foi realizado com o bagaço sem separação das partes. Depois de secas, as amostras foram colocadas no dessecador, por cerca de 60 min para estabilização e posteriormente pesadas em balança analítica (precisão $\pm 0,0001$ g), determinando-se assim sua massa seca. Em seguida, retornaram para o dessecador.

Para a determinação da umidade, a amostra foi retirada do dessecador e colocada na câmara do NOVASINA (RTD-500) em presença do sal de menor umidade, o LiCl, até atingir o equilíbrio. Depois de alcançado o equilíbrio, a amostra foi pesada, obtendo assim sua massa úmida. Em seguida, a mesma amostra foi levada novamente a câmara do equipamento e colocada em presença do sal $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$. Este procedimento foi realizado para os demais sais apresentados na Tabela 3 nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Assim, por meio da Equação 21, calculou-se o ganho de umidade da amostra no equilíbrio em base seca, quando em presença de sais de diferentes umidades, na mesma temperatura.

3.3.8.2 Método Estático

As amostras de bagaço foram inicialmente secas em estufa a 105 °C por 24 h. Em seguida, colocadas em dessecador por cerca de 60 min e pesadas em balança analítica (precisão $\pm 0,0001$ g) para a determinação da massa seca. Desta forma, pôde-se calcular a umidade de equilíbrio em base seca, conforme a Equação 21. Nas isotermas de equilíbrio de adsorção, a X (b.s.) descrita na Equação 21 foi denominada de Xe (b.s.), indicando assim a umidade do material quando o sistema já se encontra no equilíbrio.

Na obtenção dos dados de equilíbrio, utilizou-se o método estático em estufa, com o auxílio de soluções saturadas de oito tipos de sais: cloreto de lítio (LiCl), acetato de potássio ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$), cloreto de magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), carbonato de potássio (K_2CO_3), nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), nitrito de sódio (NaNO_2), cloreto de sódio (NaCl) e

cloreto de potássio (KCl), cujas umidades relativas estão mostradas na Tabela 3 (SOUSA, 2003).

Tabela 3. Umidade relativa dos sais em relação à temperatura

T (°C)	Sal/Umidade Relativa							
	LiCl	CH ₃ CO ₂ K	MgCl ₂ . 6H ₂ O	K ₂ CO ₃	Mg (NO ₃) ₂	NaNO ₂	NaCl	KCl
25	0,113	0,225	0,328	0,432	0,511	0,645	0,753	0,843
35	0,112	0,208	0,320	0,432	0,548	0,621	0,749	0,822
50	0,111	0,192	0,312	0,433	0,585	0,597	0,746	0,802

A solubilidade dos sais em cada temperatura é um parâmetro importante que deve ser conhecido a fim de garantir a saturação, principalmente se o sal for hidratado, pois o mesmo tende a liberar suas moléculas de água quando exposto ao meio úmido, podendo não atingir a saturação e, conseqüentemente, não proporcionar a umidade relativa desejada (SOUSA, 2003). A Tabela 4 apresenta a solubilidade dos sais com a temperatura específica.

Tabela 4. Solubilidade dos sais com a temperatura (SOUSA, 2003)

T (°C)	Solubilidade(g de sal/100g de água)/Temperatura (°C)							
	LiCl	CH ₃ CO ₂ K	MgCl ₂ . 6H ₂ O	K ₂ CO ₃	Mg (NO ₃) ₂	NaNO ₂	NaCl	KCl
25	78,5	255,6	54,5	110,5	---	88,0	36,0	34,0
35		---	---		---			
50	97,0	---	---	121,2	---	114,0	37,0	42,6

A preparação das soluções salinas saturadas requer cuidados especiais, principalmente quando o sal for hexa-hidratado, como é o caso do MgCl₂.6H₂O e Mg (NO₃)₂. Tais soluções liberam moléculas de água em contato com a umidade, diluindo a solução preparada, modificando seu estado de saturação e, portanto, a umidade desejada (SOUSA, 2003).

Para os testes experimentais, foram utilizados vinte e quatro frascos de vidro resistente a temperaturas de até 100 °C, vedados por uma tampa de metal com fundo interno de material selante, conforme apresentado na Figura 19. Para cada um dos sais, foram preparados três frascos, de modo a garantir a reprodutibilidade dos testes.

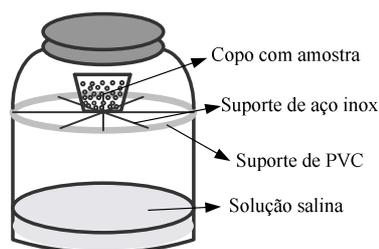


Figura 19. Frasco contendo a solução salina e a amostra de bagaço de laranja

As soluções foram preparadas colocando-se 30 mL de água destilada dentro de cada um dos frascos, sendo que o volume final de solução variou com a quantidade de sal colocada. Os frascos com as soluções foram colocados em estufa com recirculação de ar na temperatura de 50 °C por 24 h, para a observação da turbidez da solução ou a precipitação do sal. Confirmada a saturação das soluções, os frascos de vidro foram retirados da estufa para receberem as amostras de bagaço. As amostras foram retiradas do dessecador e pesadas em balança analítica (precisão $\pm 0,0001$ g), juntamente com os copos plásticos. Em seguida, o copo plástico recebeu a amostra e ambos foram colocados sobre o suporte, no frasco de vidro, Figura 18, o qual foi fechado e colocado na estufa na temperatura pré-determinada. Em intervalos de tempo (48 h), foram realizadas pesagens do copo plástico com a amostra. Repetiu-se este procedimento até se obter três leituras de massa constantes, o que ocorria, normalmente, ao final de 12 a 15 dias, se mantidas constantes as condições operacionais.

Por meio da Equação 21, calculou-se as umidades de equilíbrio das amostras (X_e) para cada sal. Com estes resultados, foram traçadas as isotermas de equilíbrio, X_e (umidade de equilíbrio) em função de a_w (atividade da água) ou UR (umidade relativa), para cada uma das três temperaturas testadas.

3.3.9 Modelagem Matemática das Isotermas de Equilíbrio

Vários modelos têm sido propostos na literatura abordando as isotermas de sorção (GHODAKE *et al.*, 2007; ARÉVALO-PINEDO *et al.*, 2006; MOHAMED *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2005; ARAÚJO *et al.*, 2005). A Tabela 5 mostra alguns destes modelos encontrados na literatura e que foram utilizados neste trabalho para a modelagem dos dados de sorção determinados pelo método estático e dinâmico.

Tabela 5. Modelos de sorção empregados na modelagem das isotermas de equilíbrio

Modelo	Equação	Referência
Henderson (1952)	$X_e = D \left(\frac{1}{T} \ln \left(\frac{1}{1 - a_w} \right) \right)^B$	HENDERSON (1952)
Chung-Pfost (1967)	$X_e = \frac{-1}{C} \ln \left(\left(-\frac{T+B}{D} \right) \ln a_w \right)$	CHUNG e PFOST (1967)
Henderson modificado (1968)	$X_e = \left(\frac{-\ln(1 - a_w)}{D(T+B)} \right)^{1/C}$	THOMPSON (1968)
Halsey (1976)	$X_e = D \left(T \ln \left(\frac{1}{a_w} \right) \right)^{-B}$	IGLESIAS e CHIRIFE (1976)
Luikov (1992)	$X_e = \frac{D}{1+BT} \ln \left(\frac{1}{a_w} \right)$	KEYEY (1992)
Motta Lima (1999)	$X_e = \frac{\ln(1 - a_w^C)}{D \exp(-B/T)}$	MOTTA LIMA (1999)
BET (1978)	$X_e = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w)(1 + C a_w - a_w)}$	CHIRIFE e IGLESIAS (1978)
Sabbah (2001)	$X_e = K \frac{a_w^B}{T^C}$	MESQUITA <i>et al.</i> , (2001)
Oswin (1946)	$X_e = m \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^n$	OSWIN (1946)

em que: X_m é o conteúdo de umidade na monocamada molecular (g/g), a_w , a atividade da água (varia numericamente de 0 a 1) (-) e A, B, C são constantes dos modelos que dependem da natureza do produto (-).

A relação entre o teor de umidade do produto analisado (X_e), a atividade de água (a_w) e a temperatura fornece informações importantes sobre o fenômeno de sorção, tais como a água absorvida na monocamada molecular ou o calor de sorção para as camadas subseqüentes (ARAÚJO *et al.*, 2005). As constantes dos modelos foram obtidas por regressão não linear (método *Quasi-Newton*), com o auxílio do *software* Statística 6.0[®]. Os melhores modelos foram escolhidos com base no coeficiente de determinação (R^2), RM e Teste F (Equações 31 e 32).

3.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO

3.4.1 Preparação do Adsorvente

O bagaço de laranja *in natura* utilizado como adsorvente nos ensaios experimentais foi inicialmente armazenado em um congelador a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para a realização dos testes de adsorção, o material foi descongelado à temperatura ambiente e seco no secador convectivo nas temperaturas de 42, 66 e $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e velocidade do ar de 1,3 m/s, até peso constante. Em seguida, o bagaço foi triturado e classificado granulometricamente por meio de peneiras da série Tyler, em partículas com diâmetro médio de 4,7, 0,3 e 0,17 mm. O bagaço de laranja seco e classificado foi colocado em potes plásticos vedados para análises futuras.

3.4.2 Caracterização do Bagaço

3.4.2.1 *Área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poro*

Foram realizadas as caracterizações superficiais do bagaço a ser utilizado como adsorvente a partir das isotermas de adsorção física de N_2 (77K) em um adsorvômetro QUANTACHORME, modelo NOVA-1200. Para a realização das análises, as amostras foram secas nas temperaturas de 42, 66 e 80°C , com partículas de diâmetro médio de 0,17 mm. Com o auxílio do *software* AUTOSORB 1, foi determinada a área superficial específica (A_{sup}) (SBET), calculada segundo o método Brunauer-Emmet-Teller (BET) para pontos de pressão relativa na faixa de 0,01 a 0,2 e a distribuição de volume de poros (V_{poros}) e o diâmetro médio dos poros ($\overline{\text{D}}_{\text{médio}}$) pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (GONÇALVES, 2001).

3.4.2.2 *Microscopia eletrônica de varredura*

A análise da imagem da superfície das partículas de bagaço de laranja foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento SHIMADZU SUPERSCAN SS-550. Foram realizadas análises das micrografias para o bagaço original, ainda não utilizado como adsorvente, seco nas temperaturas de 42, 66 e $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, bem como para o bagaço que foi submetido à saturação com o corante.

3.4.3 Adsorção em Batelada

3.4.3.1 Determinação da granulometria, temperatura de secagem e pH

Inicialmente, procurou-se avaliar a influência das variáveis granulometria e temperatura de secagem do bagaço, bem como o pH da solução, no processo de adsorção. Desta maneira, nos testes experimentais, foram utilizadas partículas de diâmetro médio de 4,7, 0,3 e 0,17 mm, secas às temperaturas de 42, 66 e 80 °C e pH da solução ajustado na faixa de valores de 1 a 11 com soluções de NaOH (0,1 M) e H₂SO₄ (0,1 M).

Os testes (triplicata) foram realizados misturando-se 25 mL de solução de corante na concentração de 70 ppm com 0,025 g de adsorvente em *erlenmeyers* e deixados em repouso por 24 h à temperatura ambiente. Em seguida, as soluções foram filtradas em papel de filtro quantitativo e determinada a quantidade de corante adsorvido pelo bagaço (q_t) por meio da Equação 38.

$$q_t = \frac{V (C_0 - C_t)}{m_{\text{ads}}} \quad (38)$$

em que: q_t é a quantidade de corante adsorvido em um determinado tempo (mg cor/g ads), V é o volume da solução (L), C_0 é a concentração inicial da solução de corante (ppm), C_t é a concentração da solução em determinado tempo t (ppm) e m_{ads} é a massa de adsorvente (g).

Com a realização deste teste, foi possível identificar as condições operacionais mais favoráveis para a adsorção em bagaço de laranja, em relação aos parâmetros: granulometria, temperatura de secagem e pH da solução.

3.4.3.2 Teste cinético

A avaliação da cinética de adsorção do corante reativo azul 5G pelo bagaço de laranja foi determinada utilizando-se partículas de tamanho 0,17 mm secas a temperatura de 42 °C e pH da solução ajustado no valor de 2.

Os *erlenmeyers* contendo 25 mL de solução de corante nas concentrações de 25, 50, 75 e 100 ppm e 0,025 g de bagaço foram colocados em um *shaker*, sob agitação constante (150 rpm) nas temperaturas de 25 e 40 °C, por um período de 24 h. Para cada concentração de corante foram preparados um total de 10 *erlenmeyers* com as mesmas condições experimentais, sendo que cada *erlenmeyers* correspondia a um tempo de coleta pré-determinado. Este procedimento foi realizado em duplicata. A solução coletada de

cada *erlenmeyer* foi filtrada e analisada em relação à concentração de corante em espectrofotômetro SHIMADZU UV 1203, no comprimento de onda de 610 nm, obtido por varredura. Desta maneira, determinou-se o tempo necessário para se atingir o equilíbrio entre a solução de corante e o bagaço.

3.4.3.3 *Isotermas e cinética de adsorção*

Os experimentos (em duplicata) para a determinação das isotermas de adsorção foram realizados adicionando-se 0,025 g de adsorvente em *erlenmeyers* contendo 25 mL de soluções de corante em diferentes concentrações (10 a 130 ppm) e com pH 2, durante 40 min (tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido). As soluções foram colocadas em um *shaker* na rotação de 150 rpm e temperaturas de 25 e 40 °C.

Ao final do ensaio, a solução com corante foi separada do adsorvente por meio de filtração e determinou-se, então, as concentrações de equilíbrio em espectrofotômetro. A quantidade de corante removida no equilíbrio (q_{eq}) pelo bagaço foi calculada a partir da concentração inicial (C_0) e da concentração final (C_f) em cada um dos frascos, utilizando-se a Equação 39.

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C_f)}{m_{ads}} \quad (39)$$

em que: C_f é a concentração final após ser atingido o equilíbrio da solução (ppm) e q_{eq} , a quantidade de corante removido no equilíbrio (mg cor/g ads)

Os modelos de Langmuir e Freundlich, apresentados nas Equações 6 e 8 do Capítulo II, foram ajustados aos dados experimentais. Os parâmetros dos modelos de isotermas foram estimados usando-se o pacote computacional de estimação não-linear do *software* Statistica 6.0[®]. O método de estimativa desses parâmetros foi o *Quasi-Newton*.

Os dados experimentais da cinética do processo de adsorção foram submetidos aos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentados nas Equações 9 e 10, Capítulo II.

3.4.3.4 *Determinação do tempo de equilíbrio para o algodão, o albedo e a casca de laranja.*

O bagaço de laranja, composto pela casca, albedo e membranas, possui diferentes estruturas que exercem influência sobre o processo de adsorção. Desta forma, avaliou-se o tempo de equilíbrio e a remoção do corante reativo para o albedo e a casca de laranja

separadamente, comparando-os com o comportamento cinético do algodão, uma fibra que retém corante muito utilizado na fabricação de materiais têxteis. *Erlenmeyers* (12 frascos) com 25 mL de solução de corante na concentração de 70 ppm, pH 2 e 0,025 g destes três adsorventes foram colocados em *shaker* na temperatura de 25 °C e rotação constante de 150 rpm. Amostras foram coletadas por 5 h em intervalos de tempos pré-determinados. A concentração final da solução foi obtida pela leitura da absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 610 nm.

3.4.3.5 *Dessorção do bagaço de laranja*

Inicialmente, o bagaço foi saturado misturando-se 250 mL de solução de corante na concentração de 70 ppm e pH 2 com 0,25 g de bagaço de laranja, com diâmetro médio de partículas de 2,4 mm, secas à temperatura de 42 °C. As misturas foram acondicionadas em *erlenmeyers* e colocadas em um *shaker* à temperatura de 25 °C, 150 rpm, por 30 min, até o equilíbrio. Em seguida, a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo e o bagaço retido no filtro foi seco em estufa à temperatura de 42 °C, até peso constante.

O processo de dessorção em batelada foi avaliado em função do pH da solução em *erlenmeyers* com 25 mL de água destilada e pH ajustado em 2, 4, 6, 8 e 10. Foram colocados 0,025 g de bagaço saturado em cada um dos *erlenmeyers* e levados ao *shaker* na rotação de 150 rpm e temperatura de 25 °C, por 30 min. Em intervalos de tempo pré-determinados, foi medido o pH das soluções para analisar sua variação na solução. A concentração final da solução foi determinada pela leitura da absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 610 nm.

3.4.4 **Adsorção em Processo Contínuo**

O processo de adsorção do corante têxtil em processo contínuo foi realizado no módulo experimental mostrado na Figura 20. O módulo é composto de uma coluna de vidro encamisada, com diâmetro interno de 2,5 cm e altura de 50 cm, contendo um recipiente de vidro para alimentação da solução de corante, um recipiente para coleta do permeado da coluna, uma bomba peristáltica e o banho termostático.

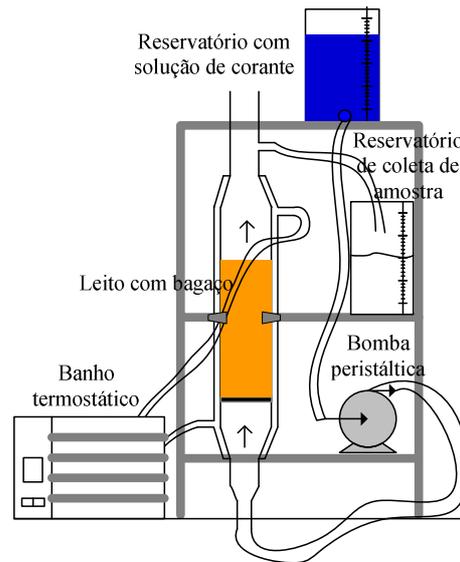


Figura 20. Módulo experimental de adsorção

O estudo da cinética e a obtenção das isotermas de adsorção foram realizados em batelada com partículas de diâmetro médio de 0,17 mm. Para o caso da adsorção contínua, partículas muito pequenas provocam a compactação da coluna. Assim, nos testes experimentais em leito fixo, foram usadas partículas de diâmetro médio de 0,5 mm.

No processo contínuo, o bagaço foi previamente pesado e colocado em um béquer com água destilada por aproximadamente 300 min, para o intumescimento das partículas, evitando, assim, a compactação do leito.

3.4.4.1 *Preparação e operação da coluna de adsorção*

Os ensaios em sistema contínuo foram realizados no módulo experimental mostrado na Figura 20. As condições operacionais dos ensaios foram: altura do leito de 8 a 23 cm e vazões de 1 a 4 mL/min.

Após o intumescimento do adsorvente, este foi colocado juntamente com a água destilada cuidadosamente e uniformemente na coluna e deixado em repouso por 30 min para a formação do leito. Em seguida, ajustou-se a vazão desejada por meio de uma bomba peristáltica (COLE PARMER 6-600 rpm) e conectou-se a alimentação da coluna com a solução de corante na concentração de 20 ppm e pH 2.

Ao longo dos ensaios experimentais, amostras foram coletadas na saída da coluna em intervalos de tempo pré-determinados até que todo o leito estivesse saturado (exaustão da coluna), ou seja, quando a razão C_t/C_0 fosse igual a 1.

3.4.4.2 Cálculo da capacidade de adsorção da coluna

A capacidade utilizável de adsorção do corante no sistema contínuo foi calculada a partir das curvas de ruptura obtidas experimentalmente, utilizando-se a Equação 40.

$$q_U = \frac{C_0 Q_{alim}}{m_{ads}} \int_0^{t_U} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (40)$$

em que: q_U é a quantidade de corante adsorvido pelo bagaço de laranja (mg cor/ g ads), C_0 , concentração inicial de corante (ppm), Q_{alim} a vazão de alimentação (L/h), m_{ads} massa de adsorvente seco (g), C_t , concentração de solução em um determinado tempo (ppm), t_U tempo útil do leito (h).

Para a avaliação do comportamento do leito nos testes de adsorção, um parâmetro importante a ser determinado é a ZTM – Zona de Transferência de Massa, ou seja, a porção do leito que não é utilizado efetivamente para a adsorção.

A capacidade total da coluna, se todo o leito atingisse a concentração C_0 , pode ser apresentada como proporcional a área abaixo da curva $\left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right)$. Entretanto, a capacidade utilizável da coluna refere-se à área abaixo da curva até o ponto de ruptura, que corresponde ao tempo de operação (t_b) da coluna em que a concentração na saída alcança um valor limite C_b (GEANKOPLIS, 1993). A área total sob a curva de ruptura representa a capacidade estequiométrica do leito (t_t), conforme mostra a Equação 41.

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (41)$$

em que: t_t é o tempo equivalente a capacidade estequiométrica, ou total, do leito (h).

Na Equação 41, o limite superior da integral de t_t , corresponde ao tempo para o qual o valor da razão C/C_0 é superior a 0,975 sendo chamado de tempo útil (t_U).

Analogamente ao tempo total do leito, t_t , o tempo útil (t_U) do leito até o ponto de ruptura (t_b) é dado pela Equação 42.

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (42)$$

em que: t_b é o tempo relativo ao ponto de ruptura (h).

O comprimento do leito utilizado (H_U) até o ponto de ruptura pode ser calculado pela Equação 43.

$$H_U = \frac{t_u}{t_t} H_T \quad (43)$$

em que: H_T é o comprimento total do leito (cm).

A razão t_u/t_t é a fração útil da capacidade do leito, sendo denominada de tempo adimensional.

A altura da Zonta de Transferência de Massa, ou altura do leito não utilizada é calculada pela Equação 44.

$$ZTM = H_T - H_U \quad (44)$$

A ZTM, ou comprimento do leito não utilizável, depende da velocidade do fluido, do tipo de adsorvente, do diâmetro da coluna, da concentração da solução de alimentação e independe do comprimento da coluna, podendo, assim, ser medida experimentalmente.

O ponto de ruptura de uma coluna pode ser definido como sendo a máxima quantidade permitida de lançamento do resíduo tratado ao meio ambiente. Desta forma, segundo a Resolução 020/86 do CONAMA Art. 50, o efluente deve estar visivelmente com ausência de cor, logo neste trabalho foi considerado que o tempo de ruptura (t_b) é igual $C/C_0 = 5\%$, pois valores maiores de concentração, a cor se torna visível.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em quatro tópicos. No primeiro, são apresentados os resultados referentes ao pré-tratamento do efluente têxtil utilizando o processo de separação com membranas. No segundo, são apresentados os resultados da secagem do adsorvente referentes à sua preparação para posterior utilização no processo de adsorção. No terceiro, são mostrados os resultados referentes ao processo de adsorção em batelada e em processo contínuo, e finalmente, no quarto tópico, são apresentados os resultados referentes ao estudo da combinação dos processos de separação por membranas e adsorção com bagaço de laranja.

4.1 PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL COM MEMBRANAS

4.1.1 Ensaios Preliminares

Os testes iniciais consistiram na reprodução da membrana de composição 16,4% de polisulfona (massa molar 26 kDa) e 5% de KCl, obtida por Ribeiro (2001) e denominada neste trabalho de M1. Na Figura 21, são mostrados os comportamentos do fluxo permeado com água destilada e com corante alimentado na concentração de 70 ppm em relação à pressão de operação, para a membrana M1.

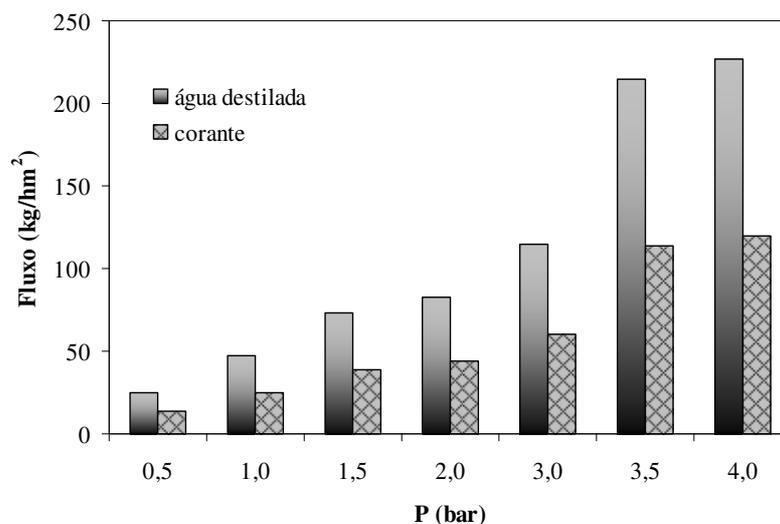


Figura 21. Fluxo permeado com água destilada e solução de corante para a membrana M1.

Condições: concentração de 70 ppm, sem ajuste de pH

Observa-se, na Figura 21, que o fluxo permeado com água destilada foi maior do que com a solução de corante, o que era de se esperar. Para os dois fluidos, à medida que se aumenta a pressão de operação, tem-se um aumento gradativo do fluxo permeado. Entretanto, nota-se que, a partir da pressão de 3,0 bar, se tem um aumento brusco no fluxo permeado principalmente com a água destilada, fato este, possivelmente, devido a compactação da membrana. A partir da pressão de 3,5 bar, o aumento dos fluxos da água e da solução de corante tende a estabilizar com o aumento da pressão, indicando que o limite de vazão da membrana está próximo de 4,0 bar. Para visualizar este resultado, seria necessário realizar outro teste para a pressão de 4,5 bar. Entretanto, o limite de segurança da célula é 4,0 bar e, assim, admitiu-se que a pressão de operação da membrana M1, tanto para a água destilada, como para o corante, era de 4,0 bar. Para esta pressão, o fluxo permeado foi de 120 kg/hm^2 e a permeabilidade hidráulica, L_p , da membrana M1, calculada pela Equação 3, foi de $15,293 \text{ kg/hm}^2\text{bar}$. É importante ressaltar que todos os experimentos com o processo de separação com membranas realizados na célula de ultrafiltração ocorreram à temperatura ambiente e agitação magnética de aproximadamente 40 rpm.

Em seguida, realizou-se a limpeza da membrana M1 e fez-se nova passagem de solução de corante na pressão de 4,0 bar. Amostras do permeado foram coletadas, em intervalos de tempo pré-determinados, calculando-se o fluxo permeado por meio da Equação 18. Após a estabilização do fluxo permeado, realizou-se as leituras de absorvância e, com a curva de calibração do corante, determinou-se seu percentual. Na Figura 22, é mostrado o comportamento do fluxo permeado da solução de corante pela membrana M1 em relação ao tempo, na P_{op} .

Verifica-se, inicialmente, um fluxo de corante de aproximadamente 600 kg/hm^2 , seguido por um decréscimo acentuado nos primeiros 5 min de filtração, até a completa estabilização. Este comportamento da curva é devido à compactação que ocorre na membrana, resultante da pressão exercida durante o processo. Com 10 min de operação, o fluxo tornou-se estabilizado, com um valor em torno de 230 kg/hm^2 . Após a estabilização, foram coletadas amostras de permeado (aproximadamente 4 mL) e determinou-se a absorvância. Os resultados mostraram que a membrana M1 removeu cerca de 70% do corante, ou seja, a solução foi alimentada com uma concentração de 70 ppm e o permeado apresentou uma concentração de aproximadamente 21 ppm.

