

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

**REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G A PARTIR
DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO O BAGAÇO DO
MARACUJÁ AMARELO COMO ADSORVENTE**

Maraísa Lopes de Menezes

Eng.^a Química, UEM, 2007

Orientadoras: Prof^a Dr^a Sueli Teresa Davantel de Barros

Prof^a Dr^a Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá, como parte
integrante dos requisitos necessários à
obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química, Área de Desenvolvimento de
Processos.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro 2010

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

M543r Menezes, Maráisa Lopes de
Remoção do corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente / Maráisa Lopes de Menezes. -- Maringá, 2010.
xviii, 115 f. : figs. (algumas col.), tabs.

Orientadoras : Prof^a. Dr^a. Sueli Teresa Davantel de Barros e Prof^a. Dr^a. Onélia Aparecida Andreo dos Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

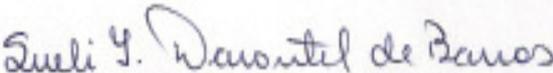
1. Bagaço do maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) - Secagem - Adsorvente - Remoção de corantes. 2. Adsorvente alternativo - Bagaço do maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*). 3. Remoção de corante têxtil. 4. Remoção do corante reativo azul 5G. 5. Adsorção de corante - Processo em batelada e processo contínuo. 6. Corante reativo azul 5G - Remoção. I. Barros, Sueli Teresa Davantel de, orient. II. Santos, Onélia Aparecida Andreo dos, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.284235

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

Esta é a Versão Final da Dissertação de Mestrado apresentada por Maraísa Lopes de Menezes perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 23 de fevereiro de 2010.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Sueli Teresa Davantel de Barros
Orientadora


Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves
Membro


Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Membro

DEDICATÓRIA

À minha família querida!!!

Aos meus pais Daniel e Elizabet, meus maiores exemplos, pelo amor incondicional, carinho, dedicação, paciência, compreensão e por participarem sempre das minhas decisões.

Aos meus queridos avós Geraldo e Bárbara, pelo exemplo de vida, pelo amor e por sempre cuidarem de mim.

Aos meus queridos tios Elenice e André, pelo amor e atenção dedicada em todos os momentos de minha vida.

Ao meu querido primo Ícaro, pelo amor, atenção e por ser meu irmão do coração.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos

À Deus e Nossa Senhora Aparecida, minhas razões de viver, por mais esta vitória alcançada.

À toda a minha família, pelo carinho e confiança.

À professora Sueli Teresa Davantel de Barros, pela orientação, confiança, empenho, carinho e amizade demonstrados durante todo este período, essencial para a realização deste trabalho.

À professora Onélia Aparecida Andreo dos Santos, pela orientação, confiança, amizade e carinho demonstrado durante este período.

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

As minhas queridas alunas de iniciação científica Camila e Polyana pela amizade e por colaborarem de forma enriquecedora no desenvolvimento da parte experimental.

Ao meu namorado Jefferson, pelo incentivo, amor e paciência.

Aos amigos mais verdadeiros que alguém pode ter, meus pais de Sumaré, Dona Cida e seu Valdir, por tudo que fizeram por mim e minha mãe quando mais precisamos.

À amiga Leila Denise Fiorentin, pelo exemplo de pessoa dedicada, pela importante ajuda, amizade e companheirismo demonstrados durante todo o mestrado.

À amiga Caroline Casagrande Sipoli, pelo companheirismo, colaboração e amizade desde o período da faculdade e que perdura até hoje.

À amiga Maria Carolina Sérgi Gomes, por sua valorosa amizade, companheirismo e colaboração.

Ao amigo Plínio, pela amizade, carinho e colaboração.

À amiga Gianini, pelo companheirismo, agradável convivência e apoio demonstrados durante o mestrado.

As pessoas que de algum modo me ajudaram, Lauro, Milton, Mari, Elenice, João, Luiz, Fernando e Aline.

Ao departamento de Engenharia Química da UEM que me ofereceu toda a estrutura necessária para a realização deste trabalho.

Ao órgão financiador CNPq pela concessão da bolsa.

REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO O BAGAÇO DO MARACUJÁ AMARELO COMO ADSORVENTE

AUTOR: MARAÍSA LOPES DE MENEZES

ORIENTADORAS: PROF^a Dr^a SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS

PROF^a Dr^a ONÉLIA APARECIDA ANDREO DOS SANTOS

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790 , Bloco E-46 - 09, CEP 87020-900 - Maringá – PR, Brasil, defendida em 23 de Fevereiro de 2010. 115 p.

RESUMO

O setor têxtil requer grandes volumes de água em seu processo industrial. Seu efluente apresenta um elevado teor em matérias oxidáveis, devido ao uso de diferentes corantes, podendo ocorrer variações significativas no pH. A presença de corantes nos cursos d'água, mesmo em pequenas concentrações, causa alterações nos ciclos biológicos desses meios. O desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento destes efluentes tem sido objeto de estudo de grande interesse nas últimas décadas. Vários trabalhos estão sendo desenvolvidos para a utilização de adsorventes não convencionais que possuam características adsorptivas comparáveis ao carvão ativado para a remoção de diversos tipos de corantes, como é o caso dos resíduos sólidos agrícolas. O maracujá amarelo, *Passiflora edulis f. flavicarpa*, nativo do Brasil, é muito utilizado na indústria de suco e seu resíduo geralmente é utilizado para nutrição animal. Desta forma, este trabalho teve por objetivo avaliar a aplicação do bagaço do maracujá amarelo como adsorvente para a remoção do corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas.

Para a preparação do adsorvente, realizou-se a secagem do bagaço e para tanto o estudo da melhor condição de secagem. Nos ensaios de secagem, primeiramente determinou-se a umidade inicial do bagaço, cerca de 90,44%, obtida em estufa durante 24 horas à 105 °C ± 3 °C. Também foram coletados os valores de massa em função do tempo, utilizando um secador convectivo, operado em quatro temperaturas (35, 45, 55 e 65 °C) e

velocidades do ar de 0,8, 1,0 e 1,3 m/s. Por meio das curvas de secagem e de taxa de secagem observou-se que a temperatura exerce grande influência na secagem do bagaço, pois quando se aumenta a temperatura, ocorre uma diminuição do tempo de secagem e um conseqüente aumento na taxa. Buscando-se executar esse processo com economia de tempo e de energia, determinou-se que a melhor condição de secagem do bagaço do maracujá amarelo foi à temperatura de 55°C e velocidade do ar de 1,3m/s. As curvas de secagem e de taxa de secagem foram adequadamente ajustadas aos modelos propostos por Page (1949) e Motta Lima *et al.*(2002) e aos modelos propostos por Hogdes (1982) e Toffoli (2005), respectivamente. Outros modelos matemáticos também foram ajustados para cada secagem, tais como: Exponencial Simples, Page, Henderson e Pabis, Logaritmo, Exponencial de dois termos e Wang e Singh. A determinação do melhor modelo entre os estudados foi obtida analisando-se o maior R², o menor erro médio e o maior Teste F.

Após seco, o bagaço foi triturado em um liquidificador doméstico e caracterizado por medidas de adsorção de N₂ (área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros) e o tamanho de partículas determinado por granulometria numa faixa de 0,1 a 0,5 mm.

Para os ensaios de adsorção em batelada foi avaliado a influência dos seguintes parâmetros: do tamanho de partícula e do pH da solução de corante, o tempo de equilíbrio da solução em concentrações de 25 a 100 ppm sob agitação controlada à 60 e 150 rpm, as isotermas de adsorção nas temperaturas de 25°C e 40°C e também foi realizado o estudo da dessorção do bagaço. Os resultados mostraram que as melhores condições para a adsorção em batelada foram na granulometria de 0,106 mm, pH 2, tempo de equilíbrio de 30 minutos, agitação de 60 rpm, sendo observado que a temperatura não influenciou significativamente na adsorção. Além disso, independente das concentrações estudadas, a porcentagem de remoção do corante da solução foi alta, em torno de 90%, mostrando que o bagaço do maracujá é uma boa alternativa de adsorvente.

Para os ensaios em coluna de leito fixo, variou-se a altura do leito em 15 e 23 cm, a vazão de alimentação de 1 à 4 mL/min e a concentração inicial da solução aquosa em 35, 50 e 70, utilizando-se partículas de tamanho médio de 0,5 mm na temperatura de 25°C. Neste estudo, determinou-se que as melhores condições operacionais para a coluna de adsorção foram: vazão de 1 mL/min, concentração da solução de 35 ppm e altura do leito de 23 cm, na qual foi obtida uma maior quantidade de corante removida, cerca de 24,1495 mg corante/g adsorvente.

REMOVAL OF REACTIVE BLUE DYE 5G FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING YELLOW PASSION FRUIT BAGASSE AS ADSORBENT

AUTHOR: MARAÍSA LOPES DE MENEZES

SUPERVISORS: PROF^a Dr^a SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS

PROF^a Dr^a ONÉLIA APARECIDA ANDREO DOS SANTOS

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on February 23, 2010. 115 p.

ABSTRACT

The textile sector requires the use of great amounts of water in its industrial processes. Its effluent contains a high level of oxidable matter, because of the use of different dyes, which might cause significant pH variations. The presence of dyes in river streams, even at small concentrations, causes changes at the biological cycles of these means. The development of appropriate technologies for treating these effluents has been a very common object of study in the last decades. Many studies have been carried out for the use of non-conventional adsorbents which have adsorptive characteristics comparable to activated coal for the removal of various kinds of dyes, such as solid agricultural residues. The yellow passion fruit, *Passiflora edulis f. flavicarpa*, originally from Brazil, is very commonly used in juice industry which residue is generally used for animal feeding. Thus, this study aimed at assessing the application of yellow passion fruit bagasse as an adsorbent for the removal of reactive blue dye 5G from aqueous solutions.

To prepare the adsorbent it was realized the bagasse drying then to study its best condition. Firstly, the initial bagasse moisture was determined, at about 90.44%, obtained in stove for 24 hours at $105\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$. It was also collected the mass values in function of time, by using a convective drier, operated at four different temperatures (35, 45, 55 and 65 ° C) and air flux speeds at 0.8, 1.0 and 1.3 m/s. By means of the drying curves and the drying rate, it could be observed that the temperature highly influences on the bagasse

drying process, once as the temperatures increase, the drying time decreases, and then the drying rate becomes higher. In order to perform this process with time and energy economy, it was verified that the best condition for drying yellow passion fruit bagasse was at 55°C and 1.3m/s of air flux speed. The drying curves and the drying rate were adequately adjusted to the models proposed by Page (1949) and Motta Lima *et al.* (2002) and the models proposed by Hogdes (1982) and Toffoli (2005), respectively. Other mathematical models were also adjusted for each drying process, such as: Simple Exponential, Page, Henderson and Pabis, Logarithm, two-term exponential model and Wang and Singh. The best model was chosen according to the results of the analyses of the highest R², the lowest mean error and the highest F-test.

After dried, the bagasse was ground in a domestic blender and characterized by N₂ adsorption measurements (specific superficial area, and average pores volume and diameter) and the size of particles determined by granulometry at a range between 0.1 and 0.5 mm.

For trials of batch adsorption, the influence of the particle size and the dye solution pH, solution equilibrium time, at concentrations from 25 to 100 ppm under controlled shaking at 60 and 150 rpm, the adsorption isotherms at 25°C and 40°C and the bagasse desorption study were evaluated. The results showed that the best conditions for batch adsorption were in granulometry at 0,106 mm, pH 2, 30 minutes of equilibrium time, 60 rpm shaking, and it was observed that the temperature had no significant influence in adsorption. Furthermore, independent of the studied concentrations, the percentage of dye removing was about 90% which means that the passion fruit bagasse is a good alternative as an adsorbent.

For assessing the conditions at stationary phase column, the phase was varied from 15 to 23 cm, with the use of particles of 0.5 mm average size, with feeding fluid dynamics variations from 1 to 4 mL/min and the initial concentration of aqueous solution at 35, 50 and 70 ppm at 25°C. In this study, it was determined that the best operational conditions for the adsorption column were: fluids dynamics at 1mL/min, concentration of 35 ppm and 23 cm of phase height, in which was obtained a higher quantity of dye removal, about 24,1495 mg dye/g adsorbent.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 O MARACUJÁ	3
2.1.1 O Mercado e o Processamento do Maracujá.....	4
2.1.2 Composição Química do Maracujá	6
2.2 A INDÚSTRIA TÊXTIL	7
2.2.1 Beneficiamento e Geração do Efluente Têxtil.....	8
2.2.2 Corantes Utilizados na Indústria Têxtil.....	12
2.2.3 Métodos de Tratamento do Efluente Têxtil	15
2.3 SECAGEM.....	16
2.3.1 Curvas de Secagem	19
2.3.2 Curvas Generalizadas de Secagem	22
2.3.3 Modelos Empíricos de Secagem.....	23
2.3.4 Secagem de Materiais Orgânicos.....	24
2.4 ADSORÇÃO	25
2.4.1 Adsorventes.....	28
2.4.1.1 Principais adsorventes industriais	28
2.4.2 Isotermas de Adsorção	30
2.4.2.1 Isoterma de Langmuir	32
2.4.2.2 Isoterma de Freundlich	33
2.4.3 Cinética de Adsorção.....	33
2.4.3.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	34
2.4.3.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	34
2.4.4 Adsorção em Leito Fixo	35
2.4.4.1 Curvas de ruptura	35
2.4.5 Remoção de Resíduos Utilizando Adsorventes Alternativos.....	37
2.4.5.1 Estudos para a remoção do corante reativo azul 5G do efluente têxtil.....	39
2.5 CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	41
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 MATERIAIS.....	43
3.1.1 Efluente Têxtil	43
3.1.2 Adsorvente.....	43

3.2	PROCESSO DE SECAGEM.....	44
3.2.1	Determinação da Umidade Inicial do Bagaço	44
3.2.2	Módulo Experimental de Secagem.....	44
3.2.3	Determinação das Curvas de Secagem	45
3.2.4	Determinação das Curvas de Taxa de Secagem.....	46
3.2.5	Determinação das Curvas Generalizadas de Secagem e de Taxa de Secagem	46
3.2.6	Ajustes de Modelos Matemáticos aos Dados de Secagem.....	47
3.2.7	Determinação do Coeficiente de Difusividade e da Energia de Ativação	48
3.3	PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	50
3.3.1	Preparação do Adsorvente.....	50
3.3.2	Caracterização do Bagaço	50
3.3.2.1	Área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros...	50
3.3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	51
3.3.3	Adsorção em Batelada	51
3.3.3.1	Determinação da curva de calibração do corante.....	51
3.3.3.2	Determinação da granulometria e pH da solução	51
3.3.3.3	Teste cinético	52
3.3.3.4	Determinação das isotermas de adsorção.....	53
3.3.3.5	Dessorção do bagaço do maracujá.....	54
3.3.4	Adsorção em Processo Contínuo	55
3.3.4.1	Módulo experimental.....	55
3.3.4.2	Operação da coluna de adsorção.....	56
3.3.4.3	Dimensionamento da coluna de adsorção	56
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	58
3.4.1	pH.....	58
3.4.2	Sólidos Solúveis (°Brix)	59
3.4.3	Sólidos Totais	59
3.4.4	Cor e Turbidez	59
3.4.5	Redução de Cor	59
3.4.6	Açúcares Redutores (Método do DNS - Berkeley)	59
3.4.7	Acidez Total e Titulável	60
3.4.8	Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis.....	61
3.4.9	Sólidos Totais, Fixos e Voláteis	62

3.4.10	Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	63
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES		65
4.1	PROCESSO DE SECAGEM.....	65
4.1.1	Determinação da Umidade Inicial do Bagaço	65
4.1.2	Curvas de Secagem e de Taxa de Secagem	66
4.1.3	Curvas Generalizadas de Secagem e de Taxa de Secagem	72
4.1.4	Ajustes de Modelos Matemáticos aos Dados de Secagem.....	77
4.1.5	Determinação do Coeficiente de Difusividade e da Energia de Ativação	81
4.1.6	Aspectos Visuais do Bagaço do Maracujá Amarelo.....	83
4.2	PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	84
4.2.1	Caracterização do Bagaço do Maracujá Amarelo.....	84
4.2.1.1	Análise BET	84
4.2.1.2	Microscopia eletrônica de varredura	85
4.2.2	Adsorção em Batelada	87
4.2.2.1	Curva de calibração para o corante reativo azul 5G	87
4.2.2.2	Determinação da granulometria e pH da solução	87
4.2.2.3	Estudo da cinética de adsorção.....	89
4.2.2.4	Isotermas de adsorção	93
4.2.2.5	Estudo da dessorção do bagaço	95
4.2.3	Adsorção em Leito Fixo	96
4.2.3.1	Influência da vazão de alimentação	96
4.2.3.2	Influência da concentração inicial	98
4.2.3.3	Influência da altura do leito	99
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	101
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES		104
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: O fruto do maracujá amarelo (inteiro e em corte)	4
Figura 2: Etapas do processo produtivo têxtil (EPA, 1997).....	8
Figura 3: Curva de secagem típica em condições constantes de secagem; teor de umidade em função do tempo (GEANKOPLIS, 1993).....	20
Figura 4: Curva de taxa de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função do teor de umidade (GEANKOPLIS, 1993)	20
Figura 5: Nomenclatura da adsorção (NÓBREGA, 2001).....	26
Figura 6: Isotermas de adsorção (BARROS <i>et al.</i> , 2001)	31
Figura 7: Tipos de isotermas	31
Figura 8: Curva de ruptura para leito fixo ($C/C_0 \times t$) (GEANKOPLIS, 1993)	36
Figura 9: Estrutura molecular do corante reativo azul 5G (SANTOS <i>et al.</i> , 2007).....	43
Figura 10: Módulo experimental, sistema convectivo (LUZ, 2006).....	44
Figura 11: Foto da coluna de adsorção.....	55
Figura 12: Curvas de secagem do bagaço do maracujá amarelo para velocidade do fluxo gasoso de 0,8 m/s	67
Figura 13: Curvas de secagem do bagaço do maracujá amarelo para velocidade do fluxo gasoso de 1,0 m/s	67
Figura 14: Curvas de secagem do bagaço do maracujá amarelo para velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s	68
Figura 15: Curvas de taxa de secagem para velocidade do fluxo gasoso de 0,8 m/s.....	68
Figura 16: Curvas de taxa de secagem para velocidade do fluxo gasoso de 1,0 m/s.....	69
Figura 17: Curvas de taxa de secagem para velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s.....	69
Figura 18: Curvas de taxa de secagem para a temperatura de 35 °C.....	70
Figura 19: Curvas de taxa de secagem para a temperatura de 45 °C.....	70
Figura 20: Curvas de taxa de secagem para a temperatura de 55 °C.....	71
Figura 21: Curvas de taxa de secagem para a temperatura de 65 °C.....	71
Figura 22: Curva de secagem generalizada pelo modelo de PAGE (1949).....	72
Figura 23: Gráfico de resíduos para o modelo de PAGE (1949)	73
Figura 24: Curva de secagem generalizada pelo modelo de MOTTA LIMA <i>et al.</i> (2002)	73
Figura 25: Gráfico de resíduos para o modelo de MOTTA LIMA <i>et al.</i> (2002)	74

Figura 26: Curva de taxa de secagem generalizada pelo modelo de HOGDES (1982).....	75
Figura 27: Gráfico de resíduos para o modelo de HOGDES (1982)	75
Figura 28: Curva de taxa de secagem generalizada pelo modelo de TOFFOLI (2005).....	76
Figura 29: Gráfico de resíduos para o modelo de TOFFOLI (2005)	76
Figura 30: Ajustes de modelos matemáticos para a temperatura de 35°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s	78
Figura 31: Ajustes de modelos matemáticos para a temperatura de 45°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s	78
Figura 32: Ajustes de modelos matemáticos para a temperatura de 55°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s	79
Figura 33: Ajustes de modelos matemáticos para a temperatura de 65°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s	79
Figura 34: Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do fluxo gasoso de 0,8 m/s.....	81
Figura 35: Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do fluxo gasoso de 1,0 m/s.....	82
Figura 36: Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s.....	82
Figura 37: Aspectos visuais do bagaço: (a) bagaço úmido, (b) bagaço seco à temperatura de 55°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s, (c) bagaço seco na granulometria de 0,5 mm utilizado na coluna de adsorção e (d) bagaço seco na granulometria de 0,106 mm utilizado no processo em batelada.....	83
Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura para o bagaço (ampliação de 270 X)	85
Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura para o bagaço (ampliação de 600X)	85
Figura 40: Microscopia eletrônica de varredura para o bagaço saturado com corante (ampliação de 300X)	86
Figura 41: Microscopia eletrônica de varredura para o bagaço saturado com corante (ampliação de 600X)	86
Figura 42: Curva de calibração para o corante reativo azul 5G no comprimento de onda de 610 nm	87
Figura 43: Efeito do pH da solução e granulometria.	88
Figura 44: Cinética de adsorção para o bagaço do maracujá na temperatura de 25 °C. Condições: V = 25 mL, pH = 2, m _{ads} = 0,25 g e rotação = 60 rpm	89

Figura 45: Cinética de adsorção para o bagaço do maracujá na temperatura de 40 °C. Condições: $V = 25$ mL, $pH = 2$, $m_{ads} = 0,25$ g e rotação = 60 rpm	90
Figura 46: Modelo de pseudo-segunda ordem para a temperatura da solução de 25 °C ...	92
Figura 47: Modelo de pseudo-segunda ordem para a temperatura da solução de 40 °C ...	92
Figura 48: Isotermas de adsorção nas temperaturas de 25 e 40 °C	93
Figura 49: Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o bagaço do maracujá na temperatura de 25 °C.....	94
Figura 50: Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o bagaço do maracujá na temperatura de 40°C.....	94
Figura 51: Dessorção para remoção do corante reativo azul 5G.....	96
Figura 52: Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0 = 70$ ppm, $H = 15$ cm e $Q = 1,0; 2,0$ e $3,0$ mL/min.....	97
Figura 53: Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0 = 35, 50$ e 70 ppm, $H = 15$ cm e $Q = 1,0$ mL/min	99
Figura 54: Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0=35$ ppm, $H=15$ e 23 cm e $Q=1,0$ mL/min	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros do efluente relacionados ao processo de produção.....	11
Tabela 2: Modelos para ajustes das curvas generalizadas de secagem	46
Tabela 3: Modelos matemáticos para a cinética de secagem	47
Tabela 4: Série de soluções padrões de 100 a 700mg de O ₂ /L a partir da solução padrão	63
Tabela 5: Resultados obtidos na determinação da umidade inicial do bagaço do maracujá amarelo.....	66
Tabela 6: Parâmetros obtidos na generalização das curvas de secagem pelo modelo de PAGE (1949).....	73
Tabela 7: Parâmetros obtidos na generalização das curvas de secagem pelo modelo de MOTTA LIMA <i>et al.</i> (2002)	74
Tabela 8: Parâmetros obtidos na generalização das curvas de taxa de secagem pelo modelo de HOGDES (1982).....	77
Tabela 9: Parâmetros obtidos na generalização das curvas de taxa de secagem pelo modelo de TOFFOLI (2005)	77
Tabela 10: Comparação do comportamento dos modelos.....	80
Tabela 11: Valores obtidos na análise BET	84
Tabela 12: Constantes cinéticas do modelo pseudo-segunda ordem a 25 °C	91
Tabela 13: Constantes cinéticas do modelo pseudo-segunda ordem a 40 °C	91
Tabela 14: Valores dos parâmetros do modelo de Langmuir.....	95
Tabela 15: Valores dos parâmetros do modelo de Freundlich	95
Tabela 16 : Resultados obtidos na determinação da melhor vazão de alimentação para adsorção em leito fixo.....	98
Tabela 17: Verificação da influência da altura do leito.....	100
Tabela 19: Análises para caracterização do efluente sintético tratado	101
Tabela 20: Análise de sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV).....	101
Tabela 21: Análise de sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV).....	101
Tabela 22: Análise de DQO	101
Tabela 23: Análises para caracterização do efluente sintético tratado	102
Tabela 24: Análise de sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV).....	102
Tabela 25: Análise de sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV).....	102
Tabela 26: Análise de DQO	103

NOMENCLATURA

a e b	parâmetros do modelo de taxa de secagem normalizada TSN (-), Equação 1
a ₁ ,b ₁	parâmetros do modelo de taxa de secagem normalizada média TSNM (-), Equação 2
a ₂ e k ₂	parâmetros do modelo de Page (1949), Tabela 2 (-)
a ₃ ,b ₃ e k ₃	parâmetros do modelo de Motta Lima <i>et al.</i> (2002), Tabela 2 (-)
a ₄ e b ₄	parâmetros do modelo de Hodges (1982), Tabela 2 (-)
a ₅ ,b ₅ e c ₅	parâmetros do modelo de Toffoli (2005), Tabela 2 (-)
c	parâmetro do modelo Logaritmo, Tabela 3 (-)
A	constante do modelo de Henderson e Pabis, Tabela 3 (-)
A _{sup}	área superficial dos poros (m ² /g)
AD	adimensional de unidade
B	constante do modelo Logaritmo, Tabela 3 (-)
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 _t	concentração de solução em determinado tempo (ppm)
C e D	constantes do modelo Exponencial de dois termos, Tabela 3 (-)
D ₀	fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (m ² /s)
D _{eff}	coeficiente de difusividade efetiva (m ² /s)
$\bar{D}_{\text{médio}}$	diâmetro médio dos poros (Å)
E _{act}	energia de ativação (kJ/mol)
E e F	constante do modelo de Wang e Singh, Tabela 3 (-)
H _U	comprimento do leito utilizado (cm)
H _T	comprimento total do leito (cm)
i	número de termos na série
k,k ₁ e k ₂	parâmetros dos modelos de secagem, Tabela 3 (-)
K	constante de secagem (1/min)
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)
m_{ads}	massa de adsorvente seco (g)
MM	massa molar (g/gmol)
M_{Seca}	massa seca obtida em estufa (g)
$M_{úmida}$	massa de água presente na amostra (g)
$M(t)$	massa em cada tempo (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	número de experimentos (-)
N	taxa de secagem (-)
N_c	taxa de secagem média (-)
N_{max}	taxa de secagem máxima (-)
N_t	taxa instantânea (-)
q_{eq}	quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente (mg cor/g ads)
q_{eq}^{obs}	quantidade de corante adsorvido pelo bagaço do maracujá no equilíbrio (mg cor/g ads)
q_{eq}^{pred}	quantidade de corante adsorvido pelo bagaço do maracujá no equilíbrio (mg cor/g ads), calculado pelo modelo
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 do maracujá (mg cor/g ads)
Q_{alim}	vazão de alimentação (L/h)
R	taxa de secagem (g H ₂ O/g sólido seco.min)
R_L	parâmetro de equilíbrio (-), Equação 6
RM	raiz do erro médio (-)

R(%)	percentual de remoção de corante (%), Equação 13
SSRE	soma dos quadrados do erro relativo (-), Equação 21
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 (°C)
TSN	taxa de secagem normalizada (-)
TSNM	taxa de secagem normalizada média (-)
UR	umidade relativa do ambiente (%)
v	parâmetro do modelo de Page, Tabela 3 (-)
V	volume de solução (L)
V _{poros}	volume de poros (cm ³ /g)
X	umidade do material (g H ₂ O/g sól. seco)
X _{ad}	umidade adimensional (b.s)
X (b.s)	umidade do produto em um determinado tempo (b.s), Equação 11
X _{exp,i}	umidade obtida experimentalmente (b.s.)
X _{eq}	teor de umidade de equilíbrio (b.s)
X _{pred,i}	umidade predita pelo modelo (b.s.)
X _{resid,i}	umidade residual (b.s.)
X _m	conteúdo de umidade na monocamada molecular (g/g)
X ₀	umidade inicial do material (g H ₂ O/g sól. seco)
X(t)	umidade em cada tempo
ZTM	zona de transferência de massa (-)
Y	adimensional de teor de água

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis apresentam especial destaque por produzir grande quantidade de efluentes líquidos que podem causar sérios problemas de contaminação ambiental por conter compostos coloridos devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (LEDAKOWICZ *et al.*, 2001).

Este setor vem se preocupando com a conservação dos recursos hídricos, pois a indústria têxtil requer grande volume de água para a produção de tecido, segundo Feitkenhauer e Meyer (2001), cerca de 117 litros de água são consumidos por cada quilo de tecido produzido. Dessa forma, os dados disponíveis mostram que os processos têxteis são grandes consumidores de água, corantes sintéticos e produtos químicos, além de serem geradores de grandes volumes de efluentes complexos, com elevada carga orgânica aliada ao elevado teor de sais inorgânicos e fortemente coloridos, devido à presença de corantes.

A presença de corantes nos efluentes é altamente visível a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em baixas concentrações (1 mg/L), afeta a estética, a transparência da água e a solubilidade de gases nos corpos receptores, reduz a capacidade de reaeração dos corpos hídricos em função da redução da penetração de luz solar e conseqüentemente, altera os processos de fotossíntese (GUARATINI e ZANONI, 2000; ZOLLINGER, 1991).

Normalmente os tratamentos mais utilizados são a biodegradação, ozonização, filtração, oxidação química e técnicas especiais de floculação além das etapas de pré-tratamento. Contudo, os corantes são muito resistentes ao ataque microbiano e, portanto, dificilmente são removidos dos efluentes por tratamento biológico isolado. Os métodos químicos, a ozonização, requerem altas dosagens de produtos, o que os torna economicamente inviáveis. Os métodos físicos isolados, tais como floculação e osmose reversa não são destrutíveis e geram grandes quantidades de resíduos levando ao acúmulo de lodo, uma vez que o teor de corantes é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento.

Para as indústrias é necessário utilizar tecnologias de tratamento que possibilitem retornar ao processo de produção, tanto a água quanto os produtos de maior valor agregado, contidos no efluente como é o caso dos corantes.

Busca-se por materiais de baixo custo para serem usados no tratamento do efluente têxtil, o que desperta interesse nos processos de adsorção, que envolvem a transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido, podendo ser aplicado com grande eficiência e economia no tratamento destes efluentes.

A eficiência da adsorção está diretamente relacionada com o tipo de adsorvente empregado, portanto, o desenvolvimento de adsorventes com uma elevada capacidade de adsorção, a partir de resíduos disponíveis em grandes quantidades, juntamente com um custo atrativo, é um objeto de estudo interessante.

Um dos subprodutos da indústria de extração de suco de maracujá com o menor valor agregado é o bagaço do maracujá úmido, que causa diversos problemas, tanto ambientais quanto econômicos, devido à elevada fermentação e degradabilidade, resultante de sua alta umidade.

Desta forma, o presente trabalho propõe a aplicação do processo de adsorção utilizando como adsorvente o bagaço do maracujá amarelo 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 do maracujá amarelo, para o tratamento de outro resíduo líquido, o efluente têxtil sintético, sendo ambos os resíduos encontrados em grande quantidade na região de Maringá-PR.

Assim, os principais objetivos deste trabalho foram: preparar e caracterizar o bagaço do maracujá; analisar a 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.

A apresentação da dissertação está dividida em seis capítulos. No Capítulo 1, referente à introdução, estão apresentados: o problema de forma sucinta, a necessidade de estudar novas técnicas eficientes e baratas para o tratamento do efluente têxtil e os principais objetivos do trabalho. O Capítulo 2 trata da revisão bibliográfica, sendo apresentadas as informações necessárias para o desenvolvimento do presente trabalho referentes à indústria têxtil, 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. Finalmente, no capítulo 6, são listadas as referências utilizadas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O MARACUJÁ

O maracujazeiro é originário da América Tropical, com mais de 150 espécies de Passifloraceas utilizadas para consumo humano.

Existem cerca de 530 variedades tropicais e sub-tropicais de maracujazeiro sendo 150 nativas do Brasil e 60 delas produzem frutos que podem ser aproveitados na alimentação.

Os frutos apresentam forma oval ou subglobosa, com grande variação de tamanho e coloração da polpa. Possui, em média, 6 a 8 cm de comprimento por 5 a 7 cm de largura. A polpa possui de 13 a 18 % de sólidos solúveis, cujos principais componentes são os açúcares e o ácido cítrico (SEBRAE, 2005).

Apesar do elevado número de espécies que formam o gênero *passiflora*, apenas algumas são realmente de importância econômica por causa da qualidade de seus frutos ou da sua adaptabilidade como trepadeiras ornamentais, ou ainda, pelas suas propriedades medicinais (MEDINA *et al.*, 1980).

As espécies mais cultivadas no Brasil e no mundo são: o maracujá-amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*), maracujá-roxo (*Passiflora edulis*) e o maracujá-doce (*Passiflora alata*). O maracujá amarelo é o mais cultivado no mundo, responsável por mais de 95% da produção do Brasil e utilizado principalmente no preparo de sucos. O maracujá-doce é destinado para o mercado de fruta fresca, devido a sua baixa acidez.

As espécies mais importantes possuem as seguintes características:

- **Maracujá Amarelo:** é a espécie de maior interesse comercial, é a mais cultivada (95% da área) no Brasil, a mais vigorosa, a mais adaptada aos dias quentes. Os frutos completam seu desenvolvimento em 18 dias e amadurecem em 80 dias (após abertura da flor), possuem um peso entre 43 e 250g em média, sua polpa é ácida e apresentam um maior rendimento em suco (SEBRAE, 2005). Na Figura 1 pode-se observar o fruto do maracujá amarelo nas formas inteiro e em corte.



Figura 1: O fruto do maracujá amarelo (inteiro e em corte)

- **Maracujá Roxo:** espécie mais indicada para regiões de maior altitude e climas frios. Os frutos possuem um peso entre 32 e 220 gramas em média, maior porcentagem de açúcares, maior teor em sólidos solúveis (brix) e menor acidez, quando comparado com o maracujá amarelo (SEBRAE, 2005).
- **Maracujá Doce:** é uma espécie brasileira própria para consumo como fruta fresca, ao contrário do maracujá amarelo, os frutos possuem peso entre 80 e 300g em média, sua polpa é doce, seu aroma e paladar são agradáveis, o rendimento em suco é menor que o do amarelo (14-20%) e possui um teor de sólidos solúveis (brix) acima de 15 (SEBRAE, 2005).

2.1.1 O Mercado e o Processamento do Maracujá

O Brasil é o maior produtor mundial de maracujá, com produção de 330 mil toneladas e área de aproximadamente 33 mil hectares, sendo que a produção está concentrada nos estados da Bahia, Ceará, Pará, Minas Gerais e São Paulo, além de Santa Catarina e Paraná, este último com crescimento considerável de área a partir do ano 2000. A Bahia é o principal produtor, com cerca de 77 mil toneladas, em 7,8 mil hectares, seguido por São Paulo com cerca de 58 mil toneladas em 3,7 mil hectares; Sergipe, com 33 mil toneladas, em 3,9 mil hectares e Minas Gerais, com 25 mil toneladas, em 2,8 mil hectares (IBGE, 2002).

