



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

DENNIS DANTAS DE SOUSA

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DA FARINHA DA CASCA DE BANANA COMO
BIOADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM ÁGUAS
RESIDUÁRIAS**

Orientadores: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida

CAMPINA GRANDE

JUNHO/2015

DENNIS DANTAS DE SOUSA

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DA FARINHA DA CASCA DE BANANA COMO
BIOADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM ÁGUAS
RESIDUÁRIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título: “Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental”.

Orientadores: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida

CAMPINA GRANDE – PB

Junho/2015

DENNIS DANTAS DE SOUSA

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DA FARINHA DA CASCA DE BANANA COMO
BIOADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM ÁGUAS
RESIDUÁRIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título: “Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental”.

DATA:20/06/2015

Banca Examinadora:



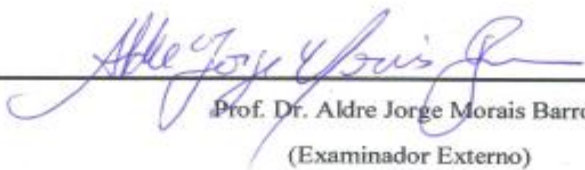
Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
(Orientador)



Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida
(Co-orientador)



Prof. Dr. Valderi Duarte Leite
(Examinador Interno)



Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros
(Examinador Externo)

AGRADECIMENTOS

À Deus todo poderoso pelo dom da vida e pela força espiritual sempre concedida

Aos meus pais que se dedicaram e batalharam para que eu chegasse a este momento tão importante na minha vida, pelo carinho, amor, compreensão e ensinamentos passados durante toda minha vida.

Ao meu irmão Pedro Dhiego, que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos.

Ao orientador Dr. Fernando Fernandes Vieira, por todos os ensinamentos passados durante nossa convivência profissional e de amizade.

Ao orientador Dr Marcello Maia de Almeida, pela ajuda, compreensão, dedicação, apoio e amizade construída durante esse período.

A professora Dr^a Lúgia Maria Ribeiro pela contribuição e ajuda no trabalho.

A minha namorada Luciana Andrade pelo carinho, atenção, ajuda e companheirismo passados nesses momentos e em todos os outros.

Aos membros da banca examinadora, pelo aceite e contribuições indispensáveis no presente trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

A todos os meus professores que contribuíram e fizeram parte dessa etapa da minha vida, por todos os conhecimentos passados e amizade construída nesse período.

A todos os meus familiares que confiaram e acreditaram no meu potencial.

A todos os meus amigos, que me ajudaram direta e indiretamente para que esse objetivo torna-se realidade.

RESUMO

O setor têxtil é conhecido pela grande utilização de produtos químicos e seu elevado poder de contaminação dos recursos hídricos. Este trabalho teve por objetivo produzir e avaliar a farinha da casca de banana como adsorvente na remoção de corantes têxteis. O adsorvente foi obtido através de secagem em estufa com circulação de ar das cascas de banana em diferentes condições operacionais de temperatura, massa e tempo de secagem, e em seguida foram trituradas para se obter a farinha. Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados em banho finito utilizando 2,5g da farinha da casca de banana e uma solução de corante azul cassafix CA-2G, com uma concentração de 200 mg.L^{-1} . No estudo do equilíbrio de adsorção utilizou-se 0,25g da farinha da casca de banana e diferentes concentrações da solução de corante variando entre 25 mg.L^{-1} e 200 mg.L^{-1} , com tempo de contato de 8h, sob agitação de 80rpm em banho finito. De acordo com a análise estatística do planejamento fatorial de 2^3 da secagem revelou que os parâmetros operacionais (massa, tempo, temperatura) são todos estatisticamente significativos e que o modelo obtido é estatisticamente significativo, tendo em vista que o $F(\text{calculado})$ é maior que o $F(\text{tabelado})$. Dentre os modelos testados para o processo de secagem o que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo proposto por Midilli, com um coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,96 para todos ensaios de secagem. Foi possível constatar que o bioadsorvente com menores teores de umidades, apresenta melhores eficiências de remoção do corante. Obteve-se eficiência de remoção em torno de 50%, usando-se tempo de rotação de 60 minutos. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou melhor concordância com os dados experimentais, apresentando coeficientes de determinação de 0,97. O modelo de isoterma de equilíbrio que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos na adsorção foi o modelo proposto por Sips, obtendo coeficiente de determinação de 0,97, mostrando que a adsorção de forma cooperativa. A farinha da casca de banana é um subproduto agroindustrial de baixo custo que demonstra ser um adsorvente com potencial para a remoção do corante têxtil estudado.