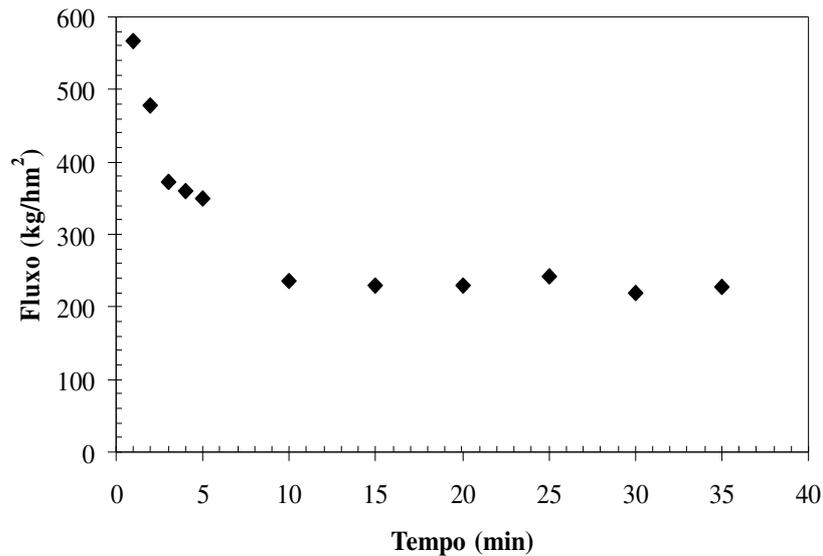


Figura 22. Fluxo com corante para a membrana M1. Condições: P_{op} de 4,0 bar, concentração de 70 ppm, sem ajuste de pH.

Os resultados de remoção e de fluxo permeado obtidos pela membrana M1 são inferiores àqueles obtidos por Ribeiro (2001), que, passando uma solução de efluente têxtil real, obteve valores de 100% remoção de corante e um fluxo permeado de 750 kg/hm^2 . Entretanto, os resultados da membrana M1 estão de acordo com Habert *et al.* (2006), que afirma que os fluxos permeados em UF estão, em geral, na faixa de 150 a 250 kg/hm^2 , e que fluxos bem menores podem ser obtidos em função da polarização de concentração e da incrustação, em função da natureza da solução a ser tratada e das condições de operação do sistema.

4.1.2 Variação da Composição de Sal para a Membrana

Foram confeccionadas novas membranas utilizando a PSF de massa molar 22 kDa, devido o fabricante não produzir mais PSF de massa molar 26 kDa. Os resultados mostraram que, para a mesma composição da membrana (16,4% de PSF e 5% de KCl – M1), a diminuição da massa molar da PSF de 26 para 22 kDa causou uma diminuição significativa do fluxo permeado e da porcentagem de remoção de corante. Desta maneira, optou-se por variar a composição do sal KCl na tentativa de um aumento da porosidade da membrana, melhorando, assim, o fluxo permeado e a remoção de corante. Os testes foram realizados em duplicata, ou seja, de cada placa de membrana confeccionada eram extraídas

duas membranas de área 10,55 cm² utilizadas na célula de UF. A Tabela 6 mostra as novas composições das membranas testadas.

Tabela 6. Variação da composição das membranas de PSF 22 kDa

Membrana	PSF (%)	KCl (%)
M2	16,4	3
M3	16,4	5
M4	16,4	7

A metodologia de caracterização utilizada para as membranas apresentadas na Tabela 6 foi à mesma descrita por Ribeiro (2001), que não realizou as etapas de compactação e de determinação do fluxo limpo, J_{limpo} .

A Tabela 7 mostra os resultados da determinação da pressão de operação e do fluxo permeado para as novas membranas confeccionadas com a PSF de massa molar 22 kDa.

Tabela 7. Ensaio de caracterização por fluxo permeado com as novas membranas de PSF de 22 kDa. Condições: concentração de 70 ppm, temperatura ambiente e solução com agitação

Membrana		P_{op} água (bar)	P_{op} corante (bar)	*Fluxo água (kg/hm ²)	*Fluxo corante (kg/hm ²)	R (%)
M2	A	1,0	1,0	181	110	60
	B	1,0	1,0	183	60	70
M3	A	1,0	1,0	183	55	20
	B	1,0	1,0	130	63	24
M4	A	3,0	3,0	34	12	13
	B	3,0	3,0	78	41	24

*Valores de fluxo estabilizado após 30 min de operação.

Como se observa na Tabela 7, o aumento da concentração de sal KCl na solução polimérica provocou uma diminuição da remoção de corante. Para todas as membranas a pressão de operação determinada para a água e para o corante foi sempre a mesma.

Nas três membranas, os fluxos permeados com água destilada foram maiores do que os obtidos com corante, ressaltando que a membrana M2 apresentou, em geral, os maiores valores de ambos os fluxos. Observando a duplicata realizada para cada uma das membranas M2, M3 e M4, nota-se uma diferença entre os fluxos das duplicatas, fato este, que ocorre frequentemente quando se confeccionam membranas. Comparando os

resultados obtidos para as membranas M1 e M3, nota-se que a diminuição da massa molar da PSF causou uma diminuição nos valores dos fluxos permeados, bem como da quantidade removida de corante.

Desta maneira, para as membranas confeccionadas com a nova PSF, verifica-se que a membrana M2 de composição 16,4% PSF e 3% KCl apresentou os melhores resultados referentes a fluxo permeado e porcentagem de remoção de corante.

Na Tabela 8, são mostradas a influência da variação da concentração de corante em relação ao fluxo permeado e a quantidade removida de corante da solução alimentada na membrana M2-B.

Tabela 8. Variação da concentração inicial de corante na membrana M2-B.

Membrana	C₀ (ppm)	*P_{op} (bar)	**Fluxo água (kg/hm²)	**Fluxo corante (kg/hm²)	R (%)
M2-B	20	1,0	111	65	98
	50	1,0	141	85	90
	70	1,0	120	60	70

*Valores de P_{op} para a água e o corante.

**Valores de fluxo estabilizado após 30 min de operação.

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que, à medida que se aumenta a concentração de corante, a % de remoção de corante diminui. A maior remoção de corante foi para a concentração de 20 ppm, que removeu 98% do corante presente na solução sintética. Observou-se, na Tabela 7, que o fluxo permeado com água destilada para a membrana M2-B na concentração de 70 ppm foi de 180 kg/hm², enquanto que, na Tabela 8, houve uma diminuição do mesmo para 120 kg/hm². Entretanto, em ambos os casos não houve alteração da % de remoção de corante, permanecendo em 70% de remoção.

Desta maneira, os resultados referentes ao pré-tratamento da solução de corante utilizando o processo de separação com membranas mostraram que, quando alimentada uma solução de corante com concentração de 70 ppm na membrana de composição 16,4% PSF e 3% de KCl, se tem uma redução do contaminante de cerca de 70%.

4.1.3 Caracterização e Determinação do Índice de Fouling na Membrana

Para a nova composição da membrana determinada (16,4% PSF e 3% KCl), verificou-se o comportamento do fluxo permeado e da quantidade removida de corante quando se varia o pH da solução.

Para a realização destes testes, foi confeccionada uma nova placa de membrana com composição 16,4% de PSF e 3% de KCl. A metodologia de caracterização utilizada para as novas membranas foi a descrita no Item 3.3.2.3 do Capítulo de Materiais e Métodos.

O processo de caracterização da membrana iniciou-se com a determinação da pressão de operação com água destilada. A Figura 23 mostra a determinação da P_{op} para a membrana denominada de M5 com composição de 16,4% de PSF e 3% de KCl.

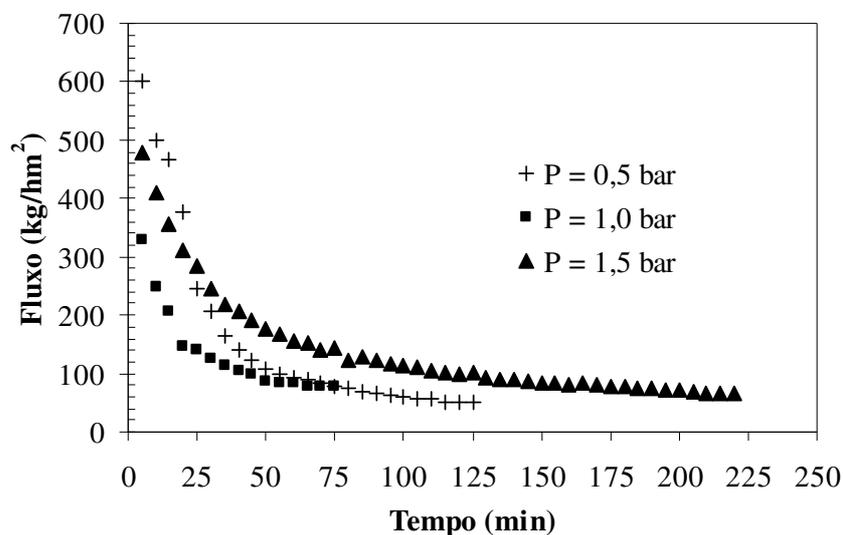


Figura 23. Determinação da P_{op} com água destilada para a membrana M5

Observa-se, na Figura 23, um comportamento característico do fluxo permeado em membranas, que apresenta um elevado valor inicial seguido por uma diminuição devido à compactação que ocorre naturalmente na membrana. Verifica-se que a pressão de 0,5 bar foi a que apresentou o maior fluxo inicial, cerca de 600 kg/hm², e a maior queda, estabilizando-se em torno de 50 kg/hm², após 100 min de operação. Na pressão de 1,0 bar, o fluxo iniciou com 330 kg/hm² e estabilizou-se em aproximadamente 80 kg/hm², após 50 min de operação, enquanto que, para 1,5 bar, o fluxo inicial foi de 480 kg/hm², estabilizando em um fluxo de 65 kg/hm². O tempo de estabilização foi muito maior para a pressão de 1,5 bar do que para as demais pressões. Assim, verifica-se que a pressão de

operação com água destilada para a membrana M5 é de 1,0 bar, por ter se estabilizado com um valor de fluxo maior num tempo menor.

A Figura 24 apresenta o fluxo limpo, J_{limpo} , com água destilada obtido para a membrana M5, determinado na pressão de 0,5 bar.

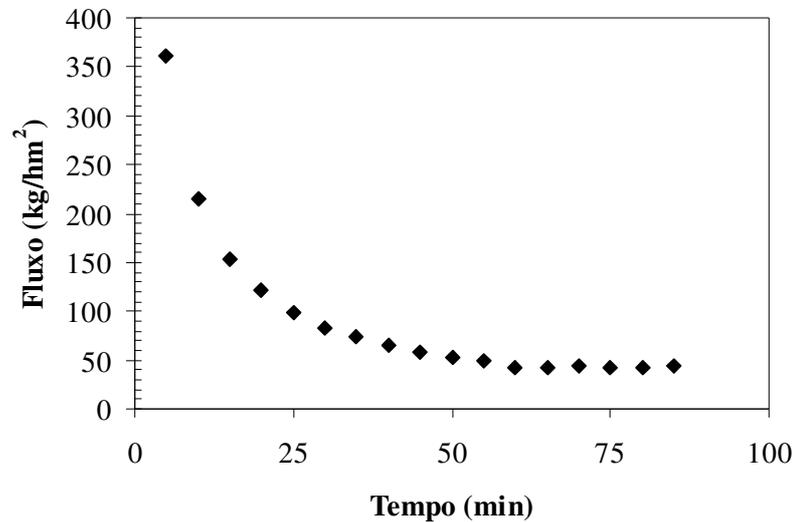


Figura 24. Fluxo limpo da membrana M5. Condição: pressão de 0,5 bar

O fluxo permeado com água destilada iniciou com aproximadamente 360 kg/hm^2 e após 60 min de operação encontrava-se praticamente estabilizado em 40 kg/hm^2 . Este valor de fluxo foi utilizado para a verificação da eficiência da limpeza da membrana.

Em seguida realizou-se a determinação da P_{op} da membrana com a solução de corante alimentada na concentração de 70 ppm. A Figura 25 mostra o comportamento do fluxo permeado em função do tempo de operação.

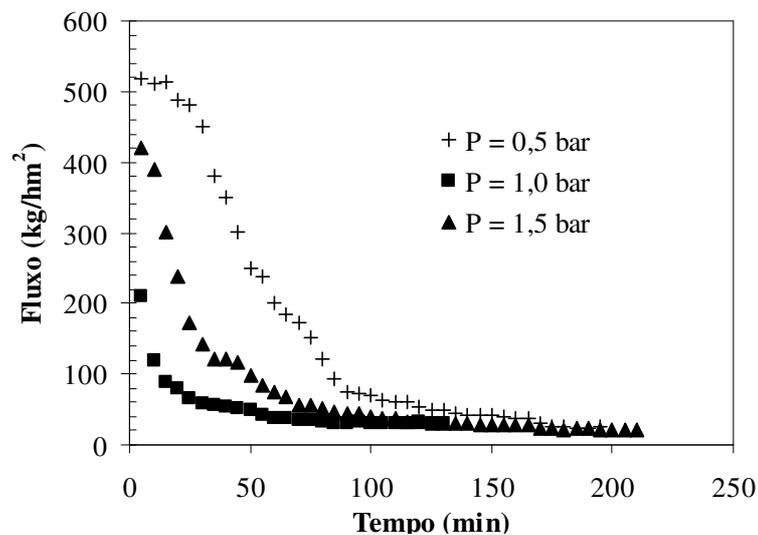


Figura 25 Determinação da P_{op} para a solução de corante com a membrana M5

Observa-se que o comportamento do fluxo permeado para o corante foi semelhante ao obtido para a água. As pressões de 0,5 e 1,5 bar apresentaram fluxos iniciais elevados, e em seguida, uma queda brusca, enquanto que para a pressão de 1,0 bar esta queda foi mais acentuada. Os valores dos fluxos estabilizados para as pressões 0,5, 1,0 e 1,5 bar foram de aproximadamente 24, 30 e 20 kg/hm^2 , respectivamente, demonstrando, assim, que a P_{op} na membrana M5 com a passagem da solução de corante foi de 1,0 bar. Vale ressaltar que, após cada passagem do corante nos intervalos das pressões de 0,5 e 1,0 bar, realizou-se a limpeza e a verificação do fluxo limpo, que apresentou valores de fluxo de 31 e 33 kg/hm^2 , respectivamente.

Em seguida, iniciou-se a passagem da solução de corante na concentração de 70 ppm e P_{op} de 1,0 bar, sendo coletadas amostras de permeado em intervalos de tempo pré-determinados e realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro no comprimento de onda de 610 nm. A Figura 26 mostra o comportamento do fluxo permeado com a passagem da solução de corante.

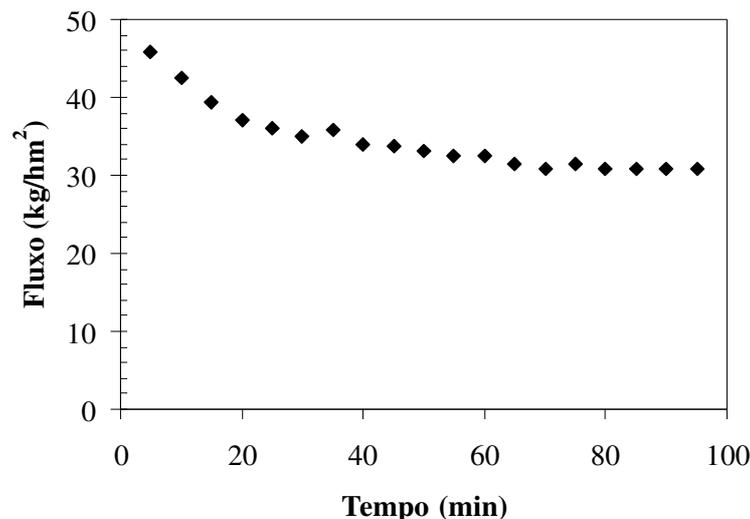


Figura 26. Fluxo permeado com corante na membrana M5 na P_{op} de 1,0 bar

Observa-se, na Figura 26, um fluxo inicial de aproximadamente 50 kg/hm^2 , seguido por um leve declínio, quando comparado com a Figura 25, até a sua estabilização em torno de 30 kg/hm^2 . Com a leitura das amostras no espectrofotômetro e com auxílio da curva de calibração do corante reativo azul 5G, determinou-se uma remoção de aproximadamente 70%. Assim, a solução de corante é alimentada na membrana M5 a uma concentração de 70 ppm e o seu permeado sai com concentração de 20 ppm.

Na Figura 27, são mostrados os comportamentos dos fluxos permeados J_{limpo} e J_{sujo} , utilizados na determinação do índice de *fouling* da membrana.

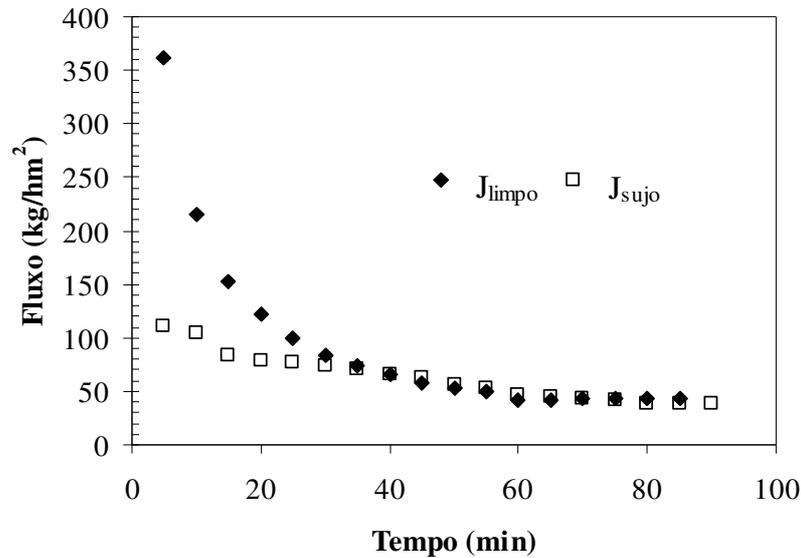


Figura 27. Comparação dos fluxos J_{limpo} e J_{sujo} na membrana M5

Observa-se na Figura 27 que, para ambos os fluxos com 50 min, o sistema já se encontrava estável. O fluxo, J_{sujo} apresentou um valor inicial menor do que o fluxo limpo, J_{limpo} ; entretanto, após a estabilização os fluxos permeados para J_{limpo} e J_{final} foram de 43 e 39 kg/hm², respectivamente. Utilizando a Equação 20, determinou-se o índice de *fouling* da membrana com valor igual a 9,30%.

4.1.3.1 Avaliação da influência do pH da solução de corante

Nesta etapa do trabalho realizou-se um estudo variando o pH da solução de corante na faixa de 2 a 10, com a finalidade de verificar a sua influência principalmente na quantidade removida de corante. A Figura 28 mostra a influência do pH da solução na porcentagem de remoção do corante na membrana M5.

Observa-se, na Figura 28, que os mais altos percentuais de remoção de corante foram nos pHs 2 e 4, com, aproximadamente, 62 e 73%, respectivamente. Nota-se, ainda, que, em pHs básicos superiores a 6, a remoção do corante diminuiu significativamente. Em relação ao fluxo permeado, não foi observado nenhuma influência significativa com a mudança do pH da solução, sendo que este, quando estável, manteve-se na faixa de 30 a 35 kg/hm².

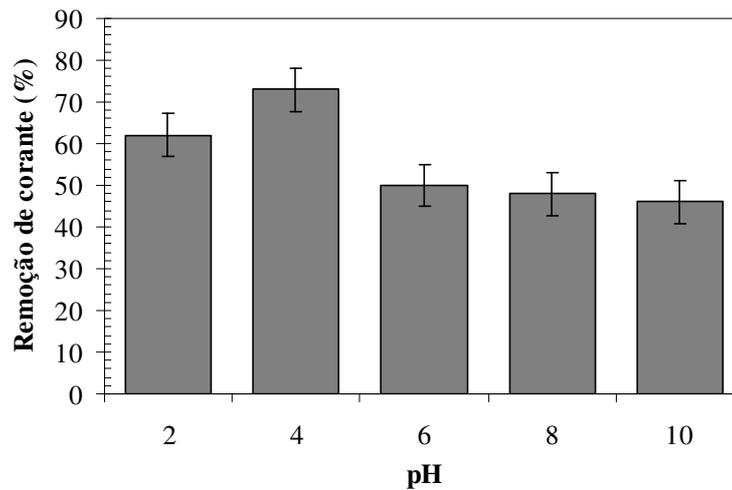


Figura 28 Variação do pH da solução na membrana M5

Desta maneira, observa-se que o ajuste do pH da solução de corante não causou um aumento expressivo da remoção de corante, pois, com o pH da solução original (pH de $5,0 \pm 2$), obteve-se uma remoção de 70% de corante e com o pH ajustado em 4, a remoção foi de 73%.

4.1.4 Determinação do Raio Médio Aparente da Membrana

Os fluxos permeados obtidos com a filtração de BSA na concentração de 600 ppm pela membrana M5 são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Dados de fluxo permeado de água destilada e solução de BSA

Membrana	Fluxo água (kg/hm^2)	Fluxo BSA (kg/hm^2)	C_R (%)
M5	35	20	29,83

Com a determinação do coeficiente de retenção da membrana $C_R(\%)$ e com o auxílio da Equação 17, determinou-se que o raio médio aparente da membrana foi de $134,09 \text{ \AA}$, ou seja, $0,0134 \text{ \mu m}$. A partir deste resultado, pode-se constatar que as membranas preparadas podem ser classificadas como membranas de ultrafiltração, Habert *et al.* (2006).

4.1.5 Teste de Degradação na Membrana

O teste de degradação na membrana consistiu na passagem da solução de corante na concentração de 70 ppm com o pH ajustado nos valores de 2, 4 e 6 e, em seguida, uma nova passagem na membrana do corante com pH ajustado em 6, 4 e 2. Neste teste, optou-se por utilizar uma nova membrana da mesma placa da membrana M5, denominada M6. A membrana M6 foi caracterizada da mesma forma que a membrana M5, apresentando resultados semelhantes de fluxo permeado com água destilada e corante. A Tabela 10 mostra os valores do fluxo permeado com corante e a porcentagem de remoção em cada pH na P_{op} de 1,0 bar.

Tabela 10. Teste de Degradação da Membrana M6

pH	Fluxo (kg/hm ²)	R (%)	pH	Fluxo (kg/hm ²)	R (%)
2	25	49	6	37	33
4	29	68	4	28	71
6	34	35	2	22	47

Observa-se, na Tabela 10, que o aumento do pH da solução em contato com a membrana, seguido da sua diminuição, não causou variações significativas no fluxo permeado e na remoção de corante. Além disto, nota-se que, para o pH 4, se tem os maiores valores de remoção de cor, cerca de 69%. Assim, a membrana de composição 16,4% de polisulfona e 3% de KCl se mostrou a variações significativas de pH, não sofrendo maiores alterações em seus resultados.

Desta maneira, com base nos resultados obtidos para a análise da % de remoção e do teste de degradação da membrana, optou-se por não realizar o ajuste do pH da solução de corante.

4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura na Membrana

A membrana de composição 16,4% de PSF e 3% de KCl foi submetida à microscopia eletrônica de varredura. Fotomicrografias da secção transversal desta membrana são mostradas nas Figuras 29 a) e b).

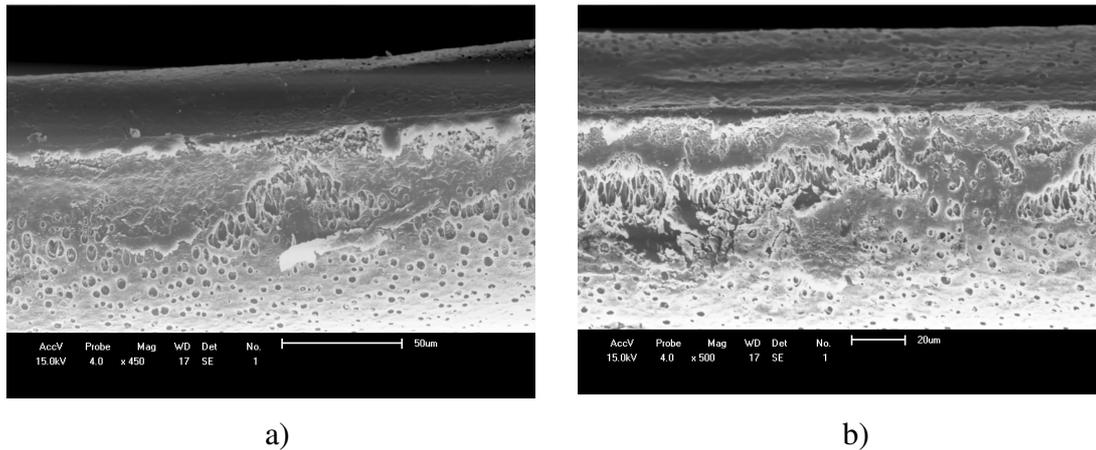


Figura 29. Microscopia eletrônica de varredura nas membranas preparadas a partir de 16,4% de PSF e 3% de KCl a) ampliação 450 X, b) ampliação de 500X

Observa-se, nas Figuras 29 a) e b), que a membrana é composta de pequenos poros e grandes áreas de filtração. Um fato interessante é que não se observa a formação de canais de filtração, muito comum neste tipo de membrana.

4.2 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

O bagaço de laranja apresenta capacidade adsorptiva natural, não sendo necessária a realização de qualquer tipo de ativação na sua superfície. Desta maneira, o único tratamento realizado no bagaço foi a secagem convectiva, a fim de eliminar a água presente nos poros para uma melhor adsorção do corante. Neste item, serão apresentados os resultados relativos às curvas de secagem, taxa de secagem, modelagem matemática, isotermas de equilíbrio determinadas pelo método estático e dinâmico, bem como a aplicação de modelos matemáticos aos dados experimentais.

4.2.1 Determinação da Umidade Inicial do Bagaço

A umidade inicial do bagaço foi determinada em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h, em triplicata. O bagaço apresentou secagem bastante rápida, atingindo sua umidade de equilíbrio após 3 horas, característica dos materiais que possuem bastante água livre. Com base na Equação 21, calculou-se a umidade inicial do bagaço em base úmida como sendo de 86% (b.u.).

4.2.2 Curvas de Secagem e Taxa de Secagem

Durante os experimentos realizados em duplicata, a temperatura ambiente manteve-se em torno de 28 ± 2 °C e a umidade relativa do ar medida no laboratório variou em torno de um valor médio de $58 \pm 1\%$. A Figura 30 mostra as curvas de secagem do bagaço obtidas no secador convectivo utilizado, para uma faixa de temperatura de 30 a 90 ± 2 °C.