As características externas do fruto constituem os parâmetros primordiais avaliados pelos consumidores e devem atender a certos padrões para que atinjam a qualidade desejada na comercialização (OLIVEIRA, 2002). O maracujá tem a característica de murchar, o que restringe seu mercado *in natura* em alguns países, pelo desconhecimento dos consumidores dessa característica.

O processamento de frutas, na forma de polpas, sucos, doces, geléias, frutas desidratadas ou secas, é uma atividade agroindustrial importante na medida em que se agrega valor econômico a fruta, evitando desperdícios e minimizando perdas que podem ocorrer durante a comercialização do produto *in natura*. A ampliação do mercado consumidor de qualquer produto, atualmente, passa pela qualidade e competitividade do mesmo.

No Brasil, o fruto do maracujá é utilizado para o consumo *in natura*, mas cerca de 95% da produção é industrializada para a fabricação de sucos (CEPLAC, 2007). O suco, além de ser consumido no mercado interno, é também exportado. Para os exportadores brasileiros, o principal mercado ainda é o europeu, que adquire mais de 90% do suco exportado pelo Brasil. No entanto, há boas perspectivas de exportação para o mercado norte-americano, canadense e japonês (SEBRAE, 2005).

Os principais países produtores de maracujá no mundo são: Brasil, Colômbia, Peru e Equador. O mercado internacional de suco concentrado e de polpa de maracujá é dominado pelo Equador, Colômbia e Peru que aparecem como grandes exportadores. Os principais países importadores de suco e polpa de maracujá são a Alemanha e a Holanda (SEBRAE, 2005).

Em 2000, 127,7 mil toneladas de fruto de maracujá foram processados segundo a Associação das Indústrias processadoras de Frutos Tropicais (ASTN). Da extração do suco restam como subprodutos, as cascas (50% do peso total) e sementes (cerca de 13%). As cascas desidratadas dão boa ração animal e as sementes contêm cerca de 10% de proteína e 20% de um óleo comestível (MEDINA *et al.*, 1980).

Compete às indústrias agroindustriais o gerenciamento adequado de seus resíduos, segundo os preceitos de manejo orientados pelo conceito de Agricultura e Desenvolvimento Rural Sustentável (ADRS), preconizado pela Organização das Nações Unidas (ONU) (ITAL, 1980).

A quantidade de resíduos do processamento do maracujá (cascas mais sementes) produzidos por toneladas de suco processado é bastante expressiva e, portanto, é muito

importante que um número cada vez maior de soluções para o aproveitamento dos mesmos seja proposto (OLIVEIRA, 2008).

2.1.2 Composição Química do Maracujá

A composição do maracujá pode variar em função de vários fatores, tais como: espécie, época de colheita, tamanho do fruto, estágio de maturação, estágio de desenvolvimento, fertilidade do solo e manuseio de pós-colheita.

A casca do maracujá é composta pelo flavedo (parte com coloração) e albedo (parte branca), sendo este rico em pectina, espécie de fibra solúvel que auxilia na redução das taxas de glicose no sangue, fonte de niacina (vitamina B3), ferro, cálcio, e fósforo. Em humanos, a niacina atua no crescimento e na produção de hormônios, assim como previne problemas gastrointestinais. Os minerais atuam na prevenção da anemia (ferro), no crescimento e fortalecimento dos ossos (cálcio) e na formação celular (fósforo). Quanto à composição de fibras, a casca do maracujá constitui produto vegetal rico em fibra do tipo solúvel (pectinas e mucilagens), benéfica ao ser humano. Ao contrário da fibra insolúvel (contida no farelo dos cereais) que pode interferir na absorção do ferro, a fibra solúvel pode auxiliar na prevenção de doenças (CORDOVA *et al.*, 2005)

A fibra de maracujá apresenta como maior agente a pectina. Quando ingerida forma um gel, dificultando a absorção de carboidratos e da glicose produzida no processo digestivo e também nas gorduras, auxilia ainda a redução de glicemia e na taxa de colesterol (SZEGÖ, 2009).

O maracujá é considerado uma boa fonte de beta-caroteno, sendo este responsável pela coloração amarelada. Os açúcares redutores são em grande parte constituídos por glicose e frutose. O principal ácido do maracujá é o ácido cítrico que constitui 93 a 96% de sua acidez total, sendo o ácido málico responsável por 4 a 7% (MEDINA *et al.*, 1980). O maracujá é uma fruta de alto valor nutritivo, rico em vitamina C e vitaminas do Complexo B (B2 e B5), contém também quantidades razoáveis de sais minerais como ferro, cálcio e fósforo (VITAMINASECIA, 2009).

Os princípios ativos maracujina, passiflorine e calmofilase são encontrados em toda a planta, principalmente nas folhas, conferindo ao maracujazeiro propriedades calmantes, hipnóticas, analgésicas e antiinflamatórias (SEBRAE, 2005).

2.2 A INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil brasileira constitui uma atividade tradicional, tendo sido peça fundamental na estratégia de desenvolvimento da política industrial brasileira. Através dela o Brasil iniciou seu processo de industrialização. A implantação da indústria têxtil se deu no Brasil no período que vai de 1844 até o final da 1ª Grande Guerra (SUDENE, 1970; GUARATINI e ZANONI, 2000).

Na metade dos anos 50, o setor têxtil, por influência sistêmica do desenvolvimento industrial da época, também começou a passar por grandes transformações. É assim que, a partir de 1970, incentivos fiscais e financeiros administrados pelo CDI – Conselho de Desenvolvimento Industrial, órgão do Ministério da Indústria e Comércio, possibilitou um movimento de fortes investimentos em modernização e ampliação da indústria têxtil, com vista, principalmente, ao aumento das exportações brasileiras de produtos têxteis (SUDENE, 1970).

A maioria das empresas do setor têxtil é de pequeno e médio porte, embora 80-90 % do faturamento e a maior parcela da produção do setor sejam devido às atividades das indústrias de grande porte. O investimento realizado nesses empreendimentos provém basicamente do capital nacional, sendo que a região sudeste concentra a maioria dessas indústrias, seguida das regiões sul e nordeste do país (BORGES, 2006).

Desta forma, as indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira, sendo que este setor encontra-se em constante crescimento (BALAN, 1998). As tendências da moda aliadas à competitividade existente neste setor fazem do mesmo um dos mais significativos mercados consumidores de produtos químicos. Além de corantes, as indústrias do setor também consomem produtos auxiliares, os quais além de preparar o tecido para o tingimento melhoram a qualidade do produto final.

Os reagentes químicos usados pelas indústrias têxteis possuem uma composição química diversificada, desde compostos inorgânicos a compostos poliméricos. O Colour Index listou mais de 8000 produtos químicos que são usados somente no processo de tingimento de tecidos, entre eles várias classes de corantes, surfactantes, detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e outros auxiliares (MISHRA e TRIPATHY, 1993).

O consumo de água, específico para cada tipo de material ou produto final, é em geral bastante elevado, de modo que a indústria têxtil produz, em consequência, grande volume de efluentes, com composição bastante variada. Os efluentes da indústria têxtil

contêm vários contaminantes, incluindo ácidos ou álcalis, sólidos dissolvidos, compostos tóxicos e apresentam-se fortemente coloridos (CORREIA, 1994).

2.2.1 Beneficiamento e Geração do Efluente Têxtil

O beneficiamento têxtil consiste em um conjunto de processos aplicados aos materiais têxteis objetivando transformá-los, a partir do estado cru, em artigos brancos, tingidos, estampados e acabados (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987). Na Figura 2 é mostrado um fluxograma do processo produtivo têxtil.

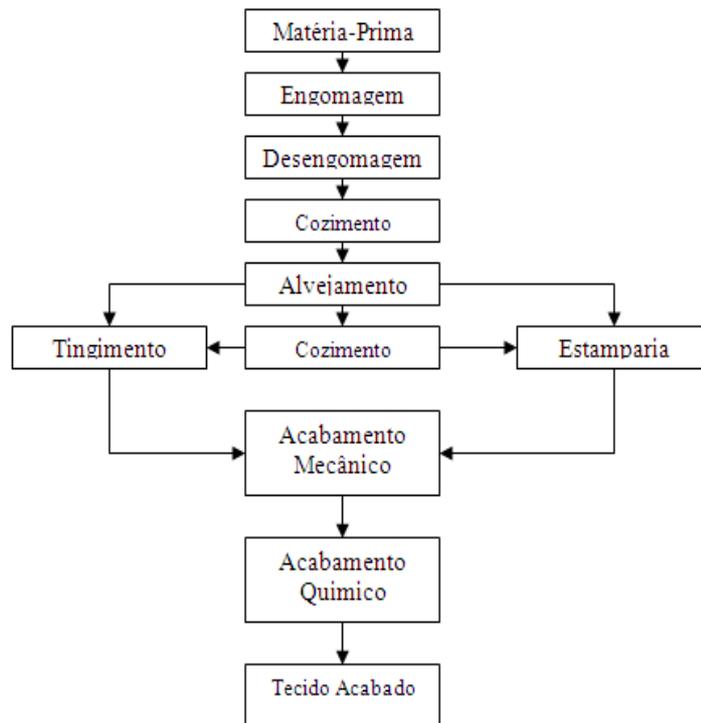


Figura 2: Etapas do processo produtivo têxtil (EPA, 1997)

- **Engomagem:** Este processo tem como característica a aplicação de uma goma sobre os fios de urdume com o objetivo de aumentar a sua resistência mecânica, de forma a resistirem os esforços nos teares durante o processo de tecelagem. Em sua maioria são utilizados dois tipos de goma: goma de fécula de mandioca e gomas sintéticas, a base de poli-acrilato, carboximetilcelulose e álcool polivinílico (PVA). As gomas naturais produzem um efluente biodegradável e são por este motivo preferidas às sintéticas (TRALLI, 2000).

- **Desengomagem:** É o tratamento destinado a eliminar a goma e os demais produtos usados na engomagem dos fios de urdume. A desengomagem consiste no tratamento do material têxtil com um produto que torne a goma solúvel em água, facilitando a sua remoção do tecido através de lavagens. A remoção da goma torna o material mais absorvente, proporcionando melhores condições para os tratamentos a úmido subsequentes (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987).
- **Purga:** A purga tem como objetivo remover as impurezas dos substratos têxteis como óleo, ceras e gorduras oriundas da natureza da fibra ou do seu processo de fabricação. Este processo pode ser realizado tanto em fibras sintéticas quanto em fibras naturais, e geralmente é aplicado um detergente e um emulgador em meio alcalino (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987).
- **Cozimento ou pré-alveijamento:** É um processo em meio aquoso alcalino que consiste em um tratamento oxidativo, no qual a cor natural da fibra é eliminada pela ação oxidante de agentes específicos. Este processo também confere ao material têxtil o melhoramento da hidrofiliidade, que é muito importante para as etapas subsequentes na cadeia têxtil (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987).
- **Alveijamento:** É o tratamento do material têxtil com produtos químicos, objetivando conferir-lhes branquura, preparando o substrato têxtil para tratamentos subsequentes como o tingimento ou estampagem. Com o processo de alveijamento elimina-se a coloração amarelada do material têxtil, possibilitando chegar ao branco total ou a tingimentos claros e limpos. Os alvejantes químicos mais comuns são o hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogênio e o clorito de sódio. A seleção do alvejante depende do tipo e do equipamento disponível (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987).
- **Mercerização:** A mercerização é um processo químico que tem como objetivo conferir brilho e aumentar a absorção de corantes e a resistência. A mercerização é realizada exclusivamente em tecidos de algodão, que são tratados por um banho de soda cáustica concentrado sob estiramento, seguido por uma lavagem ácida para neutralizar o pH (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987).

- **Estamparia:** A estamparia é o beneficiamento têxtil que tem por finalidade imprimir desenhos coloridos nos tecidos. Os tecidos são muitas vezes estampados com cores e estampas usando uma variedade de técnicas e tipos de equipamentos. O processo de estamparia pode ser o toque final para os produtos já confeccionados, que receberão estampas por quadros, ou seja, a estampagem é feita em algum ponto de sua extensão física.
- **Tingimento:** O tingimento é o processo no qual são aplicados corantes ao material têxtil. O processo de tingimento é uma das etapas determinantes do sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronização da cor, o consumidor exige algumas características básicas do produto, como, elevado grau de solidez em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Os corantes são solúveis ou dispersos no meio de aplicação (água). No tingimento, os corantes são adsorvidos e se difundem para o interior da fibra.
- **Acabamento:** O acabamento é o último beneficiamento recebido pelo material têxtil antes de seguir para o mercado consumidor ou para as confecções. O acabamento tem por finalidade conferir aos materiais têxteis aspectos que atendam aos desejos do consumidor, atribuindo propriedades especiais ou alterando as características de um determinado artigo (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987).

Segundo Moran *et al.*(1997) e Talarposhti *et al.*(2001), as indústrias têxteis possuem uma das mais altas cargas poluidoras em seu efluente, devido às variações em seu processo e produtos utilizados, o que torna seus efluentes um composto complexo.

O efluente é gerado em todas as etapas do processo, sendo que a etapa de tingimento é a responsável pela grande capacidade poluidora de uma unidade de produção. O processo de tingimento é considerado especialmente poluente devido aos altos teores de metais, sais, surfactantes e outras substâncias orgânicas utilizadas como coadjuvantes, sulfetos, acidez ou alcalinidade e solventes, além da cor propriamente dita. A presença e a quantidade destes poluentes dependerão do tipo de corante utilizado (SOTTORIVA, 2002).

A maior preocupação com relação aos efluentes têxteis está associada à ampla utilização de corantes sintéticos da família dos azocorantes, os quais possuem caráter

carcinogênico e mutagênico, além de elevada resistência à degradação natural (GONÇALVES *et al.*, 1999).

A composição média dos efluentes da indústria têxtil pode ser dada por: sólidos totais na faixa de 1000 a 1600 mg/L; DBO, de 200 a 600 mg/L; alcalinidade total de 300 a 900 mg/L; sólidos em suspensão, de 30 a 50mg/L (BRAILE e CAVALCANTI, 1993). Essa caracterização do efluente apenas define as ordens de grandeza das características dos efluentes, pois a composição do efluente é dependente do processo e do tipo de fibra processada. A Tabela 1 relaciona os valores médios de alguns parâmetros característicos de cada etapa do processo têxtil e sua respectiva composição.

Tabela 1: Parâmetros do efluente relacionados ao processo de produção

Processo	Composição	DBO (mg/L)	pH	Consumo de água (L/kg)
Engomagem	Amidos naturais, PVA e carboximetilcelulose (CMC)	620-2500	7-9	0,5-7,8
Desengomagem	Glicose da hidrólise do amido, PVA solúvel e CMC solúvel	200-5200	6-8	2,5-20,8
Cozimento	Ceras, pectinas, álcoois, gomas, óleos, graxas, detergentes e NaOH	100-2900	10-13	2,5-42,6
Mercerização	NaOH	50-800	5,5-14	16,7-309,0
Alvejamento	Agentes oxidantes: hipoclorito de sódio, H ₂ O ₂	100-1700	8,5-12	2,5-124,5
Tingimento e Estamparia	Corantes auxiliares de tingimento	60-600	6-12	41,5-250,6
Acabamento	Amidos, resinas, surfactantes, etc.	20-500	6-8	12,5

Fonte: JULIANO (2004)

Para Furlan (2003), o desafio é reduzir o consumo de água sem afetar a otimização do processo, isto é, buscar a redução da captação sem afetar a rentabilidade do negócio. Ele ainda salienta que certamente este tema ganhará destaque crescente, pois, em maior ou menor medida, a escassez de água tende a ser um problema universal em futuro não tão distante.

A indústria tem procurado tratar seus rejeitos no fim do processo de tintura, para atender aos padrões estabelecidos. Mas a contínua degradação do ambiente é prova de que

essa abordagem contém erros graves, sobretudo ao supor que o ambiente pode tolerar certa quantidade de poluição (BORGES, 2006).

Em função das implicações ambientais apresentadas, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes têxteis. Com isto, novas tecnologias de tratamento de efluentes que destroem ou imobilizam compostos orgânicos tóxicos vêm sendo desenvolvidas para criar estratégias nas quais o tratamento de poluentes seja o mais efetivo e econômico possível (MORAES, 1999).

2.2.2 Corantes Utilizados na Indústria Têxtil

No processo de tingimento de tecidos, utilizam-se vários corantes. Corantes são compostos de moléculas que compreendem dois componentes-chave: o grupo cromóforo responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Existem centenas de corantes conhecidos na literatura, que são classificados por sua natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibra.

Deve-se caracterizar a diferença entre corantes e pigmentos. Os pigmentos são caracterizados por serem praticamente insolúveis no meio nas quais eles são aplicados. Por outro lado, os corantes são aplicados em vários substratos (materiais têxteis, papel, couro, etc.) provenientes de um líquido, onde são completamente ou parcialmente solúveis (ZOLLINGER, 1991).

As substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente. Em virtude desta demanda, vários milhões de toneladas desses compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos. Mais de 700 mil toneladas de 10.000 tipos de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo (BORGES, 2006).

Segundo dados da Associação Brasileira de Química de 1997, o Brasil é responsável por 2,6% da demanda mundial de corantes, apresentando uma grande demanda por corantes ácidos (cerca de 8% da demanda mundial e 36% de demanda interna) e corantes reativos (4% do consumo mundial e 26% do consumo interno) resultantes da grande participação do algodão e do couro na economia do país. Estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com

características próprias e bem definidas (GUARATINI e ZANONI, 2000; ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Segundo Trotman (1975), os corantes têxteis são classificados nas seguintes categorias:

- **Corantes básicos:** também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água. Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina.
- **Corantes ácidos:** são também chamados de corantes aniônicos. Muitos dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico. Quimicamente os corantes ácidos são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas.
- **Corantes diretos:** também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria são azo-compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes. São aplicados em fibras celulósicas, viscose e polinósica.
- **Mordentes:** no grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido; já o mordente orgânico, é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, protéicas e poliamida.
- **Corantes ao enxofre:** uma característica principal desta classe é presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas dissolvem numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor.
- **Corantes de cuba:** são corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de um meio alcalino (NaOH) e de um agente redutor, como o hidrossulfito de sódio. Esses corantes têm afinidade com a celulose,

são absorvidos pela fibra e subsequentemente oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra.

- **Corantes azóicos:** são obtidos no interior das fibras, no momento da reação de tingimento, a partir da aplicação de dois componentes, um de cada vez: naftol e uma base. Esses corantes podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida.
- **Corantes dispersos:** são denominados corantes não-iônicos. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água. São aplicados em fibras sintéticas, como poliéster, nylon, diacetato de celulose e fibras acrílicas.
- **Corantes reativos:** 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%.

Os corantes têxteis em sua maioria são compostos aromáticos de elevada massa molar, muitas vezes carcinogênico e mutagênico tais como fenóis, benzeno, tolueno e outros hidrocarbonetos. A presença de produtos químicos, como sulfitos e enxofre no efluente, causam uma rápida redução na quantidade de oxigênio dissolvido, afetando a vida aquática. As intensas colorações nos meios aquáticos causadas pela presença de corante restringem a passagem de luz solar, provocando uma diminuição da atividade fotossintética natural e uma toxicidade aguda e crônica nestes ecossistemas.

Segundo Fiorentin (2009), as contaminações de rios e lagos com estes compostos provocam, além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora, assim, a remoção desses corantes dos rejeitos é um sério problema do setor têxtil.

2.2.3 Métodos de Tratamento do Efluente Têxtil

Há vários métodos para a remoção de poluentes do efluente, os quais podem ser divididos em três categorias: biológica, química e física, as características de cada um estão descritas a seguir.

- **Tratamento biológico:** Alguns métodos de biodegradação, tais como descolorização por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de bioremediação, são freqüentemente aplicados para tratamento de efluentes industriais, pois muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes. Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas. O tratamento biológico requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações diurnas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e também é menos flexível em projetos e operações (CRINI, 2005).
- **Tratamento químico:** Alguns métodos químicos para tratamento de efluentes industriais incluem coagulação e floculação combinados com filtração, precipitação-floculação com Fe(II)/Ca(OH)_2 , eletroflotação, coagulação eletrocinética, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozônio), irradiação ou processos eletroquímicos. Estas técnicas químicas são geralmente caras e, embora o corante seja removido, a acumulação de lodos concentrados cria um problema de tratamento de resíduos. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos.
- **Oxidação:** O processo químico de oxidação para remoção de cor é freqüentemente o mais usado devido ao seu manejo simples. Os corantes modernos são resistentes a condições moderadas de oxidação, como ocorre em sistemas de tratamento biológico. Então, uma remoção de cor adequada deve ser realizada por agentes oxidantes mais poderosos, tais como cloro, ozônio, UV/peróxido, UV/ozônio ou outras técnicas oxidantes ou combinações de técnicas.
- **Tratamento eletroquímico:** O tratamento eletroquímico de efluentes coloridos é considerado um processo moderno, e um método poderoso de controle de poluição, oferecendo uma alta eficiência de remoção. Este processo não requer nenhum tipo de

produto químico adicional. Os equipamentos necessários e a operação são geralmente simples. Os controles são fáceis e os reatores eletroquímicos são compactos, e previnem a produção de subprodutos indesejáveis. O método eletroquímico mostra uma remoção de cor eficiente e econômica e alta eficiência para degradação de poluentes recalcitrantes.

- **Coagulação química:** Os sais de metal hidrolizantes de ferro e alumínio são amplamente usados como coagulantes primários para promover a formação de agregados em efluentes e reduzir a concentração de corantes e outros compostos orgânicos dissolvidos. O curto tempo de residência e o baixo custo tornam a coagulação química uma técnica usada largamente. Algumas das limitações deste método são os altos custos de produtos químicos para a precipitação e o ajuste de pH, problemas associados com o tratamento do lodo gerado e a alta concentração de cátion residual que permanece no sobrenadante.
- **Tratamento Físico - adsorção:** De acordo com as informações na literatura, a adsorção em fase líquida é um dos métodos mais populares e eficientes para a remoção de poluentes de efluentes. O processo de adsorção é economicamente viável e produz um produto de alta qualidade. A descolorização é influenciada por muitos fatores físico-químicos, tais como a interação entre adsorvato e adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato. A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade de projeto e facilidade de operação. Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo.

2.3 SECAGEM

A secagem de sólidos é uma das mais antigas e usuais operações unitárias encontradas nos mais diversos processos usados em indústrias agrícolas, cerâmicas, químicas, alimentícias, farmacêuticas, de papel e celulose, mineral e de polímeros.

A secagem é um processo de retirada de água por evaporação. O equilíbrio entre temperatura, circulação e umidade relativa do ar define o processo de secagem. Neste contexto, o sucesso da secagem vai depender da técnica utilizada para aumentar a capacidade higroscópica do ar, isto é, a capacidade de absorver a umidade. Se a temperatura for muito baixa, ou a umidade muito alta, o produto secará lentamente, permitindo a proliferação de microrganismos. Por outro lado, se a temperatura for muito alta o produto terá algo assemelhado a uma casca externa, que impedirá a saída da umidade, causando deste modo, deterioração do produto (CRUZ, 1990).

Key (1972) define a secagem como sendo a remoção de uma substância volátil (comumente, mas não exclusivamente, água) de um produto sólido através da evaporação desta. Esta quantidade de água presente no sólido é chamada de umidade.

Durante a secagem é necessário o fornecimento de calor para evaporar a umidade do material e também deve haver o sorvedor de umidade para remover o vapor d'água, formado a partir da superfície do material a ser seco (PARK, 1998). É este processo de fornecimento de calor da fonte quente ao material úmido que promoverá a evaporação da água do material e em seguida a transferência de massa arrastará o vapor formado.

Assim, observa-se que dois fenômenos ocorrem simultaneamente quando o sólido úmido é submetido à secagem (MENON e MUJUMDAR, 1987):

- Transferência de energia (comumente calor) do ambiente para evaporar a umidade superficial. Esta transferência depende de condições externas de temperatura, umidade do ar, fluxo e direção de ar, área de exposição do sólido (forma física) e pressão;
- Transferência de massa (umidade), do interior à superfície do material e sua subsequente evaporação devido ao primeiro processo. O movimento interno da umidade no material sólido é função da natureza física do sólido, da temperatura e do conteúdo de umidade.

Os mecanismos de migração de umidade no interior de sólidos durante o período de taxa decrescente podem ser explicados por várias teorias de secagem existentes na literatura, bem como pelo grande número de modelos matemáticos que servem para estimar as transferências simultâneas de calor e massa durante a secagem de sólidos.

Todas as teorias partem de equações de balanço de massa, de energia e de quantidade de movimento, para as fases sólidas e fluidas. A diferença está somente nas hipóteses consideradas.

Dentre as teorias desenvolvidas para explicar os mecanismos de transferência de umidade durante a secagem, podem ser citadas:

- A teoria da difusão, que está fundamentada na Lei de Fick, expressa em termos de gradiente de umidade.
- A teoria da capilaridade, que se refere ao escoamento de líquido através de interstícios e sobre a superfície de sólido devido à interação entre o líquido e o sólido.
- A teoria da evaporação-condensação que considera as transferências simultâneas de calor e massa, ou seja, a água evaporaria no lado quente do meio poroso, migraria por difusão do vapor e se condensaria no lado frio, transferindo, desta forma, seu calor latente de vaporização, conforme os trabalhos desenvolvidos por HENRY (1939), KRISHER (1942), HARMATHY (1969), BERGER e PEI (1973).
- A teoria de Luikov, que emprega os princípios da termodinâmica dos processos irreversíveis.
- A teoria de Whitaker analisou a transferência de calor e massa em meio poroso granular, utilizando a formulação das equações básicas de transporte de calor, massa e quantidade de movimento linear para cada fase em meio poroso e condições apropriadas entre as fases.

Lewis (1921) e Sherwood (1929) foram os primeiros a fazerem referência explícita à lei de difusão de Fick, ao interpretarem a secagem como um fenômeno de difusão de água líquida e mostraram que o processo de secagem se divide em um período de taxa constante e um ou mais períodos de taxa decrescente, baseados no comportamento da velocidade de secagem do material que está sendo analisado.

Coulson e Richardson (1968) e McCabe *et al.* (1976) consideraram que na secagem térmica de materiais sólidos, a migração interna de água para a superfície do

material se dá, basicamente, através dos mecanismos de difusão devido ao gradiente de concentração (líquido e/ou vapor) e de escoamento por capilaridade.

A definição do mecanismo predominante em determinado momento da secagem não é tarefa fácil, tornando-se normal 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 um dos mecanismos citados, a secagem visa principalmente à preservação do produto, tanto no decorrer do processo, como na armazenagem, na qual devem ser mantidas as características iniciais desejáveis do material além de impedir o desenvolvimento microbiano. Outra finalidade da secagem é a redução do volume e do peso, facilitando o armazenamento e o transporte do produto (SOUSA, 2003).

2.3.1 Curvas de Secagem

Por meio da secagem é possível determinar a cinética de secagem, a qual procura determinar o comportamento do material sólido, sendo representada pelas curvas de secagem e de taxa de secagem. O comportamento da curva de secagem de um sólido úmido mediante um fluxo gasoso a uma determinada temperatura é sempre o mesmo, segundo Foust *et al.* (1982). Já a curva de taxa de secagem é obtida derivando-se os dados de umidade em função da taxa de secagem. Estes dois modelos de curvas estão representados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

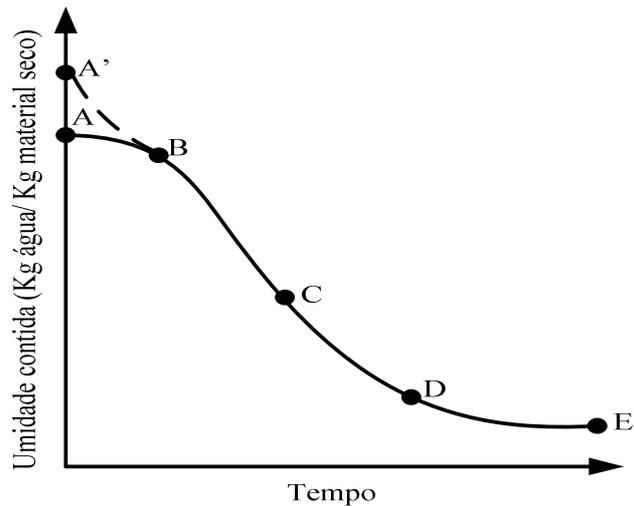


Figura 3: Curva de secagem típica em condições constantes de secagem; teor de umidade em função do tempo (GEANKOPLIS, 1993)

A representação através de uma curva é uma das formas mais simples de se descrever o comportamento da secagem de um material, em diferentes condições de operação do secador e umidade inicial do material.

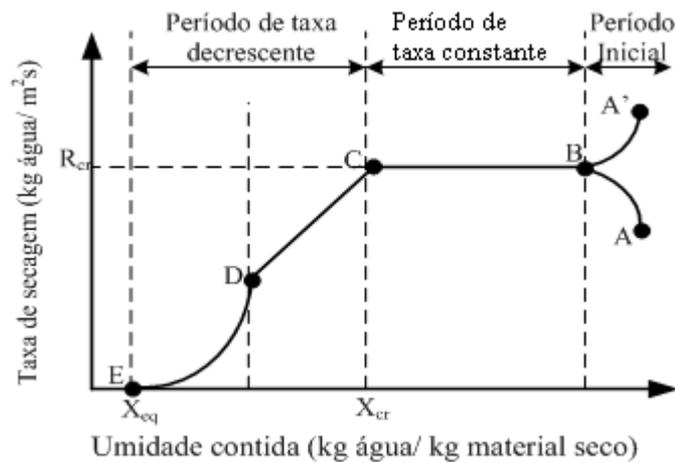


Figura 4: Curva de taxa de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função do teor de umidade (GEANKOPLIS, 1993)

Os períodos observados nas Figuras 3 e 4 representam:

- **Período AB e A'B - período inicial de secagem:** período de acondicionamento do material, ou seja, é o período em que o sólido e o meio secante tendem a uma condição de equilíbrio entre suas temperaturas. Com a elevação da temperatura do produto ocorre o

aumento de pressão e da taxa de secagem, este fenômeno continua até que a transferência de calor compense exatamente a transferência de massa. Se a temperatura do ar for inferior àquela do produto, esta última diminuirá até atingir o mesmo estado de equilíbrio. A duração deste período é insignificante em relação ao período total de secagem.

- **Período BC - período de taxa constante:** período em que a taxa de secagem permanece constante com a diminuição da umidade no sólido, como mostra a reta BC. Durante este período, como no anterior, a quantidade de água disponível dentro do produto é bem grande. A água evapora-se como água livre. A pressão de vapor de água na superfície é constante e é igual à pressão de vapor de água pura à temperatura do produto. A temperatura do produto por sua vez, é também constante e é igual à temperatura de bulbo úmido do ar, característica do fato de que as transferências de calor e massa se compensam exatamente. A velocidade de secagem é, por conseguinte, constante. Este período continua, enquanto a migração de água do interior até a superfície do produto for suficiente para acompanhar a perda por evaporação de água na superfície. No ponto C, chamado de ponto crítico da curva, o material sólido apresenta um teor de umidade crítico.

- **Período CD - primeiro período de taxa decrescente:** neste período, 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, fazendo com que esta fique mais pobre em líquido, e isto é demonstrado pelo ponto D, no qual o material não apresenta em sua superfície uma área significativamente saturada de líquido. Segundo Foust *et al.* (1982) 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, sendo que este mecanismo é muito lento, em comparação com a transferência convectiva que ocorre na superfície saturada.

- **Período DE - segundo período de taxa decrescente:** neste período toda a evaporação ocorre a partir do interior do sólido. Desde o momento em que a migração da água do interior do sólido para a superfície começa a ser deficiente, a taxa de secagem diminui. Durante este período, a troca de calor não é mais compensada, conseqüentemente, a temperatura do produto aumenta e tende assintoticamente à temperatura do ar. Por todo este período o fator limitante é a migração interna de água. Esta redução da taxa (ou velocidade) de secagem é às vezes interpretada como uma diminuição da superfície molhada, mas a interpretação mais freqüente é o abaixamento da pressão parcial de vapor

de água na superfície. No final deste período, o produto estará em equilíbrio com o ar e a velocidade de secagem é nula. 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.

Este período é quase sempre o único observado na secagem de produtos agrícolas e alimentícios. A complexidade dos fenômenos de secagem conduz os pesquisadores a proporem numerosas teorias e múltiplas fórmulas empíricas para predizerem a taxa de secagem.

2.3.2 Curvas Generalizadas de Secagem

As curvas generalizadas são utilizadas na avaliação das curvas de secagem, em que relacionam a umidade das amostras, adimensionalizada pela umidade inicial, com uma variável adimensional de tempo, definida a partir da taxa constante de secagem e da umidade inicial.

Os trabalhos realizados por Brunello *et al.* (1992) apresentaram o estudo da secagem de grãos analisada sob o ponto de vista do uso das curvas generalizadas. Os autores 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 (dX/dt) em $t=0$ pelo tempo, dividido pela umidade inicial (X_0) ou pelo teor de umidade livre do material, ou seja: $Y = X/X_0$ ou $Y = (X - X_e)/(X_0 - X_e)$ e $t_{ad} = N_c \cdot t/X_0$ ou $t_{ad} = N_c \cdot t/(X_0 - X_e)$. Os resultados obtidos comprovaram a viabilidade da utilização deste tipo de abordagem.

Hogdes (1982) estudou a influência da temperatura, gramatura e conteúdo de umidade da secagem de amostras de papel utilizando as curvas de taxa de secagem. O autor normalizou as taxas de secagem dividindo a taxa instantânea (em um t qualquer) pela taxa de secagem máxima, obtendo uma taxa de secagem normalizada TSN, como mostra a Equação 1.

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

em que: a e b são parâmetros do modelo de taxa de secagem normalizada, X , a umidade do material (g H₂O/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 *et al.* (1999), partindo da equação de Hogdes (1982), optou por utilizar uma normalização diferente para as taxas de secagem (TSNM), 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, para cada situação estudada como mostra a Equação 2.

$$TSNM = (N/N_c) = 1 - \exp\left[-\frac{X}{a_1}\right]^{b_1} \quad (2)$$

em que: TSNM é a taxa de secagem normalizada média, a_1 e b_1 são parâmetros do modelo de taxa de secagem normalizada.