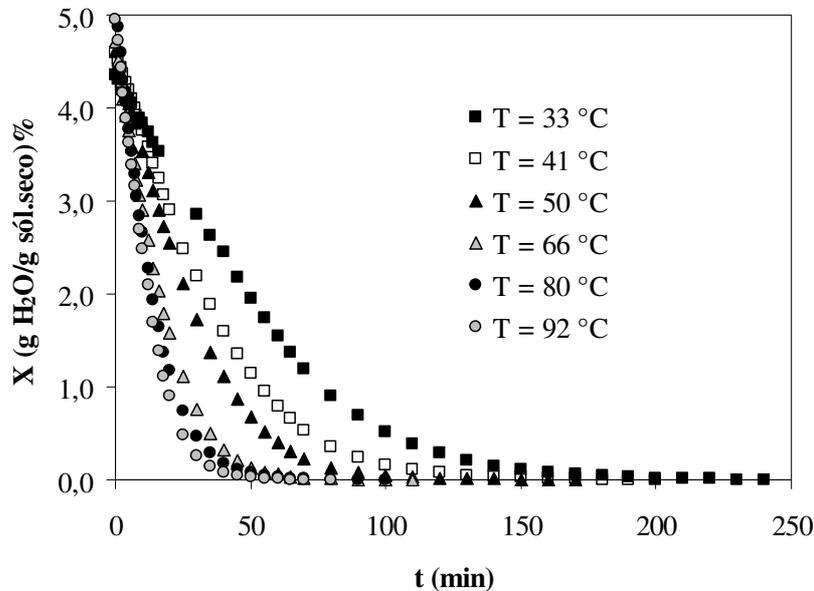


Figura 30. Curvas de secagem do bagaço de laranja

Por meio da Figura 30, pode-se verificar que quanto maior a temperatura menor o tempo de secagem, de modo que, na temperatura de 33 ± 1 °C, a amostra levou 160 min para atingir a umidade constante, enquanto que, na temperatura máxima de secagem, que neste trabalho foi de 92 ± 1 °C, o tempo de secagem foi de 50 min.

Na Figura 31, são apresentadas as curvas da taxa de secagem para o bagaço de laranja, obtidas a partir da derivação numérica das curvas de secagem, conforme descrito por Motta Lima *et al.* (1999).

Observa-se, a partir da Figura 31, que as curvas da taxa de secagem nas temperaturas de 33, 41 e 50 ± 1 °C apresentaram um período inicial de acondicionamento do material ao processo, um período de taxa constante e um de taxa decrescente, chegando assim a um teor de umidade de equilíbrio. Para as temperaturas de 66, 80 e 92 ± 1 °C nota-se a ausência do período de taxa constante e somente a formação de uma região linear.

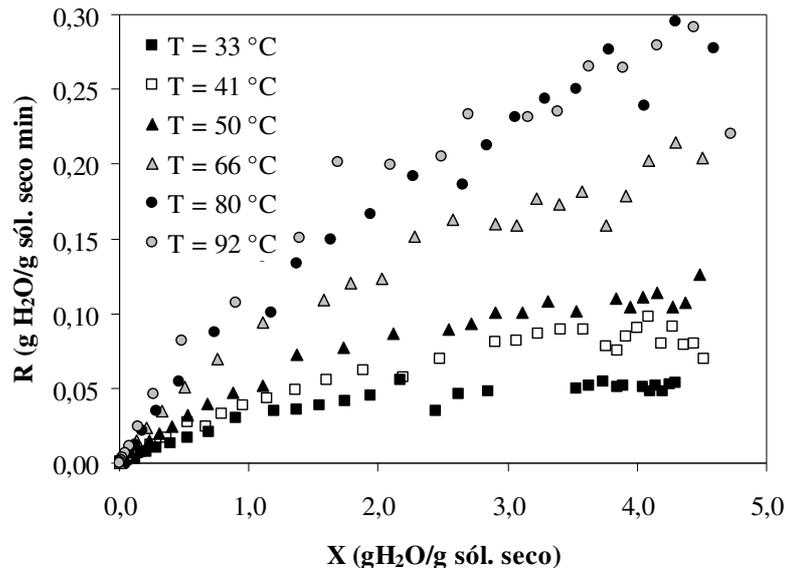


Figura 31. Curvas de taxa de secagem do bagaço de laranja

Nota-se também que à medida que se tem um aumento na temperatura ocorre um aumento na taxa de secagem, por exemplo, na temperatura de 33 ± 1 °C a taxa de secagem ficou em torno de $0,05 \text{ min}^{-1}$, enquanto que, em 92 ± 1 °C, a taxa de secagem foi de $0,28 \text{ min}^{-1}$. O aumento da temperatura do ar exerce influência direta sobre o processo, principalmente no período de taxa constante de secagem.

4.2.3 Curvas Generalizadas de Secagem e Taxa de Secagem

A umidade nas amostras foi avaliada por meio das curvas generalizadas de secagem, que relacionam a umidade adimensionalizada das amostras, com uma variável adimensional de tempo, definida a partir da taxa constante de secagem e da umidade inicial.

As curvas de secagem obtidas para as diferentes condições estudadas foram generalizadas segundo GERALDI (2006), adimensionalizando a umidade no sistema de coordenadas de (X/X_0) e o tempo $(t N_c/X_0)$. A Figura 32 mostra as curvas generalizadas de secagem seguindo o modelo de PAGE (1949), Equação 23 e o modelo proposto por Motta Lima *et al.* (2002), Equação 24, respectivamente.

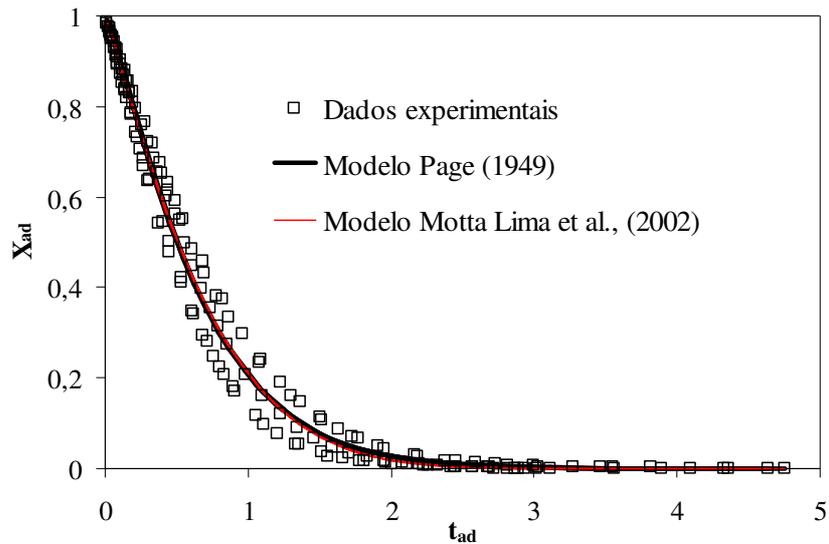


Figura 32. Curvas de secagem generalizada pelo modelo de PAGE (1949), Equação 28 e modelo de Motta Lima *et al.* (2002), Equação 29

Pela análise da Figura 32, observa-se que ambos os modelos tiveram um bom ajuste aos dados experimentais.

A Tabela 11 mostra os valores das constantes obtidas para os modelos de Page (1949) e Motta Lima *et al.* (2002) bem como os valores do coeficiente de determinação R^2 e do Teste F.

Tabela 11. Valores dos parâmetros e testes estatísticos dos modelos de Page (1949) e Motta Lima *et al.* (2002)

Modelo	K_1	a_1	K_2	a_2	b_2	R^2	Teste F
Equação 23	1,5786	1,2	---	---	---	0,9899	195,80
Equação 24	---	---	1,5698	0,0959	1,1618	0,9901	219,94

Por meio da Tabela 11, observa-se que o modelo modificado por Motta Lima *et al.* (2002), Equação 24 conseguiu um melhor ajuste aos dados experimentais, pois apresentou valores de R^2 e Teste F superiores a do modelo de Page (1949).

A Figura 33 mostra o gráfico de resíduos obtido para o modelo de Motta Lima *et al.* (2002).

Observa-se, na Figura 33, que os resíduos não tiveram uma boa distribuição aleatória em torno do zero, entretanto apresentaram valores máximo e mínimos residuais de 0,075 e -0,080 respectivamente, considerados satisfatórios.

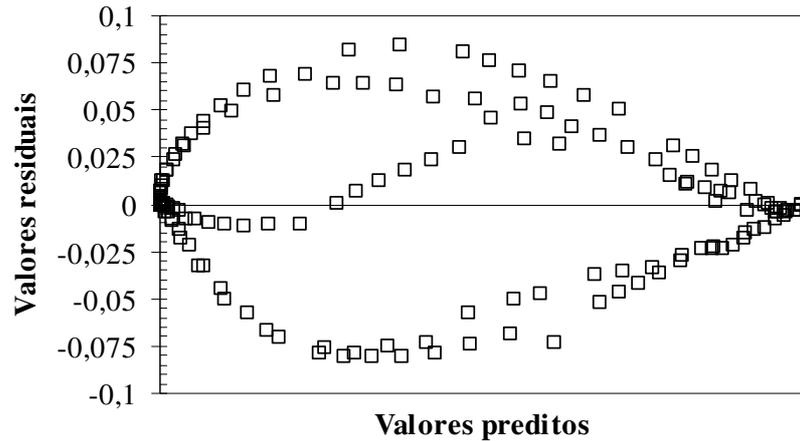


Figura 33. Gráfico de resíduos para o modelo de Motta Lima *et al.* (2002)

As curvas de taxa de secagem foram generalizadas conforme proposto por Hodges (1982) na Equação 25 e por Toffoli (2005) na Equação 26. A Figura 34 mostra os resultados das curvas de taxa para as temperaturas de secagem de 30 a 92 ± 2 °C.

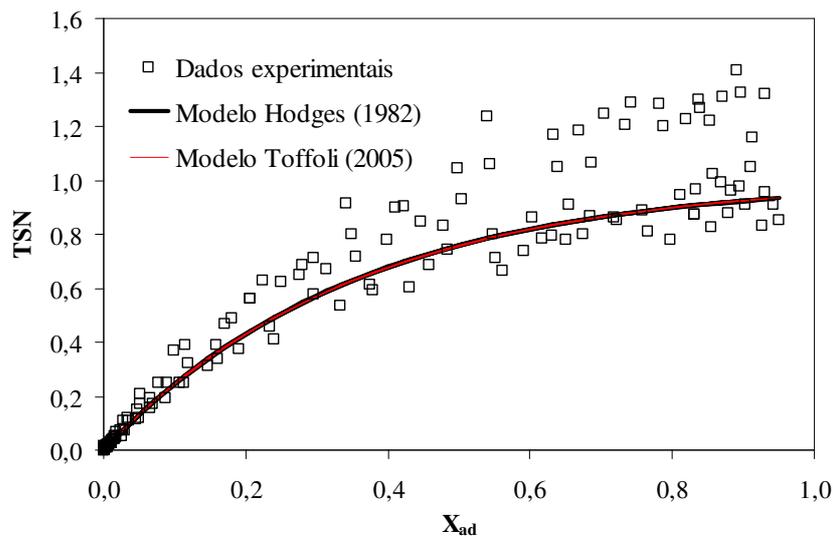


Figura 34. Ajuste da curva de TSN pelas Equações 25 e 26, modelos proposto por Hodges (1982) e Toffoli (2005), respectivamente

Pela Figura 34, pode-se verificar que ambos os modelos testados apresentaram ajuste semelhante.

A Tabela 12 mostra os valores das constantes e dos valores estatísticos para os modelos de Hodges (1982) e Toffoli (2005).

Tabela 12. Valores das constantes e testes estatísticos dos modelos de Hodges (982) e Toffoli (2005)

Modelo	a_4	b_4	a_5	b_5	c_4	R^2	Teste F
Equação 25	0,3524	1,007	---	---	---	0,9754	80,0191
Equação 26	---	---	0,3533	0,0143	1,002	0,9754	105,095

Por meio da Tabela 12, observa-se que o Teste F indica que o melhor modelo foi o proposto por Toffoli (2005).

A Figura 35 mostra o gráfico de resíduos obtido para o modelo proposto por Toffoli (2005).

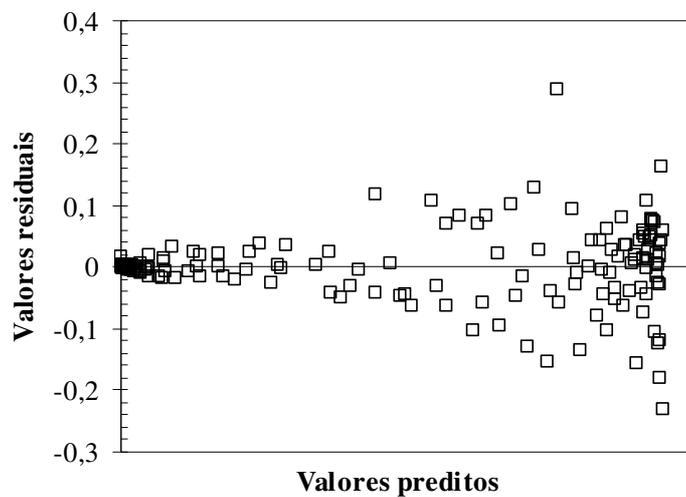


Figura 35. Gráfico de resíduos para o modelo proposto por Toffoli (2005), Equação 31

A Figura 35 mostra uma boa distribuição dos resíduos em torno do zero com valores máximos de 0,15 e -0,22, para o modelo de Toffoli (2005).

4.2.4 Ajuste de Modelos Matemáticos Semi-Empíricos aos Dados de Secagem

Os dados experimentais obtidos no secador convectivo foram modelados conforme as Equações 27 a 30. O comportamento dos modelos matemáticos é mostrado nas Figuras 36 a 41, para cada uma das temperaturas.

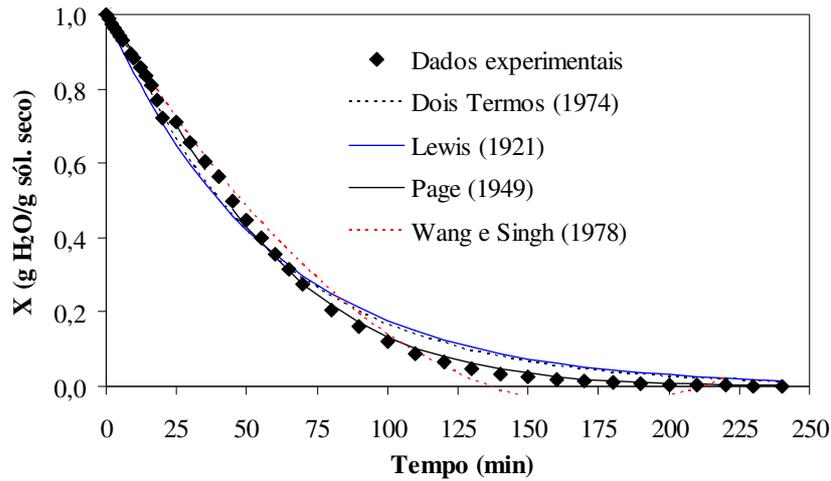


Figura 36. Dados experimentais de secagem e modelos ajustados aos dados experimentais, temperatura de $33 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$

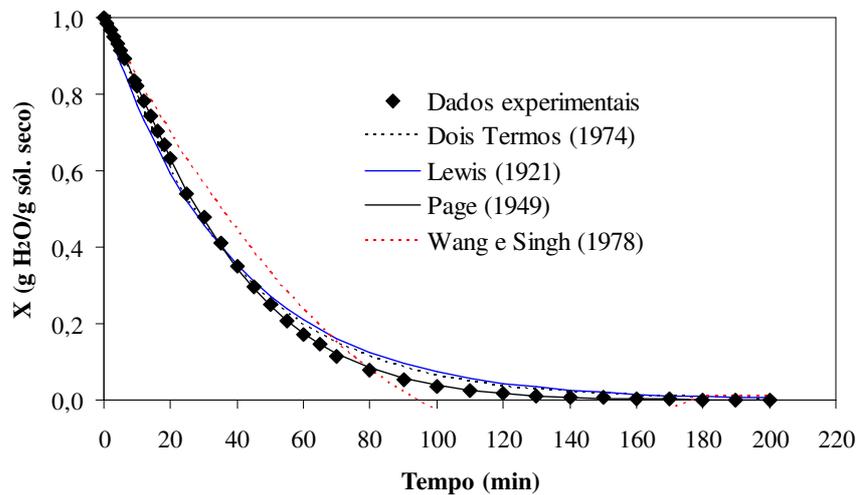


Figura 37. Dados experimentais de secagem e modelos ajustados aos dados experimentais, temperatura de $41 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$

Observa-se, nas Figuras 36 a 41, a influência da temperatura do ar na cinética do processo de secagem, pois, como previsto, o tempo de secagem diminui com o aumento da temperatura. Na Figura 36, a secagem do bagaço na temperatura de $33 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ levou cerca de 160 min para atingir a umidade de equilíbrio, enquanto que, na Figura 41, para a máxima temperatura experimental de secagem, $92 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$, o tempo de secagem foi de aproximadamente 50 min. Os resultados obtidos estão de acordo com Orikasa *et al.* (2008); Kingsly e Singh (2007); Martinazzo *et al.* (2007); Mwithiga e Olwal (2005); Doymaz (2005), que avaliaram o comportamento da secagem de alimentos em função do tempo e obtiveram resultados semelhantes.

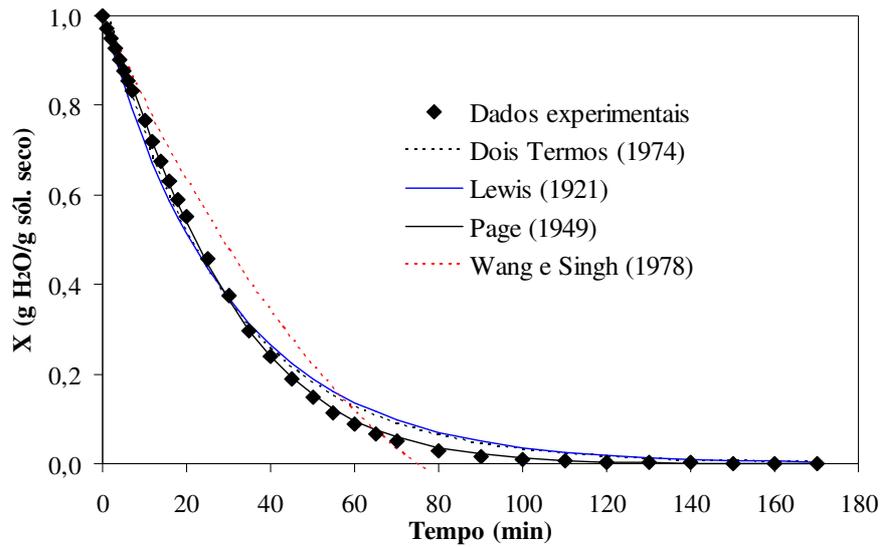


Figura 38. Dados experimentais de secagem e modelos ajustados aos dados experimentais, temperatura de $50 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

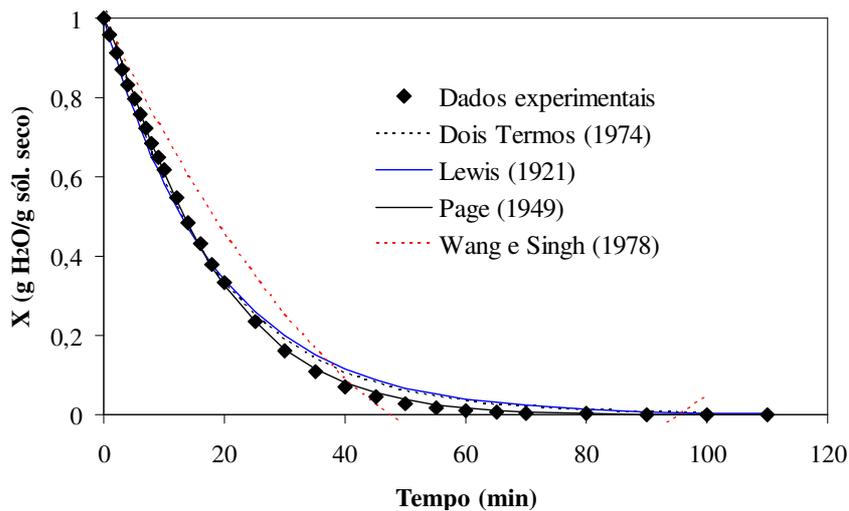


Figura 39. Dados experimentais de secagem e modelos ajustados aos dados experimentais, temperatura de $66 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

Pela análise dos dados experimentais, verifica-se que o processo de secagem do bagaço de laranja apresenta dois períodos distintos de secagem baseados no comportamento da velocidade de secagem. Um primeiro período de taxa constante, seguido de um período de taxa decrescente, comportamento este, característico de cada material.

Em relação aos modelos matemáticos, observa-se nas Figuras 36 a 41, que o modelo de Wang e Singh (1978) não conseguiu prever satisfatoriamente os dados experimentais, principalmente no período inicial de secagem. Evidencia-se, também, que

este comportamento foi mais pronunciado para as temperaturas de 50 a 92 ± 1 °C. Os modelos Dois Termos (1974) e Lewis (1921) conseguiram uma melhor previsão em relação aos modelos de Wang e Singh (1978), para o período inicial do processo de secagem. Entretanto, o modelo de Page (1974) foi o que melhor representou os dados experimentais, em relação aos demais modelos em todas as temperaturas testadas, desde o início até o período final da secagem do bagaço de laranja.

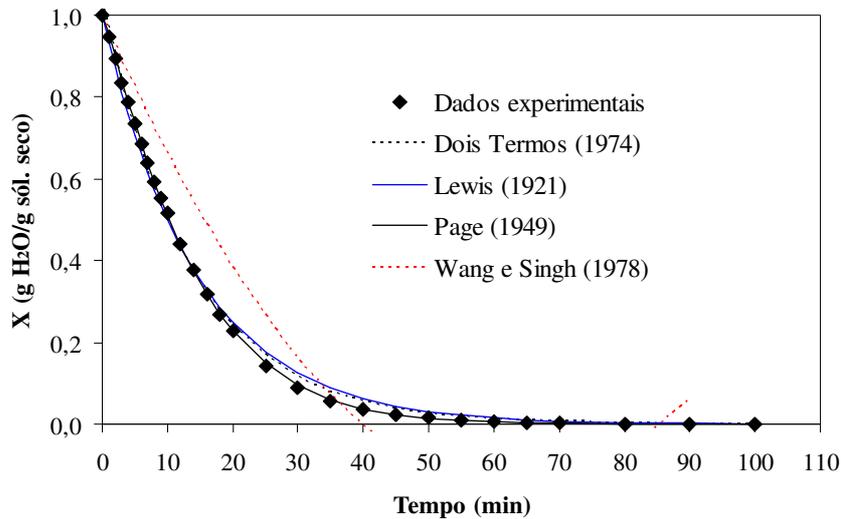


Figura 40. Dados experimentais de secagem e modelos ajustados aos dados experimentais, temperatura de 80 ± 1 °C

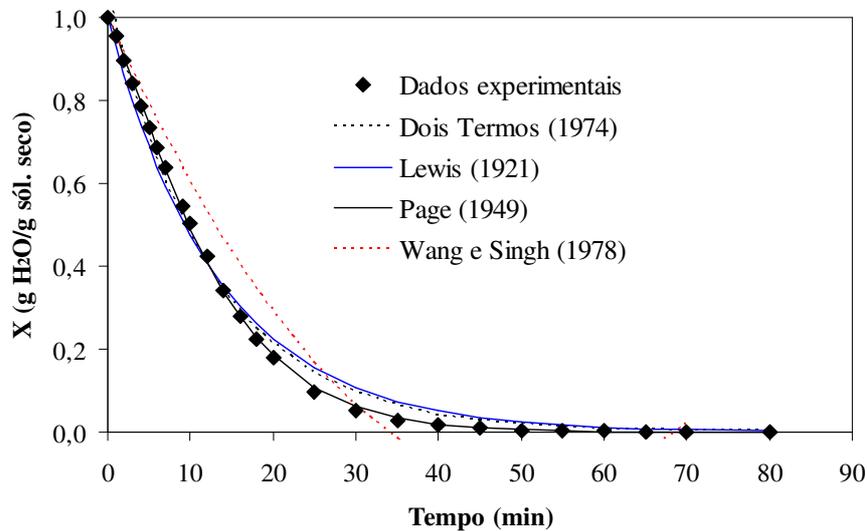


Figura 41. Dados experimentais de secagem e modelos ajustados aos dados experimentais, temperatura de 92 ± 1 °C

Na Tabela 13 são mostrados os valores estatísticos do RM, Teste F e do coeficiente de determinação R^2 , que foram utilizados como critério de escolha do modelo que melhor representa os dados experimentais.

Tabela 13. Comparação estatística do comportamento dos modelos.

T (°C)	Modelo	X₀	X_f	Teste F	RM	R²
33	Dois Termos (1974)	1,047	0,013	311,239	0,0329	0,9924
	Lewis (1921)	1,000	0,016	206,395	0,0393	0,9892
	Page (1949)	1,000	0,000	1771,026	0,0137	0,9993
	Wang e Singh (1978)	1,000	0,050	267,717	0,0632	0,9908
T (°C)	Modelo	X₀	X_f	Teste F	RM	R²
41	Dois Termos (1974)	1,049	0,004	564,482	0,0232	0,9981
	Lewis (1921)	1,000	0,005	296,242	0,0310	0,9931
	Page (1949)	1,000	0,000	21930,31	0,0037	0,9999
	Wang e Singh (1978)	1,000	0,070	72,471	0,0678	0,9670
T (°C)	Modelo	X₀	X_f	Teste F	RM	R²
50	Dois Termos (1974)	1,045	0,003	422,931	0,0262	0,9949
	Lewis (1921)	1,000	0,003	266,007	0,0321	0,9925
	Page (1949)	1,000	0,000	4604,614	0,008	0,9997
	Wang e Singh (1978)	1,000	0,080	56,1550	0,0765	0,9574
T (°C)	Modelo	X₀	X_f	Teste F	RM	R²
66	Dois Termos (1974)	1,041	0,003	567,261	0,0224	0,9960
	Lewis (1921)	1,000	0,002	365,125	0,0268	0,9942
	Page (1949)	1,000	0,000	4764,869	0,0108	0,9997
	Wang e Singh (1978)	1,000	0,050	40,238	0,0906	0,9340
T (°C)	Modelo	X₀	X_f	Teste F	RM	R²
80	Dois Termos (1974)	1,037	0,000	1026,360	0,0153	0,9989
	Lewis (1921)	1,000	0,001	583,760	0,0198	0,9966
	Page (1949)	1,000	0,000	22524,98	0,0032	0,9999
	Wang e Singh (1978)	1,000	0,060	20,821	0,1230	0,8694
T (°C)	Modelo	X₀	X_f	Teste F	RM	R²
92	Dois Termos (1974)	1,060	0,002	366,617	0,0260	0,9945
	Lewis (1921)	1,000	0,002	209,421	0,0334	0,9909
	Page (1949)	1,000	0,000	5497,880	0,0067	0,9998
	Wang e Singh (1978)	1,000	0,020	33,016	0,0946	0,9271

Nota-se, na Tabela 13, que o modelo de Page (1949), utilizado na secagem de camada fina de produtos agrícolas, apresentou os maiores valores de R^2 e do Teste F e os menores valores do RM, mostrando, assim, o seu elevado potencial de representação dos dados de secagem do bagaço de laranja em todas as temperaturas testadas. O modelo de Wang e Singh (1978) foi o que apresentou os mais baixos resultados em relação ao Teste F, R^2 e maiores valores de RM. O Modelo Dois Termos (1974) e de Lewis (1921) apresentaram a mesma tendência em relação aos valores do Teste F, RM e R^2 . No entanto, o modelo Dois Termos (1974) em todos os valores preditos de umidade inicial (X_0), apresentou valores de umidade maior do que 1,0 valores estes, não aceitáveis.

Na Tabela 14, são mostrados os valores das constantes e dos coeficientes de secagem para o modelo de Page, que, segundo as Figuras 36 a 41 e a Tabela 13, foi o modelo que melhor representou os dados de secagem do bagaço de laranja.

Tabela 14. Valores estimados dos parâmetros para o modelo de Page (1949)

Temperatura (°C)	K (1/min)	n_1
33	0,0062	1,256
41	0,0121	1,214
50	0,0161	1,216
66	0,0322	1,174
80	0,0487	1,140
92	0,0506	1,243

Na Tabela 14, observa-se que, o parâmetro de secagem K aumenta com o aumento da temperatura do ar de secagem. Nas condições testadas, os coeficientes de secagem para o modelo de Page apresentaram valor mínimo de 0,0062 1/min na temperatura de 33 ± 1 °C e valor máximo de 0,0506 1/min em 92 ± 1 °C.

4.2.5 Determinação da Difusividade Efetiva e da Energia de Ativação

O coeficiente de difusividade efetiva (D_{eff}) foi calculado pelas Equações 36 e 37, assumindo que a metade da espessura (L) das amostras durante o período de taxa decrescente foi de 0,005 m. A D_{eff} foi estimada por regressão não linear (método *Quasi-Newton*) com o auxílio do *software* Statistica 6.0®, com um critério de convergência de 0,0001. A Figura 42 apresenta os valores da difusividade para cada temperatura testada.

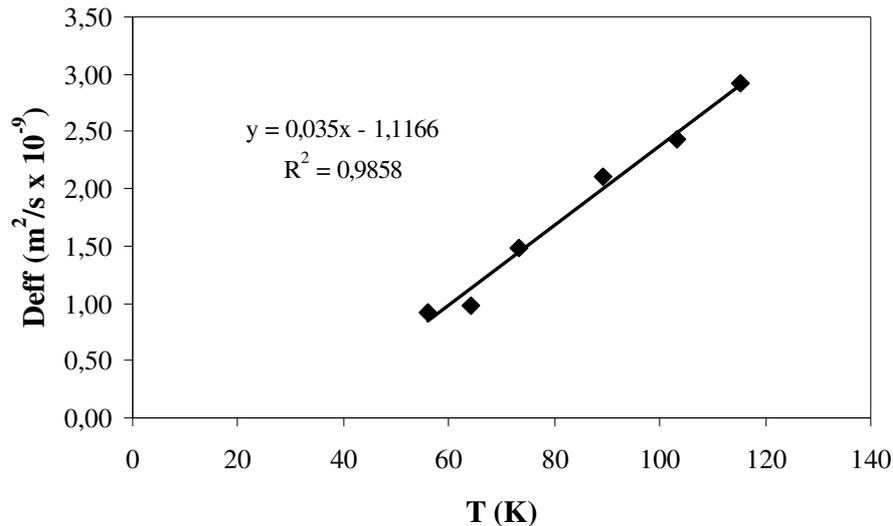


Figura 42. Efeito da temperatura na difusividade efetiva

Pela Figura 42, observa-se um comportamento linear da difusividade em relação à temperatura, com um coeficiente de determinação de 0,9858. Pode-se verificar que, à medida que se tem um aumento na temperatura de secagem, ocorre um aumento da difusividade efetiva, uma vez que a difusividade representa a velocidade com que a água migra do interior para a superfície do material, sendo então vaporizada. Os valores da difusividade para as temperaturas de 33, 41, 50, 66, 80 e 92 ± 1°C foram, respectivamente, 9,247 10⁻¹⁰, 9,730 10⁻¹⁰, 1,48 10⁻⁹, 2,113 10⁻⁹, 2,432 10⁻⁹, 2,918 10⁻⁹ m²/s. Segundo Madamba (2003) os valores do coeficiente de difusividade para materiais alimentícios encontram-se dentro de uma faixa de 10⁻¹¹ a 10⁻⁹ m²/s.

Linearizando a Equação 43, determinou-se, por regressão não linear (método *Quasi-Newton*) um valor para D₀ igual a 9,647 10⁻⁸ m²/s e, para E_{act}, de 10,669 KJ/mol.

4.2.6 Determinação das Isotermas de Equilíbrio pelo Método Dinâmico

As isotermas de equilíbrio foram determinadas para o bagaço de laranja no equipamento THERMOCONSTANT NOVASINA RTD-500, denominado de método dinâmico. A Figura 43 mostra as isotermas de equilíbrio que relacionam a umidade de equilíbrio, (X_e), em função da atividade da água, (a_w), determinadas nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

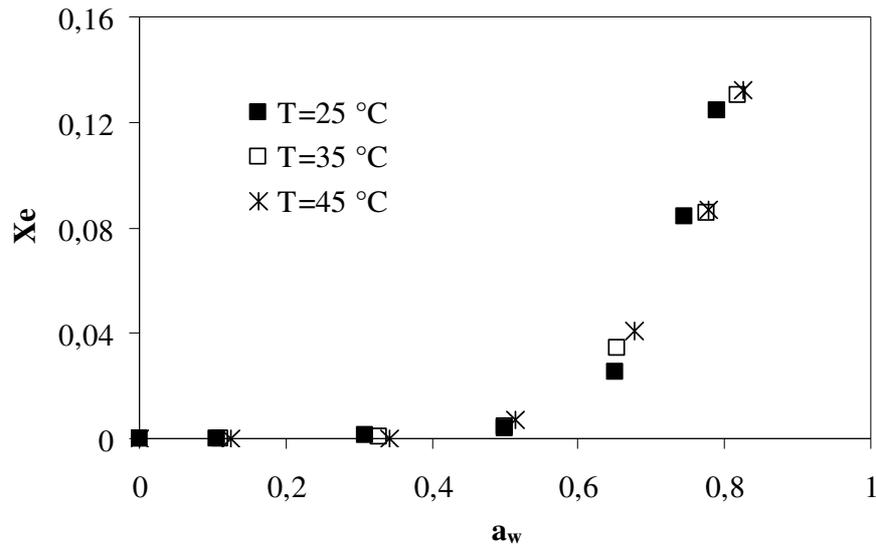


Figura 43. Isotermas de equilíbrio do bagaço de laranja

Nota-se, na Figura 43, que para atividade da água menor do que 0,5, a umidade de equilíbrio foi próxima de zero para as três temperaturas, mostrando que neste caso a temperatura apresenta pouca influência na umidade de equilíbrio. Observa-se também, que o aumento da temperatura causou um leve aumento na umidade de equilíbrio. Para a_w de aproximadamente 0,8 na temperatura de 25 °C, a umidade de equilíbrio, foi de 0,12, enquanto que na temperatura de 45 °C, X_e foi de 0,13. Segundo Saltamarck e Labuza (1980), para alimentos que contenham açúcar, em elevadas atividades de água, a dissolução do açúcar ocorre e o açúcar cristalino é convertido em açúcar amorfo. A quantidade de água absorvida aumenta gradativamente depois desta transição, devido ao aumento do número de sítios de adsorção na ruptura da estrutura cristalina do açúcar. Este processo é conhecido como endotérmico.

Na tentativa de identificar qual parte do bagaço de laranja é responsável por tal comportamento, foram determinadas as isotermas de equilíbrio para a membrana, a casca de laranja e o albedo separadamente, as quais são mostradas nas Figuras 44, 45 e 46.

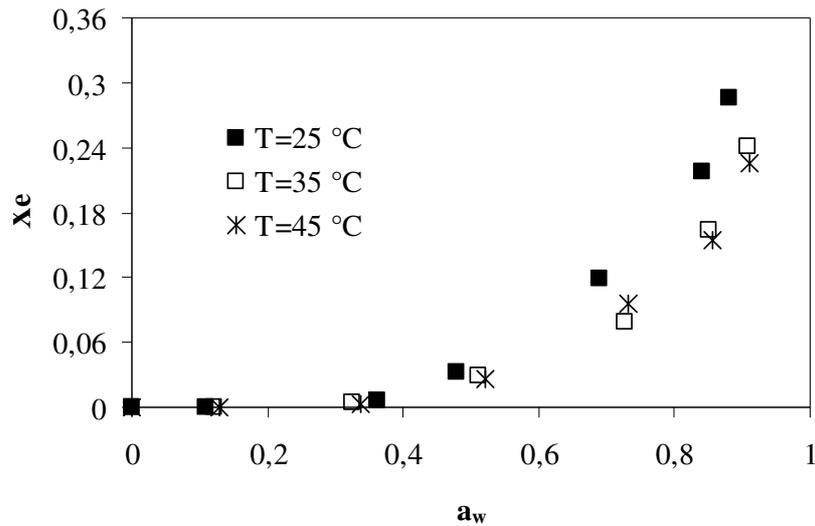


Figura 44. Isotermas de equilíbrio para a membrana de laranja

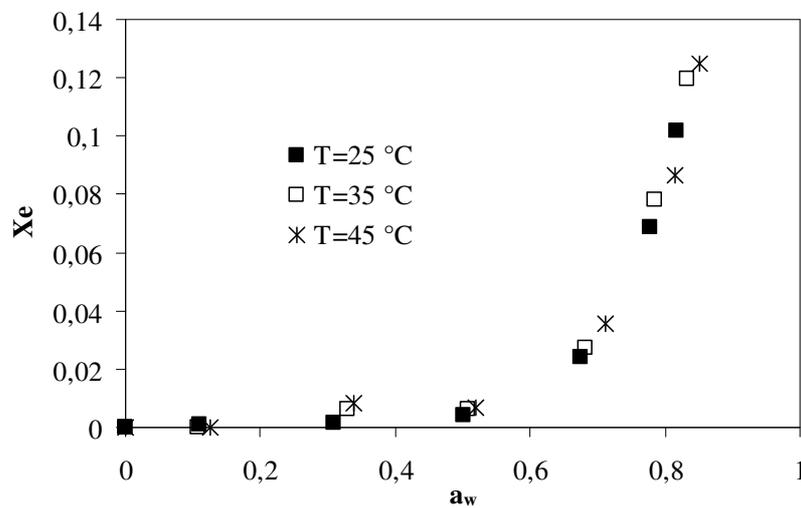


Figura 45. Isotermas de equilíbrio para a casca de laranja

Os resultados mostraram que, para o albedo e a membrana, o aumento da temperatura causou uma diminuição da umidade de equilíbrio, enquanto, que para a casca, o aumento da temperatura aumentou a umidade de equilíbrio. Logo, evidencia-se que o comportamento obtido na Figura 43, é, em grande parte, devido à presença da casca no bagaço. Uma possível explicação é que, no fruto de laranja, a casca tem a finalidade de proteger, isto é, evitar a perda de umidade do interior do fruto para o ambiente, pois, se isso não ocorresse, a laranja poderia ter uma grande redução de umidade quando a umidade ambiente fosse baixa.

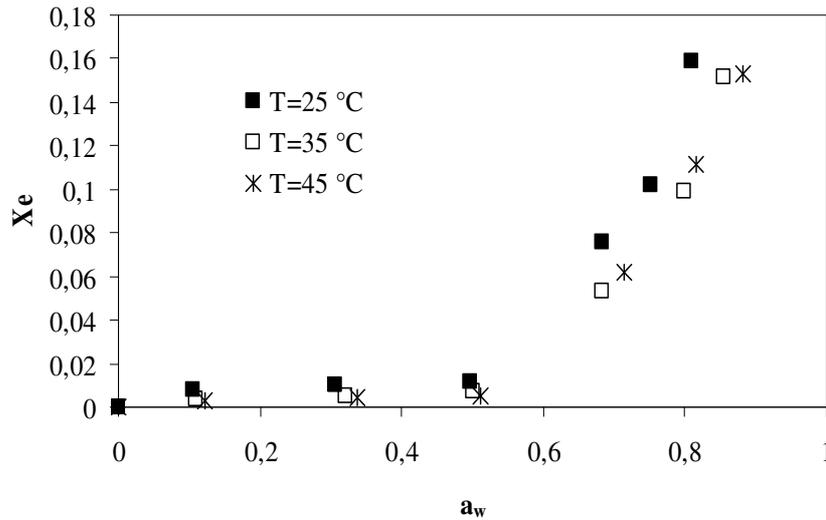


Figura 46. Isotermas de equilíbrio para o albedo de laranja

Foi realizada a modelagem matemática para os dados de equilíbrio obtidos para o bagaço, mostrados na Figura 43. As Figuras 47, 48 e 49 mostram o ajuste realizado com os modelos de BET (1978), Sabbah (2001) e Oswin (1946), nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, respectivamente.

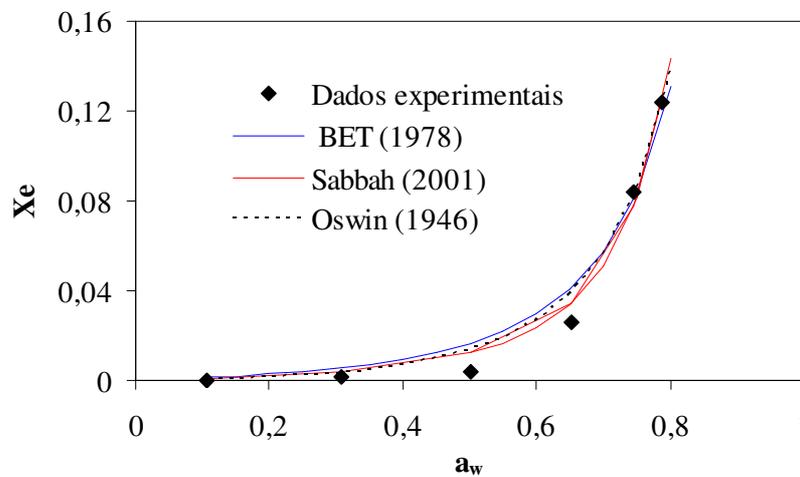


Figura 47. Ajuste dos modelos matemáticos para o bagaço na temperatura de 25 °C.

Com o ajuste dos modelos matemáticos mostrados nas Figuras 46, 47 e 48 fica difícil de verificar qual deles melhor representa os dados experimentais.

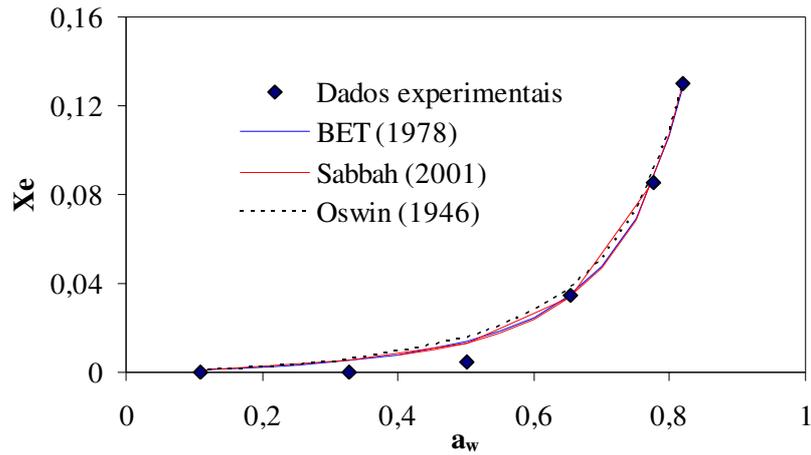


Figura 48. Ajuste dos modelos matemáticos para o bagaço na temperatura de 35 °C.

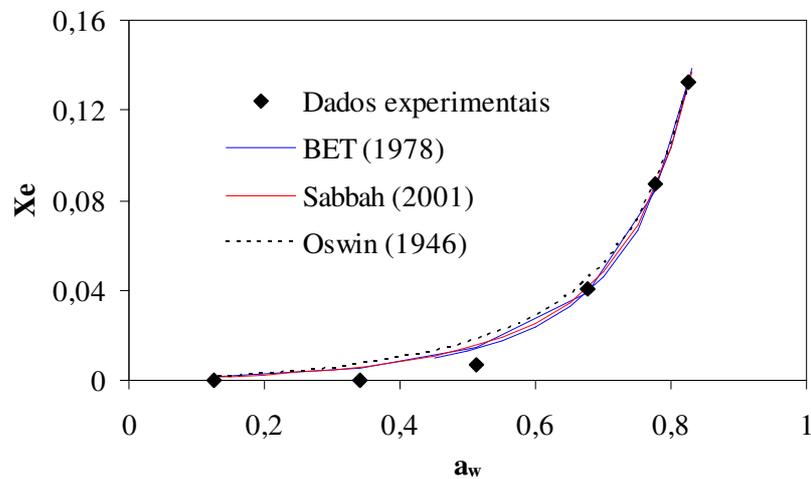


Figura 49. Ajuste dos modelos matemáticos para o bagaço na temperatura de 45 °C.

Nas Tabelas 15, 16 e 17, são mostrados os coeficientes dos modelos para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C, respectivamente. Os coeficientes foram determinados com o auxílio do *software* Statistica 6.0[®], por regressão não linear utilizando o método de iteração *Simplex*, com critério de convergência 0,0001. A capacidade de adequação dos parâmetros dos modelos aos dados experimentais foi avaliada em relação ao R² e ao Teste F.

Tabela 15. Parâmetros do modelo de BET (1978)

T(°C)	X _m	C	R ²	Teste F
25	0,095	0,095	0,9654	47,93
35	0,067	0,115	0,9923	211,7
45	0,068	0,108	0,9941	281,54

Tabela 16. Parâmetros do modelo de Sabbah (2001)

T(°C)	K	B	C	R ²	Teste F
25	0,14	7,77	-0,53	0,9982	1323
35	0,10	6,36	-0,40	0,9971	921,0
45	0,11	6,05	-0,34	0,9943	451,8

Tabela 17. Parâmetros do modelo de Oswin (1946)

T(°C)	M	N	R ²	Teste F
25	0,014	1,663	0,9787	81,73
35	0,016	1,386	0,9875	142,02
45	0,017	1,320	0,9876	148,43

Como se observa nas Tabelas 15, 16 e 17, com base nos valores do coeficiente de determinação e do Teste F, o modelo de Sabbah (2001) apresentou melhores resultados para as isotermas de equilíbrio determinadas pelo método dinâmico nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

4.2.7 Determinação das Isotermas de Equilíbrio pelo Método Estático

As isotermas de equilíbrio determinadas pelo método dinâmico mostraram que para o bagaço de laranja, o aumento da temperatura causou um leve aumento na umidade de equilíbrio. Desta maneira, para verificar se o método utilizado causou alguma influência neste resultado, determinou-se as isotermas de equilíbrio, para o bagaço de laranja, utilizando o método estático. A Figura 50 mostra as isotermas determinadas em estufa, nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C.

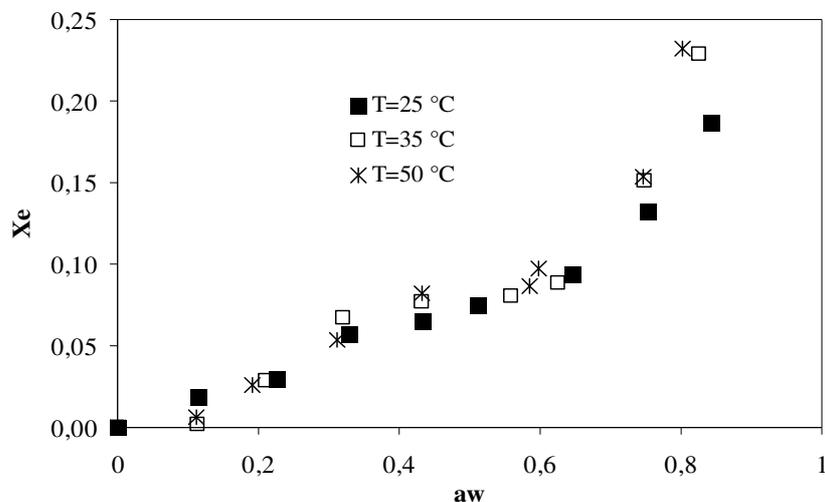


Figura 50. Isotermas de equilíbrio obtidas pelo método estático para o bagaço de laranja

Observa-se na Figura 50 que os dados experimentais nas três temperaturas estudadas apresentaram a mesma forma sigmoïdal. Verifica-se que, para atividades de água maior que 0,3, o aumento da temperatura causou um aumento na umidade de equilíbrio, conforme o resultado obtido nas isotermas determinadas pelo método dinâmico, mostrando assim que ambos os métodos podem ser utilizados para a determinação das isotermas.

Aos dados experimentais das isotermas de equilíbrio, foram ajustados os modelos de Henderson (1952), Henderson modificado (1968), Motta Lima (1999), Luikov (1992), Halsey (1976) e Chung-Pfost (1967) os quais são mostrados nas Figuras 51, 52 e 53.

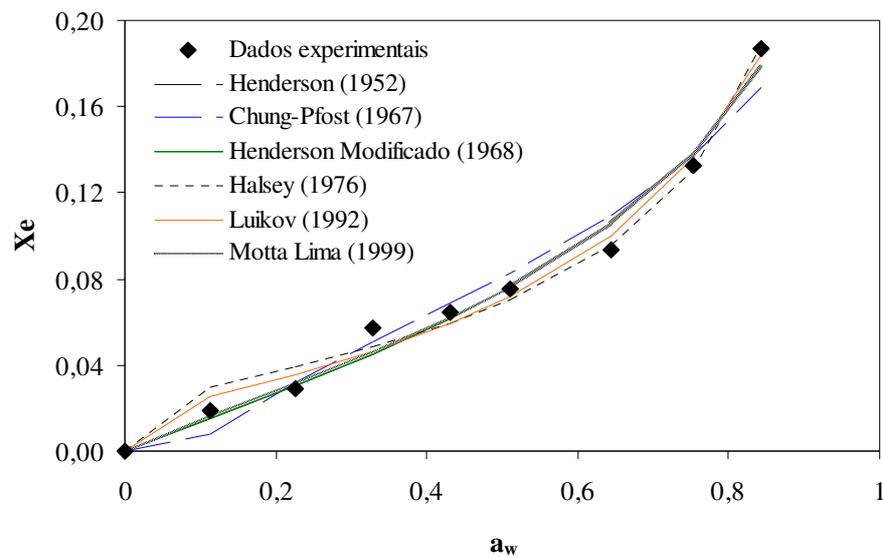


Figura 51. Isoterma de equilíbrio do bagaço de laranja, obtida na temperatura de 25 °C e ajustada por modelos da literatura

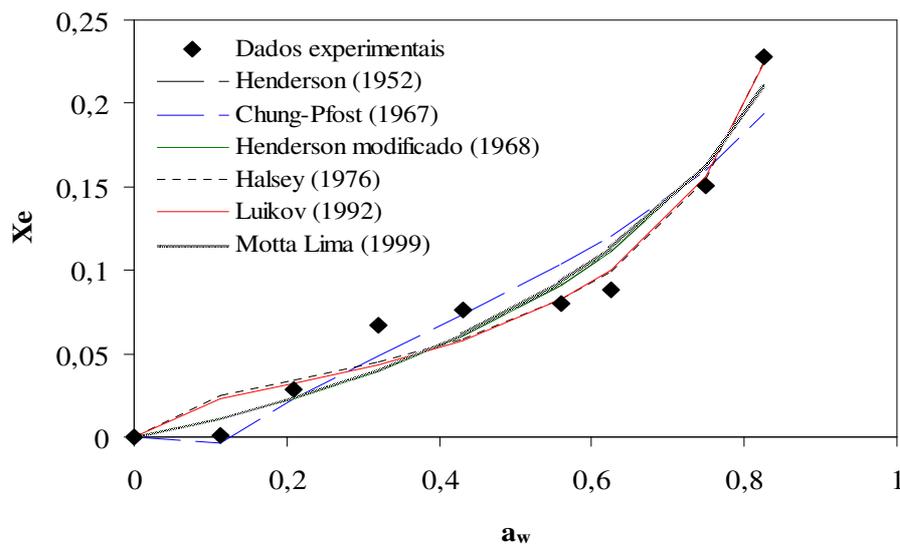


Figura 52. Isoterma de equilíbrio do bagaço de laranja, obtida na temperatura de 35 °C e ajustada por modelos da literatura

As isotermas mostradas nas Figuras 51, 52 e 53 apresentaram um comportamento característico das isotermas de equilíbrio obtidas para plantas e produtos alimentícios. AVIARA *et al.*, (2006) determinaram isotermas de dessorção do sorgo, Moraga *et al.* (2006) realizaram um estudo das isotermas de sorção para kiwi e Jamali *et al.* (2006) estudaram a adsorção e a dessorção de folhas de *Citrus reticulata*, obtendo resultados semelhantes.

Para as isotermas de equilíbrio obtidas na temperatura de 35 °C observa-se uma formação mais acentuada de três patamares, sendo dois crescentes e um praticamente constante. Nota-se também que nas condições experimentais testadas, a temperatura exerce maior influência na atividade da água superior a 0,20.