2.3.3 Modelos Empíricos de Secagem

Segundo Madamba *et al.* (2003), para a modelagem das curvas de secagem, pode-se utilizar um modelo análogo 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 mostra a Equação 3.

$$-\frac{dX}{dt} = K(X - X_{\text{eq}}) \quad (3)$$

em que: X é o teor de umidade do produto em um determinado tempo t (base seca), X_{eq} é o teor de umidade de equilíbrio (base seca), determinado experimentalmente e K , a constante de secagem (min^{-1}).

Conforme Orikasa (2008) e Ghazanfari *et al.* (2006), da integração da Equação 3, assumindo a condição que em $t=0$, $X=X_0$, tem-se a Equação 4, conhecida como modelo de Lewis, que é geralmente utilizada no estudo da secagem em camada fina de produtos agrícolas.

$$X_R = \frac{X - X_{\text{eq}}}{X_0 - X_{\text{eq}}} = e^{-Kt} \quad (4)$$

em que: X_0 é o teor de umidade inicial (base seca) e t o tempo de secagem (min).

O modelo de Lewis (1921) é o mais utilizado 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).

Segundo Sousa (2003), o modelo desenvolvido para a constante de secagem (K) apresenta 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, o que o torna uma importante informação para descrever o fenômeno de secagem. Alguns autores preferem usar equações semi-empíricas oriundas do modelo difusivo ou de analogias com outros fenômenos, porém, o objetivo é sempre o mesmo, o de buscar uma forma de representar a cinética de secagem a partir de ajustes dos dados experimentais obtidos.

2.3.4 Secagem de Materiais Orgânicos

Muitos autores estudaram a cinética de secagem dos mais diversos tipos de materiais orgânicos. A 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.

Martins *et al.* (1995) estudaram a secagem, em câmara seca, do alecrim e hortelã e verificaram a necessidade do ajuste de equações cúbicas para representar as curvas de secagem destas espécies, que foram muito distintas. O alecrim com menor teor de umidade inicial, em razão de sua maior quantidade de matéria seca, teve secagem mais lenta, decorrente de suas características xerofíticas. A hortelã, que apresentou maior teor de umidade no início, teve secagem muito rápida. Assim as espécies testadas atingiram o limite máximo de umidade recomendado (10%) após 48 e 96 horas, respectivamente na hortelã e no alecrim.

Ghazanfari *et al.* (2006) estudaram a secagem, em camada delgada, de fibras de tecidos, em quatro diferentes temperaturas de secagem: 30, 50, 70 e 100 °C. Para os ajustes dos dados experimentais, foram utilizados 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 0,999, para todas as condições de secagem.

Pinto e Tobinaga (1992) realizaram experimentos de secagem analisando a cinética de secagem e a dinâmica de encolhimento de amostras de filés de peixe. Foi utilizado um secador de pratos, alimentado com ar, previamente seco, paralelamente a

superfície das amostras, com velocidade do ar de 1,0 m/s e temperaturas de 30, 35 e 40 °C. Os autores detectaram um período inicial de taxa constante, função das condições ajustadas para a temperatura e verificaram que a umidade crítica não dependeu destas condições, sendo possível dividir o período de taxa decrescente em dois períodos.

Martinazzo *et al.* (2007) estudaram a cinética de secagem, em camada delgada, de folhas de *Cymbopogon citratus* numa faixa de temperatura de 30 a 60 °C, sendo utilizados modelos semi-teóricos e empíricos para analisar os dados experimentais de secagem. Os resultados mostraram que o modelo de Midilli *et al.* (2002) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Pena *et al.* (2008) estudaram a secagem da fibra residual do maracujá para o aproveitamento do segundo resíduo da industrialização do suco de maracujá, produzido por uma indústria Paraense. Os autores estudaram a cinética de secagem do resíduo em estufa com recirculação de ar nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C. Foi verificado que o material apresentou uma umidade inicial de 83% e que a melhor condição de secagem, com base na análise sensorial, foi à 70° C.

2.4 ADSORÇÃO

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (GOMIDE, 1988).

Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção; adsortivo, o fluido em contato com o adsorvente e adsorvato as espécies químicas retidas pelo adsorvente, como mostrado na Figura 5.

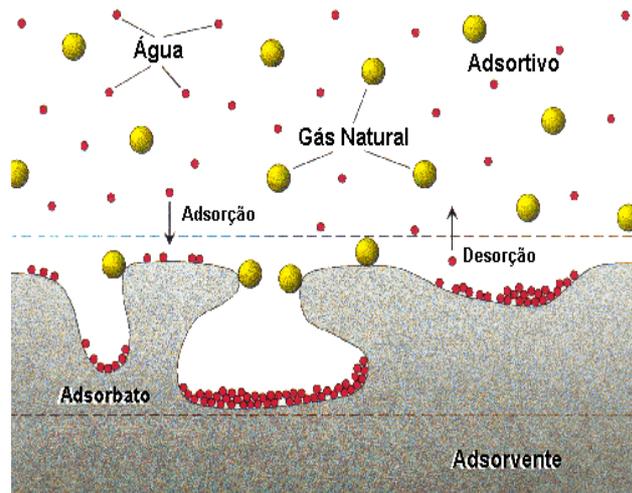


Figura 5: Nomenclatura da adsorção (NÓBREGA, 2001)

Segundo Borges (2006), a adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos de concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. Quando diversos componentes puderem ser adsorvidos, geralmente o sólido é seletivo, o que torna possível fracionar a solução. A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar excepcionalmente a 50%. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for a superfície externa por unidade de peso de sólido, tanto mais favorável será a adsorção. Por esta razão, os adsorventes são geralmente sólidos com partículas porosas.

Desta forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida (o adsorvato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsorvato) (GOMIDE, 1988).

A polaridade relativa do adsorvente e do adsorvato também influencia na adsorção, sendo que estas devem ser próximas. Por exemplo, o carvão ativado cuja superfície é fracamente polar tem preferência por solutos com baixa polaridade. Por esse motivo, a adsorção de solutos de baixa polaridade ao invés de água (solvente polar) é preferível (GEANKOPLIS, 1993).

O diâmetro da molécula de adsorvato também é muito importante na adsorção. Caso os poros do adsorvente sejam pequenos, moléculas grandes de adsorvato não

alcançarão os sítios de adsorção no interior dos sólidos, diminuindo assim a capacidade de adsorção (GEANKOPLIS, 1993).

Sabe-se da existência de forças na superfície externa dos sólidos, onde uma parte das ligações químicas acha-se livre. A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido (principalmente das características da superfície) e do tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na fabricação do adsorvente. A atração do sólido por certos tipos de moléculas é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturar os pontos ativos ou até que as condições da superfície, como a temperatura, sejam alteradas de modo a reduzir as forças de atração. Outras vezes o fenômeno é irreversível (GOMIDE, 1988).

A adsorção física é aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. A adsorção física é completamente reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes. A adsorção física pode acontecer em camadas múltiplas, sendo sempre exotérmica. Na adsorção há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a variação de entropia (ΔS) é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, a variação de entalpia (ΔH) será negativa, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

Por outro lado, na adsorção química (quimissorção) são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorvato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes. A adsorção química somente acontece em uma única camada (monocamada), e geralmente é precedida de adsorção física. A adsorção química é irreversível ou dificilmente reversível. O calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. A variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (YOUSSEF *et al.*, 2004).

2.4.1 Adsorventes

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, geralmente com estrutura monocristalina, com microporos de baixa variação de diâmetros e superfície interna acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto oriundo do adsorvido.

Apesar da caracterização molecular das superfícies adsorventes ainda não estar inteiramente desenvolvida, já se pode descrevê-la de maneira satisfatória. As superfícies destes sólidos são necessariamente irregulares a nível molecular e contém sítios com atração particular para adsorção de moléculas. Se estes sítios estão próximos, as moléculas adsorvidas podem interagir com outros sítios; se elas estão suficientemente afastadas, as moléculas adsorvidas somente podem interagir com seus sítios (NÓBREGA, 2001).

2.4.1.1 Principais adsorventes industriais

Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros). Muitas vezes os poros têm dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, resultando em conseqüência áreas de adsorção elevadíssimas (NÓBREGA, 2001). Os principais adsorventes de importância industrial são apresentados a seguir:

- **Carvão ativado:** O carvão ativado é obtido, normalmente, através da decomposição térmica de materiais carbonáceos, tais como: madeira, turfa, concha de coco, betuminosos, seguida pela ativação com vapor de dióxido de carbono, a elevadas temperaturas (700 – 1100 °C) (RUTHVEN, 1984). É comercializado sob a forma granular ou em pellets de 1,5 a 3,0 mm, com 50 a 60% de porosidade e densidade entre 0,45 e 0,85 t/m³ (GOMIDE, 1988). A superfície do carvão é essencialmente não polar embora uma ligeira polaridade possa surgir com a oxidação da superfície. Como resultado, estes adsorventes tendem a ser hidrofóbicos e organofílicos. São bastante usados para a adsorção de orgânicos no branqueamento do açúcar, na purificação de água e em sistemas para recuperação de solventes. O carvão ativo é considerado como o adsorvente mais empregado para a remoção de contaminantes de fontes de água potável, usualmente rios, lagos ou reservatórios. Por possuir forte afinidade por substâncias orgânicas, até mesmo quando presentes em baixas concentrações, tem se

tornado o principal método para o tratamento de efluentes carregados com estas substâncias.

- **Sílica-gel:** A sílica-gel é um produto granular, amorfo, duro e de grande porosidade, é obtido através da precipitação da sílica, a partir de soluções de silicato de sódio, com ácidos. Durante o processo de secagem, as partículas aglomeram-se para formar uma estrutura microporosa, onde o tamanho do poro é determinado principalmente pelo tamanho das micro-partículas originais (RUTHVEN, 1984). A sílica-gel é bastante utilizada em processos industriais para remover umidade de correntes gasosas, purificação de gases, fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, refino de produtos destilados de petróleo e recuperação de vapores de solventes orgânicos.
- **Alumina ativada:** A alumina ativada é um adsorvente poroso, preparado diretamente da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou do monohidrato, por desidratação e cristalização, a elevadas temperaturas (RUTHVEN, 1984). Este adsorvente encontra aplicação na desidratação de gases e líquidos e em aplicações específicas para a remoção de contaminantes de correntes líquidas.
- **Peneiras moleculares:** Os carvões ativados, geralmente, mostram pequena seletividade em processos de adsorção o qual envolvem moléculas com tamanhos diferentes. Através de procedimentos especiais de ativação, torna-se possível preparar adsorventes carbonáceos com pequena distribuição do tamanho dos microporos e que se comportam, devido a este fator, como peneiras moleculares (RUTHVEN, 1984). Peneiras moleculares são materiais com estruturas cristalinas de tamanho de poro bem definido e de ordem de grandeza molecular. Por muito tempo o termo peneira molecular e zeólita foram sinônimos. De acordo com Cavalcanti (2000), as peneiras moleculares alumino-fosfato representam a primeira classe de materiais óxidos livres de sílica. Muitos destes materiais exibem propriedades semelhantes as das zeólitas, podendo ser utilizadas como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisadores em muitos processos químicos. As principais vantagens das peneiras moleculares alumino-fosfatadas, quando comparadas com outros suportes, estão relacionadas à possibilidade de fazer variar as seguintes propriedades físico-químicas: tamanho e forma dos poros,

dimensões do sistema poroso, presença ou ausência de cavidades, propriedades dos sítios ácidos, propriedades superficiais, volume de vazios e composição da estrutura.

- **Terra-fuller:** A terra fuller é uma argila natural composta por silicato de alumínio e magnésio, semi-plástica quando úmida e bastante dura quando seca. Em seu estado natural possui de 40 a 60% de água livre. Este adsorvente é utilizado em processos industriais para o branqueamento, clarificação e neutralização de óleos minerais, vegetais, animais e no branqueamento de graxas e gorduras. A indústria do petróleo consome quase toda a produção mundial, pois, após o tratamento com terra fuller, seus produtos tornam-se límpidos e com melhor qualidade (GOMIDE, 1988).

2.4.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas são a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio da adsorção e o seu tratamento teórico (CIOLA, 1981).

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

Segundo Barros *et al.* (2001), a isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido. Estas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 6.

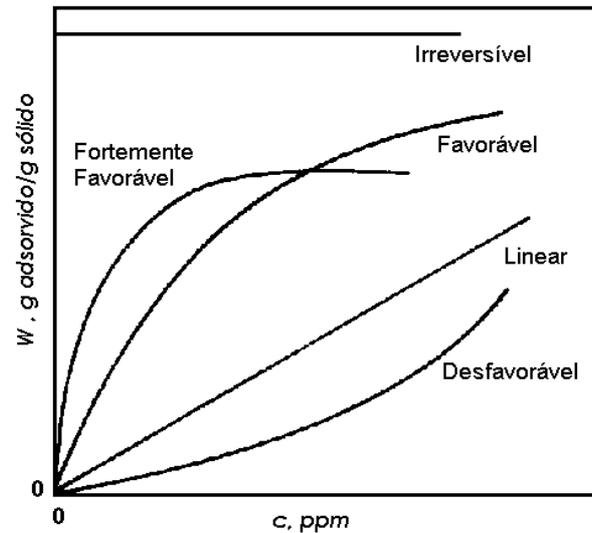


Figura 6: Isothermas de adsorção (BARROS *et al.*, 2001)

Para Teixeira *et al.* (2001), o formato da isoterma de adsorção depende do tipo de porosidade do sólido. A Figura 7 mostra os cinco primeiros tipos de isothermas sugeridos por BRUNAUER *et al.*, 1938.

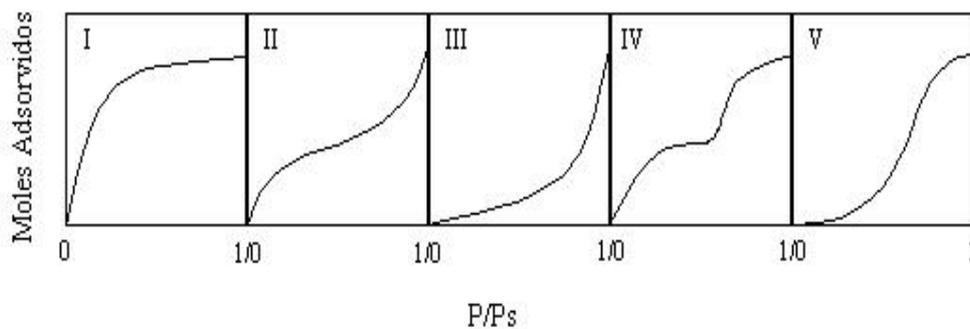


Figura 7: Tipos de isothermas

A isoterma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos. A isoterma do tipo II está relacionada à adsorção em sistemas não porosos. Nas isothermas do tipo IV a desadsorção não coincide com a adsorção (histerese), uma consequência da presença de finos capilares. Finalmente, isothermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

2.4.2.1 Isoterma de Langmuir

Neste tipo de isoterma considera-se que o soluto é adsorvido como uma monocamada na superfície homogênea do adsorvente, sendo que as moléculas adsorvidas não estão livres para se mover na superfície do mesmo. Todos os sítios de adsorção são considerados idênticos, podendo acomodar um, e somente um composto adsorvido. Desta forma, a energia do composto adsorvido é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outros compostos adsorvidos nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas. A probabilidade da molécula se adsorver é proporcional à concentração de adsorvato na fase fluida e o número de sítios de adsorção livres (BORGES, 2006). A Equação 5 mostra a isoterma de Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (5)$$

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).

Uma análise da equação de Langmuir pode também ser feita com base no parâmetro de equilíbrio adimensional, R_L , definido na Equação 6.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

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

Segundo Ortiz (2000), o valor de R_L é um parâmetro muito usado no modelo de Langmuir, uma vez que 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.

Segundo Borges (2006), o modelo de Langmuir falha em alguns aspectos devido à heterogeneidade da superfície. Em muitos casos, na adsorção química, os diferentes tipos

de centros ativos possuem capacidades distintas de adsorção para um determinado composto. Em outros, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Apesar de todas as limitações, a equação de Langmuir, se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas.

2.4.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção (LI *et al.*, 2005). Este modelo é expresso pela Equação 7.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (7)$$

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

A dedução matemática deste modelo admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato.

O modelo de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, ou seja, quando C_{eq} tende ao infinito, q_{eq} também tende ao infinito (SILVA, 2001).

A literatura apresenta vários modelos matemáticos que descrevem o comportamento das isotermas de adsorção, destacando-se os modelos de Henry, Redlich-Peterson, Radke - Prausnitz, Tóth, Giles e Brunauer-Emmett-Teller (BET), mas os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados.

2.4.3 Cinética de Adsorção

A descrição da adsorção sobre um sólido poroso requer um entendimento do comportamento do equilíbrio e do fenômeno de transferência de massa.

Em princípio, a cinética de adsorção pode ser regida por diferentes processos:

- Transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula através de uma camada de fluido de contorno que se encontra nos arredores da partícula (transferência de massa externa);
- Difusão de moléculas no líquido contido nos poros (difusão de poro);
- Difusão de moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície dos poros (difusão de superfície).

Segundo Valencia (2007), a dessorção acontece no sentido inverso dessas etapas.

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 (FIORENTIN, 2009).

2.4.3.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Segundo Cestari *et al.* (2005), o modelo de Lagergren (1898) propõe uma equação de velocidade desenvolvida para prever a adsorção em sistemas líquidos – sólidos, sendo baseada na capacidade de adsorção do sólido. A Equação 8 mostra a forma linear do modelo de pseudo-primeira ordem desenvolvido por Lagergren (1898).

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad (8)$$

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).

2.4.3.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Para o estudo da cinética de adsorção pode-se aplicar também a forma linear do modelo de pseudo-segunda ordem desenvolvido por Ho, conforme mostra a Equação 9.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (9)$$

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

2.4.4 Adsorção em Leito Fixo

O processo de adsorção de componentes de misturas fluidas através de colunas de leito fixo de materiais adsorventes porosos é uma das várias aplicações em Engenharia Química (KACZMARSKI *et al.*, 1997).

Várias são as características da dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo, tais como: a não linearidade nas isotermas de equilíbrio de adsorção, efeitos de interferência devido à competição do soluto por sítios adsorventes, resistência à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e fenômeno de dispersão fluidodinâmica (KACZMARSKI *et al.*, 1997). A interação destes efeitos produz frentes de concentração com algum grau de inclinação as quais se movem ao longo da coluna durante o processo de adsorção.

O sistema de leito fixo convencional é constituído por uma coluna de adsorção em que as partículas de adsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada, a qual é bombeada em fluxo ascendente ou descendente. Assim, as concentrações na fase fluida e sólida variam com o tempo e com a posição no interior do leito.

2.4.4.1 Curvas de ruptura

Uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorver contaminante, de tal forma que a saída do efluente cumpra-se com os níveis permitidos de concentração. Este tempo de trabalho pode ser expresso mediante a denominada curva de ruptura, demonstrada na Figura 8.

O projeto de uma coluna está baseado nas curvas de ruptura, ou seja, gráficos de $C/C_0 \times t$, em que C/C_0 se refere à razão entre a concentração de saída da coluna (C) e a concentração inicial de alimentação do sistema (C_0) e t , se refere ao tempo relativo a cada concentração de saída. Para isotermas extremamente favoráveis espera-se um comportamento de remoção quase como se fosse um degrau, isto é, com mínimas resistências difusionais (BARROS, 2003).

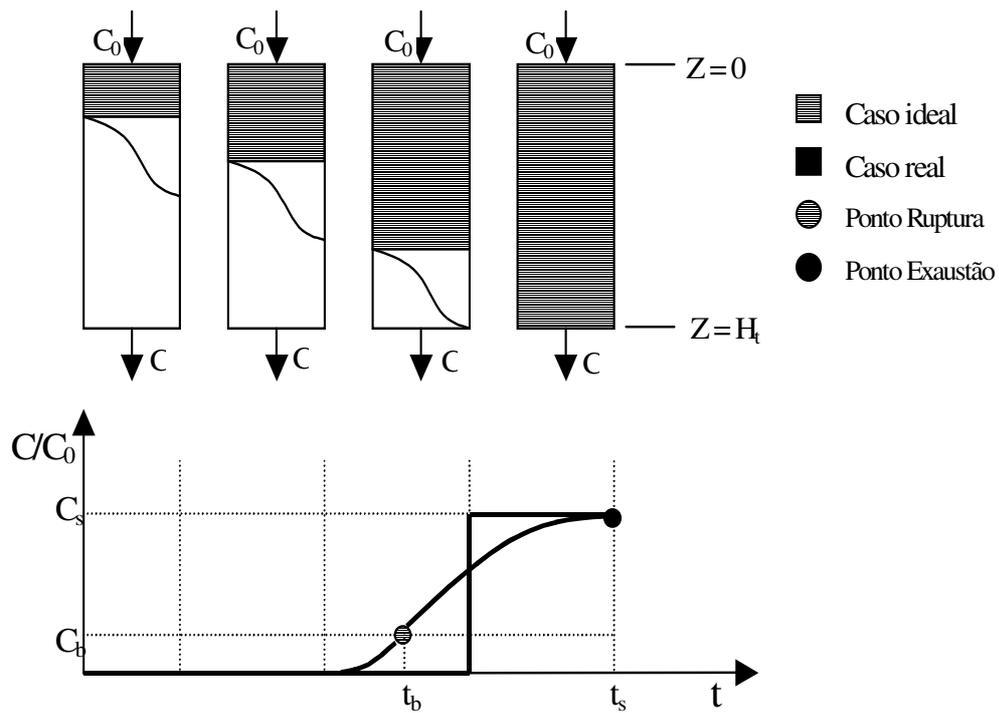


Figura 8: Curva de ruptura para leito fixo ($C/C_0 \times t$) (GEANKOPLIS, 1993)

O ponto de ruptura de uma coluna é especificado quando a concentração de saída do contaminante alcança algum limite permissível, sendo identificado pela coordenada (t_b , C_b). De maneira geral, define-se o ponto de ruptura como sendo igual ao ponto em que a concentração de saída da coluna é igual a 5% da concentração inicial, então, $C_b = 0,05C_0$.

Na medida em que a solução vai sendo alimentada, o contaminante é adsorvido da solução para o adsorvente, até o ponto em que não adsorve mais, indicando o completo esgotamento da coluna ($C/C_0 = 1$). Este ponto é definido como ponto de exaustão, sendo identificado pela ordenada (t_s , 1), em que t_s é o tempo necessário para a saturação do leito (GEANKOPLIS, 1993).

O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a adsorção. Esta região é definida como a Zona de Transferência de Massa (ZTM), ou seja, é a extensão do leito na qual a concentração passa de ponto de ruptura para ponto de exaustão (GEANKOPLIS, 1993).

Quando a taxa de alimentação da carga é constante, a ZTM se move de maneira e velocidade constantes para isotermas favoráveis. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de troca. A ZTM está diretamente relacionada à forma da isoterma de equilíbrio e com os efeitos difusionais (GEANKOPLIS, 1993).

Isotermas muito favoráveis originam pequenos comprimentos de ZTM, quando a coluna é operada com mínimas resistências difusionais. Portanto, a ZTM bem como os coeficientes de transferência de massa, dependem de vários fatores tais como vazão, diâmetro de partícula e concentração da solução inicial (BARROS, 2003).

2.4.5 Remoção de Resíduos Utilizando Adsorventes Alternativos

No processo de adsorção, há um crescente interesse de se desenvolver materiais alternativos que possam ser transformados em adsorventes e que apresentem características semelhantes ao carvão ativado. Dentre estes materiais pode-se destacar o bagaço de laranja, o bagaço da cana-de-açúcar, a casca de coco, a raspa de couro, o bagaço da maçã, sabugo de milho, etc.

O carvão ativado é geralmente o adsorvente mais utilizado para remoção de corantes devido a sua alta capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção. Esta capacidade é devida principalmente a sua característica estrutural e à estrutura dos poros, o que dá ao adsorvente uma grande área superficial, e também à natureza química, permitindo que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico para melhorar suas propriedades. Entretanto, o carvão ativado apresenta várias desvantagens, como alto custo e ineficiência com corantes dispersos e a cuba (IMMICH, 2006). A regeneração do carvão saturado também tem um alto custo, não é simples e resulta em perda de adsorvente.

Nos últimos anos, devido a estes inconvenientes encontrados no uso do carvão ativado, as pesquisas se intensificaram interessadas em produzir adsorventes alternativos para substituir o carvão ativado. A atenção tem sido direcionada para vários suportes sólidos naturais que são capazes de remover poluentes de água contaminada a um baixo custo. Custo é, na verdade, um importante parâmetro para comparar os materiais adsorventes. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se este requer pouco processamento, é abundante na natureza ou é um subproduto ou um resíduo de outra indústria (BAILEY, 1999).

Alguns resíduos sólidos agrícolas têm sido usados como adsorventes. Estes materiais estão disponíveis em larga quantidade e têm um elevado potencial de adsorção devido às suas características físico-químicas, com baixo custo.

No estudo da utilização de resíduos agrícolas como adsorvente, Arami *et al.* (2005) utilizaram a casca da laranja para remover dois corantes sintéticos DR23 e DR80,

de uma solução aquosa. Os autores procuraram determinar a quantidade de adsorvente, a concentração de corante, pH, a cinética e as isotermas para avaliação da capacidade de adsorção da casca da laranja. Os resultados mostraram que a casca da laranja é uma boa alternativa de uso como adsorvente.

Namasivayam *et al.* (1996) analisaram a remoção dos corantes: vermelho congo, laranja procion e rhodamine-B em seu estudo. O tratamento do adsorvente se deu pelo corte da casca da laranja em pequenos pedaços, seguido de secagem ao sol e moagem. O pó obtido foi peneirado. Neste trabalho também foram avaliados o efeito do tempo de contato e da concentração inicial de corante, o efeito da quantidade de adsorvente, as isotermas de adsorção pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados também mostraram que a casca da laranja pode ser uma boa alternativa de adsorvente.

Robinson *et al.* (2002) utilizaram a cevada, a espiga de milho e resíduos da maçã como adsorventes. Com estes três possíveis adsorventes, tentaram remover de um efluente artificial têxtil, os seguintes corantes reativos: Cibracon Red, Cibracon Blue, Cibracon Yellow, Remazol Red e Remazol Black. Neste caso, os estudos mostraram que a cevada apresentou um melhor adsorção (cerca de 82%) entre os três sólidos testados.

Dallago *et al.* (2005) fizeram uso de um adsorvente alternativo, utilizando as serragens e aparas do couro Wet Blue, como material adsorvente de corantes têxteis em soluções aquosas. No processo industrial, estas serragens e aparas são perdidas, de maneira que devem ser descartadas em aterros especiais, para evitar o lixiviamento do cromo para o meio ambiente. Para o estudo, foram utilizados os corantes têxteis Vermelho Drimarem X6BN (azóico), Amarelo Cibracrone (azóico), Azul Procion (antraquinona) e Índigo Carmine (índigo). A parte inovadora do trabalho de Dallago *et al.* (2005), foi o emprego de resíduos sólidos provenientes do processo de curtimento de couro (serragens e aparas), sérios poluentes ambientais, para a remoção de corantes dos efluentes da indústria têxtil. Os resíduos utilizados apresentaram elevada capacidade de adsorção, similar à do carvão ativado.

Pavan *et al.* (2008) utilizaram as cascas do maracujá amarelo como adsorvente para remoção do corante azul de metileno. O estudo foi realizado em batelada e se chegou à faixa de pH ótimo para adsorção como sendo de 7-10, o tempo de contato em agitação foi de 50 horas na temperatura de 25 °C. Os autores obtiveram uma elevada porcentagem de remoção, cerca de 90%, o que evidencia que este resíduo sólido agrícola também é uma boa alternativa de adsorvente, possuindo características adsorptivas semelhantes ao carvão ativado.

2.4.5.1 Estudos para a remoção do corante reativo azul 5G do efluente têxtil

No Laboratório de Sistemas Particulados da UEM-Maringá, foram realizados três trabalhos que buscavam a remoção do corante reativo azul 5G do efluente têxtil, sendo estes apresentados a seguir.

Borges (2006) estudou a aplicação de dois processos para a remoção do corante reativo azul 5G de um efluente têxtil sintético. No primeiro, foi realizado um estudo da cinética de adsorção do corante reativo em carvão ativado (oriundo da casca do coco) por dois métodos: o sistema batelada em banho finito e posteriormente em sistema contínuo em coluna de leito fixo. Foram variadas as vazões de alimentação da coluna em 1, 2, 3 e 4 mL/min, as concentrações da solução de corante em 50, 60, 70 e 80 ppm e a temperatura da solução em 30,40 e 60 °C. Os resultados mostraram uma remoção de corante de 68 % utilizando somente a adsorção para o tratamento. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados de equilíbrio, sendo que este último apresentou os melhores resultados. A capacidade de adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado foi favorecida quando a temperatura aumentou de 30°C para 40°C com pH da solução ajustado em 7. No segundo, foi avaliado o desempenho de um processo combinado 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 µm, em pressões de 1, 3 e 5 bar na temperatura de 25 °C, com posterior tratamento do permeado em coluna de adsorção contendo carvão ativado como adsorvente. O sistema compreendia 3 colunas de leito fixo de 12cm de altura com fluxo ascendente, operando simultaneamente nas melhores condições de adsorção pré-determinadas, isto é, na temperatura de 30°C e vazão de 2 mL/min. Os resultados para o processo de separação por membranas mostraram que o maior fluxo estabilizado de permeado foi obtido com a membrana cerâmica de 0,005 µm a 1,0 bar. Para o sistema combinado membrana-adsorção, os resultados apresentaram excelentes valores na remoção do corante, acima de 90 % com membranas de nano e 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 permitindo o retorno da água tratada ao processo.

Mendes (2008) estudou a combinação dos processos de separação por membranas e adsorção para o tratamento de um efluente têxtil *in natura* obtido de uma lavanderia industrial, objetivando a remoção de corantes e reutilização da água no processo. Em seu

trabalho foram coletados três lotes de efluente 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 660 nm, obtido por varredura. Para o processo de separação por membranas as condições operacionais foram: membranas cerâmicas de 0,01 μm e 0,1 μm , 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 maior remoção de corante e menor carga orgânica. O permeado obtido na membrana foi encaminhado para a adsorção em processo contínuo, no qual o carvão ativado foi utilizado como adsorvente. 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 concentração de corante após o processo com membranas possibilitou a mudança da variável do processo, ou seja, a variável de importância deixou de ser a cor e passou a ser a DQO.

Fiorentin (2009) estudou a aplicação do processo de separação por membranas e adsorção em bagaço de laranja para a remoção do corante reativo azul 5G de um efluente têxtil sintético. 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%. Para o preparo do adsorvente, o bagaço de laranja foi submetido à secagem convectiva em temperaturas que variaram na faixa de 33 a 92 (± 1)°C, mantendo-se a velocidade do fluxo gasoso constante em 1,3 m/s. 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 °C favorecem a adsorção do corante no bagaço com área superficial de $2,76 \pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$. A temperatura da solução não exerceu influência significativa na adsorção do corante pelo

bagaço de laranja. Os dados de equilíbrio na temperatura de 25 °C foram melhor representados pelo modelo de Langmuir, obtendo-se um $q_{\text{máx}} = 44,81 \text{ mg/g}$. 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. Já 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.

2.5 CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso de corantes em indústrias, principalmente em indústrias têxteis, provoca sérios danos ambientais quando os resíduos industriais não são corretamente tratados. O processo de tratamento de resíduos é importante para impedir a poluição de águas e solo, evitando, portanto, a contaminação ambiental. Além disso, o excesso de corantes em águas acarreta o aumento do índice de mortandade de peixes, por ser um composto tóxico quando em grande quantidade. Quando consumido juntamente com a água, pode causar sérios problemas à saúde humana.

Nos últimos anos, regulamentações rigorosas têm sido estabelecidas em muitos países referentes ao descarte de efluentes coloridos. A legislação governamental está se tornando cada vez mais rigorosa para que as indústrias têxteis se ajustem aos padrões requeridos, minimizando o impacto ambiental.

A resolução CONAMA N° 357/05 estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos de água, não fixando valores máximos para o parâmetro de cor, porém, o lançamento não poderá modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não pode haver alteração. No caso de efluentes têxteis, estes geralmente estão classificados como águas salinas e no Art. 18 da Lei Estadual 997/76 de São Paulo, os padrões de emissão de efluentes líquidos são: valores de pH entre 5 e 9 e temperatura menor que 40 °C.

O desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento destes efluentes tem sido objeto de estudo de grande interesse nas últimas décadas, podendo-se destacar o processo de adsorção dentre os vários tipos de tratamento de efluentes industriais.

Vários trabalhos estão sendo desenvolvidos para a utilização de adsorventes não convencionais que possuam características adsorptivas comparáveis ao carvão ativado para a remoção de diversos tipos de corantes, como é o caso dos resíduos sólidos agrícolas, com a vantagem de serem mais baratos e estarem disponíveis em maior quantidade.

Os trabalhos desenvolvidos por Pavan *et al.* (2008) utilizaram apenas as cascas do maracujá amarelo como adsorvente e não o resíduo todo da indústria de processamento do suco do maracujá. Portanto, torna-se interessante o estudo da remoção de corantes têxteis por adsorção, utilizando o resíduo completo da indústria, mesmo que o processo de secagem seja uma etapa de pré-tratamento do bagaço para prepará-lo como adsorvente, eliminando a água presente nos poros tornando-os livres para a adsorção do corante, além de evitar a sua degradação.

Mesmo que o processo de secagem promova um aumento de custo na obtenção do adsorvente alternativo, ainda assim, a utilização deste resíduo agroindustrial como adsorvente é economicamente viável, por apresentar uma capacidade adsorptiva natural não sendo necessária a realização de qualquer tipo de ativação na sua superfície.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Efluente Têxtil

As indústrias têxteis da região de Maringá-PR geram um efluente composto principalmente pelo corante reativo azul 5G, amplamente utilizado no processo de tingimento dos tecidos, numa concentração média de 70 ppm. Este corante possui uma massa molar de 840,1 g/gmol e sua estrutura molecular está apresentada na Figura 9.

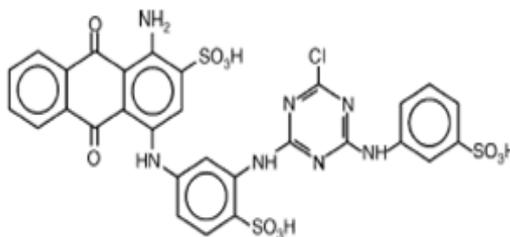


Figura 9: Estrutura molecular do corante reativo azul 5G (SANTOS *et al.*, 2007)

Neste trabalho, foram preparadas soluções sintéticas a partir do corante reativo azul 5G dissolvido em água destilada com concentrações que variaram de 0 à 200 ppm (similar à faixa de lançamento do efluente real) e pH original $5,0 \pm 0,2$, utilizadas nos testes experimentais de adsorção.