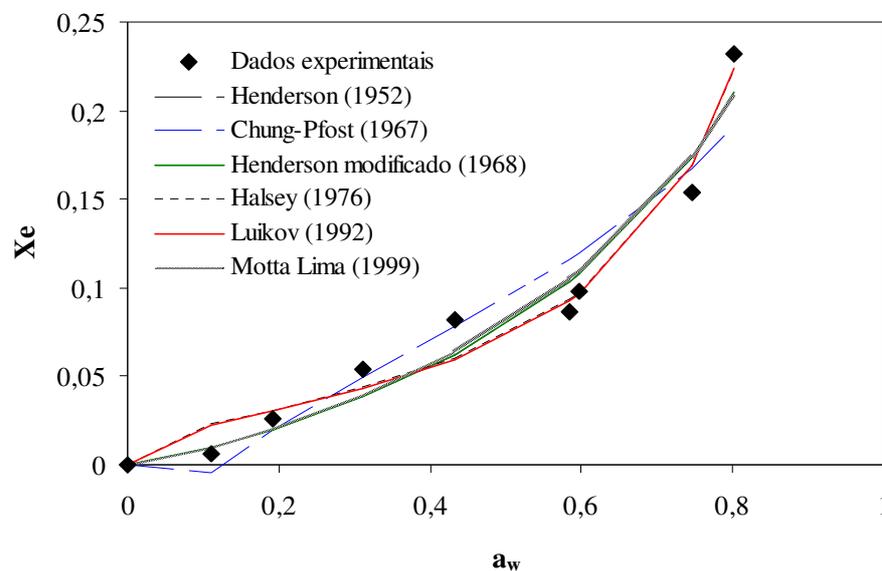


Figura 53. Isoterma de equilíbrio do bagaço de laranja obtida na temperatura de 50 °C e ajustada por modelos da literatura

Os valores das constantes dos modelos, determinados com o *software* Statistica 6.0[®], bem como os parâmetros estatísticos utilizados para a escolha do melhor modelo, são apresentados na Tabela 18. Observa-se, que, para a temperatura de 25 °C, o modelo de Luikov (1992) foi o que apresentou os melhores valores de R^2 , Teste F e RM. Entretanto, para as temperaturas de 35 e 50 °C, o modelo de Halsey (1976) apresentou um melhor desempenho do que o modelo de Luikov (1992). Sousa (2003) obteve resultados semelhantes em relação à aplicação dos modelos de Luikov (1992) e Halsey (1976) para prever o comportamento de dados de isotermas de seda e fibras artificiais. Almeida *et al.* (1999) verificou que o modelo de Halsey (1976) consegue uma boa representação dos dados experimentais das isotermas de gergelim.

Tabela 18. Parâmetros de ajuste dos modelos para o bagaço de laranja nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C

T (°C)	Modelo	B	C	D	R²	Teste F	RM
25	Henderson (1952)	0,889	----	8,584	97,9501	171,534	7,393 10 ⁻³
	Henderson modificado (1968)	0,112	1,123	0,089	97,9510	171,535	7,393 10 ⁻³
	Motta Lima (1999)	-787,365	0,778	-0,382	98,1486	190,054	7,025 10 ⁻³
	Luikov (1992)	0,022	----	0,398	98,6267	256,694	6,049 10 ⁻³
	Halsey (1976)	0,723	----	3,260	98,3642	215,205	6,604 10 ⁻³
	Chung-Pfost (1967)	-217,781	22,819	-34,469	96,1084	89,859	1,019 10 ⁻²
	Modelo	B	C	D	R²	Teste F	RM
35	Henderson (1952)	1,112	----	44,354	93,7146	44,199	1,664 10 ⁻²
	Henderson modificado (1968)	-5,913	0,899	0,033	93,7141	44,196	1,664 10 ⁻²
	Motta Lima (1999)	-988,598	1,143	-0,453	93,5012	42,719	1,692 10 ⁻²
	Luikov (1992)	0,064	----	1,450	95,5056	62,222	1,407 10 ⁻²
	Halsey (1976)	0,905	----	12,544	95,6251	63,934	1,388 10 ⁻²
	Chung-Pfost (1967)	-309,229	17,785	17,785	90,7112	29,585	2,023 10 ⁻²
	Modelo	B	C	D	R²	Teste F	RM
50	Henderson (1952)	1,161	----	64,597	94,7102	53,049	1,556 10 ⁻²
	Henderson modificado (1968)	2,057	0,861	0,0274	94,7098	53,049	1,556 10 ⁻²
	Motta Lima (1999)	-984,404	1,229	-0,473	94,4336	50,362	1,596 10 ⁻²
	Luikov (1992)	0,908	----	11,161	96,5738	82,460	1,252 10 ⁻²
	Halsey (1976)	0,980	----	20,963	96,5953	82,972	1,248 10 ⁻²
	Chung-Pfost (1967)	-324,890	16,951	-5,253	90,8223	30,151	2,049 10 ⁻²

No trabalho de Ghodake *et al.* (2007), o modelo de Halsey (1976) modificado teve o melhor ajuste dos dados experimentais com menores valores de RM do que os demais modelos testados para folhas de chá verde e chá preto, na faixa de atividade de água de 0,11 a 0,88. Desta maneira, face aos resultados pode-se afirmar que os modelos Luikov (1992) e Halsey (1976) são os que melhores se aplicam para a representação dos dados de equilíbrio do bagaço de laranja.

A Figura 54 mostra o gráfico de resíduos para os modelos de Luikov (1992) e Halsey (1976) nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C.

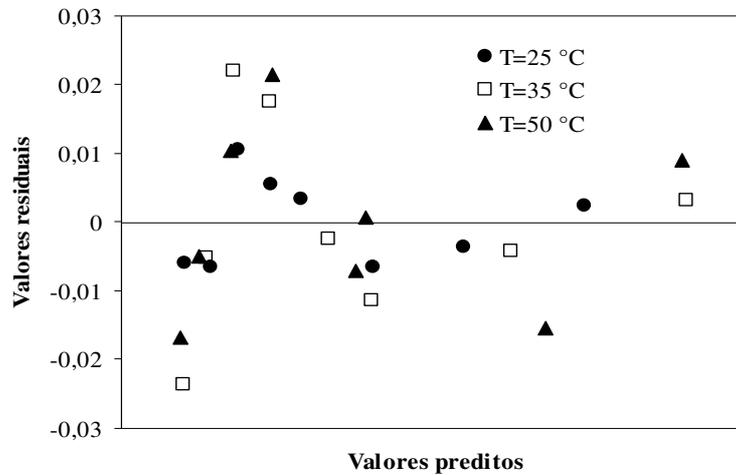


Figura 54. Resíduos estimados para os modelos de Luikov (1992) e Halsey (1976)

Observa-se na Figura 54 uma distribuição aleatória satisfatória dos resíduos nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C. Na temperatura de 25 °C, as variações foram as menores obtidas, com valor máximo de 0,0011 e mínimo de $-0,008$. Para as temperaturas de 35 e 50 °C as variações foram um pouco maiores, com valores máximos de 0,025 e mínimos de $-0,025$ em ambas temperaturas. Desta maneira, os dados residuais confirmam que os modelos de Luikov (1992) e Halsey (1976) possuem uma boa representação das isotermas de equilíbrio de umidade do bagaço de laranja, nas condições experimentais estudadas.

4.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

4.3.1 Análise de BET

Inicialmente, realizou-se a caracterização do bagaço de laranja seco nas temperaturas de 42, 66 e 80 °C, em que se determinou a área superficial (SBET) e o diâmetro de poros. A Tabela 19 mostra os valores obtidos para cada uma das temperaturas.

Tabela 19. Caracterização do bagaço de laranja em BET

$T_{\text{sec}} (\text{°C})$	$\hat{A}_{\text{sup}} (\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{poros}} (\text{cm}^3/\text{g})$	$\bar{D}_{\text{médio}} (\text{Å})$
42 ± 2	$3,30 \pm 0,034$	$2,9 \times 10^{-3} \pm 2,8 \times 10^{-5}$	$21,3 \pm 0,7$
66 ± 2	$2,00 \pm 0,024$	$2,8 \times 10^{-3} \pm 8,0 \times 10^{-6}$	$21,7 \pm 1,1$
80 ± 2	$2,97 \pm 0,007$	$2,6 \times 10^{-3} \pm 1,3 \times 10^{-5}$	$21,0 \pm 1,9$

A Tabela 19 mostra que o aumento da temperatura de secagem do bagaço não apresentou influência significativa na área, no volume e no diâmetro médio ($D_{\text{médio}} = 21 \text{ \AA}$) de poros do material. No trabalho de Arami *et al.* (2005), a casca de laranja foi utilizada para remover os corantes direto vermelho 23 e 80 e apresentou um valor de área superficial de $0,8771 \text{ m}^2/\text{g}$, determinada pelo método de BET. Arami *et al.* (2006) mostraram também que, utilizando a casca de soja como adsorvente na remoção dos corantes direto vermelho 80 e 81, ácido azul 92 e ácido vermelho 14, a área superficial foi de $0,7623 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que, para as membranas da casca do ovo utilizadas como adsorvente na remoção dos corantes direto vermelho 80 e ácido azul 25, a área superficial foi de $2,2098 \text{ m}^2/\text{g}$. Desta forma, pela caracterização do bagaço de laranja em relação à área superficial, volume e diâmetro de poros, evidencia-se que o resíduo tem uma boa capacidade de adsorção, quando comparado com os demais adsorventes.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura no Bagaço de Laranja

A morfologia da superfície do bagaço de laranja foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mostrada na Figura 55. Foram realizados ensaios da MEV para o bagaço de laranja seco nas temperaturas de $42 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $66 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

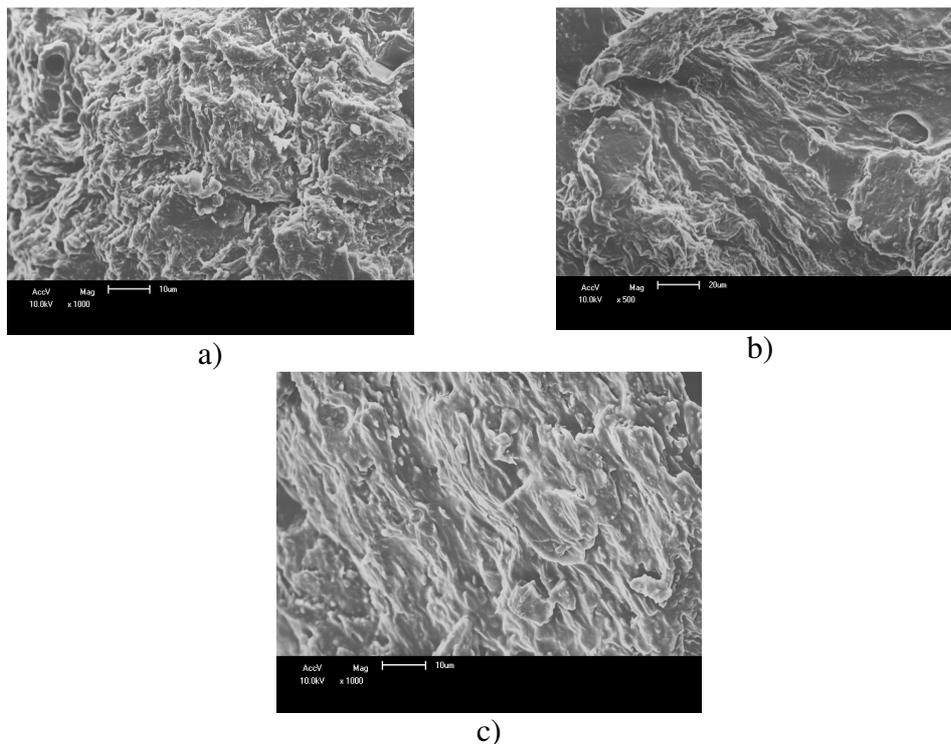


Figura 55. Microscopia eletrônica de varredura: a) bagaço seco na temperatura $42 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (ampliação de 1000 X) b) bagaço seco na temperatura $66 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (ampliação de 500 X), c) bagaço seco na temperatura $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (ampliação de 1000 X)

Na Figura 55 c) observa-se uma estrutura semelhante às observadas nas Figuras a) e b), entretanto, com certa tendência à formação de canais, devido, possivelmente, às fibras presentes, principalmente no albedo. Pode-se verificar que a realização da MEV na superfície do bagaço de laranja não possibilitou a identificação do tamanho de poros, nem a influência da temperatura de secagem sobre a capacidade de adsorção do bagaço de laranja.

4.3.3 Adsorção em Batelada

A possibilidade de aplicação deste material como adsorvente foi pesquisada pelo estudo do processo de adsorção em batelada. Para tanto foram avaliados, o pH da solução, a granulometria e a temperatura de secagem do bagaço, e finalmente a cinética do processo de adsorção do corante reativo azul 5G em bagaço de laranja.

4.3.3.1 Determinação do pH da solução

Um dos primeiros testes de adsorção realizado no bagaço de laranja foi o de verificar a influência da granulometria e da temperatura de secagem do bagaço em relação ao pH da solução na remoção do corante em estudo. A Figura 56 mostra a relação existente entre o pH da solução e o tamanho da partícula.

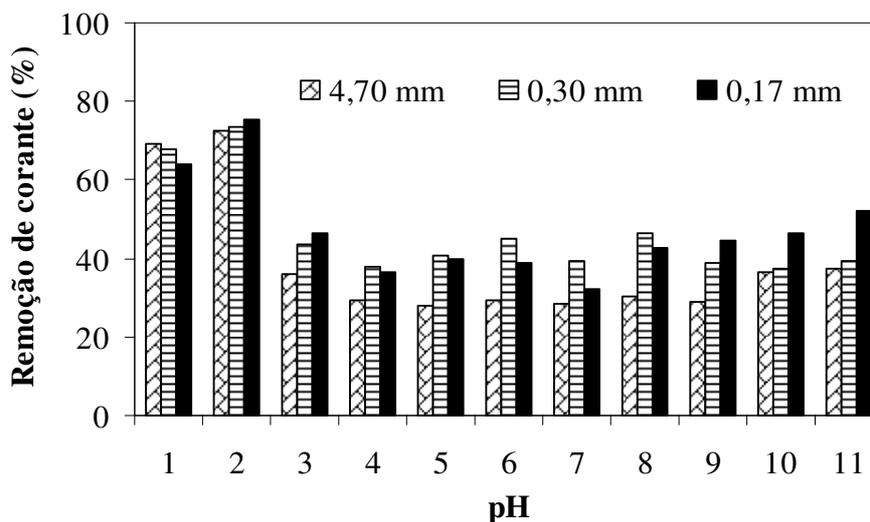


Figura 56. Efeito do pH da solução na remoção do corante reativo azul 5G. Condições: $V = 25$ mL, $C_0 = 70$ ppm, $m_{\text{ads}} = 0,025$ g, $T_{\text{sec}} = 80 \pm 2$ °C

O teste em batelada mostrou que o pH da solução exerce influência na remoção do corante. Em pHs ácidos, ocorre uma maior remoção do corante, enquanto que em pHs neutros e básicos, a remoção diminui consideravelmente. Nota-se que na faixa de pH 3 a 11 a porcentagem de remoção do corante foi pouco significativa. Verifica-se que o pH 2 é o mais favorável para a adsorção do corante em estudo, com uma taxa de remoção de aproximadamente 80%, nas condições testadas. Segundo Arami *et al.* (2005), em pH 2, há uma elevada atração eletrostática entre as cargas positivas da superfície do adsorvente e do corante aniônico. Com o aumento do pH do sistema, o número de sítios carregados negativamente aumenta, não favorecendo a adsorção de corantes aniônicos devido à repulsão eletrostática.

Arami *et al.* (2005) estudou a capacidade de adsorção dos corantes reativos DR23 e DR80 utilizando a casca de laranja como adsorvente em processo batelada. Os resultados mostraram que o pH 2 foi o que mais favoreceu a adsorção. Sivaraj *et al.* (2001) também utilizaram a casca de laranja para realizar testes de adsorção em batelada para a remoção de um corante ácido, violeta 17. Em seus estudos, verificaram que o pH mais favorável a adsorção foi 6,3. Borges (2006) realizou um estudo de adsorção em batelada com o corante reativo azul 5G na concentração de 70 ppm, utilizando como adsorvente o carvão proveniente da casca de coco. Os testes mostraram que o pH 7,25 foi o mais favorável a adsorção do corante reativo azul 5G. Desta maneira, nota-se que o pH da solução depende basicamente de dois fatores: o tipo de adsorvente empregado e a classificação do corante. Logo, ambos os fatores devem ser analisados quando se deseja encontrar as melhores condições de adsorção.

A Figura 57 mostra a relação entre a % de remoção do corante nas temperaturas de secagem de 42, 66 e 80 ± 2 °C e partículas de diâmetro médio 4,7, 0,30 e 0,17 mm.

Observa-se, na Figura 57, que o aumento da temperatura de secagem do bagaço causou uma diminuição da porcentagem de remoção do corante. Para partículas de diâmetro médio de 0,17 mm, nas temperaturas de 42, 66 e 80 ± 2 °C, as remoções do corante foram de aproximadamente 88, 82 e 76%, respectivamente. Entretanto, os resultados apresentados na Tabela 19, mostraram que o aumento da temperatura não causa um aumento significativo na área superficial do bagaço. Desta forma, uma provável explicação para a diminuição da capacidade de adsorção do bagaço com o aumento da temperatura, seria que o aumento da temperatura de secagem do material causou uma alteração na estrutura do adsorvente, diminuindo assim a quantidade de sítios ativos.

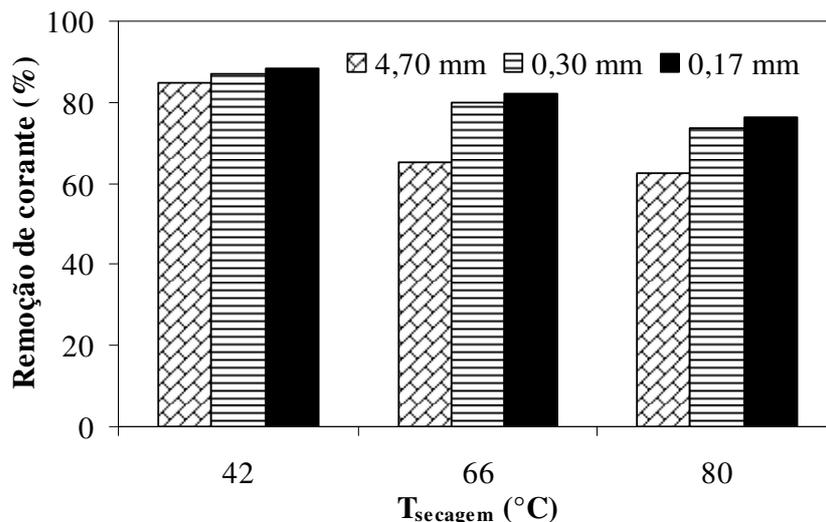


Figura 57. Influência do tamanho de partícula e da temperatura de secagem do bagaço na remoção do corante. Condições: $V = 25$ mL, $C_0 = 70$ ppm, $\text{pH} = 2$ e $m_{\text{ads}} = 0,025$ g

A Figura 57 mostra, também, que a diminuição do tamanho da partícula leva a um aumento na taxa de remoção do corante. Entretanto, este aumento pode ser considerado em alguns casos, insignificante, pois, para a temperatura de 42 ± 2 °C, as partículas de diâmetro 4,70 e 0,17 mm apresentaram valores de remoção de aproximadamente 84 e 88%, causando um aumento de apenas 4 pontos percentuais na remoção para uma diminuição do tamanho de partícula de aproximadamente 96%. Deste modo, nas condições experimentais testadas, a temperatura de secagem de 42 ± 2 °C e as partículas com tamanho médio de 0,17 mm apresentaram os melhores resultados para a adsorção do corante reativo azul 5G pelo bagaço de laranja.

Assim, as análises realizadas para os parâmetros granulometria, temperatura de secagem e pH da solução mostraram que as condições ideais para a maior remoção de corante são: partículas de tamanho médio de 0,17 mm, bagaço seco na temperatura de 42 ± 2 °C e pH da solução ajustado em 2.

4.3.3.2 *Estudo da cinética do processo de adsorção*

O tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido é uma função de vários fatores, entre eles, o tipo de adsorvente (quantidade e tipos de sítios envolvidos na adsorção), estado do adsorvente (ativado ou inativo), temperatura da solução, além do material que se deseja remover. As Figuras 58 e 59 mostram a relação de equilíbrio envolvendo a taxa de remoção do corante com o tempo nas temperaturas de

solução de 25 e 40 ± 1 °C e concentrações iniciais de corante de 25, 50, 75 e 100 ppm, respectivamente.

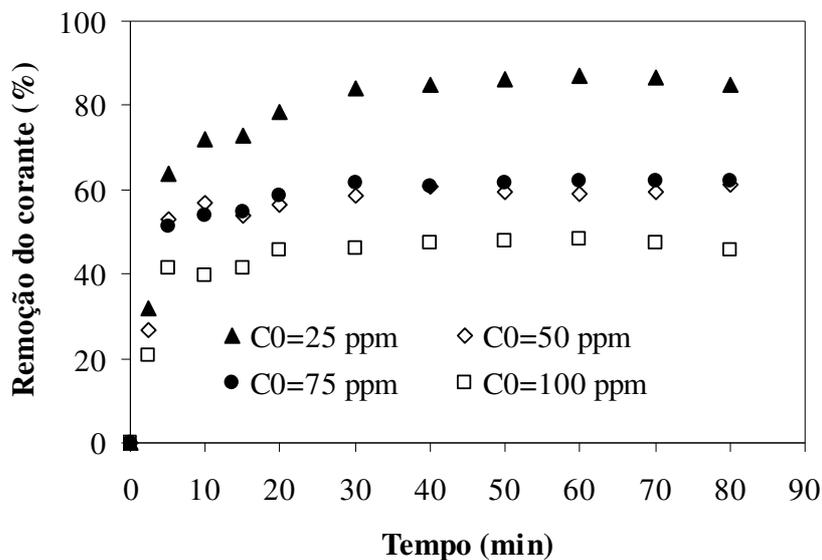


Figura 58. Cinética de adsorção para o bagaço de laranja na temperatura de 25 ± 1 °C. Condições: $V = 25$ mL, $\text{pH} = 2$, $T_{\text{sec}} = 42 \pm 2$ °C e $m_{\text{ads}} = 0,025$ g, rotação = 150 rpm

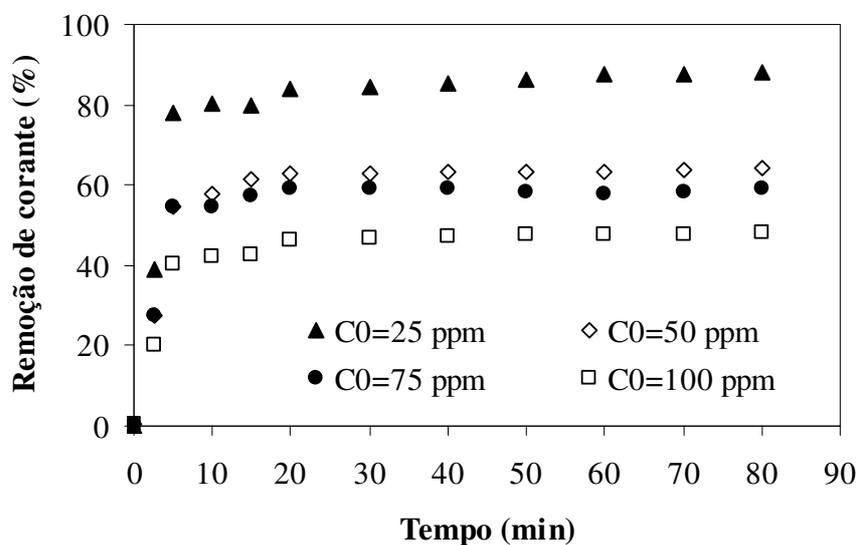


Figura 59. Cinética de adsorção para o bagaço de laranja na temperatura de 40 ± 1 °C. Condições: $V = 25$ mL, $\text{pH} = 2$, $T_{\text{sec}} = 42 \pm 2$ °C e $m_{\text{ads}} = 0,025$ g, rotação = 150 rpm

Nas Figuras 58 e 59, nota-se que a cinética de adsorção é relativamente rápida, em todas as concentrações estudadas, uma vez que em 5 min de contato entre o adsorvente e o

corante, o sistema alcançou mais de 80% da capacidade de saturação do bagaço e com 30 min o sistema entra no equilíbrio. Nas concentrações iniciais de corante de 50 e 100 ppm, as porcentagens de remoção de corante no equilíbrio foram de 60 e 50%, respectivamente. Arami *et al.* (2005) utilizaram a casca de laranja como adsorvente e verificaram que o tempo de equilíbrio para os corantes diretos DR23 e DR80 foi de 15 min. Estudaram também a influência de diferentes concentrações de corante, sendo que nas concentrações de 50 e 100 ppm as % remoção foram de 90 e 75%, respectivamente. Borges (2006) avaliou em seu trabalho o tempo de equilíbrio necessário para o corante reativo azul 5G, na concentração de 70 ppm utilizando o carvão ativado de casca de coco (0,1 g/25 mL solução) como adsorvente. Os testes foram realizados em duas temperaturas de solução, 30 e 40 ± 1 °C e os resultados mostraram que o tempo necessário para o sistema entrar no equilíbrio foi de 90 h.

Verifica-se também, nas Figuras 58 e 59, que a temperatura da solução não exerce influência considerável na adsorção do corante pelo bagaço de laranja. Para a concentração de 25 ppm, nas temperaturas de 25 e 40 ± 1 °C, as remoções finais do corante foram de 84 e 86%, respectivamente, enquanto que em 100 ppm, para as mesmas temperaturas, as remoções foram de 50%. Assim, verifica-se que o resíduo proveniente da indústria de processamento de laranja apresenta uma rápida adsorção quando comparado com o carvão ativado (BORGES, 2006) e uma elevada capacidade de retenção do corante testado.

4.3.3.3 *Avaliação do tempo de equilíbrio para o algodão, o albedo e a casca de laranja*

Durante os testes cinéticos com o bagaço de laranja, verificou-se que, após um determinado tempo de contato entre o adsorvente e a solução, começavam a ocorrer variações na concentração de equilíbrio. Desta forma, neste trabalho foi realizada a separação do albedo e da casca de laranja do bagaço e realizou-se um teste cinético, para verificar o comportamento da concentração de equilíbrio no albedo e na casca. Os resultados cinéticos com estes adsorventes foram comparados com a adsorção em algodão. A Figura 60 mostra o comportamento de tais adsorventes na temperatura de 25 ± 1 °C.

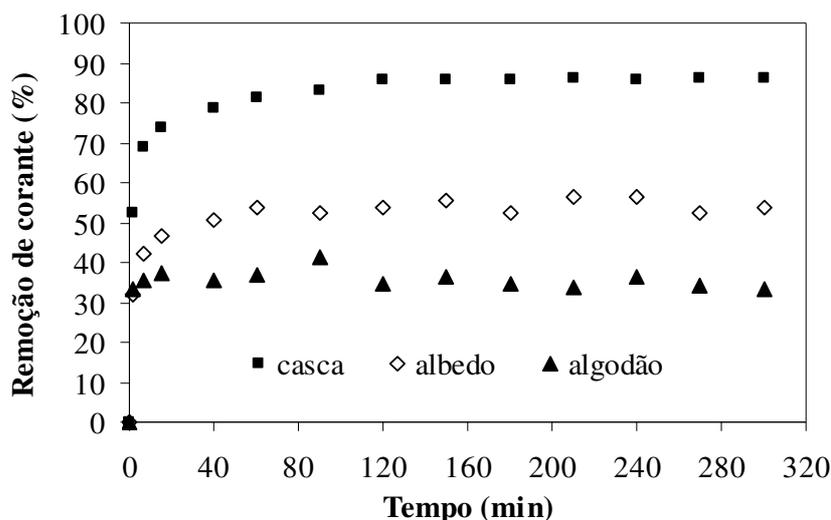


Figura 60. Tempo de equilíbrio para a casca, albedo e algodão. Condições: $V = 25$ mL, $\text{pH} = 2$, $T_{\text{sec}} = 42 \pm 2$ °C e $C_0 = 70$ ppm e rotação = 150 rpm

Observa-se na Figura 60 que a remoção de corante é rápida nos primeiros 20 min de tempo de contato e diminui gradualmente até a saturação do adsorvente. A casca de laranja foi a que apresentou a maior remoção de corante, cerca de 86%, enquanto que o albedo e o algodão removeram 52 e 33%, respectivamente. Utilizando como adsorvente a casca de laranja, nota-se que após atingir o tempo de equilíbrio, de aproximadamente 120 min, a concentração da solução permanece constante, conforme os resultados apresentados por Arami *et al.* (2005), Annadurai *et al.* (2002) e Sivaraj *et al.* (2001).

Entretanto, para o albedo e o algodão, observa-se que não se tem um valor de concentração de equilíbrio constante, mas sim, uma faixa de valores, pois durante os testes, tais adsorventes liberam e adsorvem o corante continuamente. Desta forma, devido à presença do albedo no bagaço de laranja é que ocorre a pequena liberação do corante da superfície do adsorvente após um determinado tempo de equilíbrio.

Para verificar se há alguma semelhança na estrutura do albedo e do algodão, foram realizadas as micrografias (MEV) da casca e do albedo de laranja secos na temperatura de 42 ± 2 °C e do algodão, como mostra a Figura 61.

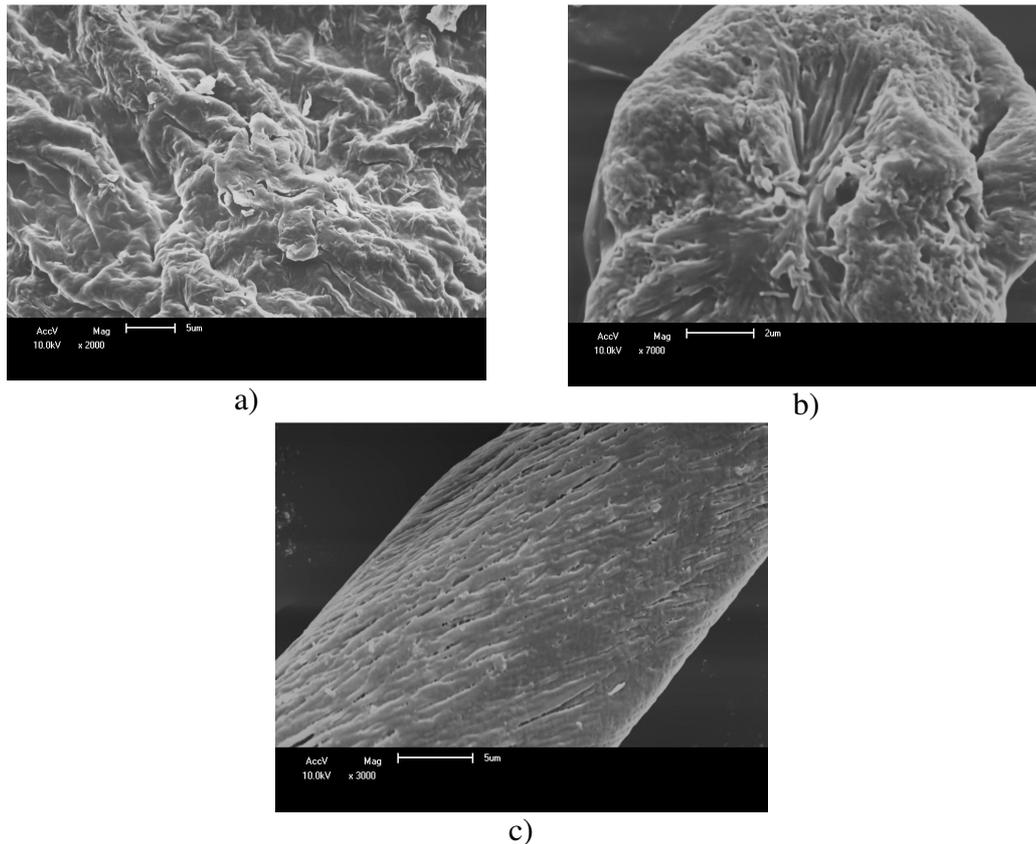


Figura 61. Microscopia eletrônica de varredura da a) casca de laranja (ampliação de 2000X), b) albedo de laranja (ampliação de 7000X), c) algodão (ampliação de 3000X).

Condições: $T_{\text{sec}} 42 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Na Figura 61 a), pode-se verificar que a casca de laranja apresenta uma superfície irregular pela análise da MEV com ampliação de 2000X, enquanto que na b), a análise da superfície do albedo mostra a formação de pequenos aglomerados com a presença de fibras ordenadas em uma determinada direção e estrutura irregular, semelhante à encontrada na casca.

Quando se analisa a superfície do algodão, c), observa-se que este, é composto de macro e microfibras. Desta forma, pela análise da MEV, observa-se que o albedo e o algodão possuem uma estrutura composta na sua maioria de fibras semelhantes, o que justificaria o comportamento cinético de ambos os adsorventes apresentados na Figura 61.

4.3.3.4 *Isotermas de adsorção*

As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre o adsorvato na fase fluida e a concentração nas partículas de adsorvente. As isotermas foram determinadas experimentalmente nas temperaturas de 25 e $40 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ e são mostradas na Figura 62.

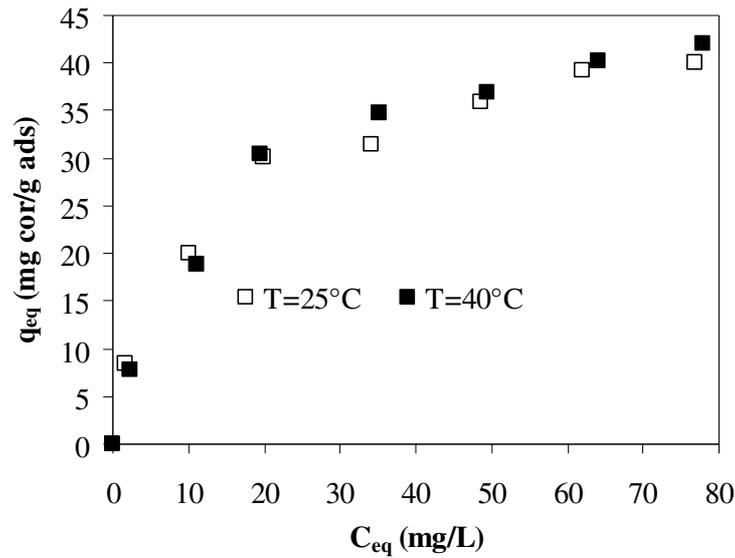


Figura 62. Isotermas de adsorção nas temperaturas de $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$

Observa-se na Figura 62 que a temperatura da solução exerce pouca influência na quantidade de corante removida, q_{eq} , quando se utiliza o bagaço de laranja como adsorvente. Para a concentração inicial de corante de 70 ppm , na temperatura de $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ a q_{eq} foi de $44,807\text{ mg cor/g ads}$, enquanto que, para $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ a q_{eq} foi de $45,262\text{ mg cor/g ads}$. Entretanto, no trabalho de Borges (2006) a temperatura da solução apresentou influência significativa na remoção do corante reativo, uma vez que para as temperaturas de 30 e 40°C na concentração de 70 ppm , as quantidades de corante removidos da solução pelo carvão foram de 13 e 19 mg cor/g ads . Nota-se também que as isotermas apresentaram uma inclinação característica de isotermas do Tipo I (BRUNAUER, 1938), que são observadas quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. Desta maneira, comparando a quantidade removida do corante utilizando o bagaço de laranja e o carvão ativado, verifica-se que o bagaço de laranja apresenta maior capacidade de remoção do poluente utilizando temperaturas menores.

As Figuras 63 e 64 mostram o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich às isotermas de adsorção obtidas nas temperaturas de 25 e $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

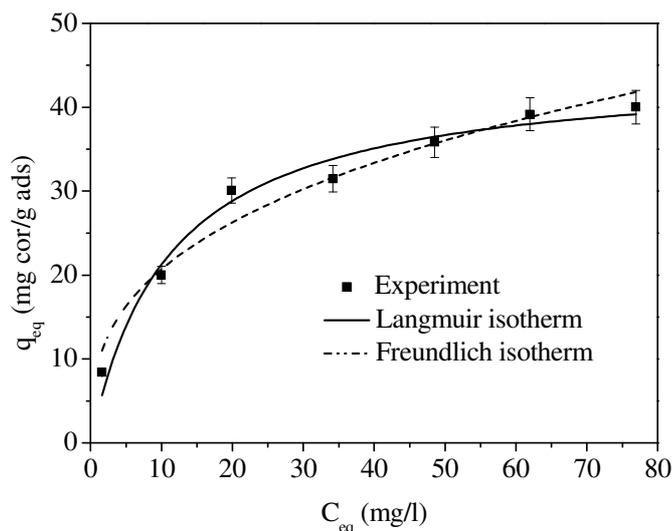


Figura 63. Modelos das isothermas de Langmuir e Freundlich para o bagaço de laranja na temperatura da solução de 25 ± 1 °C

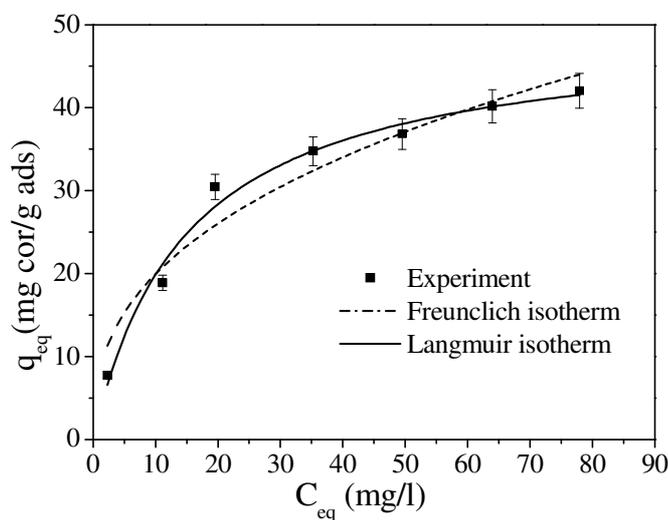


Figura 64. Modelos das isothermas de Langmuir e Freundlich para o bagaço de laranja na temperatura da solução de 40 ± 1 °C

Observa-se nas Figuras 63 e 64 que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais das isothermas de adsorção. Este fato é confirmado com os valores dos do R^2 e do RM, que são mostrados nas Tabelas 20 e 21, bem como a estimação dos parâmetros do modelo de Freundlich (K_F e n) e de Langmuir (q_{max} e K_L).

Tabela 20 Valores dos parâmetros do modelo de Freundlich.

T_{shaker} (°C)	K_F (L/g)	n	R^2	RM
25	9,358	0,345	0,9675	0,1189
40	8,209	0,385	0,9493	0,2507

Tabela 21 Valores dos coeficientes do modelo de Langmuir.

T_{shaker} (°C)	q_{max} (mg cor/g ads)	K_L (L/mg)	R^2	RM
25	44,807	0,0903	0,9760	0,1158
40	45,262	0,0672	0,9852	0,0439

Nas Tabelas 20 e 21, quando se observam os valores do coeficiente de determinação e da soma dos quadrados do erro relativo, verifica-se que para as temperaturas de 25 e 40 ± 1 °C os dados apresentaram um melhor ajuste com o modelo de Langmuir. Nota-se também na Tabela 21 que a capacidade máxima de adsorção, q_{max} , para a temperatura de 25 ± 1 °C foi de 44,807 mg cor/g ads enquanto que para a temperatura de 40 ± 1 °C a capacidade foi de 45,262 mg cor/g ads, mostrando assim, que o aumento da temperatura da solução apresenta pouca influência na remoção do corante. O valor de R_L , calculado pela Equação 7 para o modelo de Langmuir nas temperaturas de 25 e 40 ± 1 °C ficou na faixa 0,1 a 0,7, indicando uma adsorção favorável do corante no bagaço de laranja.

4.3.3.5 Aplicação de Modelos Matemáticos para a Cinética de Adsorção

Os coeficientes dos modelos de Lagergren e Ho, apresentados nas Equações 9 e 10, Capítulo II, foram ajustados aos dados cinéticos obtidos experimentalmente nas temperaturas da solução de 25 e 40 ± 1 °C e massa de bagaço de 0,025 g/25 mL, nas concentrações de 25, 50, 75 e 100 ppm. Os valores calculados das constantes cinéticas do modelo pseudo-segunda ordem para as temperaturas de 25 e 40 ± 1 °C, bem como, os coeficientes de determinação, estão mostrados nas Tabelas 22 e 23. Os resultados obtidos para o modelo pseudo-primeira ordem não serão apresentados, pois resultaram valores insatisfatórios ($R^2 < 0,8$) do coeficiente de determinação.

Tabela 22 Constantes cinéticas do modelo pseudo-segunda ordem a 25 ± 1 °C

C_0 (ppm)	K_2 (g/mg min)	q_{eq} (mg cor/g ads)	R
25	0,0126	23,095	0,9989
50	0,0208	30,769	0,9989
75	0,00449	49,020	0,9954
100	0,0126	48,544	0,9987

Tabela 23 Constantes cinéticas do modelo pseudo-segunda ordem a 40 ± 1 °C

C_0 (ppm)	K_2 (g/mg min)	q_{eq} (mg cor/g ads)	R
25	0,0266	22,472	0,9994
50	0,0245	31,949	0,9991
75	0,0197	44,843	0,9989
100	0,00993	49,261	0,9992

Observa-se nas Tabelas 22 e 23 que o modelo de Ho ajustou-se bem aos dados cinéticos, apresentando um coeficiente de determinação acima de 0,99 para todas as concentrações testadas. O aumento da temperatura não aumenta consideravelmente a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (q_{eq}). Na temperatura de 25 ± 1 °C e concentração de 50 ppm, a q_{eq} foi de 30,769 mg cor/g ads, enquanto que para a temperatura de 40 ± 1 °C, a q_{eq} foi de 31,949 mg cor/g ads.

As Figuras 65 e 66 apresentam o modelo de Ho ajustado para as concentrações iniciais de 25, 50, 75 e 100 ppm nas temperaturas de 25 e 40 ± 1 °C.

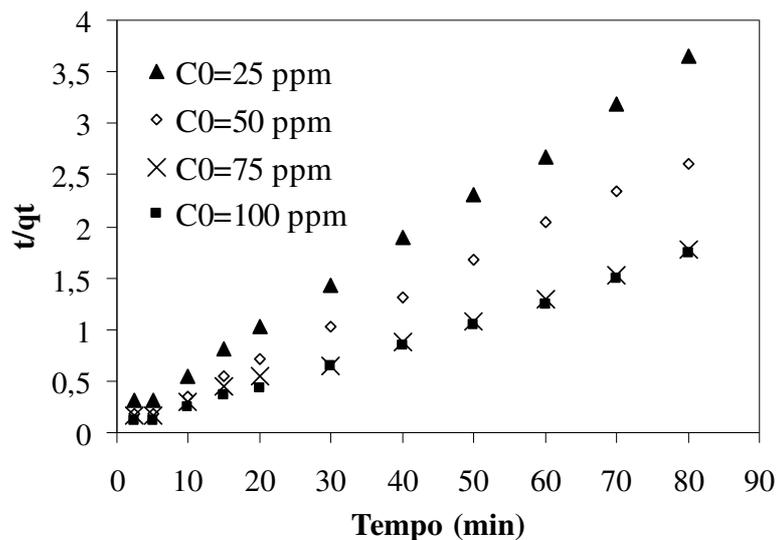


Figura 65. Modelo de pseudo-segunda ordem do processo de adsorção do corante pelo bagaço de laranja na temperatura de solução de 25 ± 1 °C

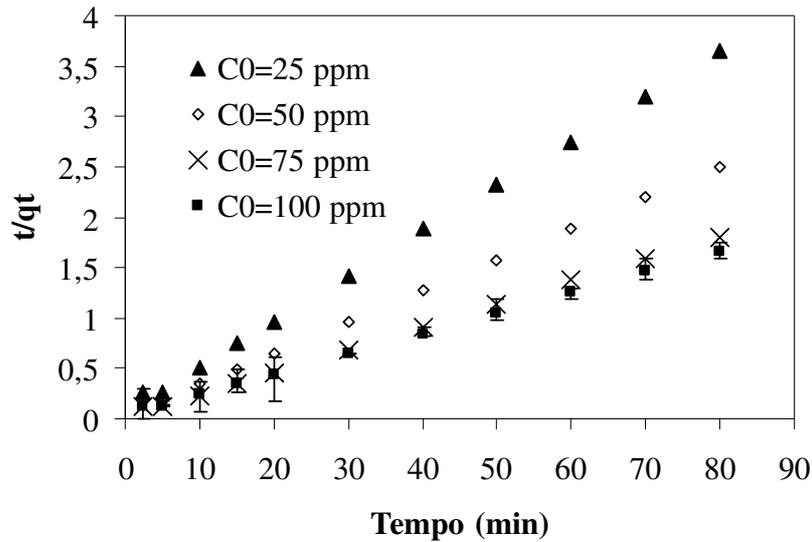


Figura 66. Modelo de pseudo-segunda ordem do processo de adsorção do corante pelo bagaço de laranja na temperatura de solução de 40 ± 1 °C

Na literatura consultada, não foram encontrados valores da constante da taxa de adsorção, K_2 , referentes aos corantes reativos. No entanto, Sivaraj *et al.* (2001) apresentam o valor obtido de K_2 de 0,0419 (1/min), para um corante ácido (Acid Violet 17) na concentração inicial de 40 ppm, usando casca de laranja como adsorvente.

4.3.3.6 Dessorção do bagaço de laranja

A regeneração do adsorvente foi realizada por meio da variação do pH da solução em um único ciclo. A Figura 67 mostra a % dessorção do bagaço saturado com o corante reativo azul 5G em diferentes valores de pH.

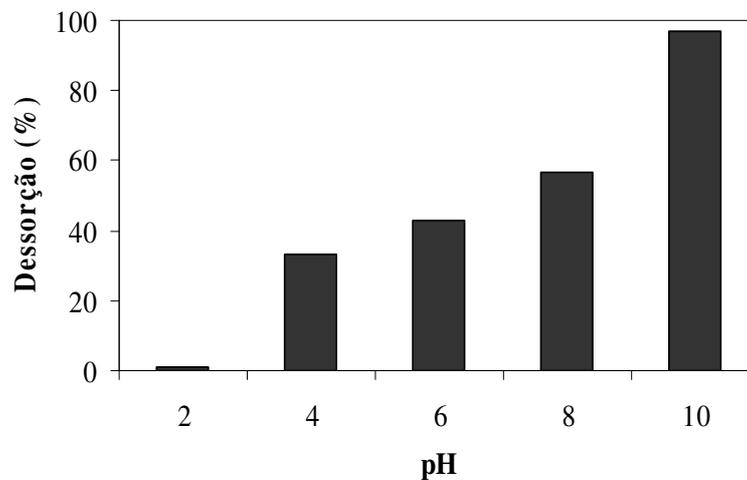


Figura 67. Dessorção para a remoção do corante reativo azul 5G

Observa-se que, em pH 10, a porcentagem de dessorção foi de 97 % e que em pHs menores, a regeneração do bagaço foi menor, com o aumento do pH do sistema, o número de sítios de cargas negativas aumentam. A superfície do sítio com carga negativa favorece a dessorção de corantes aniônicos devido à repulsão eletrostática.

4.3.4 Adsorção Contínua

Da avaliação dos resultados da adsorção em batelada constata-se a viabilidade da utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluentes da indústria têxtil. A possibilidade de aplicação deste material como adsorvente foi melhor analisada pelo estudo do processo de adsorção em coluna de leito fixo visando o crescimento de escala para uma futura planta piloto. Para tanto, foram pesquisadas, a influência da vazão de alimentação, da altura do leito e da concentração inicial do corante, determinando-se as características operacionais da coluna.

4.3.4.1 Influência da vazão de alimentação e altura do leito

O primeiro ensaio realizado na coluna teve como objetivo verificar a influência da velocidade de alimentação da solução de corante, bem como a altura do leito de adsorvente na coluna. Assim, foi variada a vazão de alimentação em 1,0; 2,0 e 4,0 mL/min e altura do leito de 8, 15 e 23 cm, mantendo-se constante a concentração inicial de corante em 20 ppm. Para a altura de leito de 8, 15 e 23 cm, a massa de bagaço seco utilizado na coluna foi de 3,13, 5,2 e 9,0 g e o pH da solução ajustado em 2. As Figuras 68, 69 e 70 mostram as curvas de ruptura obtidas a partir da razão C/C_0 em relação ao tempo.

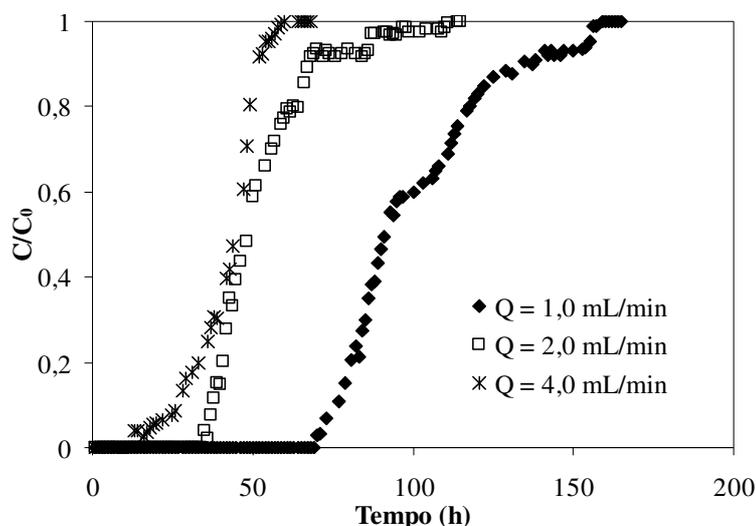


Figura 68. Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0 = 20$ ppm, $H = 8$ cm e $Q = 1,0; 2,0$ e $4,0$ mL/min

Observa-se, na Figura 68, que a vazão de 1,0 mL/min apresenta o maior tempo de ruptura, t_b na coluna com leito de 8 cm de altura. Para as vazões de 1,0, 2,0 e 4,0 mL/min, o t_b foi de aproximadamente 70, 35 e 15 h, com um tempo de saturação da coluna, quando a $C/C_0=0,975$ de 162, 115 e 63 h, respectivamente. Nestas condições, o volume de efluente alimentado à coluna em cada uma das vazões de 1,0, 2,0 e 4,0 mL foram de 9.720, 13.800 e 15.120 mL, respectivamente.

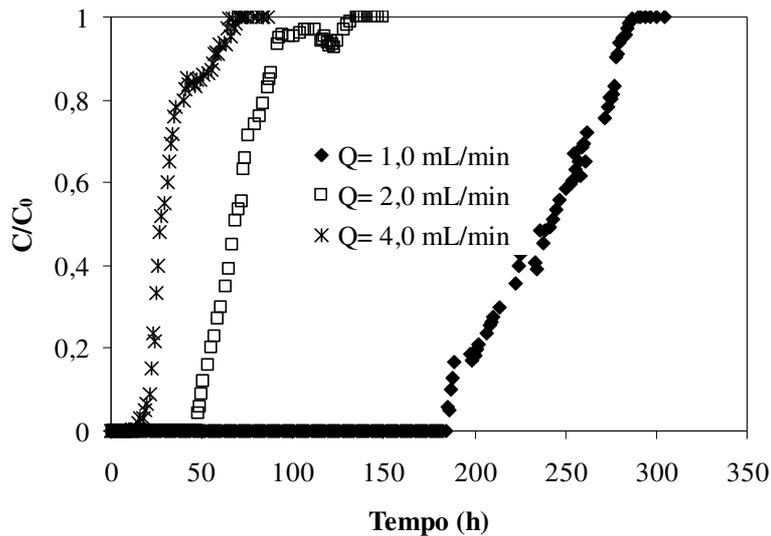


Figura 69. Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0 = 20$ ppm, $H = 15$ cm e $Q = 1,0; 2,0$ e $4,0$ mL/min

Nota-se na Figura 69 que para as vazões de 1,0, 2,0 e 4,0 mL/min, o t_b foi de aproximadamente 185, 50 e 15 h com um tempo de saturação da coluna, para $C/C_0=0,975$ de 290, 150 e 90 h, respectivamente. Nestas condições, o volume alimentado à coluna nas vazões de 1,0, 2,0 e 4,0 mL foi de aproximadamente 17.400, 18.000 e 21.600 mL. Os resultados mostram que a vazão de 1,0 mL/min apresenta um maior tempo de remoção de corante antes de chegar ao ponto de ruptura. Observa-se que o aumento da altura do leito de 8 para 15 cm causou um aumento nos tempos de ruptura t_b e operação. Para a vazão de 1,0 mL com leito de 8 cm de altura, Figura 68, o tempo de operação foi de 165 h, enquanto que para a mesma vazão e leito de 15 cm de altura, Figura 69, foram necessários 290 h para a saturação do leito.

Analisando a Figura 70, verifica-se resultado semelhante aos obtidos nas Figuras 67 e 68, que apresentaram os melhores resultados de efluente tratado com vazão de alimentação de 1,0 mL/min. Para as vazões de 1,0, 2,0 e 4,0 mL/min, o t_b foi de aproximadamente 180, 40 e 20 h, com um tempo de saturação da coluna, para $C/C_0=0,975$

de 280, 137 e 105 h, respectivamente. Nestas condições, o volume de efluente alimentado à coluna em cada uma das vazões de 1,0, 2,0 e 4,0 mL/min foi de 16.800, 16.440 e 25.200 mL.

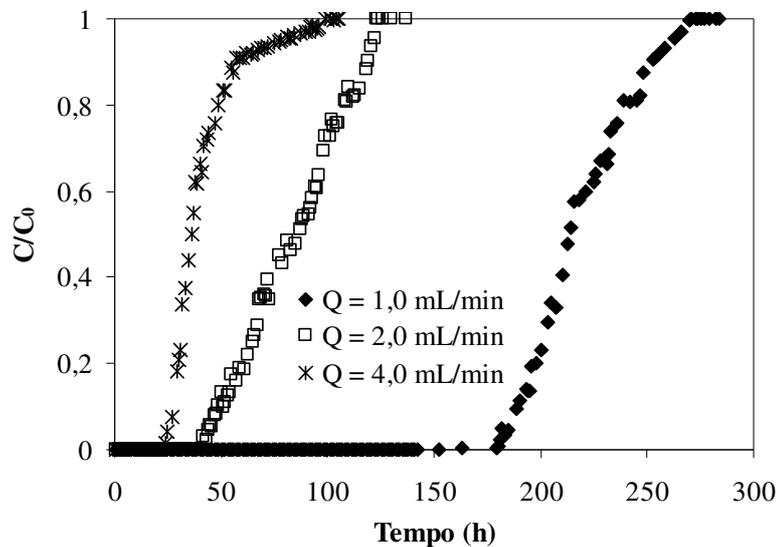


Figura 70 Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0 = 20$ ppm, $H = 23$ cm e $Q = 1,0; 2,0$ e $4,0$ mL/min

Por meio das Figuras 68, 69 e 70 pode-se verificar que o aumento da vazão de operação causou uma diminuição do tempo útil (t_u) da coluna e conseqüentemente menor tempo de ruptura (t_b) em todas as condições estudadas. Nota-se também que o aumento da altura do leito de 8 para 15 cm causou um aumento no tempo de operação em todas as vazões testadas. O mesmo não aconteceu para o aumento de altura de 15 para 23 cm, onde o tempo de ruptura para as vazões 1 e 2 mL/min diminuiu. A Tabela 24 mostra as características operacionais determinadas para as colunas de leito fixo de alturas 8, 15 e 23 cm e vazões de 1,0 2,0 e 4,0 mL/min.