3.1.2 Adsorvente

O bagaço do maracujá amarelo, constituído pelo flavedo (parte com coloração) e albedo (parte branca), foi obtido da indústria Polpa Norte, localizada na cidade de Japurá-PR. Após a coleta da matéria-prima, esta foi triturada em liquidificador doméstico e separada em amostras de aproximadamente 500g. Cada amostra foi colocada em sacos plásticos que depois foram vedados. Os pacotes foram estocados em um congelador, onde a temperatura foi mantida a $-15 \pm 2^\circ\text{C}$.

3.2 PROCESSO DE SECAGEM

3.2.1 Determinação da Umidade Inicial do Bagaço

A umidade inicial em base seca (b.s.) do bagaço foi determinada (em triplicata) pelo método padrão em estufa, que consiste em colocar uma determinada massa de amostra em estufa na temperatura de 105 °C, por 24 h. A massa inicial e final de cada amostra foi pesada em balança digital (GEHAKA Linha Bg 4000 – precisão: 0,01g) e a umidade foi calculada pela Equação 10.

$$X (b.s.) = \frac{M_{úmida} - M_{seca}}{M_{seca}} \quad (10)$$

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

3.2.2 Módulo Experimental de Secagem

Para o levantamento dos dados cinéticos necessários no estudo da secagem convectiva do bagaço do maracujá amarelo, foi utilizado um secador convectivo de bancada com fluxo transversal, conforme mostra a Figura 10.

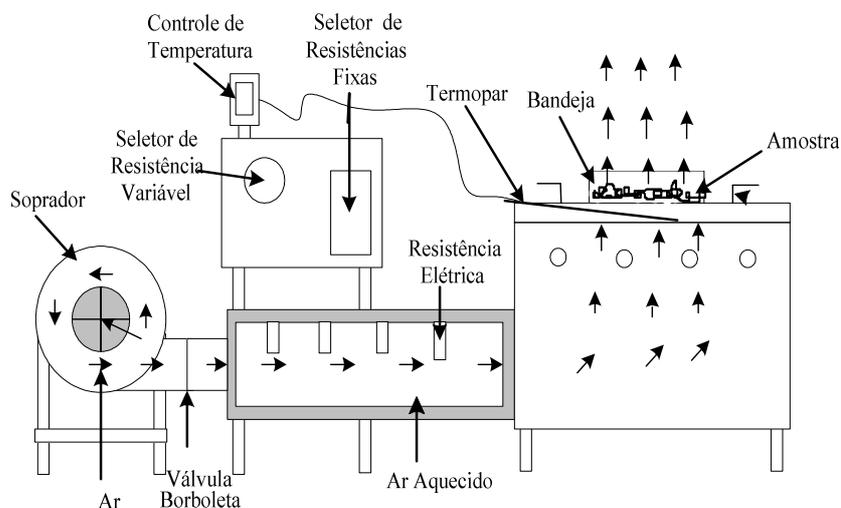


Figura 10: Módulo experimental, sistema convectivo (LUZ, 2006)

O módulo possui um soprador de ar com ajuste de velocidade realizado por um *damper*, 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.

3.2.3 Determinação das Curvas de Secagem

Para a preparação do adsorvente, o bagaço do maracujá foi submetido à secagem, sendo os experimentos realizados em duplicata, com variação da velocidade do fluxo gasoso (0,8; 1,0 e 1,3 m/s) e da temperatura (35, 45, 55 e 65°C). Alguns ensaios experimentais foram descartados uma vez que se observou uma perda de água do bagaço com o descongelamento. A velocidade do fluxo gasoso foi monitorada durante todos os experimentos com o auxílio de um anemômetro digital portátil (Modelo TAVR-650) e a umidade relativa do ar com auxílio de um psicrômetro digital portátil (Modelo THWD-1).

Após o descongelamento, aproximadamente 500g de amostra previamente preparada foi colocada, em camada delgada, na bandeja do secador convectivo para cada condição de secagem. Nos primeiros 30 minutos, pesava-se a bandeja em balança digital (GEHAKA Linha Bg 4000 – precisão: 0,01g) num intervalo de 2 minutos, em seguida, até 1 hora o intervalo de pesagem passou a ser de cinco minutos e de uma hora à uma hora e meia de 10 minutos, depois o intervalo passou a ser de 15 minutos até o final da secagem, isto é, até massa constante. Com os dados experimentais coletados, construíram-se as curvas de secagem, obtidas por gráficos de umidade em função do tempo. A umidade em cada instante foi obtida a partir da Equação 11.

$$X (b.s.) = \frac{M(t) - M_{seca}}{M_{seca}} \quad (11)$$

em que: M_{seca} é a massa seca do bagaço obtida a partir da umidade inicial, determinada em estufa. $M(t)$ é a massa em cada tempo e $X(b.s.)$ é a umidade em cada instante, em base seca.

3.2.4 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, obtendo-se o valor da umidade nos pontos originalmente utilizados na construção das curvas de secagem, conforme SOUSA (2003).

O procedimento para o cálculo da taxa de secagem no ponto i está detalhado na Equação 12.

$$\begin{aligned}
 & (\Delta X/\Delta t)_{i-} \text{ (entre } i-1 \text{ e } i) \text{ e } (\Delta X/\Delta t)_{i+} \text{ (entre } i \text{ e } i+1) \\
 & (\Delta X/\Delta t)_i = [(\Delta X/\Delta t)_{i-} + (\Delta X/\Delta t)_{i+}] / 2 \\
 & \text{em } X_0 = (\Delta X/\Delta t)_{0+} \text{ ou } (\Delta X/\Delta t)_{i+} \\
 & \text{em } X_C = (\Delta X/\Delta t)_{X_e-}
 \end{aligned} \tag{12}$$

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

As curvas de secagem obtidas para as diferentes condições experimentais foram generalizadas, adimensionalizando-se a umidade e o tempo, e as curvas de taxa de secagem foram generalizadas adimensionalizando-se a taxa de secagem sendo denominada TSN (Taxa de Secagem Normalizada). A escolha do melhor modelo foi feita com base nos maiores valores do coeficiente de determinação (R^2) e do Teste F, calculado conforme mostra a Equação 14. Esses modelos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Modelos para ajustes das curvas generalizadas de secagem

Modelo	Equação
Page (1949)	$X_{ad} = \exp(-k_2 t a d^{a_2})$
Motta Lima (2002)	$X_{ad} = \exp(-k_3 t a d^{(a_3 t a d + b_3)}) + 0,01$
Hogdes (1982)	$TSN = 1 - \exp(-(\frac{X}{a_4})^{b_4})$
Toffoli (2005)	$TSN = 1 - \exp(-(\frac{X}{a_5})^{(b_5 X + c_5)})$

em que: $X_{ad} = X/X_0$, X é a umidade em dado tempo e X_0 é a umidade inicial do bagaço do maracujá; $t_{ad} = t.N_c/X_0$, em que t_{ad} é o tempo adimensional, t é o tempo, N_c é a taxa de secagem constante; TSN significa taxa de secagem normalizada ($N/N_{máx}$), N é a taxa instantânea de secagem e $N_{máx}$ é a taxa máxima de secagem; k_2 , k_3 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 , b_3 , b_4 , b_5 e c_5 são os parâmetros das equações, que foram obtidos com o auxílio do *software* Statística 6.0®.

3.2.6 Ajustes de Modelos Matemáticos aos Dados de Secagem

A cinética de secagem convectiva também pode ser caracterizada a partir dos dados do adimensional de umidade (AD), sendo que $AD = (X - X_e)/(X_0 - X_e)$, em função do tempo do processo. Os modelos semi-empíricos descritos na Tabela 3 foram utilizados para ajustar os dados experimentais.

Tabela 3: Modelos matemáticos para a cinética de secagem

Modelo	Equação	Referências
Exponencial Simples	$AD = \exp(-kt)$	Abe e Afzal (1997)
Page	$AD = \exp(-kt^v)$	Karathanos e Belessiotis (1999)
Henderson e Pabis	$AD = A \exp(-kt)$	Henderson e Pabis (1961)
Logaritmo	$AD = B \exp(-kt) + c$	Yaldiz <i>et al.</i> (2001)
Exponencial dois termos	$AD = C \exp(-k_0 t) + D \exp(-k_1 t)$	Ozdemir e Devres (1999)
Wang e Singh	$AD = 1 + Et + Ft^2$	Wang e Singh (1978)

em que: k , v , A , B , C , D , E , F , k_0 e k_1 são constantes dos modelos; t é o tempo de secagem (s).

Os parâmetros dos modelos foram obtidos por regressão não linear (Quasi-Newton), critério de convergência de 0,0001, com o auxílio do *software* Statística 6.0®. O critério para a escolha do melhor modelo foi com base nos maiores valores obtidos do coeficiente de determinação (R^2) e do Teste F, e nos menores valores da raiz do erro médio (RM) (FIORENTIN, 2009). As Equações 13 e 14 apresentam como foram calculados os valores do RM e do Teste F.

$$RM = \left(\frac{1}{N_1} \sum_{i=1}^N (X_{\text{exp},i} - X_{\text{pred},i})^2 \right)^{1/2} \quad (13)$$

$$\text{Teste F} = \frac{\sum \bar{X}_{\text{pred},i}^2}{\sum \bar{X}_{\text{resid},i}^2} \quad (14)$$

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

3.2.7 Determinação do Coeficiente de Difusividade e da Energia de Ativação

A teoria difusional se apóia exclusivamente sobre a lei de Fick, a qual expressa que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração da água. 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 15.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{\text{eff}} (\nabla^2 X) \quad (15)$$

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

Esta forma de Fick é simplificada, já que ela despreza a interdifusão, mas esta hipótese é justificada, uma vez que a água migra dentro de uma matriz fixa. Assume-se, na solução da Equação 15, as seguintes condições iniciais e de contorno:

- condição inicial, $t = 0$ e $0 \leq z \leq \text{espessura (L)}$: $X = X_0$
- condição de contorno na base do sólido, $z = 0$ e $t \geq 0$: $\frac{\partial X}{\partial z} = 0$
- condição de contorno na superfície do sólido, $z = L$ e $t \geq 0$: $X_L = X_e$

As soluções analíticas, respectivamente para a condição inicial e as duas condições de contorno do sólido são dadas por CRANK (1975):

$$Y = \frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{4L^2}\right) \quad (16)$$

Y - adimensional de teor de água;

X - teor de água médio, kgH₂O/kgm_{seca};

X_{eq} - teor de água de equilíbrio, kgH₂O/kgm_{seca};

X₀ - teor de água no instante inicial, kgH₂O/kgm_{seca};

D_{eff}- coeficiente de difusividade, m²/s;

t - tempo, s;

L - comprimento característico, semi-espessura da amostra, m.

Para tempos longos de secagem considera-se n=1 e a Equação 16 pode ser reduzida à apenas o primeiro termo da série, obtendo-se a Equação 17 (FIORENTIN, 2009).

$$X = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{eff} t}{4L^2}\right) \quad (17)$$

Linearizando a Equação 17 e plotando-se o gráfico de ln(X) em função do tempo obtém-se a inclinação (K₀) de acordo com a Equação 18, a partir da qual foi possível determinar a D_{eff} para cada condição de secagem.

$$K_0 = \frac{\pi^2 D_{eff}}{4L^2} \quad (18)$$

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

Pode-se entender a difusividade como a facilidade com que a água é removida do material. Como a difusividade varia conforme mudam as condições de secagem (temperatura e velocidade do fluxo gasoso), ela não é intrínseca ao material. Assim, convencionou-se chamá-la de difusividade efetiva (SOUSA, 2003). O coeficiente de difusão (D_{eff}) é uma difusividade efetiva que engloba os efeitos de todos os fenômenos que podem intervir sobre a migração da água, sendo dependente da temperatura, como mostra a

Equação 19, utilizada para o cálculo da energia de ativação para cada condição de secagem.

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{R T}\right) \quad (19)$$

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

3.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

3.3.1 Preparação do Adsorvente

Para a realização dos testes de adsorção, o material foi descongelado à temperatura ambiente e seco em secador convectivo nas condições de secagem descritas no item 3.2.3.

Após seco, o bagaço foi triturado também em liquidificador doméstico e classificado granulometricamente por meio de peneiras da série Tyler, em partículas com diâmetro médio de 0,5, 0,25 e 0,106 mm. Estas granulometrias estão dentro da faixa utilizada por PAVAN *et al.*, 2008. Este bagaço seco e classificado foi colocado em sacos plásticos vedados para a realização das análises em batelada e em leito fixo.

3.3.2 Caracterização do Bagaço

3.3.2.1 Área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros

O método da adsorção de N_2 baseia-se na teoria das multicamadas, na qual se considera que a adsorção sobre camadas pode variar entre zero e infinito e seja equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície. As quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio. A partir da isoterma de N_2 é possível calcular as propriedades texturais com o auxílio de alguns modelos, tais como

Brunauer-Emmett-Teller (BET), Barret-Joynere-Halenda (BJH) e Dubunin-Radushkevich (DR) (BORGES, 2006).

As caracterizações superficiais do bagaço utilizado como adsorvente foram realizadas a partir das isotermas de adsorção física de N₂ (77K) em um adsortômetro QUANTACHORME, modelo NOVA-1200. As análises foram feitas com o bagaço seco nas temperaturas de 35, 45, 55 e 65 °C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s, com partículas de diâmetro médio de 0,106 mm. Com o auxílio do software AUTOSORB for Windows® (versão 1.19), foi determinada a área superficial específica (SBET), calculada segundo o método Brunauer-Emmet-Teller (BET) para pontos de pressão relativa na faixa de 0,01 a 0,2, enquanto que a distribuição de volume de poros (V_{poros}) e o diâmetro médio dos poros foram calculados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A determinação da imagem da superfície das partículas do bagaço do maracujá amarelo foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento SHIMADZU SUPERSCAN SS-550. Foram determinadas as micrografias para o bagaço ainda não utilizado como adsorvente, seco na temperatura de 55 °C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3m/s, bem como para o bagaço que foi submetido à saturação com o corante.

3.3.3 Adsorção em Batelada

3.3.3.1 Determinação da curva de calibração do corante

Para os ensaios de adsorção, construiu-se uma curva de calibração variando-se a concentração inicial da solução de corante de 0 a 110 ppm. Determinou-se a concentração da solução utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU UV 1203 no comprimento de onda, pré-definido por varredura, de 610 nm.

3.3.3.2 Determinação da granulometria e pH da solução

O objetivo deste ensaio foi o de analisar a influência das variáveis granulometria e pH da solução e também determinar as condições operacionais mais favoráveis para a adsorção em batelada. Assim, nos testes experimentais, foram utilizadas partículas de

diâmetro médio de 0,5, 0,25 e 0,106 mm, secas na temperatura de 55 °C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s, e solução de corante na concentração inicial de 70 ppm com pH ajustado na faixa de valores de 1 a 12, utilizando-se soluções de NaOH (0,1 M) e H₂SO₄ (0,1 M) para a correção do pH.

Os testes foram realizados em triplicata, nos quais 0,25 g de adsorvente foram colocados em erlenmeyers contendo 25 mL de solução de corante, sendo estes deixados em repouso por 24 h à temperatura ambiente. Foi utilizada a concentração de 70 ppm por ser a concentração média de saída do efluente real da indústria têxtil e a razão massa/volume em todos os testes em batelada foi a mesma utilizada por PAVAN *et al.*, 2008.

Em seguida, as soluções foram filtradas em papel de filtro quantitativo e as absorbâncias determinadas em espectrofotômetro SHIMADZU UV 1203 no comprimento de onda de 610 nm. A porcentagem de remoção do corante foi calculada por meio da Equação 20.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_i - C_f)}{C_f} \quad (20)$$

em que: C_i é a concentração inicial da solução de corante (ppm) e C_f é a concentração após a adsorção (ppm).

3.3.3.3 Teste cinético

O estudo da cinética de adsorção do corante reativo azul 5G pelo bagaço do maracujá foi realizado utilizando-se partículas de diâmetro médio de 0,106 mm secas a temperatura de 55°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s. Os demais ensaios em batelada também foram realizados nesta mesma condição.

As concentrações das soluções utilizadas foram 25, 50, 75 e 100 ppm com pH ajustado em 2. Variou-se a agitação em 60 e 150 rpm e também a temperatura em 25 e 40 °C para cada concentração. Os testes foram realizados em duplicata.

Os erlenmeyers contendo 25 mL de solução de corante e 0,25 g de adsorvente foram colocados em um shaker por um período de 24 h, sendo que cada frasco foi retirado do shaker em intervalos de tempo pré-determinados e a amostra filtrada em papel de filtro quantitativo. A concentração de cada amostra foi determinada por meio da leitura da absorbância em espectrofotômetro SHIMADZU UV 1203, no comprimento de onda de

610 nm. Assim, determinou-se o tempo necessário para se atingir o equilíbrio entre a solução de corante e o bagaço do maracujá.

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentados nas Equações 8 e 9 do Capítulo II também foram ajustados aos dados experimentais da cinética de adsorção.

3.3.3.4 Determinação das isothermas de adsorção

Para a determinação das isothermas foram realizados experimentos em duplicata, nos quais 0,25 g de adsorvente foram colocados em erlenmeyers contendo 25 mL de soluções de corante em concentrações que variaram entre 10-200 mg/L e pH ajustado em 2. Os erlenmeyers foram colocados em um shaker na rotação de 60 rpm por um período de 30 minutos (tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido). As isothermas de adsorção foram determinadas nas temperaturas de 25 e 40 °C.

Ao final do ensaio, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo e determinou-se, então, as concentrações de equilíbrio em espectrofotômetro. A quantidade de corante removida pelo adsorvente no equilíbrio (q_{eq}) foi calculada, em cada um dos frascos, utilizando-se a Equação 21.

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C_f)}{m_{ads}} \quad (21)$$

em que: C_0 é a concentração inicial da solução, C_f é a concentração final após ser atingido o equilíbrio da solução (ppm), V é o volume da solução de corante nos frascos em L, m_{ads} é a massa do adsorvente em g e q_{eq} , a quantidade de corante removido no equilíbrio (mg cor/g ads).

Os modelos de Langmuir e Freundlich, apresentados nas Equações 5 e 7 do Capítulo II, foram ajustados aos dados experimentais, sendo que seus parâmetros foram determinados utilizando-se o *software* Statistica 6.0[®] e o método de estimativa *Quasi-Newton*. A escolha do melhor modelo foi baseada no maior valor do R^2 e no menor valor da soma dos quadrados do erro relativo (SSRE), calculada de acordo com a Equação 22.

$$SSRE = \sum \left(\frac{q_{eq}^{obs} - q_{eq}^{pred}}{q_{eq}^{obs}} \right)^2 \quad (22)$$

em que: q_{eq}^{obs} é a quantidade de corante adsorvido pelo bagaço do maracujá no equilíbrio, (mg corante/ g adsorvente), obtido experimentalmente e q_{eq}^{pred} a quantidade de corante adsorvido pelo bagaço do maracujá no equilíbrio, (mg corante/ g adsorvente), calculado pelo modelo.

3.3.3.5 Dessorção do bagaço do maracujá

Para o estudo da dessorção do bagaço, os experimentos foram realizados em duas etapas e em duplicata.

A primeira etapa consiste na saturação do bagaço, na qual 1,5 g de adsorvente foram adicionados em erlenmeyers contendo 150 mL de solução de corante com concentração de 70 ppm e pH 2. Os erlenmeyers foram colocados em um shaker na rotação de 60 rpm por um período de 30 minutos à temperatura de 25°C. Em seguida, a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo e o bagaço retido no filtro foi seco em estufa à temperatura de 55 °C, até peso constante.

Na segunda etapa, utilizou-se água destilada com pH ajustado em 2, 4, 6, 8, 10 e 12 para a avaliação do processo de dessorção, sendo utilizadas soluções de NaOH (0,1M) e H₂SO₄ (0,1M) para a correção do pH. Foram adicionados 0,25 g de bagaço saturado e seco em cada erlenmeyer contendo a água destilada com diferentes valores de pH e levados ao shaker na rotação de 60 rpm e temperatura de 25°C, por 30 minutos, sendo que em intervalos de tempo pré-determinados foi medido o pH das soluções para analisar a sua variação. Ao final do ensaio, as amostras foram filtradas e sua concentração final determinada pela leitura da absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 610 nm. A porcentagem de dessorção foi calculada de acordo com as Equações 23 e 24.

Cálculo da concentração de corante retida no bagaço após ser atingido o tempo de equilíbrio:

$$C(\text{corante retido no bagaço}) = C_0 \cdot \% \text{Remoção}_{\text{noequilíbrio}} \quad (23)$$

em que: C é a concentração de corante no bagaço no equilíbrio (ppm), C₀ é a concentração

inicial da solução de corante e % Remoção é a porcentagem de remoção de corante no equilíbrio.

Cálculo da porcentagem de dessorção:

$$\% \text{ Dessorção} = \frac{C(\text{corante na água destilada após dessorção}) \cdot 100}{C(\text{corante retida no bagaço})} \quad (24)$$

3.3.4 Adsorção em Processo Contínuo

3.3.4.1 Módulo experimental

O módulo experimental para a realização da adsorção em processo contínuo é composto de uma coluna de vidro encamisada, com diâmetro interno de 2,5 cm e altura de 50 cm, contendo um recipiente para alimentação da solução de corante, um recipiente para coleta do permeado da coluna, uma bomba peristáltica (COLE PARMER 6-600 rpm) e um banho termostático, conforme mostra a Figura 11.



Figura 11: Foto da coluna de adsorção

3.3.4.2 Operação da coluna de adsorção

Para os ensaios em batelada, utilizou-se partículas com diâmetro médio de 0,106 mm, mas para a adsorção em leito fixo, as partículas muito pequenas provocaram a compactação da coluna. Assim, nos testes experimentais em leito fixo, foram usadas partículas com diâmetro médio de 0,5 mm.

No processo em leito fixo, o bagaço foi previamente pesado e colocado em um béquer com água destilada por aproximadamente 120 minutos para o intumescimento das partículas. Após o intumescimento do adsorvente, este foi colocado cuidadosamente junto com a água destilada na coluna e deixado em repouso por 30 minutos para a formação do leito.

Os primeiros experimentos de remoção do corante em coluna foram realizados com o objetivo de se determinar qual a melhor vazão de operação para a coluna, ou seja, minimizar as resistências difusionais, para posterior obtenção de isotermas dinâmicas. Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 25°C, com concentração inicial da solução de corante de 70 ppm em pH 2 e massa de adsorvente de 3,9 g, o que corresponde a uma altura de leito de 15 cm. Foram investigadas as vazões de 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 mL/min. 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.

Após ser determinada a melhor vazão, variou-se as concentrações da solução de corante em 35 e 50 ppm em pH 2, com altura do leito de 15 cm e temperatura de 25°C.

Definida a melhor vazão e a melhor concentração para se trabalhar na coluna, ou seja, aquela na qual se tem um maior tempo de ruptura, uma menor zona de transferência de massa e uma maior quantidade de corante removida, então, variou-se também a altura do leito para 23 cm utilizando-se 6 g de adsorvente.

3.3.4.3 Dimensionamento da coluna de adsorção

O projeto de uma coluna de adsorção deve levar em consideração muitos parâmetros que podem influenciar significativamente na zona de transferência de massa, tais como: a velocidade do fluido, o tipo de adsorvente, o diâmetro da coluna e a concentração da solução de alimentação.

A determinação da capacidade de adsorção de corante no sistema contínuo foi realizada a partir das curvas de ruptura obtidas experimentalmente, utilizando a Equação 25, segundo COSSICH (2000).

$$q_U = \frac{C_0 Q_{a\text{lim}}}{m_{\text{ads}}} \int_0^{t_U} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (25)$$

em que: q_U é a quantidade de corante adsorvido pelo bagaço do maracujá (mg cor/ g ads), C_0 , concentração inicial de corante (ppm), $Q_{a\text{lim}}$ 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).

O cálculo do tempo útil (t_U) do leito até o ponto de ruptura (t_b), que corresponde ao tempo de operação da coluna em que a concentração na saída alcança um valor limite permitido ($C = 0,05 C_0$), é dado pela Equação 26.

$$t_U = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (26)$$

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

A área total da curva de ruptura, que representa a capacidade estequiométrica do leito (t_t), foi calculada conforme a Equação 27.

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (27)$$

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

Na Equação 27, 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.

O comprimento do leito utilizado (H_U) até o ponto de ruptura foi calculado conforme a Equação 28.

$$H_U = \frac{t_U}{t_t} H_T \quad (28)$$

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

Finalmente, a altura da zona de transferência de massa (ZTM), ou altura do leito não utilizada foi calculada pela Equação 29.

$$ZTM = H_T - H_U \quad (29)$$

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização foi realizada para as amostras coletadas na saída da coluna de adsorção para se verificar a presença de algum resíduo do bagaço do maracujá amarelo (utilizado como adsorvente) no efluente tratado, uma vez que foi percebida uma coloração amarela da água coletada no início dos ensaios em coluna de leito fixo. Esta água com coloração amarela foi percebida logo no início dos ensaios, sendo que depois de um tempo a água ficava visivelmente com ausência de cor. O mesmo não ocorreu para os ensaios em batelada.

As amostras analisadas foram: Água coletada até um pouco antes do tempo de ruptura para as corridas com concentração inicial da solução de corante de 35 e 70 ppm e altura do leito de 15 cm; água com coloração amarela e água visivelmente sem coloração coletadas em separado para a corrida com concentração inicial da solução de corante de 35 ppm e altura do leito de 23 cm.

Para a caracterização das amostras, foram realizadas as seguintes análises:

3.4.1 pH

As leituras do pH foram realizadas utilizando-se um pHmetro Digimed DM 20, previamente calibrado com soluções padrões de pH 4 e 7, à 25°C, corrigindo-se o valor do pH lido em relação à temperatura (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3.4.2 Sólidos Solúveis (°Brix)

A leitura refratométrica das amostras previamente homogeneizadas foi realizada em um refratômetro SHIMADZU (Blawsch & Lomb), de acordo com as normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

3.4.3 Sólidos Totais

Foi realizada a secagem das amostras em estufa com recirculação de ar à temperatura de 70°C, pesando-se as mesmas em intervalos de tempo pré-determinados até massa constante (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3.4.4 Cor e Turbidez

A turbidez foi determinada por meio de espectrofotômetro HACH DR/2010 – Portable Datalogging Spectrophotometer, utilizando-se comprimento de onda de 860 nm. Os resultados são expressos em FAU (Formazin Attenuation Units, com 1FAU = 1 NTU). Para a cor, o comprimento de onda utilizado foi de 455nm, sendo os resultados expressos em PtCo APHA.

3.4.5 Redução de Cor

A redução de cor foi avaliada lendo-se as absorbâncias, em um espectrofotômetro SHIMADZU UV 1203 no comprimento de onda de 610 nm, das amostras após a adsorção em batelada e também para as amostras coletadas na saída da coluna de adsorção, a fim de se observar o grau de remoção do corante.

3.4.6 Açúcares Redutores (Método do DNS - Berkeley)

Utilizou-se o método do DNS-Berkeley modificado por Zanin e Moraes (1987), que se baseia na redução do ácido 3,5 dinitrosalicílico a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico ao mesmo tempo em que o grupo aldeído do açúcar é oxidado ao grupo carboxílico, há o desenvolvimento de coloração avermelhada, a qual foi lida em espectrofotômetro SHIMADZU UV 1203 no comprimento de onda de 540 nm.

3.4.7 Acidez Total e Titulável

Preparo da solução de hidróxido de sódio 0,01N: pesar 0,4 gramas de hidróxido de sódio (NaOH) em béquer de 100 mL e transferir, após dissolução com água destilada, para balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume e agitar.

Padronização de solução de hidróxido de sódio 0,01N: pesar aproximadamente 0,05g de biftalato de potássio [$C_6H_4(CO_2H)(CO_2K)$], previamente seco em estufa à 105°C durante 1 hora, em frasco erlenmeyer de 125mL. Adicionar 50 mL de água destilada, com auxílio de proveta e, após solubilização, 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína. Transferir a solução de NaOH 0,01N para uma bureta de 25mL e titular a solução de biftalato de potássio, até aparecimento de uma coloração rosada.

O cálculo do fator de correção da normalidade foi feito de acordo com a Equação 30.

$$f = \frac{P}{0,2042.V.N} \quad (30)$$

em que: P é a massa de biftalato de potássio, V é o volume gasto da solução de hidróxido de sódio e N é a normalidade da solução.

Após a padronização e cálculo do fator de correção, determinou-se a acidez pesando-se 2g da amostra em frasco erlenmeyer de 125 mL, adicionando 50 mL de água destilada e 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína. Titulou-se com a solução de hidróxido de sódio padronizada até o aparecimento de uma coloração rosada. O cálculo da porcentagem de acidez foi realizado de acordo com a Equação 31.

$$\%Acidez = \frac{V.N.f.100}{P} \quad (31)$$

em que : P é a massa da amostra, V é o volume gasto da solução de hidróxido de sódio, N é a normalidade da solução e f é o fator de correção da normalidade.

3.4.8 Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis

Preparo do filtro: Colocou-se um disco de papel de fibra de vidro no aparelho de sucção. Com a bomba de vácuo ligada, o filtro foi lavado com três sucessivos volumes de 20 mL de água destilada, em seguida toda a água foi removida com a aplicação de vácuo.

O papel de fibra de vidro foi retirado do aparelho de filtração e levado a mufla à 550 °C por 30 minutos, em seguida deixado em dessecador até resfriamento total.

Análise :

- Pesou-se o papel de fibra de vidro preparado acima, obtendo-se P_1 .
- Filtrou-se 25 mL da amostra homogeneizada no papel de fibra de vidro com o aparelho de sucção.
- O papel de fibra de vidro com o resíduo retido foi removido cuidadosamente e levado a estufa à 105-110°C por 12 horas (até peso constante). Em seguida deixado em dessecador até resfriamento total e pesado para a obtenção de P_2 .
- O papel de fibra de vidro com o resíduo seco foi levado a mufla à 550 °C por uma hora. Foi resfriado em dessecador e pesado para a obtenção de P_3 .

A quantidade de sólidos suspensos totais, sólidos suspensos fixos e sólidos suspensos voláteis presentes na amostra foi calculada de acordo com as Equações 32, 33 e 34, respectivamente.

-Sólidos Suspensos Totais (mg/L):

$$SST = \frac{(P_2 - P_1) \times 1000000}{\text{volumedaamostra}} \quad (32)$$

-Sólidos Suspensos Fixos (mg/L):

$$SSF = \frac{(P_3 - P_1) \times 1000000}{\text{volumedaamostra}} \quad (33)$$

-Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L):

$$SSV = \frac{(P_2 - P_3) \times 1000000}{\text{volumedaamostra}} \quad (34)$$

3.4.9 Sólidos Totais, Fixos e Voláteis

Procedimento: As cápsulas de porcelana limpas e secas foram colocadas na mufla por 30 minutos, em seguida deixadas em dessecador até resfriamento total e pesadas para a obtenção de P_1 .

Análise:

- Adicionou-se nas cápsulas 25 mL da amostra previamente homogeneizada e as mesmas foram levadas a estufa à 100°C, até secagem completa (cerca de 12 horas).

- Após resfriamento em dessecador, foram pesadas para se obter P_2 . Em seguida, as cápsulas foram levadas a mufla à 550°C por duas horas, resfriadas em dessecador e pesadas para a obtenção de P_3 .

A quantidade de sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis presentes na amostra foi calculada de acordo com as Equações 35, 36 e 37, respectivamente.

-Sólidos Totais (mg/L):

$$ST = \frac{(P_2 - P_1) \times 1000000}{\text{volumedaamostra}} \quad (35)$$

-Sólidos Fixos (mg/L):

$$SF = \frac{(P_3 - P_1) \times 1000000}{\text{volumedaamostra}} \quad (36)$$

Sólidos Voláteis (mg/L):

$$SV = \frac{(P_2 - P_3) \times 1000000}{\text{volumedaamostra}} \quad (37)$$

3.4.10 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Preparo da solução oxidante: Dissolver em 500 mL de água destilada 10,216g de $K_2Cr_2O_7$ (Dicromato de Potássio), previamente seco à 103°C por 2h, adicionar 33,3g de $HgSO_4$ (Sulfato de Mercúrio) e 167 mL de H_2SO_4 (Ácido Sulfúrico) concentrado. Dissolver, esperar esfriar e após, completar o volume de 1000 mL com água destilada.

Preparo da solução catalítica: Dissolver 10g de Ag_2SO_4 (Sulfato de Prata) em 1000 mL de H_2SO_4 (Ácido Sulfúrico) concentrado.

Preparo da solução padrão: Pesar 0,8509g de $C_8H_5KO_4$ (Biftalato de Potássio P.A.) seco em estufa à 105-110°C por 2h e dissolver em água destilada, logo após, completar o volume de 1000mL com água destilada. Esta solução corresponde a uma concentração de 1000 mg de O_2/L .

Preparação da curva de calibração: Preparar uma série de soluções padrões de 100 a 700mg de O_2/L a partir da solução padrão de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4: Série de soluções padrões de 100 a 700mg de O_2/L a partir da solução padrão

Volume da solução padrão a elevar a 100mL	Concentração (mg de O_2/L)
10	100
20	200
30	300
40	400
50	500
60	600
70	700

Conhecida a concentração de oxigênio a ser oxidado em cada amostra, determinar a absorbância para solução e construir uma reta de calibração. O branco é preparado, substituindo-se a amostra por água destilada.

- Análise de DQO:

Foram colocados em tubos de oxidação 1,5 mL de solução oxidante, 2,5 mL de amostra (DQO < 600 mg O₂/L) e 3,5 mL de solução de catálise, em seguida os tubos foram fechados e a amostra homogeneizada. Estes foram colocados em um reator (COD-REACTOR HACH) à 150°C por duas horas. A leitura da absorbância foi realizada em um espectrofotômetro HACH DR/2010 – Portable Datalogging Spectrophotometer em comprimento de onda de 600 nm, após ligeiro resfriamento.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados obtidos neste trabalho está dividida em três tópicos. No primeiro, são mostrados os resultados referentes à secagem do bagaço, que corresponde a sua preparação para posterior utilização no processo de adsorção. No segundo, são mostrados os resultados referentes ao processo de adsorção em batelada e em processo contínuo, e finalmente, no terceiro tópico, são mostrados os resultados referentes às análises das amostras coletadas na saída da coluna de adsorção.