Os resultados apresentados na Tabela 24 confirmam que a vazão de 1,0 mL/min, em todas as condições testadas, foi a que apresentou os menores valores de altura do leito não utilizado (ZTM) e as maiores quantidades de corante removida q_U . Observa-se que os menores valores de q_U obtidos foram para a coluna de 23 cm de altura de leito, provavelmente devido a perda de carga ocorrida durante o processo. Nota-se também, que à medida que se aumenta a vazão de alimentação, o tempo total de operação da coluna, t_t , diminui, para as três alturas do leito testadas. Em contrapartida, a altura utilizável do leito diminui e a ZTM aumenta significativamente.

Tabela 24. Características operacionais da coluna nas condições: $C_0 = 20$ ppm, $H = 15$ cm, $m_{ads} = 5,2$ g e $Q = 1,0; 2,0$ e $4,0$ mL/min

Altura leito (cm)	Q (mL/min)	t_u (h)	t_t (h)	H_U (cm)	ZTM (cm)	q_U (mg cor/ g ads)
8	1,0	69	130,679	3,107	4,893	26,454
	2,0	34	87,392	3,112	4,888	26,070
	4,0	13	38,268	2,717	5,282	19,936
15	1,0	188	223,382	12,625	2,375	43,385
	2,0	47	113,384	6,219	8,782	21,692
	4,0	14	52,328	4,013	10,987	12,923
23	1,0	179	204,000	20,181	2,819	23,862
	2,0	46	92,039	11,495	11,505	12,266
	4,0	21	80,620	5,993	17,009	11,200

Observa-se, que, nas condições testadas, a variação da altura do leito exerce influência na quantidade removida de corante, o que não era esperado. Deste modo, para condições de *scale-up*, seria necessário realizar novas corridas experimentais com diferentes alturas de leito, e, destas, obter um valor médio de altura utilizável e zona de transferência de massa. Na condição de altura do leito de 15 cm e vazão de 1,0 mL/min se obteve as melhores condições de operação, apresentando H_U de 12,625 cm e uma quantidade removida de corante q_U de 43,385 mg cor/g ads.

Para verificar se realmente a vazão de 1,0 mL/min era a que fornecia os menores valores da ZTM foram realizados novos ensaios em leito fixo com altura de 15 cm e concentração inicial de corante de 35 ppm. A Figura 71 mostra as curvas de ruptura para a solução alimentada na concentração de 35 ppm, altura do leito de 15 cm e vazões de 1,0 e 2,0 mL/min.

Observa-se na Figura 71 que foram necessários aproximadamente 175 e 100 h nas vazões de 1,0 e 2,0 mL/min para que a coluna ficasse saturada. A vazão de 1,0 mL/min apresentou o maior tempo de ruptura, cerca de 88 h, enquanto que para a vazão de 2,0 mL/min, o t_b foi de aproximadamente 30 h.

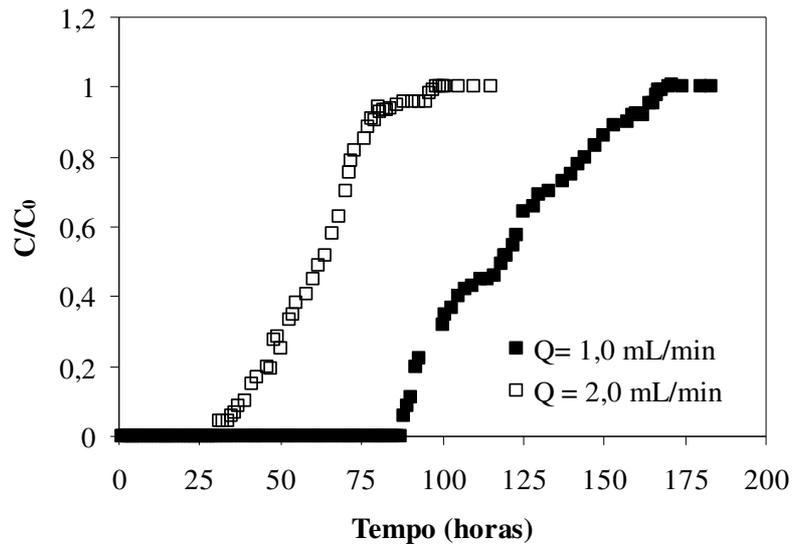


Figura 71 Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0=35$ ppm, $H=15$ cm e $Q=1,0$ e $2,0$ mL/min.

A Tabela 25 mostra os valores dos parâmetros calculados para a condição de $C_0=35$ ppm, $H=15$ cm e $Q=1,0$ e $2,0$ mL/min.

Tabela 25. Características operacionais da coluna nas condições: $C_0=35$ ppm, $H=15$ cm, $m_{ads}=5,2$ g, $Q=1,0$ e $2,0$ mL/min

Q (mL/min)	t_u (h)	t_t (h)	H_U (cm)	ZTM (cm)	q_U (mg cor/ g ads)
1,0	88	138,845	9,507	5,493	35,538
2,0	30	54,850	8,204	6,796	24,231

Observa-se na Tabela 25 que ZTM da coluna operada com a vazão de $1,0$ mL/min é menor do que com $2,0$ mL/min. A quantidade de corante removida no tempo utilizável da coluna também é maior para vazão de $1,0$ mL/min. Verifica-se também que o tempo adimensional definido como a razão entre o tempo útil (t_u) e o tempo total (t_t) da coluna, para as vazões de $1,0$ e $2,0$ mL/min é de $0,634$ e $0,547$, respectivamente. Assim, a vazão de $1,0$ mL/min fornece os melhores resultados de adsorção.

4.3.4.2 *Influência da concentração inicial*

Esta etapa tem por objetivo analisar a influência da concentração inicial de corante sobre as condições operacionais da coluna. A Figura 72 mostra as curvas de

ruptura obtidas mantendo-se constante a altura do leito em 15 cm e vazão de alimentação de 1,0 mL/min e variando-se a concentração inicial em 20, 35 e 70 ppm.

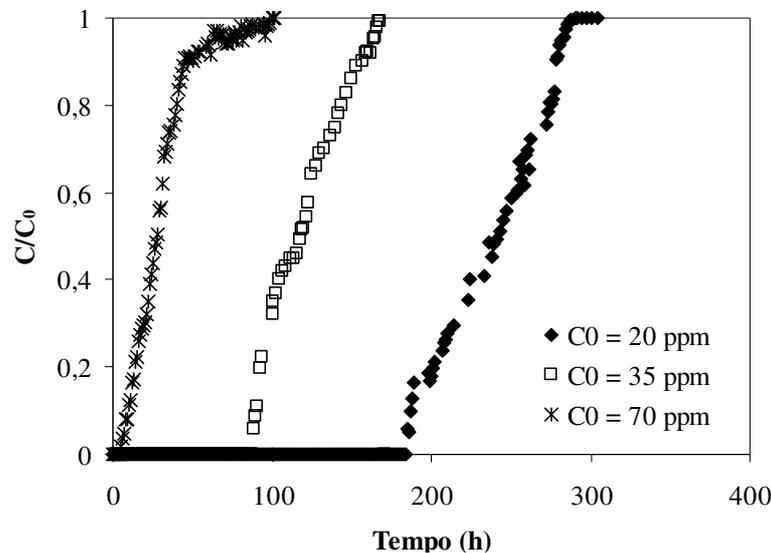


Figura 72. Curvas de ruptura obtidas nas condições: $H=15$ cm, $Q=1,0$ mL/min, $m_{ads}=3,13$ g e $C_0=20, 35$ e 70 ppm

A Figura 72 mostra que quanto menor a concentração inicial de corante, maior é o tempo de operação da coluna. Nas concentrações de 20, 35 e 70 ppm o tempo final de saturação da coluna foi de aproximadamente 290, 150 e 90 h. Em relação ao tempo de ruptura se tem o mesmo comportamento, quanto menor a concentração maior é o t_b ,

Para a concentração de 70 ppm, que é a concentração média de saída do efluente real da indústria têxtil, verifica-se que nas condições experimentais testadas, que praticamente o efluente já saí da coluna com cor e com menos de 5 horas de operação atinge o tempo de saturação. Este resultado evidencia que, para as condições experimentais testadas, o processo de adsorção em leito fixo torna-se inviável para o tratamento do efluente sintético na concentração de 70 ppm.

A Tabela 26 mostra os valores dos parâmetros da coluna calculados para as concentrações de 20, 35 e 70 ppm.

Os resultados da Tabela 26 mostram que a concentração de 20 ppm é a que fornece os melhores resultados, pois apresenta a menor ZTM e a maior quantidade removida de corante q_U , cerca de 43,385 mg cor/g ads.

Tabela 26. Características operacionais da coluna nas condições: $H = 15$ cm, $Q = 1,0$ mL/min, $m_{ads} = 3,13$ g e $C_0 = 20, 35$ e 70 ppm

C_0 (ppm)	t_u (h)	t_t (h)	H_U (cm)	ZTM (cm)	q_U (mg cor/ g ads)
20	188	223,382	12,625	2,375	43,385
35	88	138,84	9,507	5,493	35,538
70	5	77,588	0,966	14,033	4,038

Observa-se também, que para a concentração de 70 ppm o leito torna-se não utilizável, pois dos 15 cm de leito, 14,033 cm é a ZTM, com um q_U de apenas 4,038 mg cor/g ads. Assim confirma-se o fato de que, nestas condições experimentais, a coluna de leito fixo é pouco eficiente para remover o corante presente na solução sintética na concentração de 70 ppm, sendo então necessária a utilização de um sistema de pré-tratamento deste efluente.

4.4 COMBINAÇÃO DOS PROCESSOS COM MEMBRANA E ADSORÇÃO

De acordo com os resultados anteriores, observa-se que o processo de separação por membranas remove cerca de 70% do corante quando alimentado a uma concentração de 70 ppm. Entretanto, no caso da adsorção contínua, verificou-se nas condições experimentais testadas, que a concentração de 70 ppm é muito alta, necessitando de uma coluna com altura muito elevada. Desta maneira, a combinação dos processos de membrana e adsorção se mostra muito promissora, uma vez que se deseja tratar o efluente sintético com concentração semelhante à encontrada no efluente real, cerca de 70 ppm.

Na Figura 73 é apresentado um esquema do tratamento com os processos combinados.

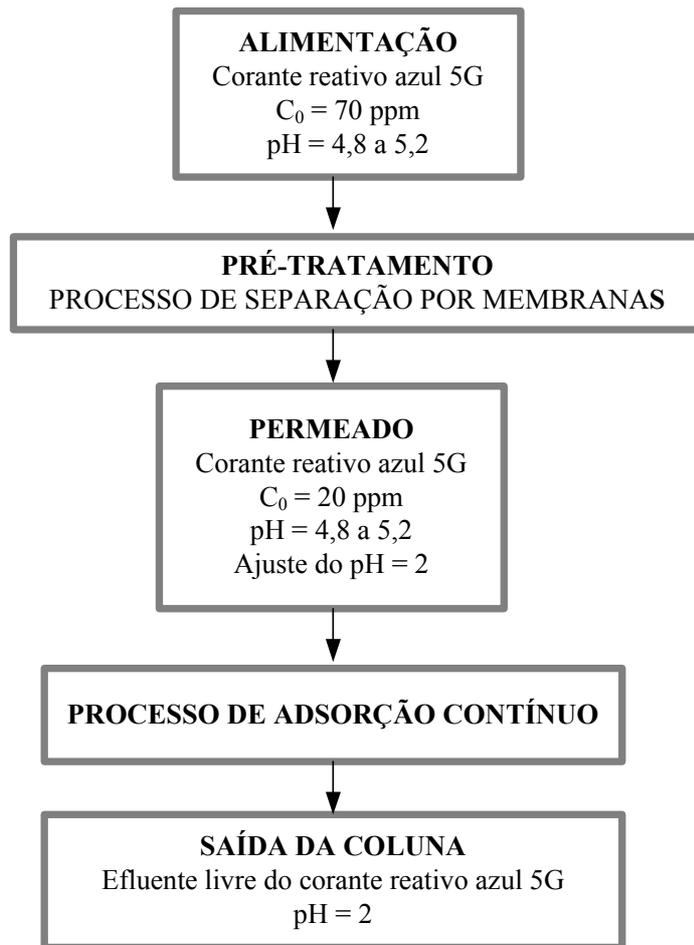


Figura 73. Fluxograma simplificado do processo de remoção do corante reativo azul 5G do efluente têxtil sintético

Observa-se que para a combinação dos processos se tem a necessidade de realizar um ajuste do pH do permeado retirado da membrana e alimentado na coluna de adsorção, pois como verificado no estudo de adsorção em batelada, pHs ácidos favorecem a adsorção do corante pelo bagaço de laranja. No caso do pré-tratamento com PSM, se tem a geração do concentrado da membrana, que pode ser tratado novamente com o objetivo de recuperação do corante utilizando membranas de menor diâmetro de poros. Nota-se também, que, após o processo contínuo de adsorção, tem-se a geração de um resíduo altamente contaminado, o bagaço de laranja saturado com corante. Uma alternativa para este resíduo seria realizar o processo de dessorção do bagaço para a recuperação do corante. No processo combinado apresentado neste trabalho, o pH de saída do efluente da coluna apresenta um valor igual a 2, que segundo a Lei Estadual 997/76, Art. 18, ($\text{pH} \geq 5$ e ≤ 9) é inadequado para os padrões de emissão de efluentes líquidos. Desta maneira, seria

necessário o ajuste do pH de saída da coluna para atender aos padrões da legislação vigente.

Com a finalidade de obtenção de um maior volume tratado de efluente livre de corante optou-se por realizar o processo combinado utilizando a membrana M5 que apresentou fluxo permeado de 30 kg/hm² e remoção de corante de 70%, combinada com a coluna de 15 cm de altura e vazão de alimentação de 1 mL/min. A curva de ruptura é apresentada na Figura 74.

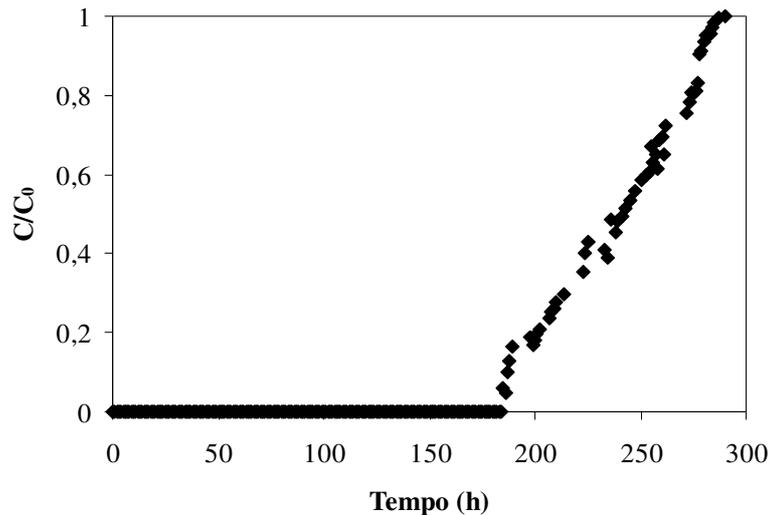


Figura 74. Curva de ruptura obtida nas condições: H=15 cm, Q=1,0 mL/min, $m_{ads}=5,2$ g e $C_0=20$ ppm

A Figura 74 mostra após a passagem da solução de corante pela membrana, a curva de ruptura obtida em leito fixo mostrou que, para a vazão de 1,0 mL/min e altura de 15 cm a coluna apresentou um tempo de operação de aproximadamente 295 h, sendo que com 182 h alcançou o ponto de ruptura, onde $C/C_0 = 0,975$. Vale ressaltar, que o efluente gerado no processo contínuo livre de corante, apresenta um valor de pH 2. Logo, para lançamento deste efluente em corpo receptor se tem a necessidade de ajustar o pH da solução nos padrões ambientais exigidos.

A Tabela 27 mostra os resultados obtidos para as características operacionais da coluna.

Tabela 27. Características operacionais da coluna de altura 15 cm e vazão de 1,0 mL/min.

C_0 (ppm)	t_u (h)	t_t (h)	H_U (cm)	ZTM (cm)	q_U (mg cor/ g ads)
20	182	272,577	10,015	4,984	42

Observa-se na Tabela 27 que a fração total da capacidade usada pela coluna até o ponto de ruptura, dada pela razão t_0/t_1 foi de 0,667 indicando uma zona de transferência de massa de 4,984 cm. Entretanto, a quantidade removida de corante se assemelhou a obtida na Tabela 24, cerca de 42 mg cor/g ads.

A Figura 75 mostra os aspectos visuais do corante reativo azul 5G ao longo do tratamento com os processos combinados de membrana e adsorção com bagaço de laranja.

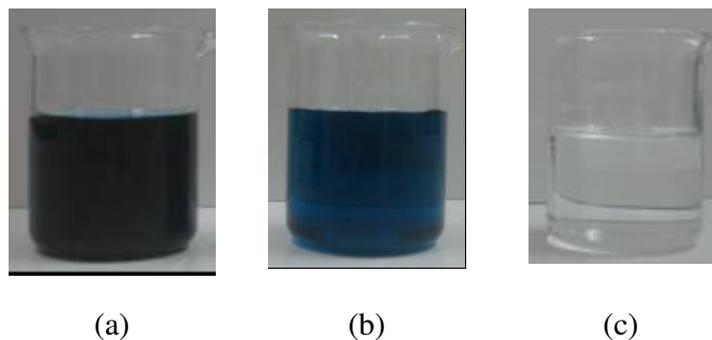


Figura 75. Aspectos visuais do corante alimentado à membrana e retirado do processo de adsorção

Pela Figura 75 (a), (b) e (c) observa-se a completa remoção do corante reativo azul 5G do efluente têxtil sintético. Desta maneira, os resultados mostraram que a combinação dos processos de separação por membrana e adsorção apresentou bons resultados na remoção do corante reativo azul 5G. No processo de separação por membranas, o fluxo de corante apresentava uma concentração inicial de 70 ppm e removeu cerca de 70% do corante, logo, uma concentração de saída de 20 ppm. Já para a adsorção, a concentração de entrada foi de 20 ppm e a solução de saída apresentou-se sem presença do corante, mostrando assim a grande eficiência da combinação dos processos.

Além disto, deve-se destacar o ótimo resultado obtido com o resíduo da indústria de processamento de laranja, denominado de bagaço de laranja. Este resíduo removeu o corante têxtil de elevada massa molar, em condições de pH ácido e temperaturas que variaram de 25 a 40 °C, sem a necessidade de uma ativação. Sendo que o único tratamento realizado no bagaço foi a sua secagem em módulo convectivo. Assim, a indústria geradora deste resíduo tem mais uma opção de aplicação do bagaço de laranja.

Em seguida, é apresentado na Tabela 28 um resumo dos principais resultados obtidos no decorrer deste trabalho.

Tabela 28. Principais resultados obtidos

Características gerais do corante		
<i>Corante reativo azul 5G</i>		
<ul style="list-style-type: none"> • Massa molar: 840,1 g/gmol • Concentração de corante alimentada: 70 ppm • Comprimento de onda: 610 nm • pH original: 5,0 ±0,2 		
PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS		
Características gerais da membrana		
<i>Membrana polimérica</i>	<i>Material</i>	<i>Módulo</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Confeção: método de inversão de fases em banho de não solvente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Polissulfona (massa molar 22 e 26 kDa), cloreto de potássio e solvente (DMF) 	<ul style="list-style-type: none"> • Filtração perpendicular • Ultrafiltração
Condições		Resultados
Massa molar PSF: 22 kDa Composição: 16,4 % PSF e 3% KCl Concentração de alimentação: 70 ppm		<ul style="list-style-type: none"> • Fluxo Permeado: 70 kg/hm²
		<ul style="list-style-type: none"> • % Remoção corante: 70%
		<ul style="list-style-type: none"> • Índice de <i>fouling</i>=9,30%
		<ul style="list-style-type: none"> • Determinação do raio médio aparente: 134,09 Å
		<ul style="list-style-type: none"> • Degradação da membrana: não apresenta degradação com variação do pH
PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE: SECAGEM		
Características gerais da secagem		
<i>Equipamento</i>	<i>Condições</i>	
Secador convectivo	T= 30 a 92 ±2°C e velocidade constante	
Testes	Resultados	
Umidade inicial	<ul style="list-style-type: none"> • 86% (b.u.) 	
Curvas de secagem	<ul style="list-style-type: none"> • T=33, 41 e 50 ± 1°C: período de acondicionamento, outro de taxa constante e o último de taxa decrescente • T=66, 80 e 92 ± 1°C: ausência do período de taxa constante 	
Curvas generalizadas de secagem	<ul style="list-style-type: none"> • Melhor ajuste: modelo Motta Lima <i>et al.</i> (2002) 	

Ajuste de modelos matemáticos aos dados de secagem	<ul style="list-style-type: none"> • Melhor ajuste: Page (1949)
Difusividade (D_0) e energia de ativação (E_{act})	<ul style="list-style-type: none"> • $D_0=9,647 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ • $E_{act}=10,669 \text{ KJ/mol}$
Isotermas de equilíbrio: método dinâmico (25, 35 e 45°C)	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura apresentou pouca influência na umidade de equilíbrio • O aumento da temperatura causou um leve aumento na umidade de equilíbrio devido à presença da casca da laranja • Melhor ajuste: modelo de Sabbah (2001)
Isotermas de equilíbrio: método estático (25, 35 e 50°C)	<ul style="list-style-type: none"> • Para $a_w > 0,3$: aumento da temperatura causa um aumento na umidade de equilíbrio • Melhor ajuste: Luikov (1992)

PROCESSO DE ADSORÇÃO

Testes	Resultados
Análise de BET (42, 66 e 80 \pm 2)	<ul style="list-style-type: none"> • $D_{médio}=21 \text{ \AA}$ e $\dot{A}_{sup}=2,76\pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$ para todas as temperaturas utilizadas

Adsorção em batelada

Condições favoráveis	<ul style="list-style-type: none"> • pH 2 • tamanho de partícula: 0,17 mm • temperatura de secagem: $42 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
Tempo de equilíbrio	<ul style="list-style-type: none"> • 30 min
Teste casca, albedo e algodão	<ul style="list-style-type: none"> • albedo e o algodão não possuem um valor de concentração de equilíbrio constante, mas sim uma faixa.
Isotermas de equilíbrio (25 e 40 \pm 1 $^\circ\text{C}$)	<ul style="list-style-type: none"> • temperatura não influencia no processo de adsorção • $T=25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ com $q_{eq}=44,807 \text{ mg cor/g ads}$ • $T=40 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ com $q_{eq}= 45,262 \text{ mg cor/g ads}$ • Modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou
Cinética de adsorção (25 e 40 \pm 1 $^\circ\text{C}$)	<ul style="list-style-type: none"> • Modelo de Ho obteve melhor ajuste
Dessorção	<ul style="list-style-type: none"> • pH 10, dessorção de 97%

Adsorção contínua

Condições favoráveis	<ul style="list-style-type: none"> • vazão de alimentação: 1,0 mL/min • altura do leito: 15 cm
Influência da concentração inicial (20,35 e 70 ppm)	<ul style="list-style-type: none"> • concentração de 20 ppm • $q_U=43,385$ mg cor/g ads
<i>Combinação dos processos com membrana e adsorção</i>	
Tratamento com membrana	<ul style="list-style-type: none"> • Concentração de alimentação=70 ppm • Remoção de 70%
Adsorção contínua	<ul style="list-style-type: none"> • Remoção total de corante

Por meio da Tabela 28, pode-se ter uma visão geral de todos os testes experimentais realizados e condições consideradas neste trabalho, a fim da obtenção de um resíduo líquido livre de corante.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste trabalho sobre a redução de cor de um efluente têxtil sintético utilizando os processos com membranas poliméricas e adsorção, são apresentadas a seguir.

Processo de Separação por Membranas

- Os resultados do pré-tratamento do efluente têxtil com membranas mostraram que a membrana M1 confeccionada com a polisulfona de massa molar 26 kDa e com composição 16,4% de polisulfona e 5% de KCl, apresentou um fluxo estabilizado de 210 kg/hm² e remoção de 70% de corante, para alimentação de solução de corante com concentração de 70 ppm.

- Com a variação na composição do KCl, na faixa de 3 a 7%, para as membranas confeccionadas com a polisulfona de 22 kDa, verificou-se que o aumento da concentração de sal na solução polimérica provocou uma diminuição da remoção de corante e do fluxo permeado. A membrana M2 de composição 16,4% de polisulfona e 3% de KCl apresentou os melhores resultados referentes ao fluxo permeado e a porcentagem de remoção de corante.

- Os testes com as polisulfonas de massas molares 26 e 22 kDa mostraram que a sua diminuição causou uma redução nos valores dos fluxos permeados e na porcentagem de remoção do corante.

- A determinação do raio médio aparente com solução de BSA, mostrou que a membrana apresenta um raio médio de poros de 0,0134 µm, característico de membranas de ultrafiltração.

- A variação da concentração de corante (20, 50 e 70 ppm) na membrana de composição 16,4% de polisulfona e 3% de KCl, com polisulfona de massa molar 22 kDa, mostrou que quanto maior a concentração de corante, menor a porcentagem de remoção deste.

- No processo de caracterização da membrana, as pressões de operação determinadas para a água destilada e a solução de corante foram de 1,0 bar. O fluxo limpo, J_{limpo} , determinado com água destilada na pressão de 0,5 foi de 40 kg/hm². Para a solução

de corante alimentada na concentração de 70 ppm, a membrana apresentou um fluxo estabilizado de 30 kg/hm^2 , com remoção de corante 70% e índice de *fouling* de 9,30%.

- A variação do pH da solução de corante na faixa de 2 a 10. mostrou que para a membrana as melhores remoções de corante ocorrem em pH 4, com cerca de 73% de remoção. Entretanto, com a passagem da solução de corante na membrana no pH original da solução (pH de $5,0 \pm 2$), a remoção foi de 70%, assim, o aumento de três pontos percentuais na remoção de corante não é expressivo para se promover um ajuste de pH da solução.

- O teste de degradação mostrou que a membrana de composição 16,4 % de polisulfona e 3% de KCl é suscetível à variações de pH.

- O pré-tratamento do efluente utilizando processos de separação por membrana apresentou bons resultados na remoção do corante reativo azul 5G. O efluente apresentava uma concentração inicial de 70 ppm e foram removidos cerca de 70% do corante, resultando uma concentração de permeado de 20 ppm.

Preparação do adsorvente

- As curvas de taxa de secagem para o bagaço, com umidade inicial de 86% (b.u.), mostraram a presença de três períodos distintos de secagem, sendo: um período inicial de acondicionamento do material, um período de taxa constante e um de taxa decrescente. Verificou-se que o aumento da temperatura do ar exerce influência direta no período de taxa constante de secagem.

- As curvas generalizadas obtidas na faixa de temperatura de 33 a 92 ± 1 °C, mostraram que quando aplicados os modelos matemáticos de Page (1949) e Motta Lima (2002), o modelo modificado de Motta Lima (2002) apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais com base nos valores de R^2 e do Teste F. Para as curvas generalizadas de taxa de secagem, o ajuste dos modelos de Hodges (1982) e Toffoli (2005) mostrou que o modelo de Toffoli (2005) apresenta uma melhor descrição dos dados experimentais.

- O estudo da aplicação dos modelos de secagem: Dois Termos (1974), Lewis (1921), Page (1949) e Wang e Singh (1978) aos dados experimentais de secagem em cada uma das temperaturas da faixa de 33 a 92 ± 1 °C mostrou que o modelo de Page (1949) foi o que melhor representou os dados experimentais em todas as temperaturas estudadas. Observou-se também que a constante de secagem (K) do modelo de Page (1949) aumenta com o aumento da temperatura de secagem. O aumento da temperatura de secagem

aumenta a difusividade efetiva. Os valores calculados para o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius D_0 foi de $9,647 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ e para a energia de ativação E_{act} foi de 10,669 kJ/mol.

- As isotermas de equilíbrio obtidas pelo método estático nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C apresentaram um comportamento característico das isotermas obtidas para plantas e produtos alimentícios. Observou-se também, que a temperatura exerce maior influência nas atividades de água superior a 0,20. Para a temperatura de 25 °C, o modelo de Luikov (1992) foi o que apresentou os melhores valores de R^2 , Teste F e RM, enquanto que para as demais temperaturas o melhor modelo foi o de Halsey (1976), entre os modelos de Henderson (1952), Henderson Modificado (1968), Motta Lima (1999), Luikov (1992), Halsey (1976) e Chung-Pfost (1967) testados.

- Nas isotermas de equilíbrio determinadas pelo método dinâmico utilizando o *Novasina RTD-500* nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C, os resultados mostraram que o aumento da temperatura causa um aumento na umidade de equilíbrio do bagaço de laranja. Este comportamento se deve a presença da casca de laranja no bagaço, cuja finalidade é evitar a perda de umidade do interior do fruto para o ambiente. A aplicação dos modelos matemáticos de BET (1978), Sabbah (2001) e Oswin (1946) às isotermas de equilíbrio, mostraram que o modelo de Sabbah apresentou os melhores ajustes.

Processo de adsorção

- A caracterização do bagaço de laranja seco nas temperaturas de 42, 66 e 80 ± 2 °C por BET, mostrou que a temperatura não exerce influência significativa na área superficial ($2,76 \pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$) e no diâmetro médio ($21,3 \pm 1,2 \text{ \AA}$) de poros do material.

- Os testes de adsorção em batelada, mostraram que o pH da solução, o tamanho da partícula e a temperatura de secagem do bagaço favoráveis ao processo de adsorção, nas condições experimentais testadas são: pH 2, partículas de tamanho 0,17 mm e temperatura de secagem de 42 °C.

- O bagaço de laranja apresenta um pequeno tempo de equilíbrio. Com 5 min de contato entre o adsorvente e o corante o sistema alcançou 80% da capacidade de saturação, independente da concentração do corante.

- A temperatura da solução não exerceu influência significativa na adsorção do corante pelo bagaço de laranja.

- A comparação entre os tempos de equilíbrio obtidos pela casca, albedo e o algodão, mostrou que em solução o albedo apresenta comportamento semelhante ao algodão, não apresentando valor definido de concentração de equilíbrio, mas sim, uma faixa. A MEV mostrou uma estrutura semelhante entre o albedo e o algodão, formada por fibras ordenadas.

- O modelo de isoterma de Langmuir representou apropriadamente os dados de equilíbrio. Os valores da capacidade máxima (q_{\max}) de remoção obtidos pela isoterma de Langmuir nas temperaturas de 25 e 40°C foram de 44,807 e 45,262 mg/g, respectivamente. O processo cinético seguiu o modelo pseudo-segunda ordem de Ho.

- O adsorvente em estudo mostrou-se favorável ao procedimento de dessorção, sendo que em pH 10 obteve-se uma redução de corante no bagaço de 97%.

- No processo de adsorção contínua, as curvas de rupturas obtidas com o corante alimentado na concentração de 20 ppm e altura do leito de 15 cm, mostraram que a vazão de 1,0 mL/min foi a que obteve a menor ZTM, com um valor de 2,375 cm e q_U de 43,385 mg cor/g ads.

- A variação das concentrações de alimentação (20, 35 e 70 ppm) na coluna operada com vazão de 1,0 mL/min e altura de leito de 15 cm, mostrou que o leito fixo é pouco eficiente na remoção do corante na concentração de 70 ppm. Os resultados mostraram que, para 70 ppm, a quantidade removida de corante, q_U foi de 4,038 mg cor/g ads, enquanto que para a concentração de 20 ppm o q_U foi de 43,385 mg cor/g ads.

Combinação dos Processos com Membrana e Adsorção

- A combinação dos processos mostrou-se tecnicamente viável, uma vez que a adsorção contínua não remove satisfatoriamente soluções de corante com concentrações de 70 ppm. Assim, os resultados mostraram que, alimentando a membrana de composição 16,4% de polisulfona e 3% de KCl, com uma concentração de corante de 70 ppm, se tem um permeado com concentração de corante de 20 ppm, o qual, alimentado na coluna de adsorção na vazão de 1,0 mL/min, fornece um efluente livre de corante.

- O processo proposto neste trabalho pode ser utilizado em escala industrial. Entretanto, como se está utilizando um resíduo agrícola que apresenta variações significativas em leito fixo, seria necessário realizar novos testes experimentais com diferentes alturas de leito, à fim de identificar o comportamento real do bagaço em cada altura e, só assim, ser possível realizar o processo *scale-up*.

CAPÍTULO VI

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANA – Agência Nacional de Águas. Gestão das Águas. Cobrança do Uso de Água. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/Legislacao/docs/lei9433.pdf>>. Acesso em 15 de março de 2007.

ABECITRUS. Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos. Disponível em <<http://www.abecitrus.com.br>>. Acesso em 8 de outubro de 2008.

AJMAL, M., RAO, R. A. K., AHMAD R., AHMAD J. Adsorption Studies on *Citrus Reticulate* (Fruit Peel of Orange): Removal and Recovery of Ni (II) from Electroplating Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, B79, p. 117-131, 2000.

ALMEIDA, F. A. C., FONSECA, K. S., GOUVEIA, J. P. G. Secagem Natural de Gergelim e Determinação da Umidade de Equilíbrio. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 3, n. 3, p. 43-348, 1999.

ALMEIDA, V. DE. C. *Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação e Extração de Corantes Têxteis em Efluentes Industriais*. 2006. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

ANNADURAI, G., JUANG, R-S., LEE, D-J. Use of Cellulose-Based Wastes for Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions. *Journal Hazardous Materials*, B92, p. 263-274, 2002.

ARAMI, M., LIMAEE, N. Y., MAHMOODI, N. M. Investigation on the Adsorption Capability of Egg Shell Membrane Towards Model Textile Dyes. *Chemosphere*, v. 65, p. 1999-2008, 2006.

ARAMI, M., LIMAEE, N. Y., MAHMOODI, N. M., TABRIZI N. S. Removal of Dyes from Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetics Studies. *Journal Colloid Interface Science*, v. 288, p. 371-376, 2005.

ARAÚJO, L. DE F., OLIVEIRA, L. DE. S. C, NETO, A. P., ALSINA, O. L. S. DE, SILVA, F. L. H. Equilíbrio Higroscópico da Palma Forrageira: Relação com a Umidade Ótima para Fermentação Sólida. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 9, n. 3, p. 379-384, 2005.

- ARÉVALO-PINEDO, A., SANTOS, F. L. DOS, ARÉVALO, Z. D. S., ZUNIGA, A. D. G., PINEDO, R. A. Desorption Isotherms for Murici (*Byrsonima sericea*) and Inga (*Inga edulis*) Pulps. *Journal of Food Engineering*, v. 76, p. 611-615, 2006.
- AVIARA, N. A., AJIBOLA, O. O., AREGBESOLA, O. A., ADEDEJI, M. A. Moisture Sorption Isotherms of Sorghum Malt at 40 and 500°C. *Journal of Stored Products Research*, v. 42, p. 290-301, 2006.
- BARROS, M. A. S. D. *Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos*. 2003. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- BASSETI, F. DE. J. *Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas Poliméricas Microporosas Assimétricas*. 2002. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.
- BORGES, E. R. *Remoção do corante reativo azul 5G através de processo de separação por membranas e adsorção com carvão ativado*. 2006. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 6, p. 309–319, 1938.
- BRUNELLO, G., PAIVA, J. L., GÜNTHER, P. A. S., BIANCHINI, E. C. Estudo da Cinética de Secagem de Pasta Celulósica em Leito Fixo: Modelo da Capilaridade. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v. 4, p. 147-152, 1992.
- CESTARI, A. R., VIEIRA, E. F. S. PINTO, A. A., LOPES, E. C. N. Multistep Adsorption of Anionic Dyes on Silica/Chitosan Hybrid 1. Comparative Kinetic Data from Liquid and Solid-Phase models. *Journal Colloid Interface Science*, v. 29, p. 363-372, 2005.
- CHEN, V., TANG, C. Nanofiltration of Textile Wastewater for Water Reuse. *Desalination*, v. 143, p. 11-20, 2002.
- CHUNG, D. S., PFOST, H. B. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part II. Development of the general isotherm equation. *Transactions of the American Society Agricultural Engineers*, St Joseph, v. 10, p. 551-554, 1967.
- CIARDELLI, G., RANIERI, N. The Treatment and Reuse of Wastewater in the Textile Industry by Means of Ozonation and Electroflocculation. *Water Research*, v. 35, n. 2, p. 567-572, 2001.
- CHIRIFE J., IGLESIAS H. A. (1978) citado em ARIAHU C. C., KAZE, S. A., ACHEM C. D. Moisture Sorption Characteristics of Tropical Fresh Water Crayfish (*Procambarus Clarkii*). *Journal of Food Engineering*, v. 75, p. 355–363, 2006.

- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357/05 Art. 18, 1986. Disponível em <http://www.lei.adv.br/020-86.htm>. Acesso em 14 de fevereiro de 2007.
- COSSICH, E. S. *Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha Sargassum sp.* 2000. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.
- COUTO, S. R., RIVELA I., MUNOZ, M. R., SANROMAN, Stimulation of Lignolytic Enzyme Production and the Ability to Decolourise Poly R-478 in Semi-Solid-State Cultures of *Phanerochaete Chrysosporium*, *Bioresource Technology*, v. 74, p. 159-164, 2000.
- COUTINHO, A. R., BARBIERI, F. C., PAVANI, P. A. Preparação de Carvões Ativados a Partir de Fibras de Celulose, *In Anais do 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, p. 139-144, maio de 1998.
- DALLAGO, R. M., SMANIOTTO, A., OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.
- DELGADO, A. E., SUN, D-W. Desorption isotherms and glass transition temperature for chicken meat. *Journal of Food Engineering*, v. 55, p. 1-8, 2002.
- DONMEZ, G. C., AKSU, Z., OZTURK, A. KUTSAL, T. A Comparative Study on Heavy Metal Biosorption Characteristics of Some Algae. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 885-892, 1999.
- DOYMAZ, I. Drying Behaviour of Green Beans. *Journal of Food Engineering*, v. 69, p. 161-165, 2005.
- EPA. Environmental Protection Agency. Profile of the Textile Industry. Washington, September, 1997.
- ERTEKIN, C., YALDIZ, O. Drying of Eggplant and Selection of a Suitable Thin Layer Drying Model. *Journal of Food Engineering*, v. 63, p. 349-359, 2004.
- FERSI, C., DHAHBI, M. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. *Desalination*, v. 222 p. 263-271, 2008.
- FORTES, M., OKOS, M. R. Drying Theories: Their Bases and Limitations as Applied to Foods and Grains. In: *Mujundar, A. Advances in Drying*, Washington, ed. Hemisphere Publishing Corporation, v. 1, p. 119-154, 1980.
- FOUST, WENZEL, CLUMP, MAUS, ANDERSEN. *Princípios das Operações Unitárias*. Segunda Edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, Guanabara Dois S. A., 1982.

- GEANKOPLIS, C. J. Transport Processes and Unit Operations. 1993. 3ª ed. Prentice-Hall, p. 754-794.
- GERALDI, C. A. Q. *Estudo da Secagem de Fécula de Mandioca em um Secador Pneumático, Tipo Flash Dryer*. 2006. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- GHAZANFARI, A., EMAMI, S., TABIL, L. G., PANIGRAHI, S. Thin-Layer Drying of Flax Fiber: II. Modeling During Process Using Semi-theoretical and Empirical Models. *Drying Technology*, v. 24, p. 1637-1642, 2006.
- GHODAKE, H. M., GOSWAMI, T. K., CHAKRAVERTY, A. Moisture Sorption Isotherms, Heat of Sorption and Vaporization of Withered Leaves, Black and Green Tea. *Journal of Food Engineering*, v. 78, p. 827-835, 2007.
- GONÇALVES, G. DA. C. *Clarificação do Caldo de Cana-de-Açúcar Utilizando Processos com Membranas e Adsorção com Carvão Ativado Proveniente do Bagaço de Cana*. 2001. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- HABERT, S. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. COPPE/UFRJ, E-papers, Rio de Janeiro, 2006.
- HARRELKAS, F., AZIZI, A., YAACOUBI, A. BENHAMMOU, A. Treatment of Textile Dye Effluents Using Coagulation-Flocculation Coupled with Membrane Processes or Adsorption on Powdered Activated Carbon. *Desalination*, v. 235, p. 330-339, 2009.
- HENDERSON, S.M. A basic concept of Equilibrium Moisture. *Agricultural Engineering*, St. Joseph, v. 33, n. 1, p. 29-32, 1952.
- HENDERSON, S. M. (1974), citado em ERTEKIN, C., YALDIZ, O. Drying of Eggplant and Selection of a Suitable Thin Layer Drying Model. *Journal of Food Engineering*, v. 63, p. 349-359, 2004.
- HOGDES, C. R. Laboratory Drying Study and Applications for Paper Machine Drying. *Hemisphere*, p. 99-105, 1982.
- IGLESIAS, CHIRIFE, J. Handbook of food isotherms. 1976. Academi Press, New York.
- ÍTAVO, L. C. V., SANTOS, G. T. DOS., JOBIM, C. C., VOLTOLINI, T. V., BORTOLASSI, J. R., FERREIRA, C. C. B. Aditivos na Conservação do Bagaço de Laranja in Natura na Forma de Silagem. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 29, n. 5, p. 1474-1484, 2000.

- JAMALI, A., KOUHILA, M., MOHAMED, L. A., IDLIMAM, A., LAMHARRAR, A. Moisture Adsorption-desorption Isotherms of Citrus Reticulata Leaves at Three Temperatures. *Journal of Food Engineering*, v. 77, p. 71-78, 2006.
- JAYAS, D. S., CENKOWSKI, S., PABIS, S., MEIOR, W. E. Review of Thin Layer drying and Wetting Equations. *Drying Technology*, v. 9, n. 3 p. 551-588, 1991.
- JULIANO, L. N. *Preparação, caracterização e utilização de membranas poliméricas no reuso de água da indústria têxtil*. 2004. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- KAMMRADT, P. B. *Remoção de Cor de Efluentes de Tinturarias Industriais Através de Processo de Oxidação Avançada*. 2004. Dissertação (Mestrado), p. 22, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.
- KEEY, R. B. *Drying of loose and particulate materials*. 1992. New York: Hemisphere Publishing Corporation, p. 502.
- KINGSLEY, A. R. P., SINGH, D. B. Drying kinetics of pomegranate arils. *Journal of Food Engineering*, v. 79, p. 741-744, 2007.
- KOYUNCU, I. TOPACIK, D. YUKSEL, E. Reuse of Reactive Dyehouse Wastewater by Nanofiltration: Process Water Quality and Economical Implications. *Separation and Purification Technology*, v. 36, p. 77-85, 2004.
- KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G. DE., DURAN N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, Chicago, v. 22, n. 3, p.263-274, 1968.
- LEGISLAÇÃO ESTADUAL. Lei 997/76, aprovada pelo Decreto 8468/76. Disponível em <http://www.geocities.com/CapitolHill/Senate/6505/tablegis.html>. Acesso em 15 de fevereiro de 2007.
- LEWIS, W. K. (1921), citado em SOUZA, L. H. C. D. Estudo da Secagem de Materiais Têxteis. 2003. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- LIN, S. H., LIN, C. M., Treatment of Textile Waste Effluents by Ozonation and Chemical Coagulation. *Water Research*, v. 27, n. 12, p. 1743-1748, 1993.
- LOWRY, O. H., ROSENBROUGH, N. J., FARR, L.; RANDALL, R. J. Protein Measure with the Folin Phenol Reagent. *Journal. Biological Chemistry*. v. 193, p. 265-275, 1951.
- LUZ, G. R. *Modelagem Matemática e Análise do Secador Rotativo de Farelo de Soja*. 2006. Dissertação (Mestrado), p. 11, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

- MADAMBA, P.S. Thin Layer Drying Models for Osmotically Pré-dried Young Coconut. *Drying technology*, v. 21, n. 9, p. 1759-1780, 2003.
- MARTINAZZO, A. P., CORRÊA, P. C., RESENDE, O., MELO, E. C. Análise e Descrição Matemática da Cinética de Secagem de Folhas de Capim-Limão. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 11, n. 3, p. 301-306, 2007.
- MELO, A. R. *Otimização do reuso de água em lavadores contínuos da indústria têxtil*. 2005. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- MENDES, M. *Recuperação da Água de uma Lavanderia Industrial Utilizando Processo Combinado com Membrana e Posterior Adsorção*. 2008. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- MESQUITA, J. B., ANDREADE, E. T. DE, CORRÊA, P. C. Modelos Matemáticos e Curvas de Umidade de Equilíbrio de Sementes de Jacarandá-da-Bahia, Angico-Vermelho e Óleo-Copaíba. *CERNE*, v. 7, n. 2, p. 12-21, 2001.
- MIDILLI, A., HUCUK, H., YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. *Drying Technology* v. 20, n. 7, p. 1503–1513, 2002.
- MO, J. H., LEE, Y. H., KIM, J., JEONG, J. Y., JEGAL, J. Treatment of Dye Aqueous Solutions Using Nanofiltration Polyamide Composite Membranes for the Dye Wastewater Reuse. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 429-434, 2008.
- MOHAMED, L. A., KOUHILA, M., JAMALI, A., LAHSASNI, S., MAHROUZ, M. Moisture Sorption Isotherms and Heat of Sorption of Bitter Orange Leaves (*Citrus aurantium*). *Journal of Food Engineering*, v. 67, p. 491-498, 2005.
- MORAGA, G., NAVARRETE, N.M., CHIRALT, A. Water Sorption Isotherms and Phase Transitions in Kiwifruit. *Journal of Food Engineering*, v. 72, p. 147-156, 2006.
- MOTTA LIMA, O. C., PEREIRA, N. C., MENDES, E. S. Curvas Generalizadas na Análise da Cinética de Secagem de Papel Artesanal com Ar Ambiente em Convecção Forçada. In *Anais em CD-Rom do XXX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, p. 1-9, 20-23 de outubro de 2002.
- MOTTA LIMA, O. C. *Estudo sobre a secagem de folhas de celulose*. 1999. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ.
- MULDER, M. 1991. *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers.
- MWITHIGA, G., OLWAL, J. O. The Drying Kinetics of Kale (*Brassica Oleracea*) in a Convective Hot Air Dryer. *Journal of Food Engineering*, v. 71, p. 373-378, 2005.

- NAMASIVAYAM, C., MUNIASAMI, N., GAYATRI, K., RANI, M., RANGANATHAN, K. Removal of Dyes from Aqueous Solutions by Cellulosic Waste Orange Peel. *Bioresource Technology*, v. 57, p. 37-43, 1996.
- OLIVERA, C. F., NOREÑA, C. P. Z., WADA, K., MARCZAK, L. D. F. Drying Kinetics of Pinhão. In *CDs XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Recife-PB, 14-17 de setembro 2008.
- OLIVEIRA, M. M. DE, CAMPOS, A. R. N., GOMES, J. P., SILVA, F. L. H. Isotermas de Sorção do Resíduo Agroindustrial de Casca do Abacaxi (*Ananás comosus L. Mer*). *Revista Brasileira Agrícola e Ambiental*, v. 9, n. 4, p. 565-569, 2005.
- ORIKASA, T., WUB, L., SHIINA, T., TAGAWA, A. Drying Characteristics of Kiwifruit During Hot Air Drying. *Journal of Food Engineering*, v. 85, p. 303-308, 2008.
- ORTIZ, N. *Estudo da Utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em Solução*. 2000. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.
- OSWIN, C.R. The kinetics of packing life. III. The isotherm. *Journal of Chemistry Industrial*, n.65, p.419-23, 1946.
- PAGE, G. E. (1949), citado em SOUSA, L. H. C. D. Estudo da Secagem de Materiais Têxteis. 2003. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- PATOCKA, J., JELEN, P. Calcium Chelation and other Pretreatments for Flux Improvement in Ultrafiltration of Cottage Cheese Whey. *Journal of Food Science*, v. 52, n. 5, p. 241-244, 1987.
- PERUZZO, L. C. *Influência de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da Indústria Têxtil em colunas de Leito Fixo*. 2003. Dissertação (Mestrado), p.18, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- PINTO, N. M. C., LEÃO, M. M. D. Produção mais Limpa na Indústria Têxtil de Acabamento de Malhas: Uso da Água. In *CD 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ISBN: Português, Campo Grande-MS, 18-23 de setembro de 2005.
- RIBEIRO, R. M. *Preparo e utilização de membranas poliméricas assimétricas para produção de águas potáveis*. 2005. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- RIBEIRO, R. M. *Preparação de Membranas para Tratamento de Efluente Têxtil*. 2001. Dissertação (Mestrado), p. 101, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.

- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIZAM, P. Remediation of Dyes in textile effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 247-255, 2000.
- ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAM, P. Removal of Dyes From a Synthetic Textile Dye Effluente by Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw. *Water Research*, v. 36, p. 2824-2830, 2002.
- SALTAMARCH, M. e LABUZA. Influence of Relative Humidity on the Physiochemical State of Lactose in Spray-dried Sweet Whey Powder. *Journal of Food Science*, v. 45, p. 113-115, 1980
- SANTOS A. B., CERVANTES, F. J. LIER, J. B. V. Impacto dos Mediadores Redox na Remoção de Cor de Corantes Azo e Antraquinônico por Lodo Granular Anaeróbico sob Condições Mesofílicas e Termofílicas. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v. 12, p. 102-108, 2007.
- SANTOS, G. T., ÍTAVO, L. C. V., MODESTO, E. C., JOBIM, C. C., DAMASCENO, J. C. Silagens Alternativas de Resíduos Agro-Industriais. *In Anais Simpósio sobre produção e utilização de forragens*, UEM/CCA/DZO, p. 319, Maringá-PR, 2001.
- SAQUIB, M., MUNEER, M. Semiconductor Mediated Photocatalysed Degradation of an Anthraquinove Dye, Remazol Brilliant Blue R Under Sunlight and Artificial Light Source. *Dyes and Pigments*, v. 53, p. 237-249, 2002.
- SAUER, T. *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*. 2002 Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- SCOTT, K., HUGHES, R. *Industrial Membrane Separation Technology*. Blackie Academic & Professional, Ireland, 1996.
- SCHNEIDER, R. P., TSUTIYA, M. T. *Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso*. Edição I, ABES, São Paulo, 2001.
- SILVA, A. F. DA. *Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas de Poli(fluoreto de vinilideno) para a Redução de Cor de Efluente Têxtil Modelo*. 2004. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Campinas-SP.
- SILVA, V. L. M. M., GOMES, W. C, ALSINA, O. L. S. Utilização do Bagaço de Cana de Açúcar como Biomassa Adsorvente na Adsorção de Poluentes Orgânicos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, n. 1, p. 27-32, 2007.
- SIVARAJ, R., NAMASIVAYAM, C., KADIRVELU, K. Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid dye) from Aqueous Solutions. *Waste Management*, v. 21, p. 102-110, 2001.

- SOUSA, L. H. C. D. Estudo da Secagem de Materiais Têxteis. 2003. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- SOUZA, K. V. DE, ZAMORA-PERALTA, P. Degradação de Corantes Reativos Utilizando-se Processo Foto-Fenton Modificado. In *VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental VI-033*, Vitória-ES, 5 de setembro de 2002.
- SOUZA, C. R. L. DE. *Degradação de Corantes Reativos e Remediação de Efluentes Têxteis por Processos Avançados Envolvendo Ferro Metálico*. 2006. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.
- SUSUKI, F. F. M. *Preparo e Utilização de Membranas para a Remoção de Contaminantes Remanescentes do Processo de Tratamento de Água Potável*. 2007. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- TETRA PAK. *The Orange Book*. Lund, Sweden: Ruter Press, 1998.
- THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying – A new model. *Transaction of the ASAE*, St. Joseph, v. 11, n. 4, p. 582-586, 1968.
- TOFFOLI, C. M. Análise da Influência das Variáveis do Processo de Secagem no Coeficiente de Contato Térmico Entre o Papel e Cilindro. 2005. Dissertação (Mestrado), p. 122, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- UEDA, A. C. *Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos*. 2006. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- VALENCIA, C. A. V. *Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola*. 2007. Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ.
- VAN DEN BERG, C., BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: Rockland, L.B., Stewart, G.F. (Eds.), *Water Activity: Influences on Food Quality*. Academic Press, New York, p. 1–61, 1981.
- VIEIRA, M. G. A. *Análise da Secagem de Polpa de Celulose para a Obtenção de Papel Reciclado Tipo Cartão*. 2006. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

WALKER, G. M., WEATHERLEY, L. R. Adsorption of Dyes from Aqueous Solution – The Effect of Adsorbent Pore Size Distribution and Dye Aggregation. *Journal Chemical Engineering*, v. 83, p. 201-206, 2001.

WANG, C. Y., SINGH, R. P. (1978), citado em ERTEKIN, C., YALDIZ, O. Drying of Eggplant and Selection of a Suitable Thin Layer Drying Model. *Journal of Food Engineering*, v. 63, p. 349-359, 2004.