4.1 PROCESSO DE SECAGEM

Os primeiros ensaios em laboratório verificaram que o bagaço do maracujá amarelo apresenta uma elevada capacidade adsorptiva, não sendo necessária a realização da ativação na sua superfície, ao contrário do que ocorre com o carvão ativado. O único tratamento realizado no bagaço foi a secagem convectiva para eliminar a água presente nos poros tornando-os livres para adsorção do corante e também para evitar a degradação do material.

Neste item, serão apresentados os resultados referentes às curvas de secagem e de taxa de secagem, aos ajustes de modelos matemáticos, à determinação do coeficiente de difusividade e da energia de ativação, bem como os aspectos visuais do bagaço preparado como adsorvente.

4.1.1 Determinação da Umidade Inicial do Bagaço

A umidade inicial do bagaço foi determinada em estufa à $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h, sendo que o bagaço atingiu sua umidade de equilíbrio em aproximadamente três horas, mostrando, assim, uma secagem rápida característica de materiais que possuem bastante água livre. Os ensaios foram realizados em triplicata, como mostra a Tabela 5, e o cálculo da umidade inicial foi feito de acordo com a Equação 10, citada anteriormente.

$$X (b.s.) = \frac{M_{\text{úmida}} - M_{\text{sec a}}}{M_{\text{sec a}}} \quad (10)$$

Tabela 5: Resultados obtidos na determinação da umidade inicial do bagaço do maracujá amarelo

	Massa do Bagaço Úmido (g)	Massa do Bagaço Seco (g)	Massa de Água da Amostra (g)	Umidade Inicial (U)
	9,68	0,96	8,72	9,08
	9,93	0,93	9,00	9,67
	9,57	0,90	8,67	9,63
MÉDIA:	9,73	0,93	8,80	9,46

Nessa etapa, concluiu-se que o bagaço do maracujá amarelo *in natura* possui uma umidade inicial de 9,46 (b.s). Fiorentin (2009) determinou a umidade inicial para o bagaço da laranja em estufa à $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h, constatando que o bagaço da laranja *in natura* também contém uma grande quantidade de água, cerca de 86% (b.u).

4.1.2 Curvas de Secagem e de Taxa de Secagem

Os experimentos de secagem convectiva foram realizados em duplicata para uma faixa de temperatura de 35 a $65 \pm 2^\circ\text{C}$ e velocidades do fluxo gasoso de 0,8, 1,0 e 1,3 m/s. Durante os experimentos, a temperatura ambiente manteve-se em torno de $27 \pm 2^\circ\text{C}$ e a umidade relativa do ar medida no laboratório variou em torno de um valor médio de $56 \pm 1\%$.

Para cada secagem calculou-se a massa de sólido seco, uma vez que a umidade utilizada nas curvas de secagem é a umidade em base seca. Essa massa de sólido seco foi calculada a partir da Equação 38.

$$M_{ss} = M_{amostra} - M_{amostra} \cdot U \quad (38)$$

em que: M_{ss} é a massa de sólido seco, $M_{amostra}$ é a massa de cada amostra e U é a umidade obtida em estufa.

A umidade instantânea de cada ponto da secagem foi calculada a partir da Equação 10. Assim, com os valores de umidade e tempo construíram-se as curvas de secagem para cada velocidade do fluxo gasoso e temperatura. Foi possível, então, analisar

a influência da velocidade do fluxo gasoso e da temperatura na secagem do bagaço do maracujá. As Figuras 12, 13 e 14 mostram as curvas de secagem para cada velocidade do fluxo gasoso.

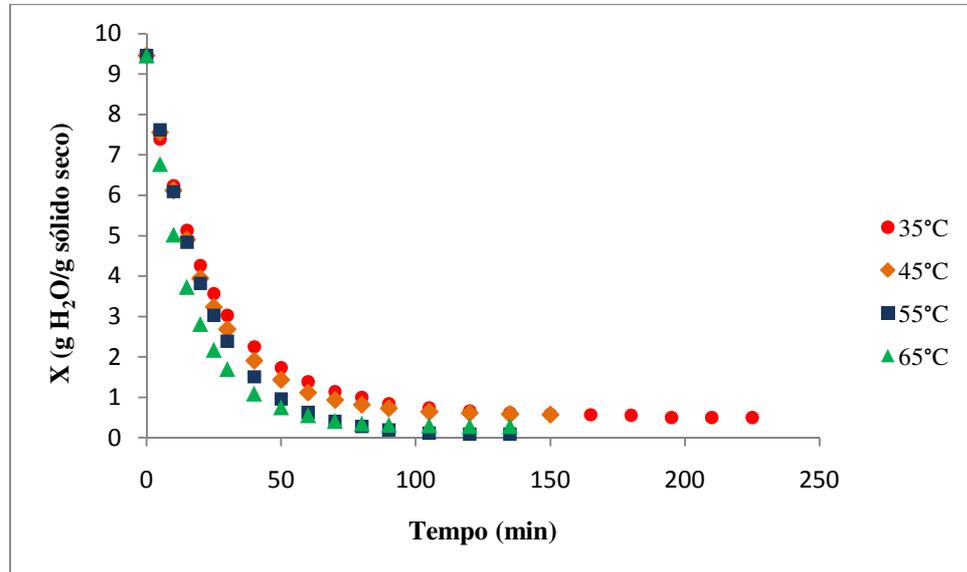


Figura 12: Curvas de secagem do bagaço do maracujá amarelo para velocidade do fluxo gasoso de 0,8 m/s

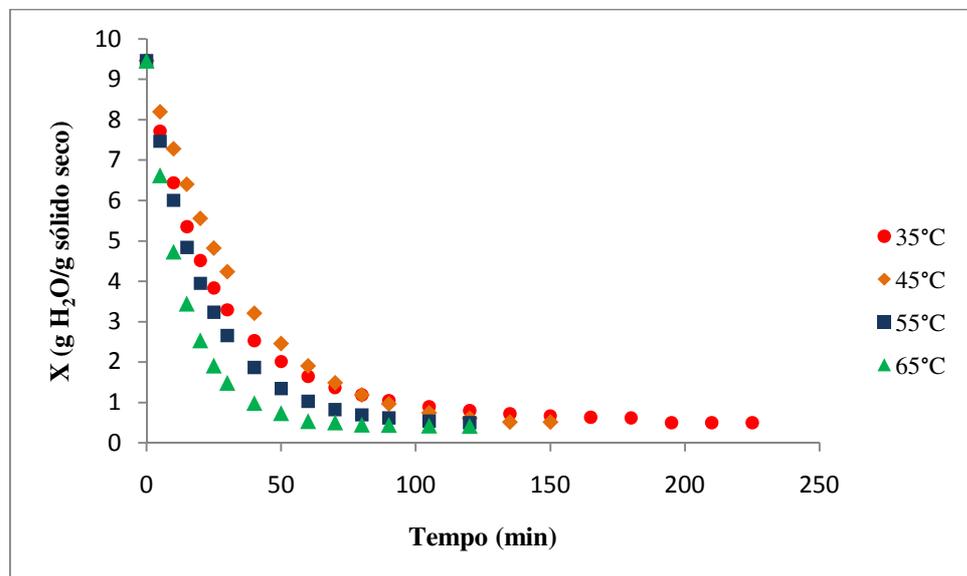


Figura 13: Curvas de secagem do bagaço do maracujá amarelo para velocidade do fluxo gasoso de 1,0 m/s

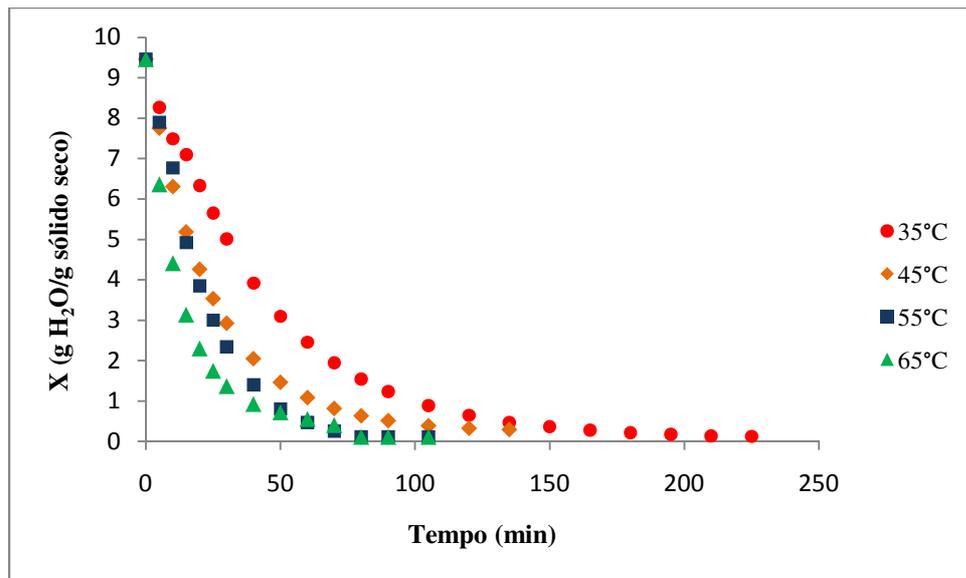


Figura 14: Curvas de secagem do bagaço do maracujá amarelo para velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s

Pode-se observar pelas figuras apresentadas que o comportamento das curvas de secagem é o mesmo para cada condição de secagem e também que quanto maior a temperatura menor o tempo de secagem, uma vez que na velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s e temperatura de 35 °C a amostra levou 225 minutos para atingir a umidade de equilíbrio, enquanto que na temperatura de 65 °C, o tempo de secagem foi de 120 minutos.

A seguir estão apresentadas as curvas de taxa de secagem (R) para a avaliação da influência da temperatura, obtidas a partir da derivação dos dados de umidade (X) em relação ao tempo, conforme FIORENTIN (2009).

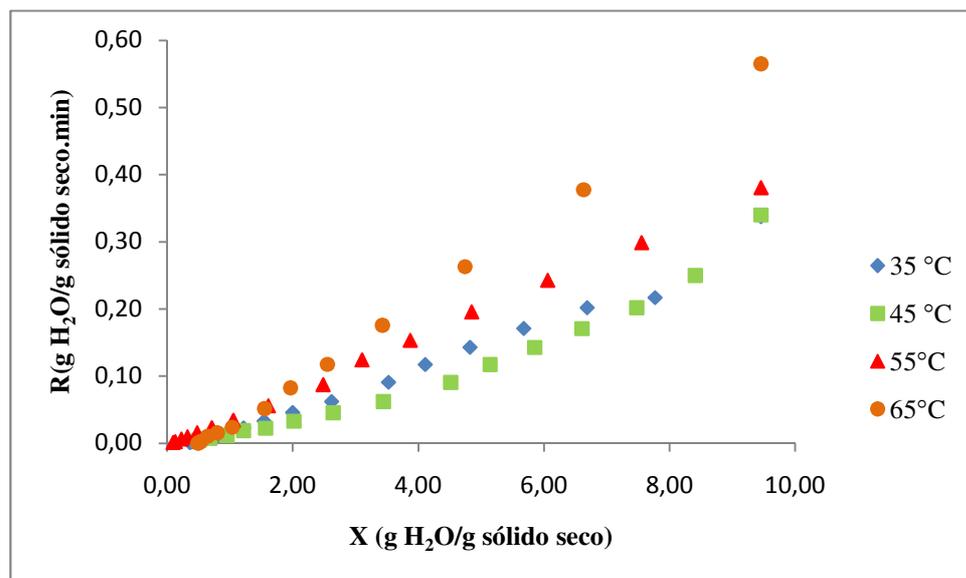


Figura 15: Curvas de taxa de secagem para velocidade do fluxo gasoso de 0,8 m/s

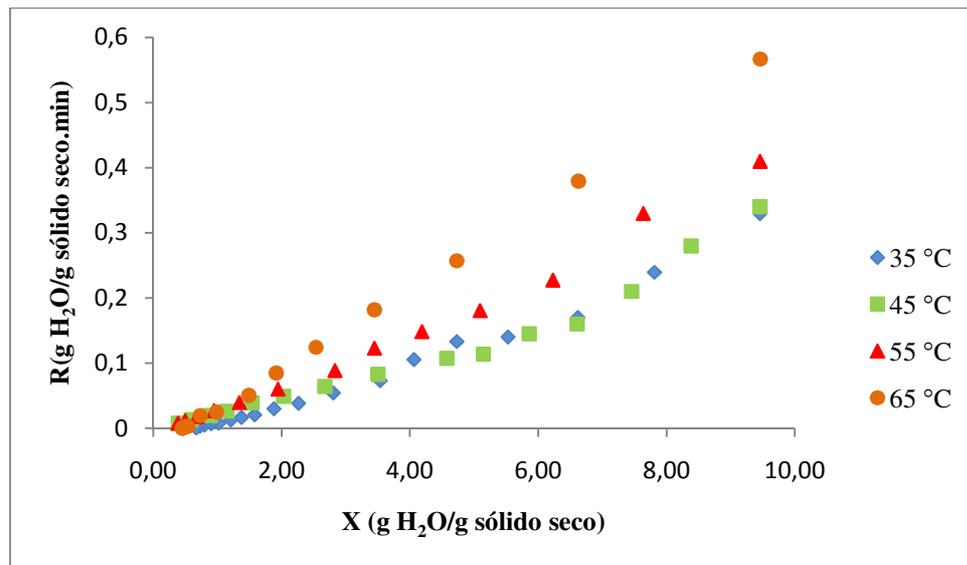


Figura 16: Curvas de taxa de secagem para velocidade do fluxo gasoso de 1,0 m/s

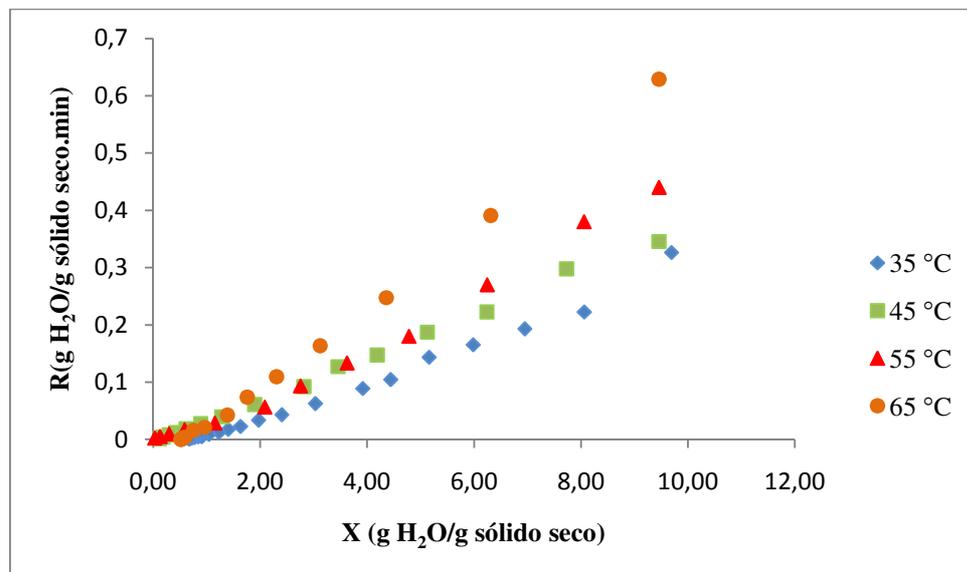


Figura 17: Curvas de taxa de secagem para velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s

Observa-se a partir das Figuras 15 a 17, que as curvas de taxa de secagem não apresentaram o período inicial de acondicionamento do material ao processo nem o período de taxa constante, apresentaram somente o período de taxa decrescente até se chegar a umidade de equilíbrio, comportamento este, característico de cada material. Isto mostra que a difusão é o mecanismo físico dominante que rege o movimento da umidade nas amostras. Resultados semelhantes foram obtidos por Gogus e Maskan (1999) para a secagem do quiabo, Gupta *et al.* (2002) para a secagem do pimentão vermelho e Brizio *et*

al. (2005) para a secagem da cebola que também apresentou uma elevada umidade inicial, cerca de 89,8% (b.u).

Verificou-se também que com o aumento da temperatura ocorre um aumento da taxa de secagem, como pode ser verificado para as secagens nas temperaturas de 35 e 65°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s, nas quais as taxas foram 0,33 min.⁻¹ e 0,62 min.⁻¹, respectivamente.

Já as Figuras 18, 19, 20 e 21 representam o mesmo tipo de gráfico, porém avaliam a influência da velocidade do fluxo gasoso no processo de secagem.

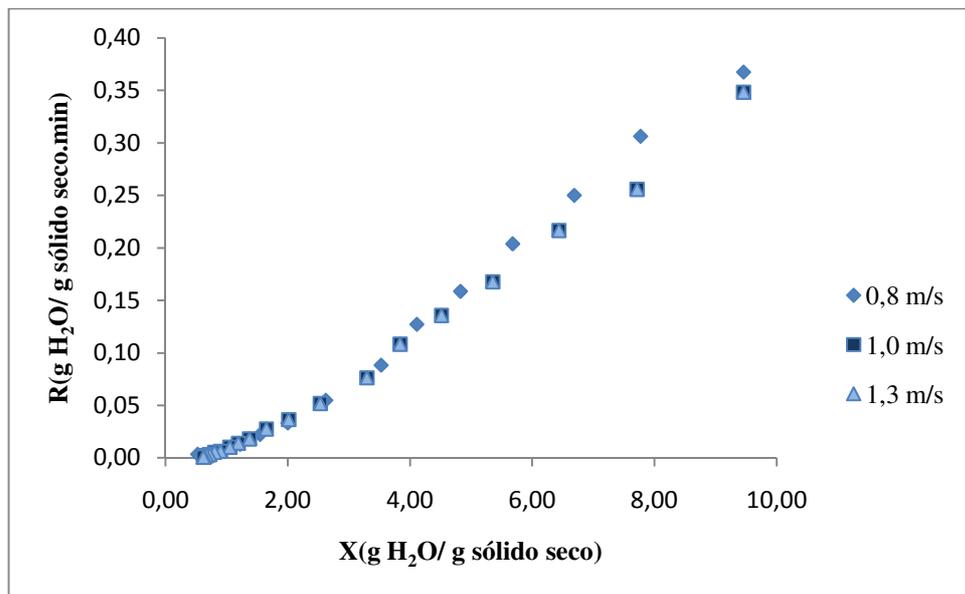


Figura 18: Curvas de taxa de secagem para a temperatura de 35 °C

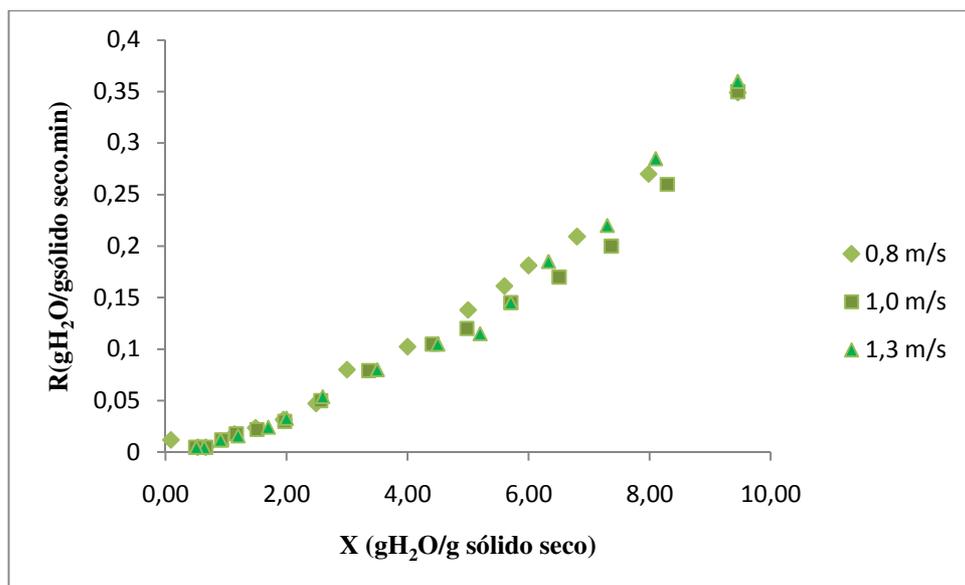


Figura 19: Curvas de taxa de secagem para a temperatura de 45 °C

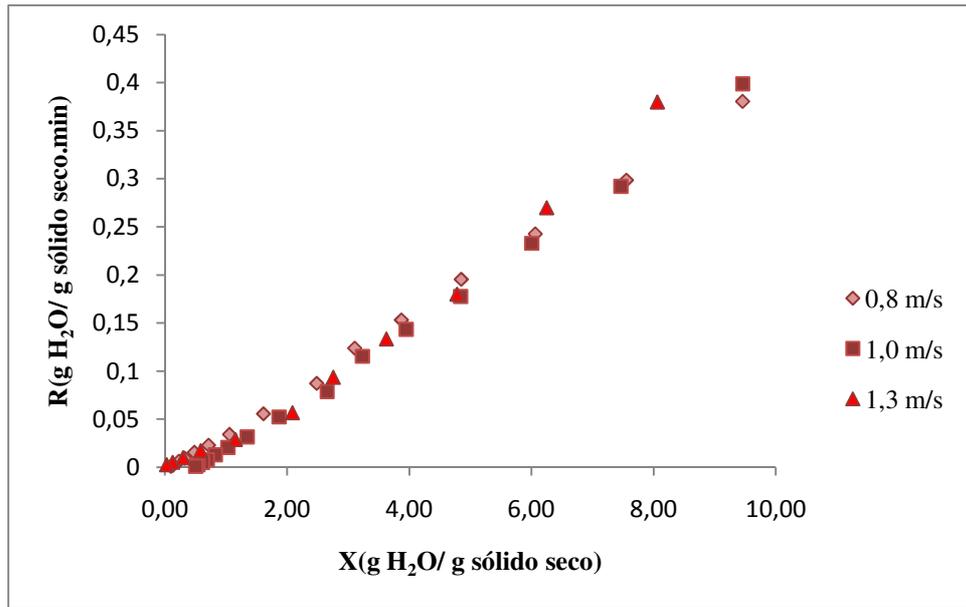


Figura 20: Curvas de taxa de secagem para a temperatura de 55 °C

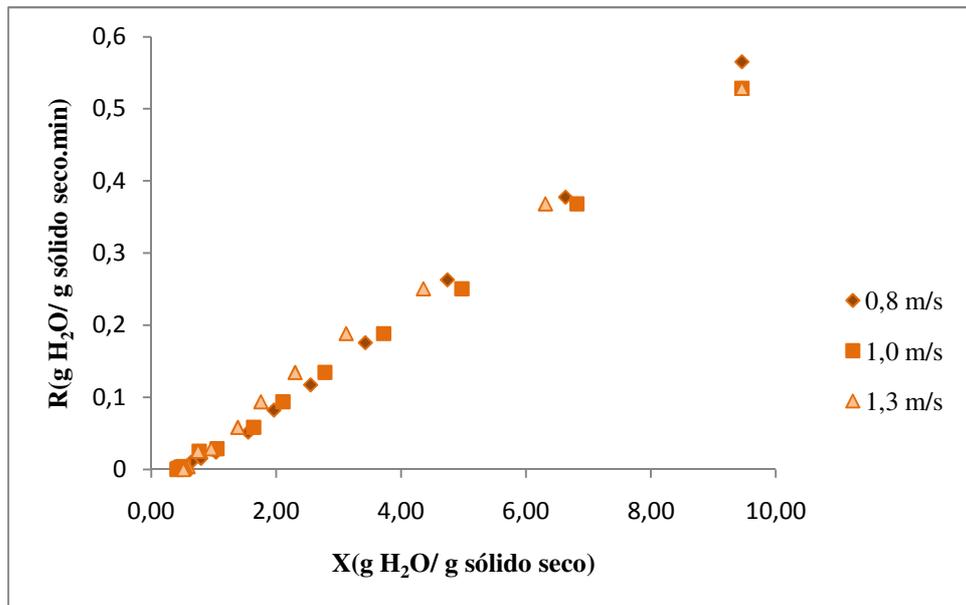


Figura 21: Curvas de taxa de secagem para a temperatura de 65 °C

Observando-se estas figuras pode-se notar que a velocidade do fluxo gasoso não exerce influência significativa na secagem do bagaço do maracujá, diferentemente da temperatura que tem influência direta no processo, pois quanto maior a temperatura, maior o calor transferido ao material e conseqüentemente, a água presente no bagaço do maracujá migra mais facilmente para a superfície do mesmo, facilitando a evaporação.

Para a determinação da melhor condição de trabalho, foi analisada cada condição de secagem. As temperaturas de 35°C e 45°C apresentaram uma maior umidade final e um maior tempo de secagem em todas as velocidades do fluxo gasoso, cerca de 4 horas e 3 horas, respectivamente.

Já as temperaturas de 55°C e 65°C apresentaram uma menor umidade final e um menor tempo de secagem, sendo que para ambas a umidade começa a ficar constante em torno de 80 minutos terminando o processo em 120 minutos para uma velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s, porém à temperatura de 55°C gasta-se menos energia (7700 W) do que à 65°C (8500 W).

Portanto, buscando-se executar esse processo com economia de tempo e de energia para se chegar à umidade de equilíbrio, concluiu-se que a melhor condição de secagem do bagaço do maracujá amarelo foi à temperatura de 55°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3m/s.

4.1.3 Curvas Generalizadas de Secagem e de Taxa de Secagem

As generalizações das curvas de secagem e de taxa de secagem do bagaço do maracujá para o intervalo de temperatura de 35 a 65±1 °C e velocidades do fluxo gasoso de 0,8, 1,0 e 1,3 m/s foram feitas a partir das equações já propostas anteriormente na Tabela 2 apresentada no Capítulo 3.

Assim, a Figura 22 a seguir representa a curva de secagem generalizada proposta por Page (1949) e a Figura 23 mostra o gráfico de resíduos desse modelo.

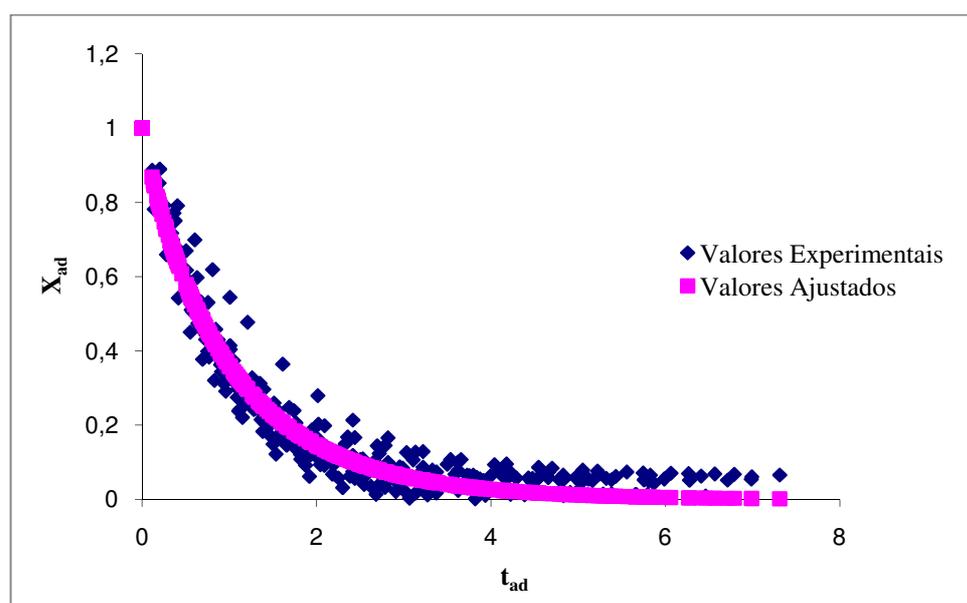


Figura 22: Curva de secagem generalizada pelo modelo de PAGE (1949)

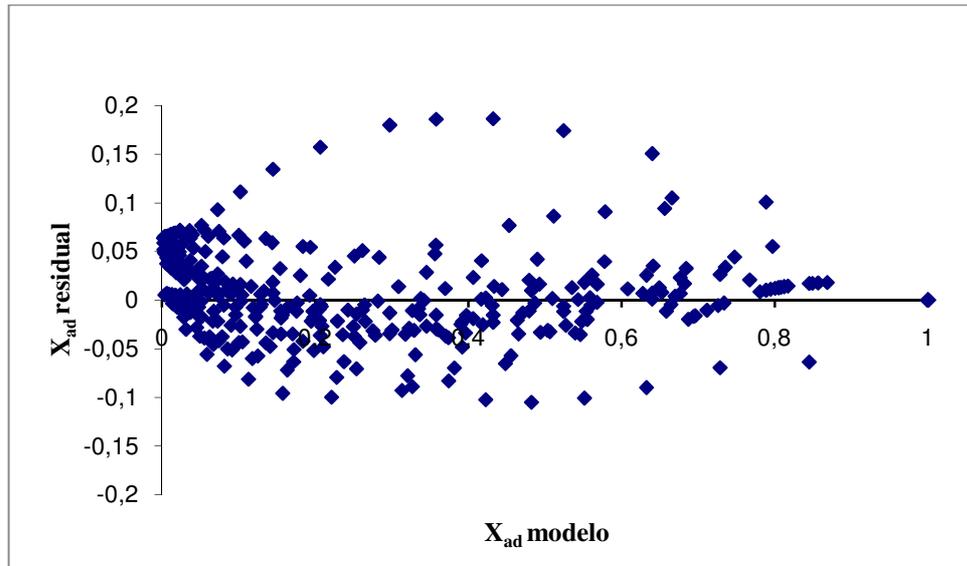


Figura 23: Gráfico de resíduos para o modelo de PAGE (1949)

A Tabela 6 mostra os valores dos parâmetros obtidos para o modelo de Page (1949) bem como os valores do coeficiente de determinação R^2 e do Teste F.

Tabela 6: Parâmetros obtidos na generalização das curvas de secagem pelo modelo de PAGE (1949)

Parâmetro	R^2	k_2	a_2	Teste F
Valor	0,977	1,022	0,910	90,362

A Figura 24 representa a curva generalizada de secagem proposta por Motta Lima *et al.* (2002), sendo que o gráfico de resíduos é apresentado na Figura 25.

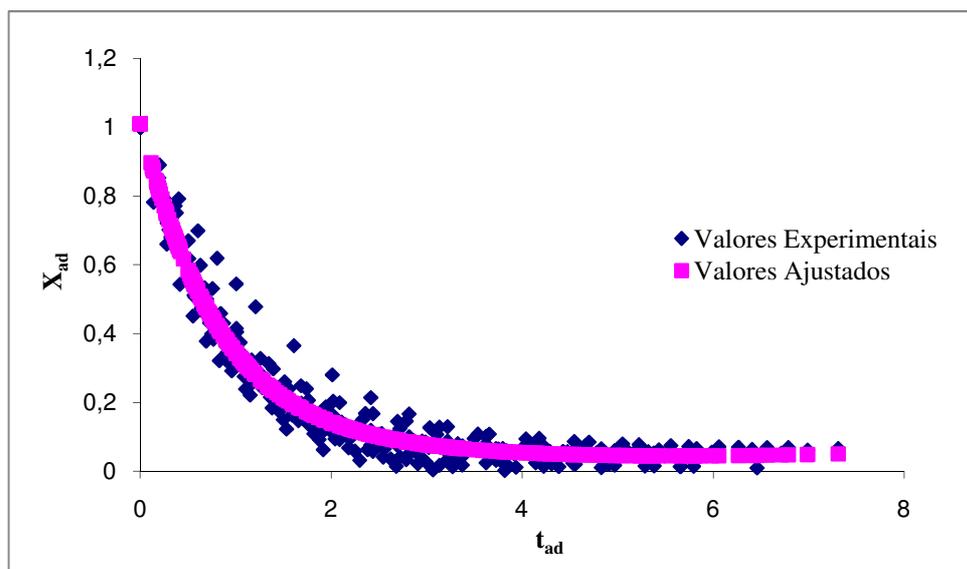


Figura 24: Curva de secagem generalizada pelo modelo de MOTTA LIMA *et al.* (2002)

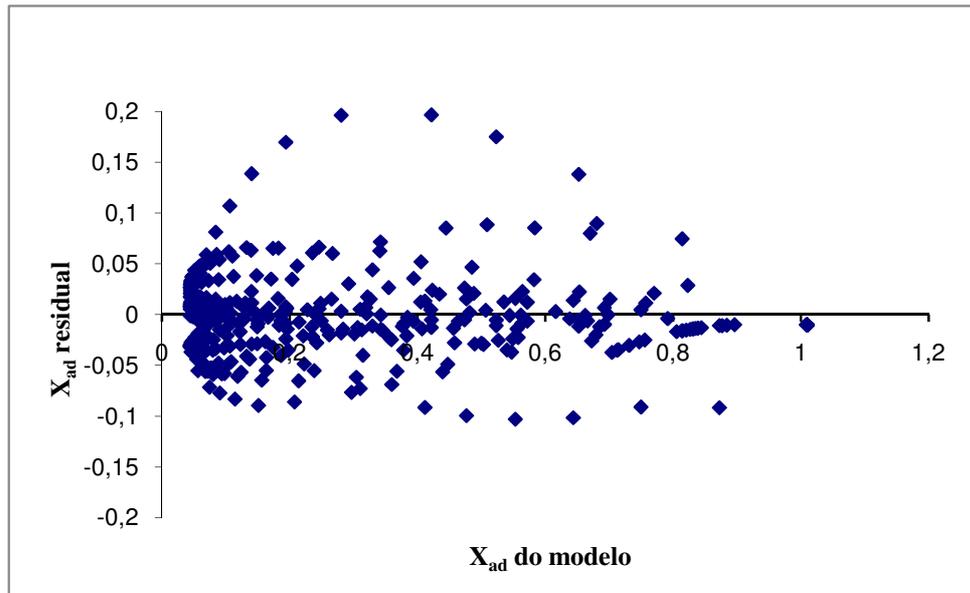


Figura 25: Gráfico de resíduos para o modelo de MOTTA LIMA *et al.* (2002)

A Tabela 7 mostra os valores dos parâmetros obtidos para o modelo de Motta Lima *et al.* (2002) bem como os valores do coeficiente de determinação R^2 e do Teste F.

Tabela 7: Parâmetros obtidos na generalização das curvas de secagem pelo modelo de MOTTA LIMA *et al.* (2002)

Parâmetro	R^2	k_3	a_3	b_3	Teste F
Valor	0,981	1,094	-0,065	1,021	110,192

Pela análise das Figuras 22 e 24, pode-se observar que ambos os modelos tiveram um bom ajuste aos dados experimentais. Observa-se também por meio das Tabelas 6 e 7 que o modelo de Motta Lima *et al.* (2002) conseguiu um melhor ajuste aos dados experimentais, apresentando valores de R^2 e do Teste F superiores aos do modelo de PAGE (1949).

Observa-se, nas Figuras 23 e 25, que os resíduos não tiveram uma boa distribuição aleatória em torno do zero, podendo ser verificada uma tendência dos pontos, e apresentaram valores máximo e mínimo residuais de 0,1865 e -0,1049 para o modelo de Page (1949) e 0,2010 e -0,1029 para o modelo de MOTTA LIMA *et al.* (2002).

As curvas de taxa de secagem foram generalizadas conforme os modelos propostos por Hodges (1982) e Toffoli (2005) na Tabela 2 e estão apresentadas nas Figuras 26 e 28. As Figuras 27 e 29 representam seus respectivos resíduos.

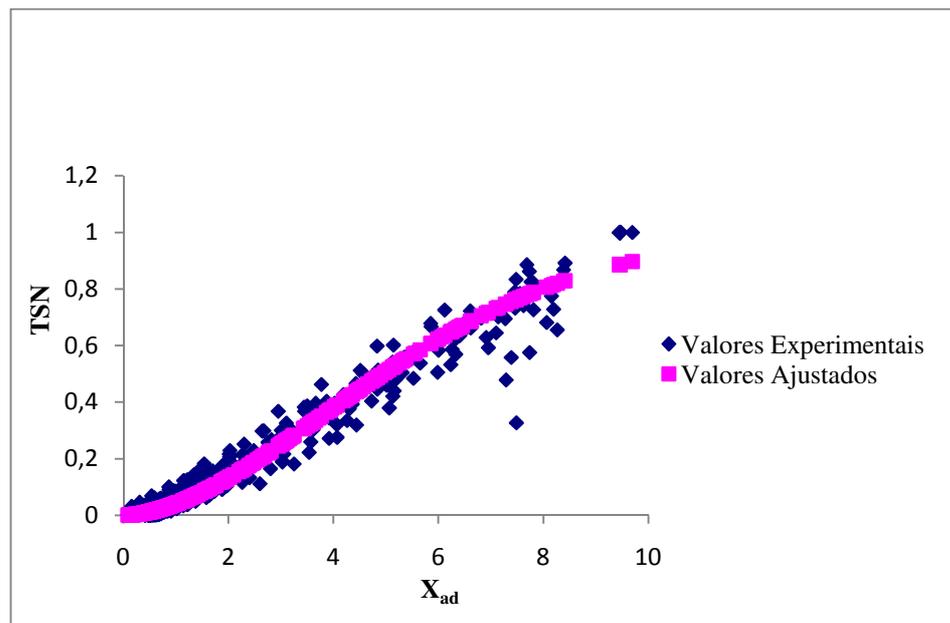


Figura 26: Curva de taxa de secagem generalizada pelo modelo de HOGDES (1982)

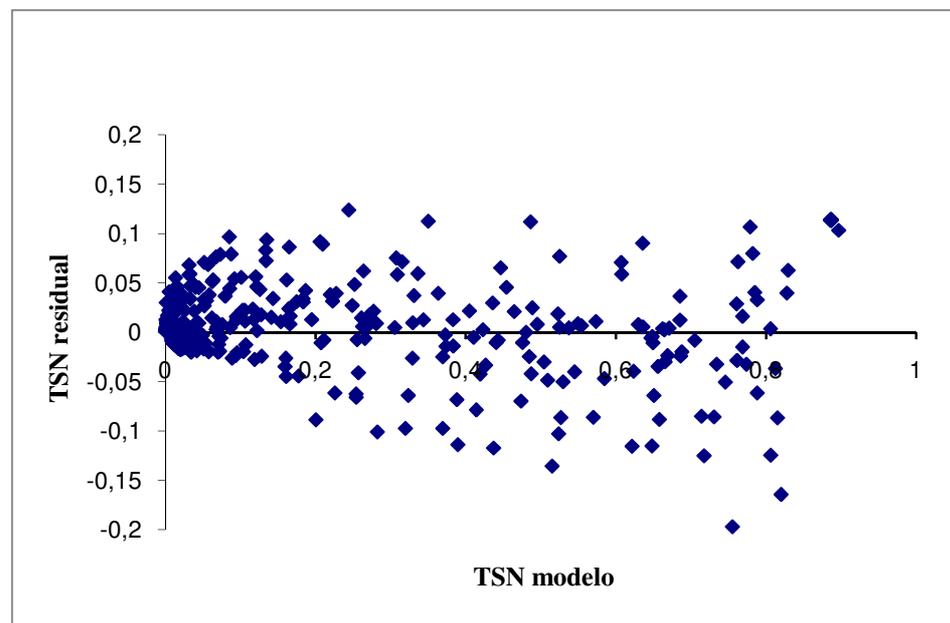


Figura 27: Gráfico de resíduos para o modelo de HOGDES (1982)

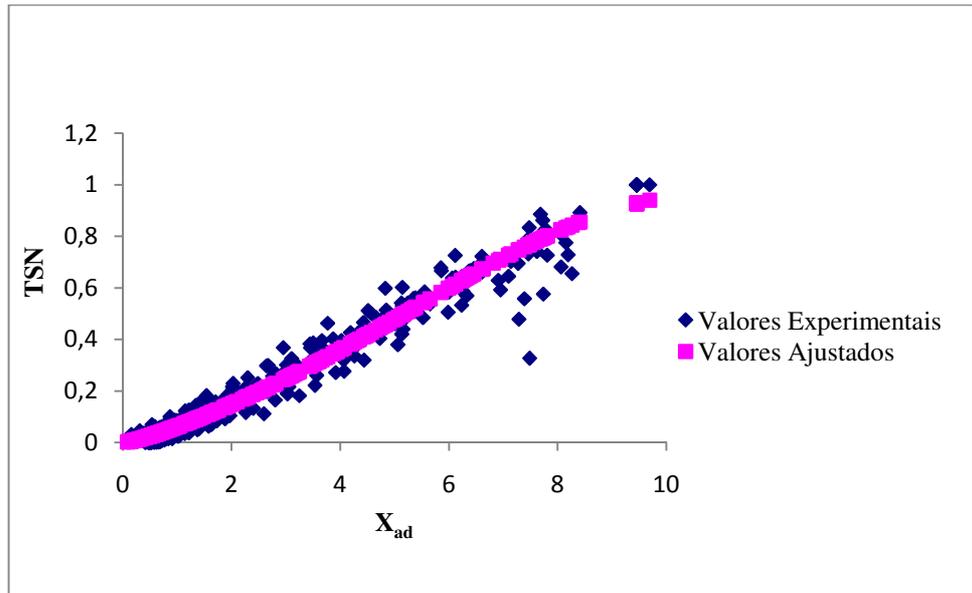


Figura 28: Curva de taxa de secagem generalizada pelo modelo de TOFFOLI (2005)

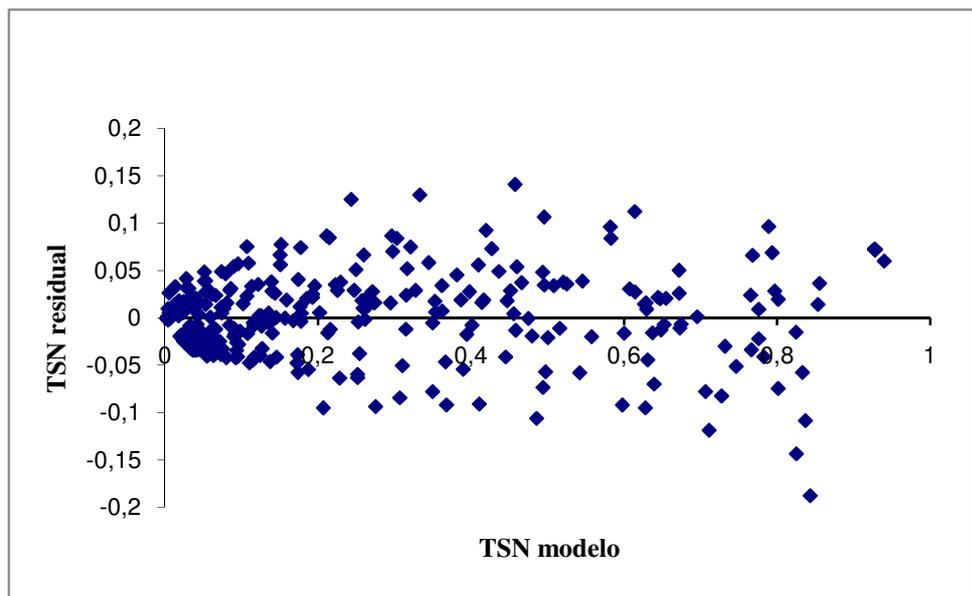


Figura 29: Gráfico de resíduos para o modelo de TOFFOLI (2005)

As Tabelas 8 e 9 mostram os valores dos parâmetros obtidos para os modelos de Hogdes (1982) e Toffoli (2005), respectivamente, bem como os valores do coeficiente de determinação R^2 e do Teste F.

Tabela 8: Parâmetros obtidos na generalização das curvas de taxa de secagem pelo modelo de HOGDES (1982)

Parâmetro	R ²	a ₄	b ₄	Teste F
Valor	0,963	6,083	1,758	46,499

Tabela 9: Parâmetros obtidos na generalização das curvas de taxa de secagem pelo modelo de TOFFOLI (2005)

Parâmetro	R ²	a ₅	b ₅	c ₅	Teste F
Valor	0,969	6,269	0,101	1,396	55,015

Ambos os modelos utilizados na generalização das curvas de taxa de secagem se ajustaram bem aos dados experimentais apresentando valores de R² satisfatórios, sendo 0,963 e 0,969 para Hogdes (1982) e Toffoli (2005), respectivamente. Além do coeficiente de determinação, a Tabela 9 mostra um maior valor do Teste F para o modelo de Toffoli (2005), indicando ser este o melhor modelo.

Observa-se pelos gráficos de resíduos dos ajustes das curvas de taxa de secagem, que os resíduos tiveram uma boa distribuição aleatória em torno do zero, não apresentando nenhuma tendência específica, sendo que os valores máximo e mínimo residuais foram 0,1407 e -0,1878 para o modelo de TOFFOLI (2005).

Os resultados obtidos estão de acordo com Fiorentin (2009), que também aplicou estes modelos de curvas generalizadas de secagem e de taxa de secagem na análise da cinética de secagem do bagaço da laranja.

4.1.4 Ajustes de Modelos Matemáticos aos Dados de Secagem

Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados aos modelos matemáticos apresentados na Tabela 3 apresentada no Capítulo 3. Os comportamentos dos modelos matemáticos são mostrados nas Figuras 30 a 33, para cada uma das temperaturas e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s.

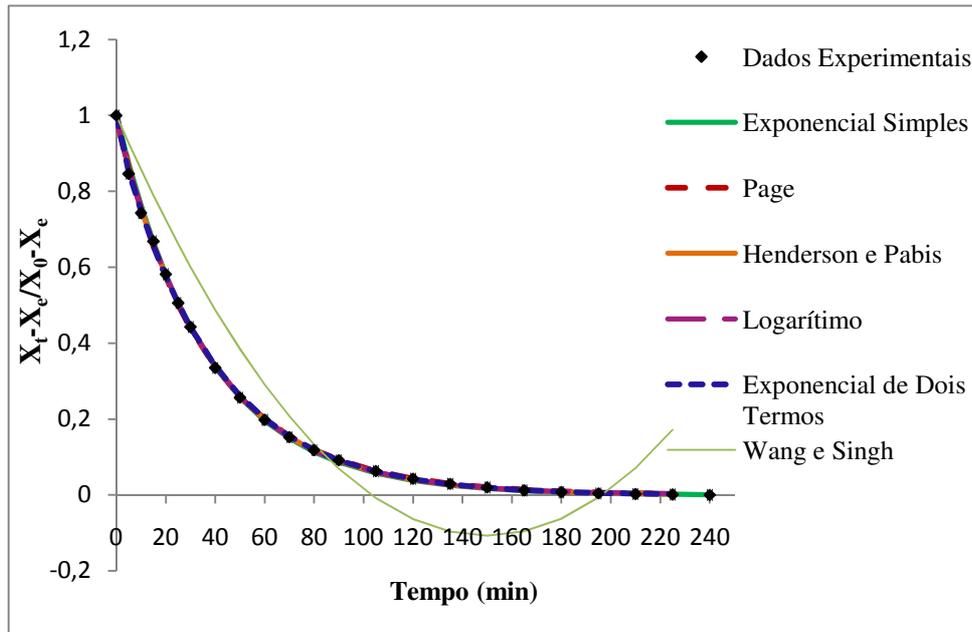


Figura 30: Ajustes de modelos matemáticos para a temperatura de 35°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s

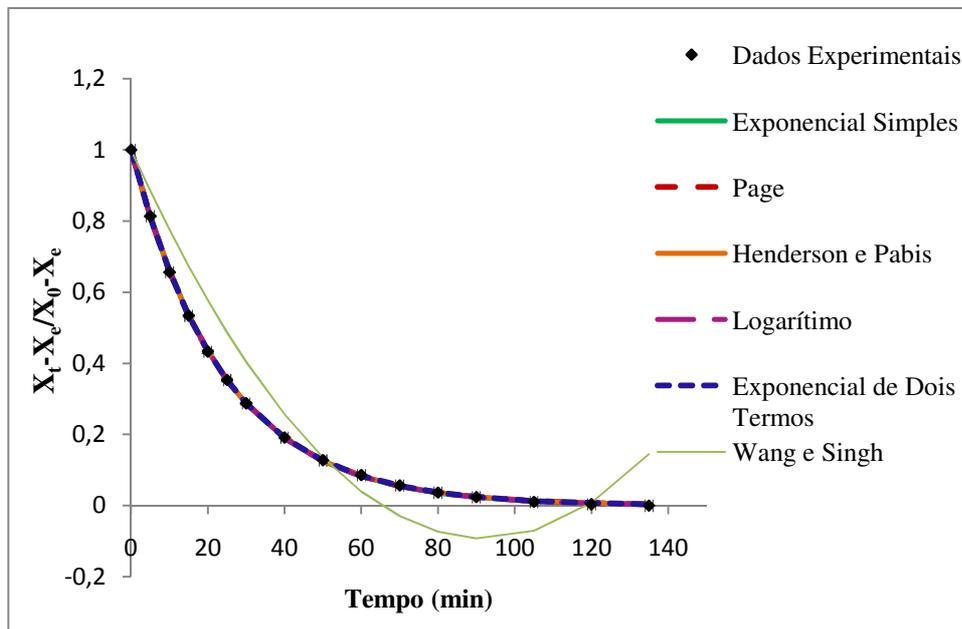


Figura 31: Ajustes de modelos matemáticos para a temperatura de 45°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s

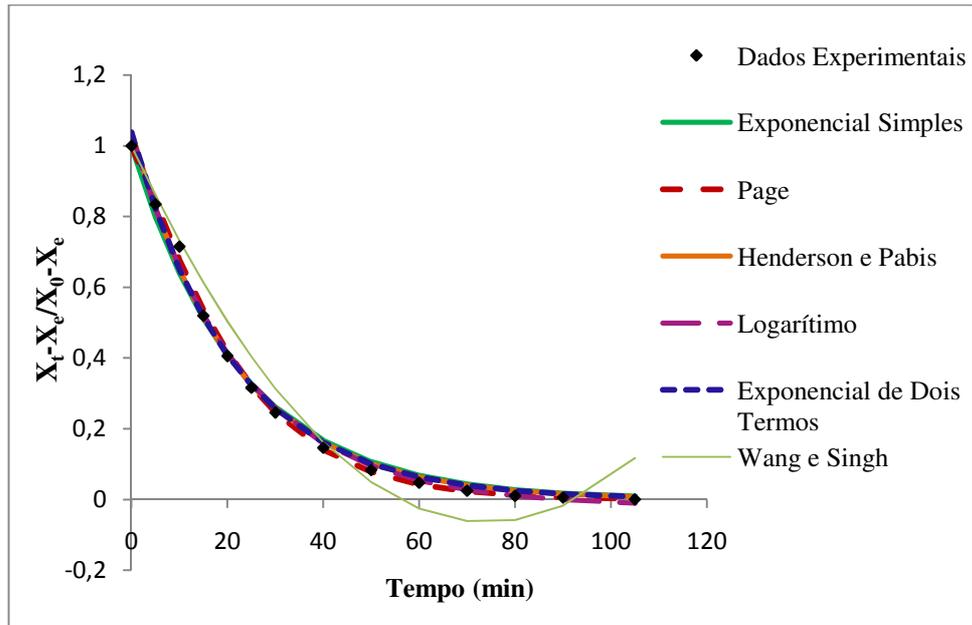


Figura 32: Ajustes de modelos matemáticos para a temperatura de 55°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s

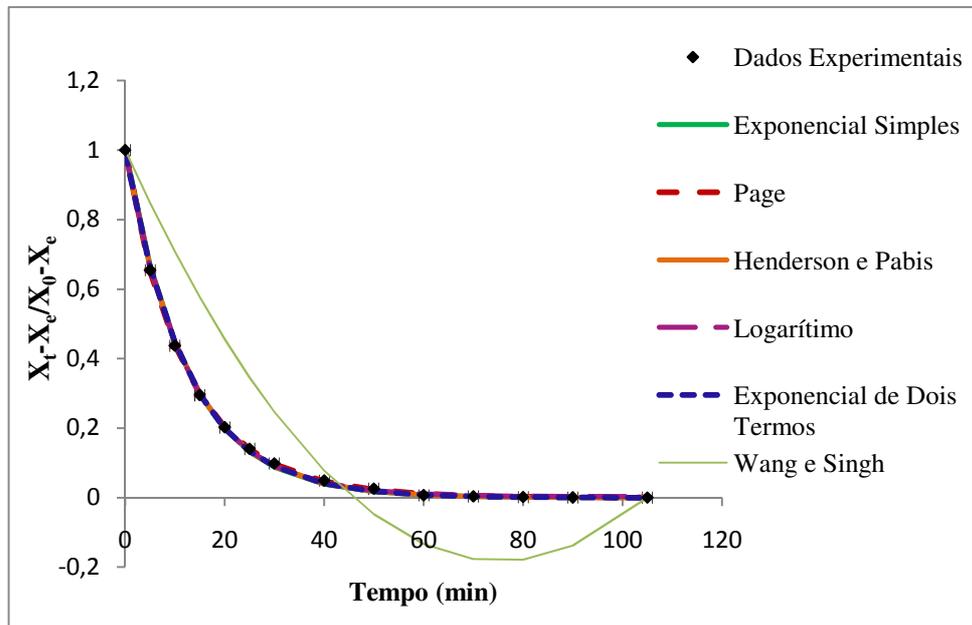


Figura 33: Ajustes de modelos matemáticos para a temperatura de 65°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s

Por meio das Figuras 30 a 33, observa-se que o modelo de Wang e Singh (1978), não conseguiu representar satisfatoriamente os dados experimentais, principalmente no período inicial da secagem para a temperatura de 65°C. O mesmo comportamento do

modelo de Wang e Singh foi obtido por Fiorentin (2009) para a análise da secagem convectiva do bagaço da laranja.

Os modelos propostos apresentaram uma boa relação com os dados experimentais não sendo possível determinar qual é o melhor modelo apenas observando os gráficos. Sendo assim, os melhores modelos foram escolhidos com base nos maiores valores do coeficiente de determinação (R^2) e do Teste F, e nos menores valores da raiz do erro médio (RM), conforme as Equações 13 e 14. Estes valores para a secagem a 55° C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s, que é a melhor condição de trabalho, estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Comparação do comportamento dos modelos

Modelo	Teste	Valor
Exponencial Simples	R^2	0,9936
	F	287,620
	RM	0,0258
Page	R^2	0,9986
	F	1396,841
	RM	0,0120
Henderson e Pabis	R^2	0,9952
	F	405,545
	RM	0,0223
Logaritmo	R^2	0,9961
	F	493,612
	RM	0,0202
Exponencial de dois Termos	R^2	0,9952
	F	405,545
	RM	0,0223
Wang e Singh	R^2	0,9546
	F	48,336
	RM	0,0689

Pela Tabela 10 verifica-se que o modelo de Page (1949), sempre utilizado no estudo da secagem em camada delgada da maioria dos produtos agrícolas, apresentou os

maiores valores de R^2 e do Teste F e os menores valores do RM, sendo este então, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de secagem do bagaço do maracujá amarelo. Este mesmo comportamento foi obtido para as demais condições de secagem. O modelo Exponencial de Dois Termos, citado por Ozdemir e Dreves (1999) e o de Henderson e Pabis (1961) apresentaram a mesma tendência em relação aos valores do Teste F, RM e R^2 .

4.1.5 Determinação do Coeficiente de Difusividade e da Energia de Ativação

Para a secagem do bagaço do maracujá amarelo em camada delgada, o coeficiente de difusividade efetiva (D_{eff}) foi calculado pela Equação 18 do Capítulo III, assumindo que a metade da espessura (L) das amostras foi de 0,005 m. A D_{eff} foi determinada para cada condição de secagem estudada, conforme mostram as Figuras 34 a 36.

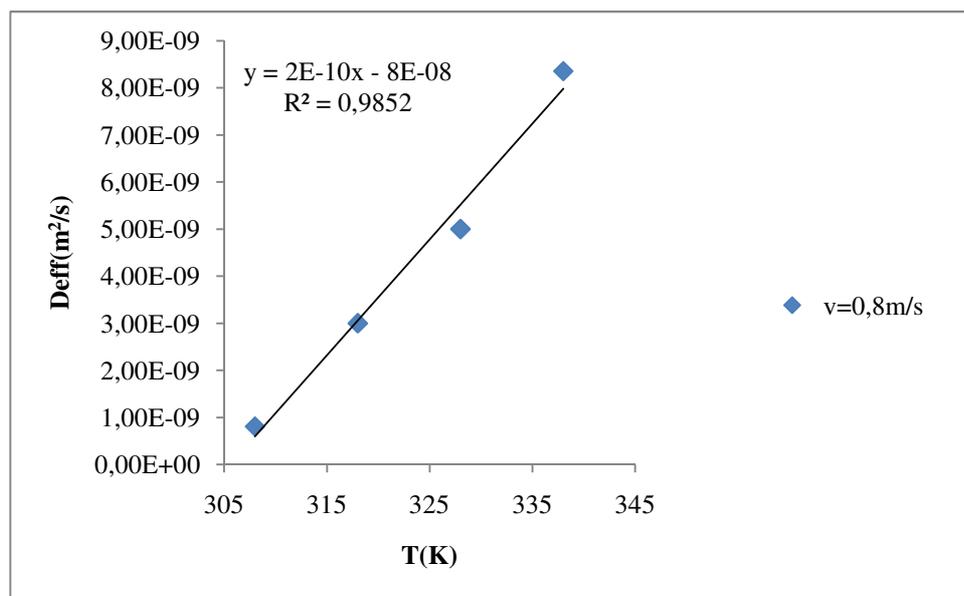


Figura 34: Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do fluxo gasoso de 0,8 m/s

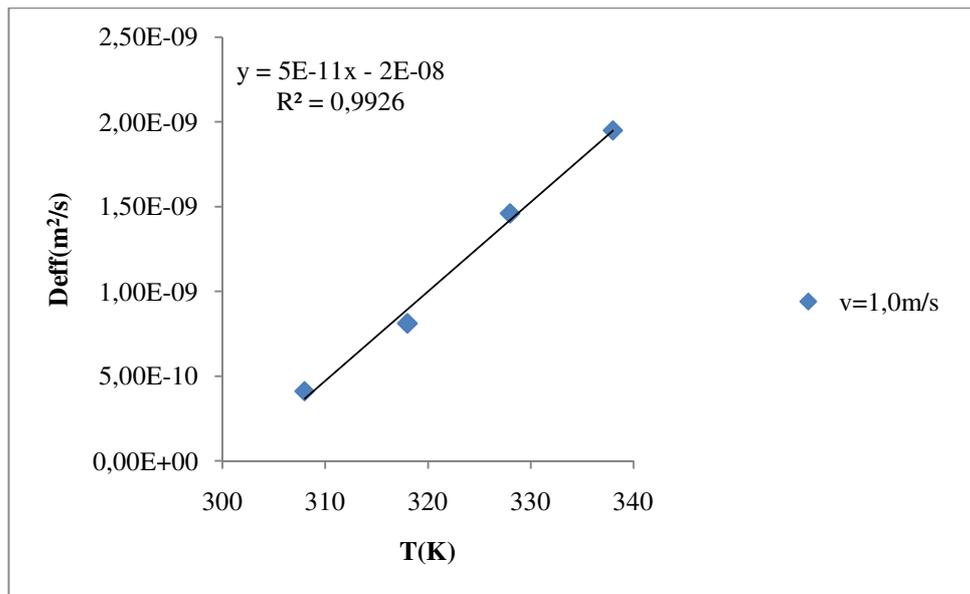


Figura 35: Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do fluxo gasoso de 1,0 m/s

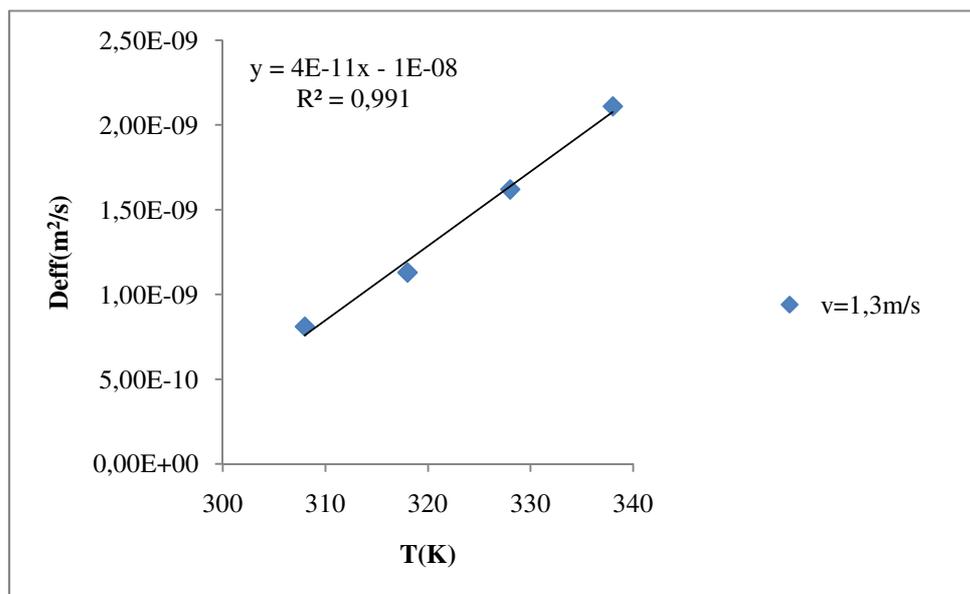


Figura 36: Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s

Pelas Figuras 34 a 36, pode-se observar um comportamento linear da difusividade em relação à temperatura para todas as velocidades do fluxo gasoso testadas.

Os valores da difusividade para as temperaturas de 35, 45, 55 e 65°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s foram: $8,11 \cdot 10^{-10}$, $1,13 \cdot 10^{-9}$, $1,62 \cdot 10^{-9}$ e $2,11 \cdot 10^{-9}$ m^2/s , respectivamente, sendo que o mesmo comportamento foi obtido para os fluxos gasosos de

0,8 e 1,0 m/s. De acordo com os resultados, pode-se verificar que com o aumento da temperatura e velocidade do fluxo gasoso ocorre também o aumento da difusividade efetiva, isto ocorre, pois a difusividade representa a velocidade com que a água migra do interior para a superfície do material, sendo então vaporizada. 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.

A energia de ativação foi determinada linearizando-se a Equação 19 e seus valores para as temperaturas de 35, 45, 55 e 65°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s foram: 7,706, 8,833, 10,093 e 11,143 KJ/mol, respectivamente. Fiorentin (2009) determinou a energia de ativação para a secagem do bagaço de laranja, obtendo um valor de 10,669 KJ/mol; Doymaz (2005) obteve uma energia de ativação de 28,36 KJ/mol para a secagem de cenoura e Park *et al.* (2002) obtiveram uma energia de ativação de 82,93 KJ/mol para a secagem de hortelã.

4.1.6 Aspectos Visuais do Bagaço do Maracujá Amarelo

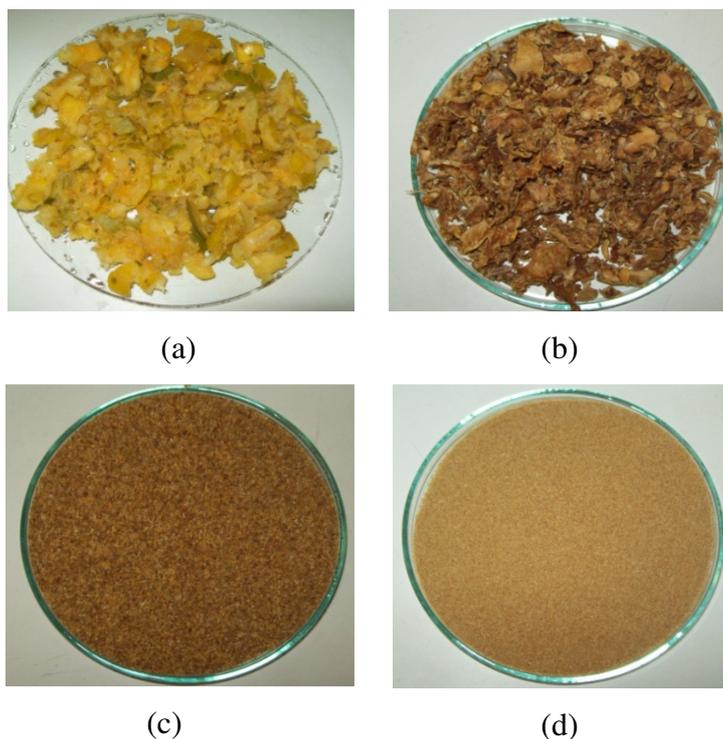


Figura 37: Aspectos visuais do bagaço: (a) bagaço úmido, (b) bagaço seco à temperatura de 55°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s, (c) bagaço seco na granulometria de 0,5 mm utilizado na coluna de adsorção e (d) bagaço seco na granulometria de 0,106 mm utilizado no processo em batelada

4.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO

4.2.1 Caracterização do Bagaço do Maracujá Amarelo

4.2.1.1 Análise BET

A Tabela 11 mostra os valores obtidos para a caracterização do bagaço do maracujá amarelo seco nas temperaturas 35, 45, 55 e 65°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s.

Tabela 11: Valores obtidos na análise BET

$T_{\text{sec}} (^{\circ}\text{C})$	$A_{\text{sup}} (\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{poros}} (\text{cm}^3/\text{g})$	$D_{\text{médio}} (\text{Å})$
35	2,43	$2,35 \times 10^{-3}$	38,72
45	2,22	$2,21 \times 10^{-3}$	39,82
55	2,00	$2,54 \times 10^{-3}$	39,17
65	2,04	$2,15 \times 10^{-3}$	39,26

A análise BET mostrou que a área superficial do bagaço do maracujá amarelo, independente da temperatura de secagem, foi aproximadamente de 2 m²/g, então, para todos os ensaios de adsorção utilizou-se o bagaço seco na temperatura de 55°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s, que é a melhor condição de secagem, já que o aumento da temperatura de secagem não apresentou influência significativa na área, no volume e no diâmetro médio de poros do material.

No trabalho de Fiorentin (2009), o bagaço da laranja foi utilizado como adsorvente para remover o corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas e apresentou um valor de área superficial de 3,30 m²/g, determinada pelo método BET. Arami *et al.* (2006) utilizaram a casca de soja como adsorvente para a remoção dos corantes direto vermelho 80 e 81, ácido azul 92 e ácido vermelho 14, e a área superficial determinada pelo método BET foi de 0,7623 m²/g,

Assim, a caracterização sugere que o bagaço do maracujá apresenta uma boa capacidade de adsorção quando comparado com os demais trabalhos encontrados na literatura que também utilizaram adsorventes alternativos para a remoção de corantes.

4.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi feita para o bagaço seco na temperatura de 55°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s, isto é, para a melhor condição de secagem e de trabalho como adsorvente (determinada pela análise BET), e também para o bagaço saturado com corante após a adsorção, sendo que a concentração inicial da solução de corante foi de 70 ppm. Os resultados estão apresentados nas Figuras 38 a 41.

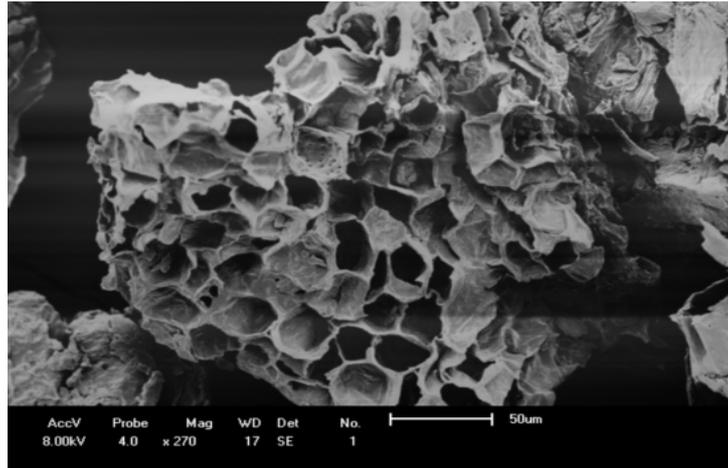


Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura para o bagaço (ampliação de 270 X)

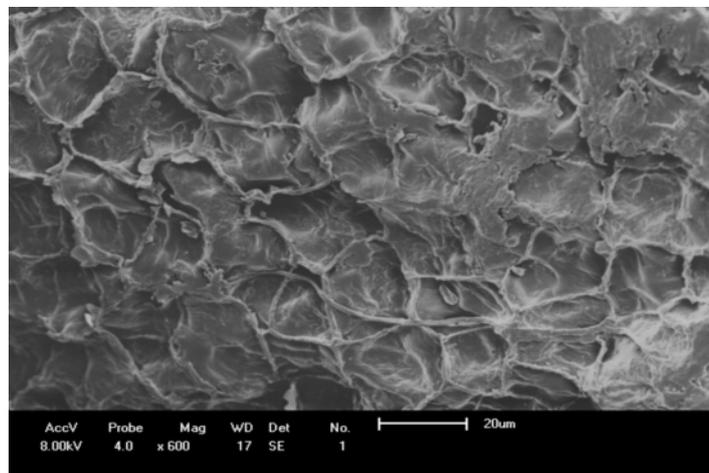


Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura para o bagaço (ampliação de 600X)

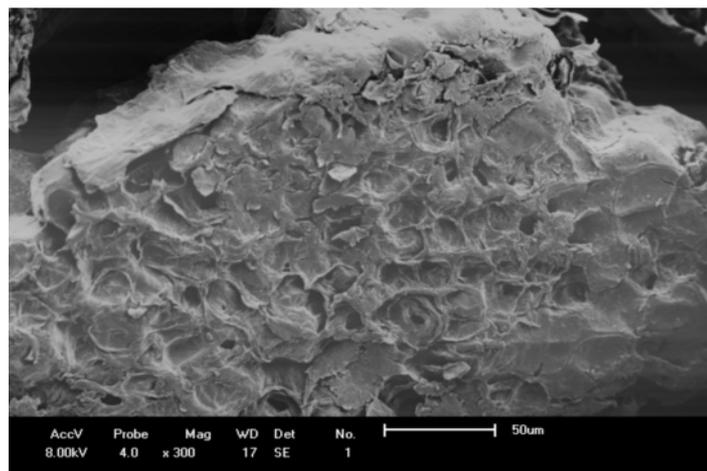


Figura 40: Microscopia eletrônica de varredura para o bagaço saturado com corante (ampliação de 300X)

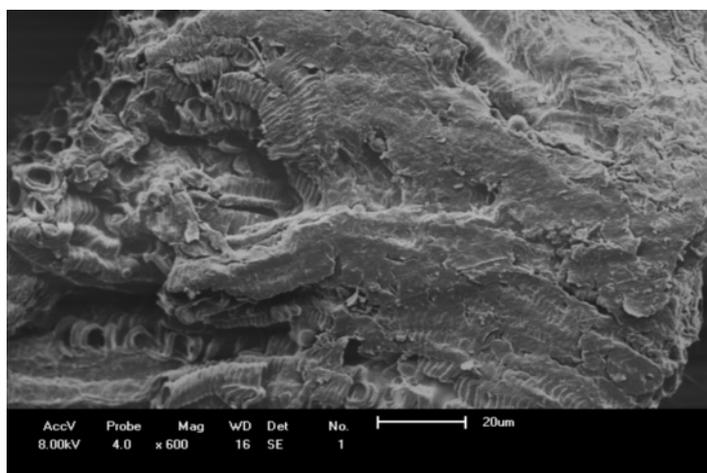


Figura 41: Microscopia eletrônica de varredura para o bagaço saturado com corante (ampliação de 600X)

A microscopia eletrônica de varredura não possibilitou a identificação do tamanho de poros, porém, pela Figura 38 é possível se verificar a elevada quantidade de poros presentes na superfície do bagaço, o que evidencia que este resíduo possui uma boa capacidade de adsorção. Nas Figuras 40 e 41 percebe-se a formação de uma placa sobre os poros do bagaço, o que mostra a retenção do corante na superfície após a adsorção.

4.2.2 Adsorção em Batelada

Para o estudo do processo de adsorção em batelada foram avaliados: o pH da solução de corante, a granulometria, a influência da temperatura, a cinética de adsorção e o estudo da dessorção do bagaço.

4.2.2.1 Curva de calibração para o corante reativo azul 5G

Esta curva é de muita importância para as etapas seguintes, uma vez que é a partir dela que se determina a concentração de corante após a adsorção. A curva de calibração do corante reativo azul 5G apresentou uma boa linearidade da absorbância em relação à concentração, como mostra a Figura 42.

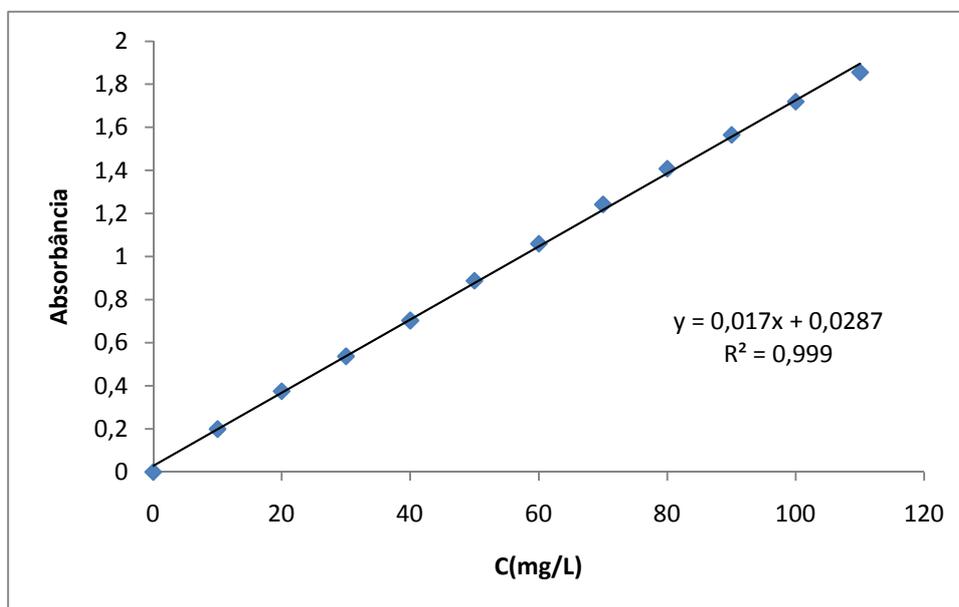


Figura 42: Curva de calibração para o corante reativo azul 5G no comprimento de onda de 610 nm

4.2.2.2 Determinação da granulometria e pH da solução

Um dos primeiros testes realizados com o bagaço do maracujá na adsorção foi a determinação do melhor pH da solução e da melhor granulometria das partículas adsorventes.

A Figura 43 mostra a relação entre o pH da solução e o tamanho das partículas no processo de adsorção em batelada.

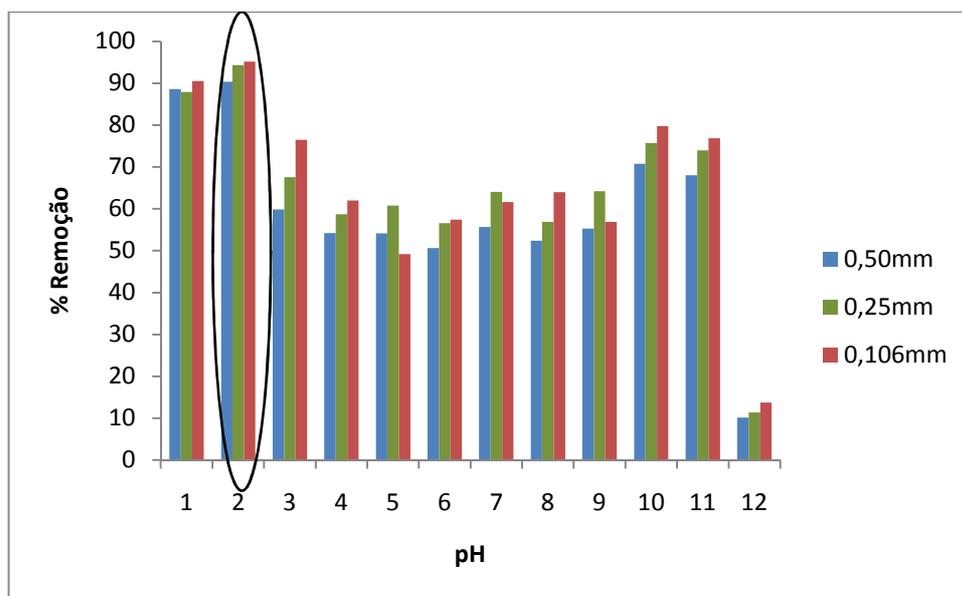


Figura 43: Efeito do pH da solução e granulometria. Condições: $V = 25 \text{ mL}$, $C_0 = 70 \text{ ppm}$, $m_{\text{ads}} = 0,25 \text{ g}$, $T_{\text{sec}} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$

Analisando a Figura 43, pode-se observar que o pH exerce influencia significativa sobre a adsorção do corante da solução, assim como a granulometria da partícula. A remoção do corante foi mais favorável em pH ácido, sendo que o pH 2 apresentou melhor resultado, com uma porcentagem de remoção de aproximadamente 90%, nas condições testadas. Observa-se também que as partículas de 0,106 mm apresentaram maior remoção de corante em relação as demais estudadas.

Fiorentin (2009) estudou a capacidade de adsorção do bagaço da laranja para remover o corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas em processo batelada e em leito fixo. Os resultados mostraram que o pH 2 foi o que mais favoreceu a adsorção. Borges (2006) estudou a adsorção em batelada e em leito fixo do corante reativo azul 5G utilizando como adsorvente o carvão ativado e os resultados mostraram que o pH 7,25 foi o mais favorável a adsorção. Pavan *et al.* (2008) utilizaram as cascas do maracujá amarelo como adsorvente para remoção do corante azul de metileno. O estudo foi realizado em batelada e se chegou à faixa de pH ótimo para adsorção como sendo de 7-10. Portanto, o pH da solução depende basicamente do tipo de adsorvente empregado e da classificação do corante.

Deste modo, as análises realizadas para os parâmetros granulometria e pH da solução mostraram que as condições ideais para a maior remoção do corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas foram: partículas de diâmetro médio de 0,106 mm e pH da solução ajustado em 2.

4.2.2.3 Estudo da cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado para avaliação do tempo de contato necessário para se alcançar o equilíbrio entre o bagaço do maracujá e a solução de corante. As Figuras 44 e 45 relacionam a porcentagem de remoção do corante com o tempo nas concentrações iniciais da solução de corante de 25, 50, 75 e 100 ppm e temperaturas da solução de 25 e 40 ± 1 °C, respectivamente. Também foram analisadas duas rotações no shaker, 60 e 150 rpm, porém a 150 rpm ocorreu a formação de uma pasta entre o bagaço e o corante, o que dificultou e aumentou o tempo de filtração das amostras. Assim, a rotação de 60 rpm foi escolhida como a melhor rotação de trabalho. No trabalho desenvolvido por Pavan *et al.* (2008), os autores também utilizaram a rotação de 60 rpm no processo de adsorção em batelada para a remoção do corante azul de metileno utilizando as cascas do maracujá amarelo como adsorvente.

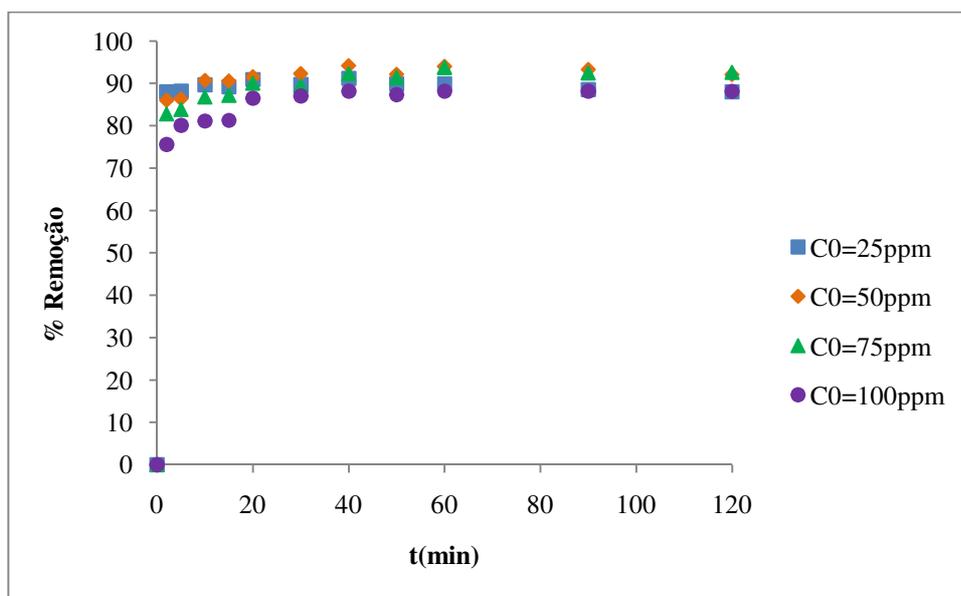


Figura 44: Cinética de adsorção para o bagaço do maracujá na temperatura de 25 °C.

Condições: V = 25 mL, pH = 2, $m_{ads} = 0,25$ g e rotação = 60 rpm

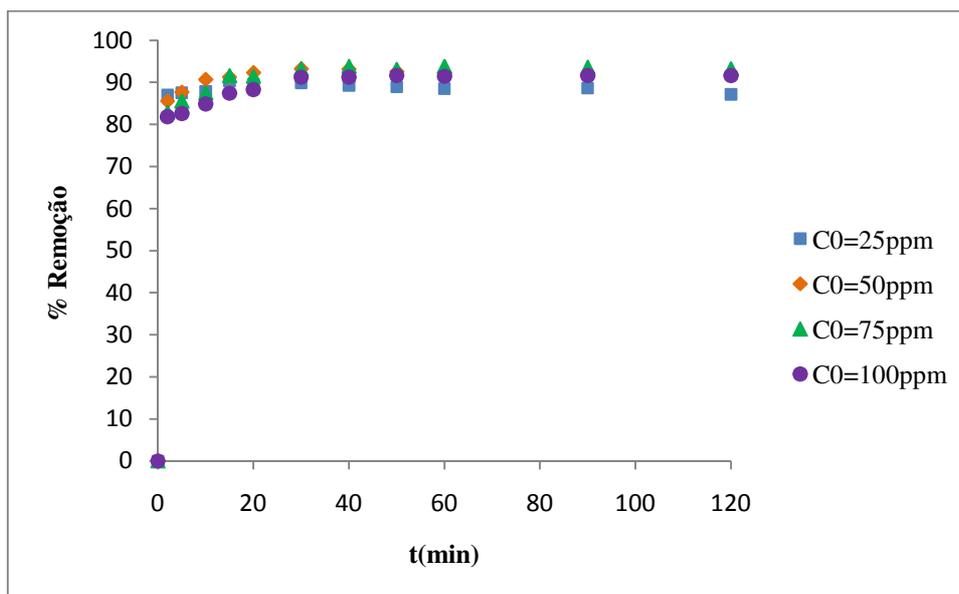


Figura 45: Cinética de adsorção para o bagaço do maracujá na temperatura de 40 °C.

Condições: $V = 25$ mL, $\text{pH} = 2$, $m_{\text{ads}} = 0,25$ g e rotação = 60 rpm

Pelas Figuras 44 e 45 pode-se verificar uma rápida cinética de adsorção em todas as concentrações estudadas, uma vez que em 5 minutos de contato entre o adsorvente e o corante, o sistema conseguiu um pouco mais de 80 % de remoção e em 30 minutos o sistema entra em equilíbrio.

Em todas as concentrações estudadas a porcentagem de remoção do corante pelo adsorvente foi alta, cerca de 90% depois de atingido o equilíbrio.

Pode-se verificar também pelas Figuras 44 e 45, que o aumento da temperatura da solução não exerceu influência significativa na adsorção do corante pelo bagaço do maracujá, uma vez que para a concentração de 25 ppm as remoções finais do corante no equilíbrio foram de 89,72% e 89,88% e a 100 ppm foram de 90,61% e 91,19% para as temperaturas de 25 e 40°C, respectivamente.

Borges (2006) avaliou o tempo de equilíbrio entre o corante reativo azul 5G e o carvão ativado. Os ensaios também foram realizados em duas temperaturas de solução, 30 e 40°C, e os resultados mostraram que o tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio foi de 90 h.

Assim, comparando-se o bagaço do maracujá amarelo com o carvão ativado, verifica-se que este resíduo possui uma rápida adsorção e também uma elevada capacidade de retenção do corante.

Os dados cinéticos obtidos experimentalmente para as concentrações de 25, 50, 75 e 100 ppm e temperaturas da solução de 25 e 40 °C foram ajustados aos modelos de Lagergren e Ho, apresentados nas Equações 8 e 9 do Capítulo II.

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (9)$$

Os valores do coeficiente de determinação e das constantes cinéticas para o modelo pseudo-segunda ordem (modelo linear de H_0) estão apresentados nas Tabelas 12 e 13. Os resultados obtidos para o modelo pseudo-primeira ordem não estão apresentados, pois resultaram valores insatisfatórios do coeficiente de determinação ($R^2 < 0,8$).

Tabela 12: Constantes cinéticas do modelo pseudo-segunda ordem a 25 °C

C_0 (ppm)	K_2 (g/mg min)	R^2
25	-1,003	0,9999
50	2,1353	0,9999
75	0,2367	0,9999
100	0,1809	0,9999

Tabela 13: Constantes cinéticas do modelo pseudo-segunda ordem a 40 °C

C_0 (ppm)	K_2 (g/mg min)	R^2
25	-1,088	0,9999
50	-7,6659	1,0000
75	0,4266	1,0000
100	0,2073	0,9999

Pelas Tabelas 12 e 13 nota-se que o modelo de Ho se ajustou bem aos dados cinéticos, apresentando um coeficiente de determinação acima de 0,999 para todas as concentrações testadas.

As Figuras 46 e 47 apresentam o ajuste do modelo de Ho aos dados obtidos experimentalmente.

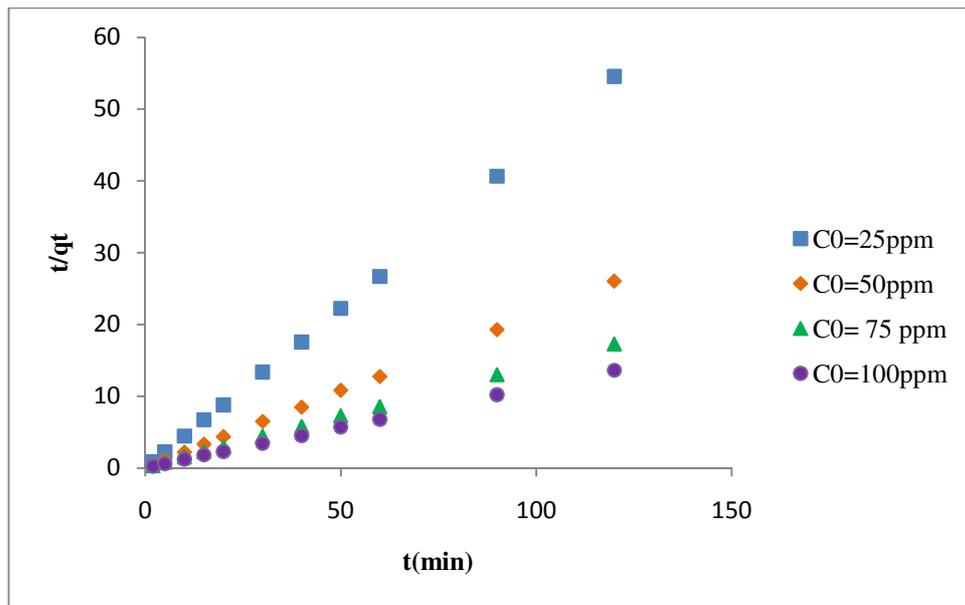


Figura 46: Modelo de pseudo-segunda ordem para a temperatura da solução de 25 °C

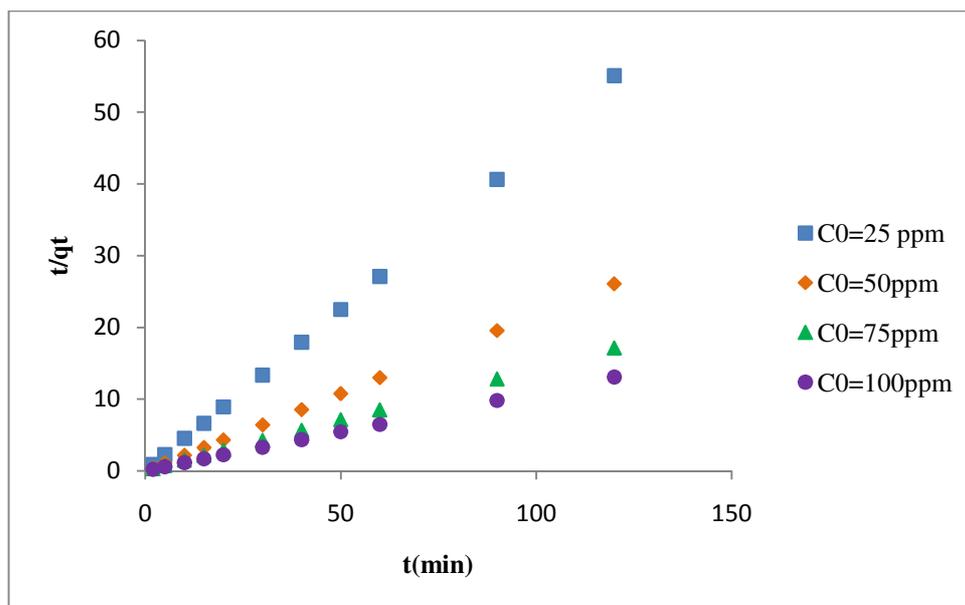


Figura 47: Modelo de pseudo-segunda ordem para a temperatura da solução de 40 °C

Pelas Figuras 46 e 47 também pode-se observar que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou bem aos dados experimentais para todas as condições estudadas.

Pavan *et al.* (2008) também ajustaram seus dados cinéticos ao modelo pseudo-segunda ordem e obtiveram um valor de K_2 de 0,00258 g/mg.h para o corante azul de metileno, utilizando as cascas do maracujá amarelo como adsorvente.

4.2.2.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas experimentalmente nas temperaturas de 25 e 40 °C, como mostra a Figura 48.

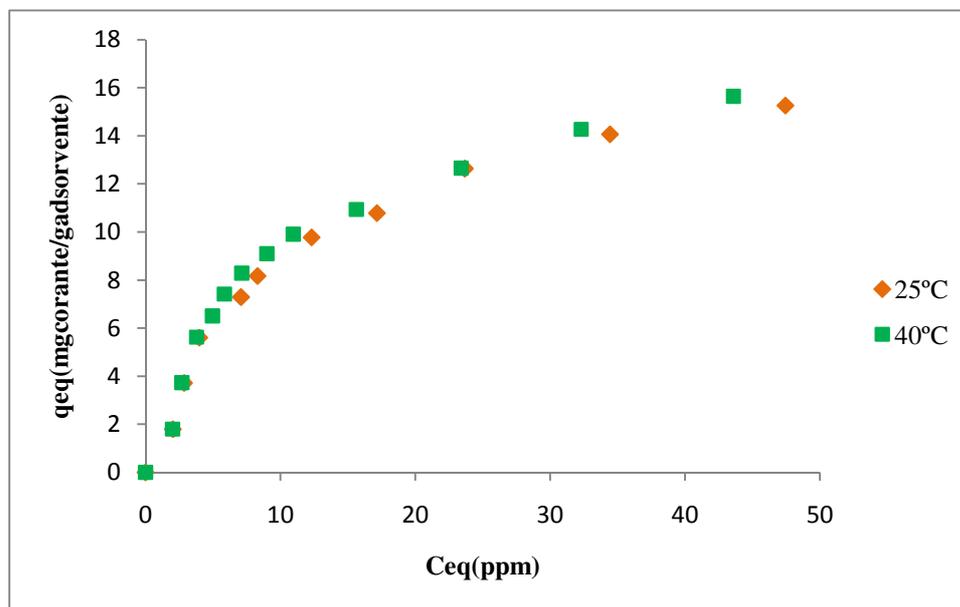


Figura 48: Isotermas de adsorção nas temperaturas de 25 e 40 °C

Pela Figura 48 pode-se verificar que o aumento da temperatura da solução não aumentou significativamente a quantidade de corante removida (q_{eq}) pelo bagaço do maracujá. Para a concentração inicial da solução de corante de 70 ppm as porcentagens de remoção foram de 90% para a temperatura de 25°C e de 92% para a temperatura de 40 °C.

No trabalho desenvolvido por Fiorentin (2009) o aumento da temperatura de 25°C para 40 °C também não influenciou na remoção do corante reativo pelo bagaço da laranja, já que para a concentração inicial de corante de 70 ppm na temperatura de 25 °C a q_{eq} foi de 44,807 mg corante/g adsorvente, enquanto que, para 40°C a q_{eq} foi de 45,262 mg corante/g adsorvente. Entretanto, no trabalho de Borges (2006) o aumento da temperatura da solução aumentou significativamente a quantidade de corante reativo removida pelo carvão ativado, uma vez que para as temperaturas de 30 e 40 °C e concentração inicial da solução de corante de 70 ppm, as quantidades de corante removidos da solução foram de 13 e 19 mg corante/g adsorvente, respectivamente.

A Figura 48 também mostra que as isotermas apresentaram uma inclinação característica de isotermas do Tipo I de Brunauer (1938), que indicam que a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

As Figuras 49 e 50 mostram os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais.

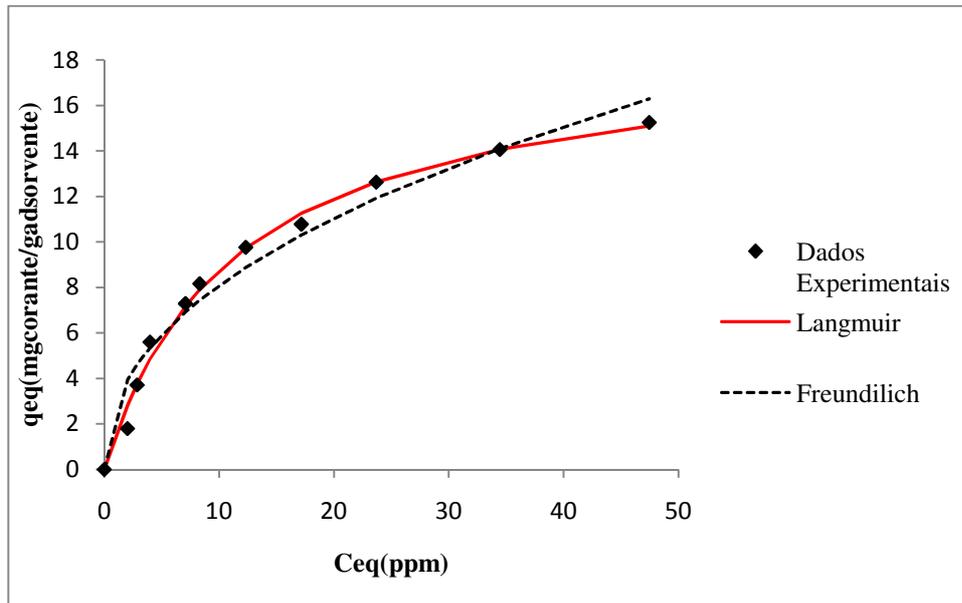


Figura 49: Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o bagaço do maracujá na temperatura de 25 °C

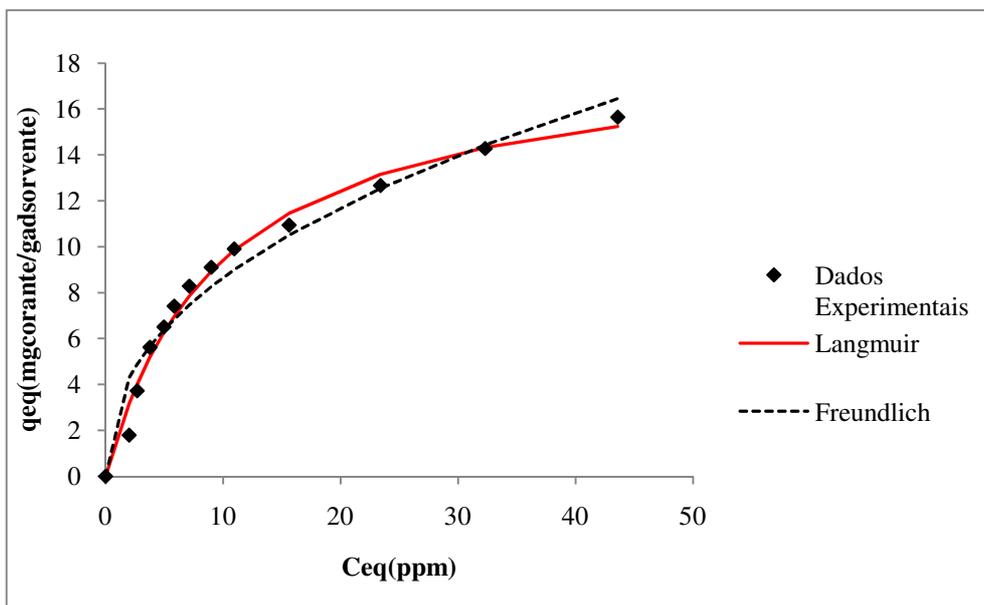


Figura 50: Modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o bagaço do maracujá na temperatura de 40°C

Verifica-se pelas Figuras 49 e 50 que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. As Tabelas 14 e 15 mostram os valores do coeficiente de determinação (R^2) e da SSRE para cada modelo e também seus respectivos parâmetros.

Tabela 14: Valores dos parâmetros do modelo de Langmuir

T(°C)	q_{\max} (mg cor/g ads)	K_L (L/mg)	R^2	SSRE
25	18,725	0,0879	0,992	0,355
40	18,680	0,101	0,987	0,592

Tabela 15: Valores dos parâmetros do modelo de Freundlich

T(°C)	K_F (L/g)	n	R^2	SSRE
25	2,874	2,224	0,964	1,525
40	3,170	2,293	0,9583	2,044

Pelas Tabelas 14 e 15 foi possível confirmar que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais uma vez que apresentou um maior valor para o R^2 e um menor valor para a soma dos quadrados do erro relativo (SSRE).

A capacidade máxima de adsorção para a temperatura de 25 °C foi de 18,725 mg corante/g adsorvente, enquanto que para a temperatura de 40 °C a capacidade máxima de adsorção foi de 18,680 mg corante/g adsorvente, o que mostra que o aumento da temperatura da solução não influenciou na remoção do corante.

O valor de R_L , calculado pela Equação 6 para o modelo de Langmuir, apresentou valor máximo e mínimo de 0,532 e 0,053 para a temperatura de 25°C e 0,495 e 0,0468 para a temperatura de 40 °C, ficando na faixa de 0 a 1, o que indica uma adsorção favorável do corante no bagaço do maracujá.

4.2.2.5 Estudo da dessorção do bagaço

A Figura 51 relaciona a porcentagem de dessorção do bagaço saturado com os diferentes valores do pH da água destilada.

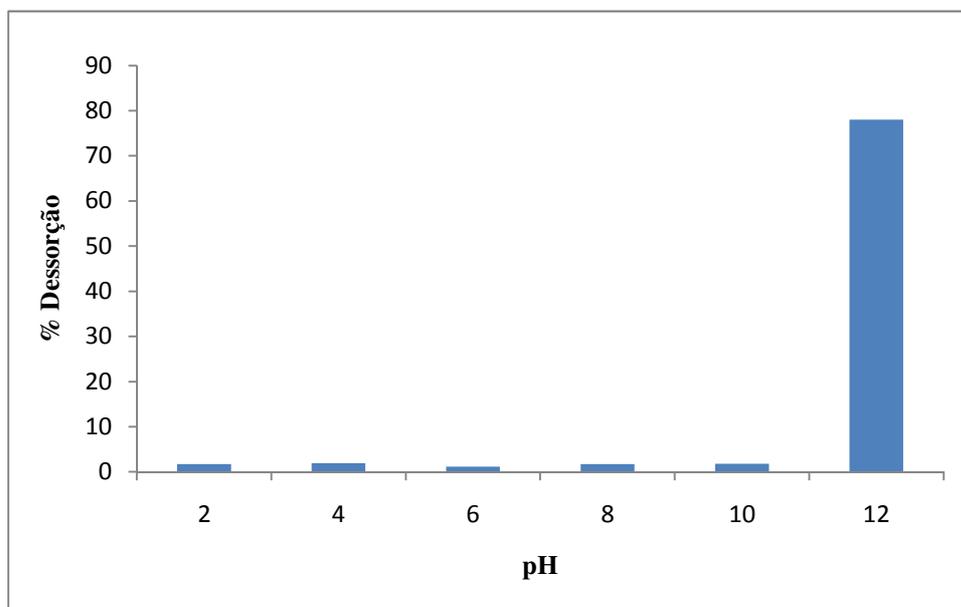


Figura 51: Dessorção para remoção do corante reativo azul 5G

A água destilada com pH de 2 a 10 proporcionou uma porcentagem de dessorção do bagaço muito baixa, enquanto que para o pH 12 esta porcentagem foi de 78%, como mostrou a Figura 51. Este fato está de acordo com o teste de pH, apresentado na Figura 43, uma vez que no pH 12 houve uma menor porcentagem de remoção do corante da solução. Segundo Arami *et al.* (2005), 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.

Fiorentin (2009) realizou o estudo da dessorção do bagaço da laranja para a remoção do corante reativo azul 5G, alcançando uma elevada porcentagem de dessorção, cerca de 97%, em pH 10.

4.2.3 Adsorção em Leito Fixo

Para o estudo da adsorção em leito fixo foram avaliados: a influência da vazão de alimentação, da concentração inicial da solução de corante e da altura do leito.

4.2.3.1 Influência da vazão de alimentação

A influência da vazão de alimentação da solução de corante foi avaliada nos primeiros ensaios realizados na coluna. Dessa forma, variou-se a vazão em 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mL/min, sendo mantidas constantes a altura do leito em 15 cm e a concentração inicial

da solução de corante em 70 ppm com pH ajustado em 2. Para uma altura do leito de 15 cm foram utilizadas 3,9 g de bagaço seco com granulometria de 0,5 mm.

As curvas de ruptura estão mostradas na Figura 52, porém, os dados para a vazão de 4,0 mL/min não foram apresentados, pois durante os ensaios ocorreu a ruptura do leito.

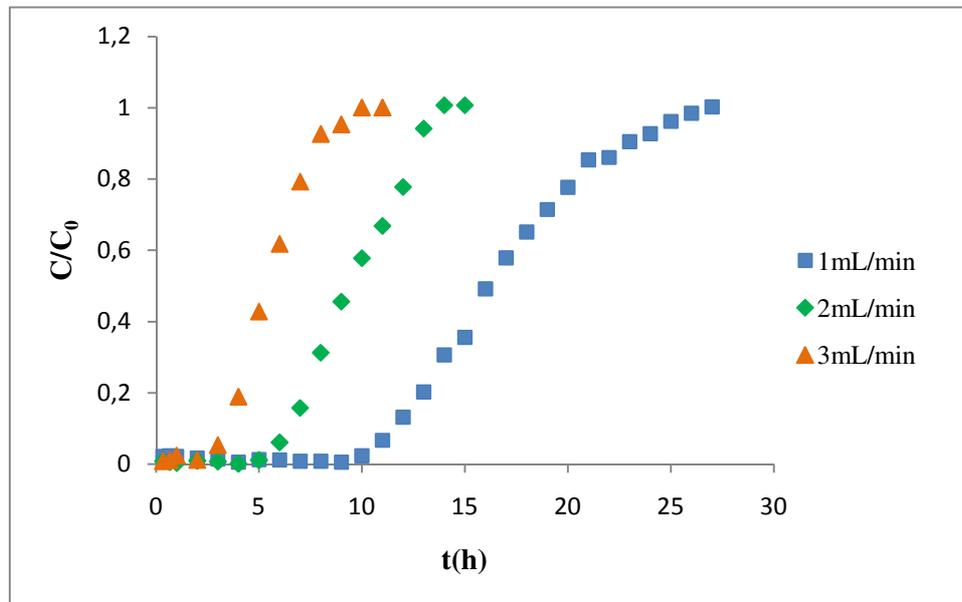


Figura 52: Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0 = 70$ ppm, $H = 15$ cm e $Q = 1,0; 2,0$ e $3,0$ mL/min

Observa-se pela Figura 52 que para as vazões de 1,0, 2,0 e 3,0 mL/min, o tempo de ruptura, t_b , foi de aproximadamente 10, 5 e 2 h com um tempo de saturação da coluna, em que $C/C_0=0,975$, de 27, 14 e 10 h, respectivamente. Para Borges (2006) que utilizou o carvão ativado para a remoção do corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas, o tempo de saturação da coluna para uma altura de leito de 12 cm, vazão de alimentação de 1 mL/min e concentração da solução de corante de 70 ppm com pH ajustado em 7, o tempo de saturação do leito foi de 10 horas, o que mostra a eficiência do processo utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente.

Nos ensaios de adsorção em leito fixo determinou-se a melhor vazão de alimentação calculando-se a zona de transferência de massa, a altura útil da coluna e o tempo total de operação da mesma. Assim, os resultados dos estudos de vazões de 1,0, 2,0 e 3,0 mL/min estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 : Resultados obtidos na determinação da melhor vazão de alimentação para adsorção em leito fixo

Vazão(mL/min)	t_u (h)	t_t (h)	H_u (cm)	ZTM(cm)	t_u/t_t
1	10	14,9163	10,0561	4,9438	0,6704
2	5	9,6343	7,7846	7,2153	0,5189
3	2	7,5866	3,9543	11,0457	0,2636

em que: t_u é o tempo em que a concentração da solução alcança um nível máximo permitido, t_t é a capacidade total da coluna, H_u a altura útil da coluna, ZTM é a zona de transferência de massa.

Por meio da Tabela 16 pode-se verificar que o aumento da vazão de alimentação causou uma diminuição do tempo útil (t_u) da coluna e conseqüentemente um menor tempo de operação (t_t) da mesma, sendo que a zona de transferência de massa aumentou consideravelmente.

Comparando-se as vazões de alimentação de 1 mL/min e 2 mL/min, esta última apresentou a metade do tempo de ruptura, um menor tempo total de operação da coluna, uma menor altura útil do leito e uma maior zona de transferência de massa. Já a vazão de 3 mL/min tornou-se inviável uma vez que de 15 cm de altura de leito, praticamente 11 cm foi zona de transferência de massa.

Assim, para os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, a melhor vazão de alimentação foi à 1 mL/min, uma vez que apresentou uma menor zona de transferência de massa, um maior tempo útil de operação da coluna e uma maior altura útil da mesma.

4.2.3.2 Influência da concentração inicial

Nesta etapa, variou-se a concentração inicial da solução de corante em 35, 50 e 70 ppm com pH ajustado em 2, sendo mantidas constantes a altura do leito em 15 cm e a vazão de alimentação em 1,0 mL/min. A Figura 53 mostra as curvas de ruptura obtidas para estas condições de operação da coluna.

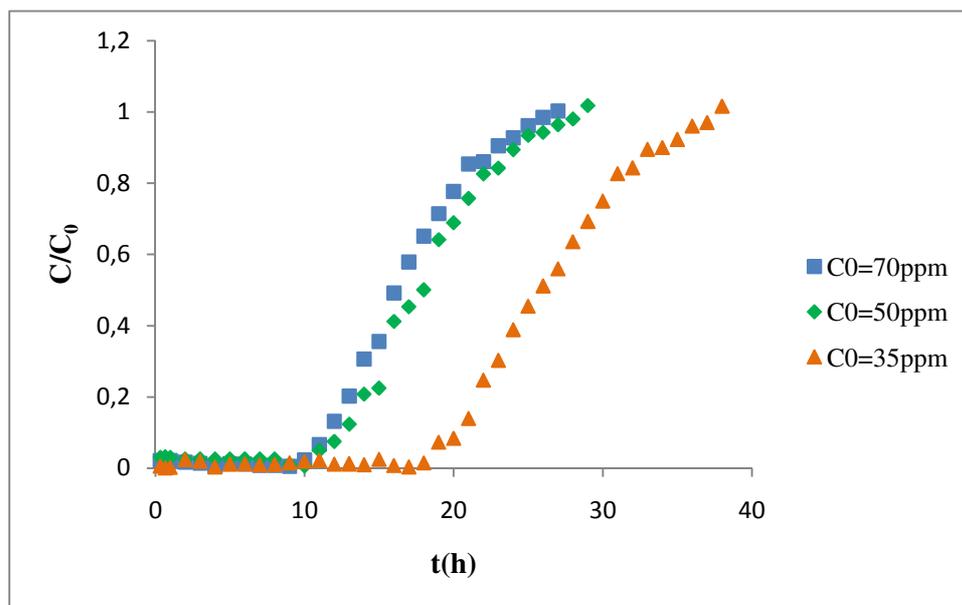


Figura 53: Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0 = 35, 50$ e 70 ppm, $H = 15$ cm e $Q = 1,0$ mL/min

A Figura 53 mostra que quanto menor a concentração inicial de corante, maiores são o tempo de ruptura, t_b , e de tempo de operação da coluna. Nas concentrações de 35, 50 e 70 ppm o tempo final de saturação da coluna foi de aproximadamente 38, 29 e 27 h, respectivamente.

Comparando-se as concentrações de 50 ppm e 70 ppm, estas não apresentaram uma diferença significativa tanto no tempo de ruptura quanto no tempo de saturação da coluna.

Dentre as concentrações iniciais estudadas, a de 35 ppm foi a que apresentou a melhor condição para a adsorção em coluna em leito fixo, uma vez que se conseguiu um maior tempo de ruptura e de operação da coluna, conforme mostra as curvas de ruptura, assim como uma maior quantidade de corante removido, cerca de 22,2482 mg corante/g adsorvente, enquanto que à 70 ppm foi de 16,0636 mg corante/g adsorvente.

4.2.3.3 Influência da altura do leito

Esta etapa teve por objetivo analisar a influência da altura do leito sobre as condições operacionais da coluna. Dessa forma, aumentou-se a altura do leito de 15 para 23 cm, sendo mantidas constantes as melhores condições operacionais obtidas anteriormente, ou seja, a vazão de 1,0 mL/min e a concentração inicial da solução de corante de 35 ppm com pH ajustado em 2. Para uma altura do leito de 23 cm foram

utilizadas 6 g de bagaço seco com granulometria de 0,5 mm. A Figura 54 mostra as curvas de ruptura obtidas para as duas alturas de leito estudadas.

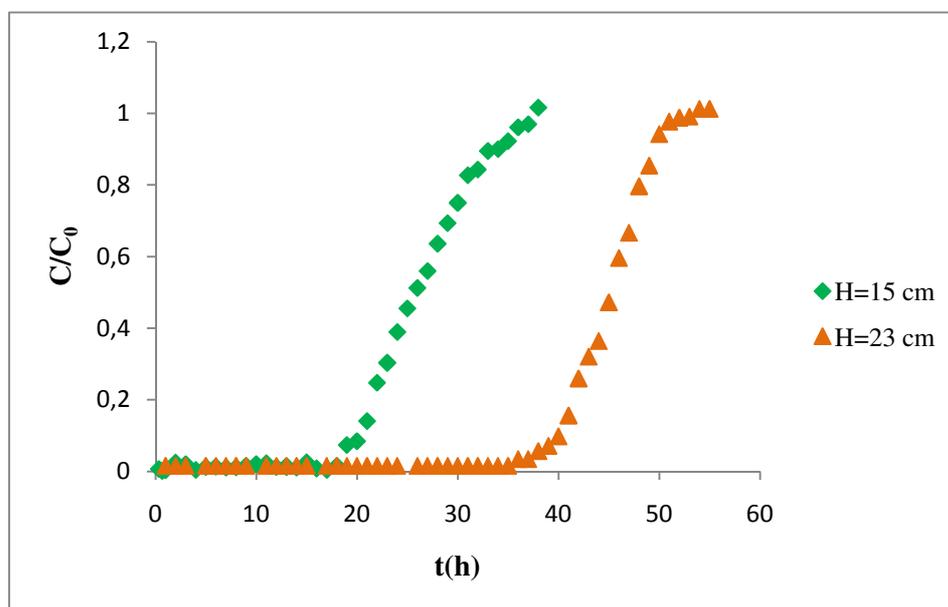


Figura 54: Curvas de ruptura experimentais obtidas nas condições: $C_0=35$ ppm, $H=15$ e 23 cm e $Q=1,0$ mL/min

A Tabela 17 mostra a comparação dos resultados obtidos para as alturas do leito de 15 e 23 cm e concentração inicial da solução de corante de 35 ppm.

Tabela 17: Verificação da influência da altura do leito

Concentração(ppm)	H(cm)	t_u (h)	t_t (h)	q (mgcor/gads)	t_u/t_t
35	15	19	37,1577	20,0079	0,51133
35	23	37	57,4988	24,1495	0,64349

Pelos resultados obtidos, verifica-se que o aumento da altura do leito de 15 para 23 cm causou um aumento dos tempos de ruptura, t_b , e de operação da coluna e conseqüentemente, uma maior quantidade de corante removido, sendo esta de 24,1495 mg corante/g adsorvente, enquanto que para o processo em batelada a capacidade máxima de adsorção, para a temperatura de 25 °C, foi de 18,725 mg corante/g adsorvente. Para a altura do leito de 23 cm foi obtida também uma considerável altura de leito utilizável, uma vez que de 23 cm de altura, 8,1996 cm foi zona de transferência de massa.

Assim, as melhores condições operacionais da coluna de adsorção foram: vazão de 1 mL/min, concentração de corante de 35 ppm e altura do leito de 23 cm.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nos experimentos em coluna de adsorção com concentração inicial da solução de corante de 35 e 70 ppm com pH ajustado em 2 e altura do leito de 15 cm foram realizadas análises físico-químicas da água coletada (água com coloração amarela + água visivelmente sem coloração, coletadas juntas) até um pouco antes do ponto de ruptura para se verificar se o efluente sintético tratado apresentaria algum resíduo do bagaço. As análises foram realizadas em duplicata e o valor apresentado é a sua média aritmética, como mostram as Tabelas 18 a 21.

Tabela 18: Análises para caracterização do efluente sintético tratado

Amostra	pH	° Brix	Cor*	Turbidez**	% Açúcar***	% Acidez	%ST
35 ppm	2,38	0,2	197	24	0,07	1,7454	1,193
70 ppm	2,8	0,2	295	40	0,1135	1,7967	0,6337

em que: *PtCo (APHA), **FAU; ***(mg/mL) e % ST=% sólidos totais

Tabela 19: Análise de sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV)

Amostra	SST*	SSF*	SSV*
35 ppm	22	16	30
70 ppm	12	32	44

em que: *mg/L

Tabela 20: Análise de sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV)

Amostra	ST*	SF*	SV*
35 ppm	1440	2744	1304
70 ppm	822	1566	1300

em que: *mg/L

Tabela 21: Análise de DQO

Amostra	DQO*
35 ppm	899,8
70 ppm	1196,1

em que: *mgO₂/L

Como pode ser verificado por estas análises, o parâmetro que se apresentou elevado foi a DQO, acima do limite permitido para o lançamento do efluente têxtil que é

de 125 mgO₂/L, então, o que se pode concluir é que esta matéria orgânica é proveniente do bagaço.

Estas análises também foram realizadas para a corrida com concentração inicial da solução de corante de 35 ppm com pH ajustado em 2 e altura do leito de 23 cm, mas as amostras foram a água com coloração amarela presente no início dos ensaios e a água visivelmente sem coloração coletada até um pouco antes do ponto de ruptura, ou seja, as amostras foram coletadas separadamente. O objetivo de se coletar as amostras em separado foi para se verificar se a água visivelmente sem coloração, coletada logo após o término da saída da água com coloração amarela presente no início dos ensaios, apresentaria uma DQO menor com condições de retornar ao processo, o que diminuiria as perdas e também o volume de resíduo gerado pelo bagaço. As análises foram realizadas em duplicata e o valor apresentado é a sua média aritmética, como mostram as Tabelas 22 a 25.

Tabela 22: Análises para caracterização do efluente sintético tratado

Amostra	pH	° Brix	Cor*	Turbidez**	% Açúcar***	% Acidez	%ST
AA	2,66	0,2	510	21	0,071	1,8994	0,17
AB	2,07	0	31	0	0	0,9753	0,01

em que: *PtCo (APHA), **FAU; ***(mg/mL), % ST=% sólidos totais, AA=água com coloração amarela e AB=água visivelmente sem coloração

Tabela 23: Análise de sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV)

Amostra	SST*	SSF*	SSV*
AA	48	16	16
AB	0	0	0

em que: *mg/L

Tabela 24: Análise de sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV)

Amostra	ST*	SF*	SV*
AA	1790	146	41644
AB	0	0	0

em que: *mg/L

Tabela 25: Análise de DQO

Amostra	DQO*
AA	3122
AB	51,9

em que: *mgO₂/L

Por estas análises pode-se verificar que a água com coloração amarela é a grande responsável pelos parâmetros analisados, tais como: cor, turbidez, açúcar, acidez, sólidos e principalmente DQO.

A água visivelmente sem coloração separada da água amarela possui uma DQO média de 51,9 mgO₂/L, o que mostra que o resíduo a ser tratado por causa da elevada DQO corresponde à água com coloração amarela que sai logo no início do processo de adsorção em coluna de leito fixo, portanto, separando a água com coloração amarela no início do ensaio, a água visivelmente sem coloração possui condições de ser utilizada novamente no processo, uma vez que sua DQO está abaixo do padrão permitido, e o volume de resíduo gerado pelo bagaço a ser tratado por causa desta DQO passa a ser um terço menor, pois o volume de água visivelmente sem coloração coletada até um pouco antes do ponto de ruptura foi de 1600 mL e o da água com coloração amarela foi de 700 mL.

Complementando as análises do processo contínuo, uma observação que pode ser feita é a geração de um resíduo altamente contaminado, o bagaço do maracujá saturado com corante. Uma alternativa para este resíduo é realizar o processo de dessorção do bagaço para a recuperação do corante e reutilização do bagaço no processo. Também foi verificado que o pH de saída do efluente sintético da coluna apresentou um valor igual a 2, que segundo a Lei Estadual 997/76, Art. 18, é inadequado para os padrões de emissão de efluentes líquidos (pH ≥ 5 e ≤ 9). Desta forma, é necessário o ajuste do pH do efluente sintético tratado na saída da coluna para atender aos padrões da legislação vigente.

Além disso, vale-se ressaltar o ótimo resultado obtido com o bagaço do maracujá, um resíduo da indústria de processamento do maracujá para a produção de suco, uma vez que removeu o corante reativo azul 5G, de elevada massa molar, em condições de pH ácido e temperatura de 25°C, sem a necessidade de uma ativação na sua superfície, ao contrário do que ocorre com o carvão, sendo que o único pré-tratamento realizado com o bagaço foi a sua secagem em módulo convectivo. Assim, a utilização do bagaço do maracujá como adsorvente é uma alternativa de uso para a indústria geradora deste resíduo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados e dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- Quanto ao processo de secagem

- Para o processo de secagem do bagaço, verificou-se que à temperatura de 55°C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s a umidade de equilíbrio foi atingida mais rapidamente com economia de tempo e energia, quando comparada com as demais condições estudadas, sendo esta então, escolhida como a melhor condição de secagem. Verificou-se que o aumento da temperatura do ar exerce influência direta no processo, pois quanto maior a temperatura, menor o tempo de secagem e maior a taxa. Com o aumento da temperatura secagem, a difusividade efetiva também aumenta, apresentando valores de $8,11 \cdot 10^{-10}$, $1,13 \cdot 10^{-9}$, $1,62 \cdot 10^{-9}$ e $2,11 \cdot 10^{-9}$ m²/s para a faixa de temperatura de 35 a 65±1 °C e velocidade do fluxo gasoso de 1,3 m/s.

- As curvas generalizadas de secagem obtidas na faixa de temperatura de 35 a 65±1 °C mostraram que o modelo de Motta Lima *et al.* (2002) apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais com base nos valores de R² e do Teste F. Para as curvas generalizadas de taxa de secagem, o modelo de Toffoli (2005) foi o que melhor descreveu os dados experimentais.

- A aplicação dos modelos matemáticos: Exponencial de dois termos, Exponencial Simples, Page, Henderson e Pabis, Logaritmo e Wang e Singh aos dados experimentais de secagem, mostrou que o modelo de Page (1949) foi o que melhor representou os dados experimentais em todas as condições estudadas.

- Quanto ao processo de adsorção em batelada

- A utilização da melhor condição de secagem para a preparação do adsorvente foi garantida pela análise BET que informou que independente da temperatura ou velocidade do fluxo gasoso na etapa de secagem, a área superficial do bagaço do maracujá foi em torno de 2 m²/g.

- Os testes de adsorção em batelada, mostraram que a maior porcentagem de corante removido da solução foi obtida em pH 2 e granulometria 0,106mm. O tempo de equilíbrio para o sistema foi 30 minutos, característico de adsorção rápida. Além disso, independente das concentrações ou temperaturas da solução estudadas, a porcentagem de remoção do corante da solução foi alta, em torno de 90%, mostrando que o bagaço do maracujá é uma boa alternativa de adsorvente.

- Quanto às isotermas de adsorção, verificou-se que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais nas duas temperaturas testadas (25 e 40 °C), podendo ser verificado pelos maiores valores do R^2 e menor soma dos quadrados do erro relativo.

- No estudo da dessorção do bagaço, verificou-se que para pHs de 2 a 10 a porcentagem de dessorção foi muito pequena, enquanto que no pH 12 obteve-se uma elevada porcentagem, cerca de 78%. Isto ocorreu possivelmente devido ao aumento do pH do sistema que aumentou também o número de sítios com carga negativa, favorecendo a dessorção de corantes aniônicos devido à repulsão eletrostática.

- Quanto ao processo de adsorção em leito fixo

- Na primeira etapa dos estudos em coluna de leito fixo, verificou-se que a vazão de 1mL/min apresentou uma menor zona de transferência de massa e um maior tempo de ruptura, sendo então a melhor vazão de alimentação da coluna de adsorção com bagaço do maracujá.

- Dentre as concentrações iniciais estudadas, a de 35 ppm foi a que apresentou a melhor condição para a adsorção em coluna em leito fixo, uma vez que se conseguiu um maior tempo de ruptura e de operação da coluna, assim como uma maior quantidade de corante removido, cerca de 22,2482 mg corante/g adsorvente, enquanto que à 70ppm foi de 16,0636 mg corante/g adsorvente.

- Pelos resultados obtidos, verificou-se que o aumento da altura do leito de 15 para 23 cm causou um aumento do tempo de ruptura, t_b , e de operação da coluna e conseqüentemente, uma maior quantidade de corante removido. Portanto, as melhores condições de trabalho em leito fixo foram: vazão de 1 mL /min, concentração de 35 ppm e altura do leito de 23 cm.

- Quanto à caracterização das amostras

- Mesmo o bagaço tendo gerado um resíduo, cerca de 700 mL, com uma elevada DQO antes do tempo de ruptura da coluna, este se torna insignificante perto dos outros dois terços de água limpa apta para retornar ao processo e da eficiência do bagaço do maracujá amarelo para a remoção do corante, cerca de 90%, mesmo para concentrações mais altas, sendo necessária somente a correção do pH antes do lançamento final do efluente.

SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

- Realizar o estudo da adsorção utilizando-se o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente e o efluente real da indústria têxtil, com concentração média de saída de 70 ppm, para se verificar a eficiência do processo, comparando com os resultados já obtidos para o efluente sintético e também com os resultados para o carvão ativado obtidos por MENDES (2008).
- Realizar um pré-tratamento no efluente original da indústria têxtil, capaz de reduzir a concentração de corante para 35 ppm e então submetê-lo ao processo de adsorção com o bagaço do maracujá amarelo.
- Desenvolver o estudo de ciclos para o processo em leito fixo, verificando-se quantas vezes o bagaço poderá ser reutilizado no processo.
- Desenvolver uma metodologia para recuperação do corante visando sua reutilização no processo de tingimento da indústria têxtil e buscar novas alternativas de tratamento do bagaço que ainda contém corante.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, T., AFZAL, T.M., Thin-layer in infrared radiation drying of rough Rice. *J. Agric. Eng. Res.*, v. 67, p. 289-297, 1997.
- 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 26 de agosto de 2009.
- ANDRADE FILHO, J. F., SANTOS, L. F., Introdução à Tecnologia Têxtil. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil (SENAI/CETIQT), v.3, 1987.
- ARAMI, M., LIMAE, 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., LIMAE, 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.
- BALAN, D. S. L., *Biodegradação e Toxicidade de Efluentes Têxteis: Corante Índigo*.1998. Tese (Doutorado), Universidade Estadual Paulista, Rio Claro-SP.
- 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.
- BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A., SOUSA-AGUIAR, E. F., Problemas Ambientales con Soluciones Catalíticas, CYTED – *Ciência y Tecnología para el Desarrollo*, 1º Edición, Madrid, España, 2001.
- BAILEY, S. E., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, v. 33, p. 2469-2479, 1999.
- BERGER, D., PEI, D.C.T., Drying of Hygroscopic Capillary Porous Solids: a Theoretical Approach. *Inst. Journal Heat and Mass Transfer*. v.16, p. 293-302, 1973.
- 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.

- BRAILE, P. M., CAVALCANTI, J. E. W. A., Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. São Paulo, CETESB, 1993.
- BRIZIO, A. P. R., WESKA, R. F., RIZZI, J., PINTO, L. A. A., Secagem de cebola (*Allium cepa* L.) em Leito Fixo Utilizando Escoamento de Ar Reverso. Anais do VI COBEQ IC, Campinas, 2005.
- 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.
- CAVALCANTI NETO, A. Q., Análise do Processo de Adsorção de Água na Unidade de Tratamento de Gás Natural (UPGN/GUAMARÉ/PETROBRAS). Seminário de dissertação de Mestrado, 2000.
- CRANK, J., The Mathematics of Diffusion, 2nd Ed., Claredon Press, Oxford, GB, 1975.
- CEPLAC - Comissão Executiva de Planejamento da Lavoura Cacaueira. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/maracuja.htm>> Acesso em 01 de novembro de 2009.
- 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.
- CIOLA, R., Fundamentos da catálise. Ed. Moderna, São Paulo, 1981.
- COLOUR INDEX INDUSTRIAL, CD-Rom, Third Edition, Society of Dyes and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists, 1971-1996.
- CORDOVA, K. R. V., GAMA, T. M. M. T. B., WINTER, C. M. G., KASKANTZIS NETO, G., FREITAS, R. J. S., Características físico-químicas da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis Flavicarpa Degener*) obtida por secagem. Boletim do CEPPA. Curitiba, v. 23, n. 2, p. 221-230, jan./jun. 2005.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357/05 Art. 18, 1986. Disponível em < <http://www.lei.adv.br/020-86.htm>>. Acesso em 07 de julho de 2009.
- CORREIA, V.M., STEPHENSON, T., JUDD, S.J., Characterization of textile wastewaters –A review, *Environmental Technology*. v. 15, p. 917-929, 1994.
- COSSICH, E. S., *Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha Sargassum sp.* 2000. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

- COULSON, J.M., RICHARDSON, J.F., Tecnologia Química - volume II: Operações Unitárias, Cap. 15, 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1968.
- CRINI, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, Jun 2005.
- CRUZ, G. A., Desidratação de Alimentos, São Paulo, SP, 1990, 207p.
- 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.
- 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, setembro de 1997.
- FEITKENHAUER, H., MEYER, U., Integration of Biotechnological Wastewater Treatment Units in Textile Finishing Factories: from end of the pipe Solutions to Combined Production and Wastewater Treatment Units. *Journal of Biotechnology*, v.89 p.185-192, 2001.
- FIORENTIN, L. D., *Remoção de Corante de Efluentes da Indústria Têxtil Utilizando Processos com Membranas e Adsorção em Bagaço de Laranja*. 2009. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- FOUST, WENZEL, CLUMP, MAUS, ANDERSEN., Princípios das Operações Unitárias. Segunda Edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, Guanabara Dois S. A., 1982.
- FURLAN, L., *Adsorção de Corantes Reativos e Fotossensíveis por Aminopolissacarídeos Naturais*. 2003. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- GEANKOPLIS, C. J., Transport Processes and Unit Operations, 3ª ed., Prentice-Hall, p. 754-794, 1993.
- 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.
- GOGUS, F., MASKAN, M., Water adsorption and drying characteristics of okra (*Hibiscus Esculentus* L.). *Drying Technology*, v.17, 883–894,1999.
- GOMIDE,R., Operações Unitárias, 1ª Edição, Volume 4, Editora do autor, São Paulo, 1988.

- GONÇALVES, M.S.T., OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F., PINTO, E.M.M.S., PLASÊNCIA, P.M.S., QUEIROZ, M.J.R.P., Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. *Chemosphere*, v. 39, n.5, p. 781-786, 1999.
- GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B., Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p.71-78, 2000.
- GUPTA, P., AHMED, J., SHIVHARE, U. S., RAGHAVAN, G. S. V., Drying characteristics of red chilli. *Drying Technology*, v.20, p. 1975-1987, 2002.
- HARMATHY, T.Z., Simultaneous Moisture and Heat Transfer in Porous Systems with Particular Reference to Drying. *I and E. Ch. Fundamentals*, v.8(1), p. 92-103, 1969.
- HENDERSON, S.M., PABIS, S., Grain drying theory I: temperature effect on drying coefficient. *J. Agric. Res. Eng.*, v. 6, p.169-174, 1961.
- HENRY (1939), citado em 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.
- HOGDES, C. R., Laboratory Drying Study and Applications for Paper Machine Drying. *Hemisphere*, p. 99-105, 1982.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola Municipal Anual (PAM) 2002 – culturas temporárias e permanentes. Vol 30, p. 1-93. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em 05 de novembro de 2009.
- IMMICH, A. P. S., *Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta indica como Adsorvente*. 2006. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Normas analíticas. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, v.1, 3ªed., São Paulo, 1985.
- ITAL – INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. Maracujá. São Paulo: ITAL, 1980. 207p. (Série frutas tropicais, 9).
- 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 Microporosas para a Valorização de Efluentes Têxteis*. 2004. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- KACZMARSKI, K., MAZZOTTI M., SLORTI G., MORBIDELLI M., Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. *Computers Chem. Eng.*, vol. 21, n. 6, p. 641- 660, 1997.

- KARATHANOS, V.T.; BELESSIOTIS, V.G., Application of a thin-layer equation to drying data of fresh and semi-dried fruits. *J. Agric. Eng. Res.*, v. 74, p. 355-361, 1999.
- KEEY, R.B., Drying: principles and practice. Oxford: Pergamon Press, p. 358, 1972.
- KRISHER, O. (1942), citado em 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.
- LEDAKOWICZ, S., SOLECKA, M., ZYLLA, R., Biodegradation, Decolourisation and Detoxification of Textile Wastewater Enhanced by Advanced Oxidation Processes. *Journal of Biotechnology*, v.89, p. 175–184, 2001.
- LEGISLAÇÃO ESTADUAL. Lei 997/76, aprovada pelo Decreto 8468/76. Disponível em <<http://www.geocities.com/CapitolHill/Senate/6505/tablegis.html>>. Acesso em 01 de dezembro de 2009.
- 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.
- LI, Y. DI, Z. DING, J., Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes. *Water Research*, v.39, p. 605-609, 2005.
- LUZ, G. R., *Modelagem Matemática e Análise do Secador Rotativo de Farelo de Soja*. 2006. Dissertação (Mestrado), 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.
- MARTINS, E.R., FIGUEIREDO, L.S., CASALI, V.W.D., Secagem de alecrim (*Rosmarinus officinalis L.L*) e menta (*Mentha x villosa*) em câmara com desumidificador. In: *Seminário Mineiro de Plantas Mediciniais*, Universidade Federal de Viçosa, p. 174, 1995.
- McCABE, W.L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P., Unit Operations of Chemical Engineering, 4th Ed., McGraw-Hill International Book Co., Singapore, 1976.
- MEDINA, J.C., GARCIA, J.L.M., TOCCHINI, R.P., HASHIZUME, T., MORETTI, V.A., CANTO, W.L; In: Maracujá, da cultura ao processamento e comercialização. São Paulo: ITAL, 1980. 207p. (Frutas Tropicais, 9).

- 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.
- MENON, A.S., MUJUMDAR, A.S., *Drying of solids: principles, classification and selection of dryers*. In: *MUJUMDAR, A.S. Handbook of Industrial Drying*. New York: Marcel Dekker Inc., cap. 9, p.295-326, 1987.
- MIDILLI, A., HUCUK, H., YAPAR, Z., *A new model for single-layer drying*. *Drying Technology*, v. 20, n. 7, p. 1503–1513, 2002.
- MIRSHRA, G., TRIPATHY, M., *A critical review of the treatment for decolourization of Textile Effluent*. *Colourage*, 1993.
- MORAES, S. G., *Processo fotocatalítico combinado com Sistemas Biológicos no Tratamento de Efluentes Têxteis*. 1999. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.
- MORAN, C., HALL, M. E., HOWELL, R., *Effects of Sewage Treatment on Textile Effluent*. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v.113, p. 272-274, 1997.
- 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.
- 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.
- NÓBREGA, G.A.S., *Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção*. 2001. Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.
- OLIVEIRA, L.F., *Aproveitamento alternativo da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) para produção de doce em calda*. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.22, n.3, p.259-262, 2002.
- OLIVEIRA, R.C., *Comparação entre a Centrifugação e a Microfiltração na Clarificação do Suco Tropical de Maracujá*. 2008. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- 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.

- OZDEMIR, M.; DEVRES, Y.O., The thin-layer drying characteristics of hazelnuts during roasting, *Journal of Food Engineering*, v. 42, p. 225-233, 1999.
- 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.
- PARK, K.J., Apostila de secagem. <[http:// secagem.agr.unicamp.br/papers/apostesec.zip](http://secagem.agr.unicamp.br/papers/apostesec.zip)>, Campinas, 1998.
- PARK, K. J., VOHNIKOVA, Z., BROD, F. P. R., Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispa* L.). *Journal of Food Engineering*, v.51, p.193–199, 2002.
- PAVAN, F. A., MAZZOCATO, A.C., GUSHIKEM, Y., Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology*, v.99, Issue 8, p.3162-3165, 2008.
- PENA, R. S., SILVA, D.M.S., MENDONÇA N.B., ALMEIDA, M.D.C., Estudo da Secagem da Fibra Residual do Maracujá. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, v. 02, n. 01, p. 1-13, 2008.
- PINTO, L. A. A. e TOBINAGA, S., Secagem de Materiais Fibrosos: Músculos de Peixes. In: *Freire, J. T. e Sartori, D. J. M. Tópicos Especiais em Secagem*. São Carlos, v.1, ed. UFSCar, p. 211-251, 1992.
- 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.
- RUTHVEN D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley and Sons, New York, 1984.
- 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 Anaeróbio sob Condições Mesofílicas e Termofílicas. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, p. 102-108, 2007.
- SEBRAE - Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas do Paraná, Oportunidade Sebrae/PR. A Cultura do maracujá. Curitiba, Sebrae/PR, p. 5 -14, 2005.
- SHERWOOD, T. K., The Drying of Solids – III: mechanism of the drying of pulp and paper. *Ind. Eng. Chem.*, v.22, n.2, p.132-136, 1929.
- SILVA, E. A., *Estudo da Remoção dos Íons Cromo (III) e Cobre (II) em Colunas de Leito Fixo Utilizando a Alga Marinha Sargassum sp. como biossorvente*.2001. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

- SOTTORIVA, P.R.S., *Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados*. 2002. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.,
- SOUSA, L. H. C. D., *Estudo da Secagem de Materiais Têxteis*. 2003. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- SUDENE, A Indústria Têxtil no Nordeste, 1970.
- SZEGÖ, T. Disponível em: <http://saude.abril.com.br/edições/0272/aberto/nutrição/conteúdo>. Acesso em 01 de setembro de 2009.
- TALARPOSHTI, A. M., DONNELLY, T., ANDERSON, G. K., Colour Removal From a Simulated Dye Wastewater Using a Twophase Anaerobic Packed Bed Reactor. *Water Research*, 35, p. 425-432, 2001.
- 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.
- 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), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR.
- TRALLI, V. J., Noções Básicas para Engomagem, *Revista Textília*, nº 37, 2000.
- TROTMAN, E. R., *Dyeing and chemical technology of textile fibres*, 5 ed., Charles Griffin and Company Ltda, London, 1975.
- 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.
- VITAMINASECIA. Disponível em: <http://www.vitaminasecia.hpg.ig.com.br/maracuja> Acesso em 05 de dezembro de 2009.
- ZANIN, G.M., MORAES, F.F. de., Tecnologia de imobilização de células e enzimas aplicada à produção de álcool de biomassas – Relatório de pesquisa n.º 2/UEM, Junho de 1987, p. 315-321.
- ZANONI, M.V.B., CARNEIRO, P.A., O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, v.29, n.174, p.61-64, ago. 2001.
- ZOLLINGER, H., *Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publishers, New York, 1991.
- YALDIZ, O., ERTEKIN, C., UZUN, H.I., Mathematical modeling of thin-layer solar drying of sultana grapes. *Energy*, v. 26, p. 457-465, 2001.

YOUSSEF, A. M. EI-NABARAWY Th. SAMRA, S.E., Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 235, p. 153, 2004.

WANG, C.Y., SINGH, R.P., Use of variable equilibrium moisture content in modeling rice drying. *ASAE Paper*, p. 78-6505, ASAE, St. Joseph-MI, 1978.