Palavras-chave: casca de banana, secagem, adsorção, corante.

ABSTRACT

The textile sector is known for the large use of chemicals and its high power to contamination of water resources due to the generation of large quantities of wastewater. This work aimed to produce and evaluate the flour banana peel as an adsorbent for the removal of textile dyes. The adsorbent was obtained by drying in an hothouse with air circulation banana peels cut into cubes, in different operating conditions of temperature, mass, and drying time. The adsorption kinetic tests were performed in finite bath using 2.5 g of biomass and a dye solution blue cassafix CA-2G, with a concentration of 200 mg.L⁻¹. In the study adsorption equilibrium was used 0.25g of banana peel flour and different concentrations of the dye solution ranging from 25 mg.L⁻¹ and 200 mg.L⁻¹, with the contact time of 8 hours, under agitation of 80 rpm in finite bath. According to the statistical analysis of the experimental design 2³ drying showed that factors (mass, time, temperature) are all statistically significant, and that the obtained model is statistically significant, considering that F (calculated) is larger than the F (tabulated). Among the models tested for the drying process the one that best adjusted the experimental data was the model proposed by Midili, common coefficient of determination (R²) above 0.96 for all drying tests. It was found that the adsorbent with lower moisture levels, provides better dye removal efficiencies. In this work was obtained removal efficiency around 50% using a residence time of 60 minutes. The kinetic model of pseudo-second order showed better comparison of the experimental data, with determination coefficients above 0.97. The equilibrium isotherm model that best fit the experimental data obtained in the adsorption was the model proposed by Sips, obtaining coefficient of determination the value of 0.97047, showing that the adsorption cooperatively. The banana peel flour is a by-product agro-industrial low-cost which proves to be an adsorbent potential for removing textile dye studied.

Keywords: adsorption, drying, banana peel, dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componente dos principais poluentes envolvidos em vários estágios de uma indústria têxtil.	16
Figura 2 - Curva de secagem: etapas do processo	23
Figura 3 - Curva característica do processo de secagem	26
Figura 4 – Tipos de Isotermas	30
Figura 5 – Categorias e subgrupos de isotermas de adsorção segundo Giles <i>et. al.</i> (1974)	31
Figura 6 – Curva de cinética de secagem	48
Figura 7 - Modelo de Midili ajustado aos dados experimentais	48
Figura 8 - Modelo de Page ajustado aos dados experimentais	49
Figura 9 - Modelo logarítmico ajustado aos dados experimentais.....	50
Figura 10 - Diagrama de Pareto para umidade final da farinha da casca de banana	53
Figura 11 - Representação gráfica dos valores preditos e observados.....	54
Figura 12- Gráficos de contorno para umidade final do produto	56
Figura 13 - Cinética de adsorção para os diferentes adsorventes produzidos	57
Figura 14 - Quantidade do corante adsorvida influenciada pelo tempo	58
Figura 15 - Dados do experimento 1 ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	62
Figura 16 - Dados experimentais ajustados as isotermas de adsorção. (a) Freundlich; (b) Langmuir; (c) Tóth; (d) Radke e Praunsnitz; (e) Redlich e Peterson; (f) Sips.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da casca da banana	14
Tabela 2 - Caracterização de diferentes classes de corantes utilizados principalmente na indústria têxtil e seu método de aplicação.....	18
Tabela 3 - Modelos matemáticos de secagem	25
Tabela 4 - Diferenças entre adsorção química e adsorção física.....	27
Tabela 5 - Valores codificados e reais das variáveis operacionais da cinética de secagem.....	43
Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial 2^3 com três repetições no ponto central	44
Tabela 7 - Parâmetros do modelo de Midili	51
Tabela 8 - Valores das variáveis independentes (massa, temperatura, tempo) e variável resposta (umidade) no processo de secagem	52
Tabela 9 - Resultados da análise variância (ANOVA)	54
Tabela 10 - Percentagem de remoção de corantes para as diferentes farinhas produzidas.....	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
1.1	GERAL	12
1.2	ESPECÍFICOS	12
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1	BANANA PACOVAN (<i>Musa AAB, subgrupo prata</i>)	13
3.2	CORANTES	15
3.2.1	Classificação dos corantes	17
3.1.1	Tratamentos mais utilizados para efluentes têxteis	19
3.2.1.1	Tratamentos Físico-químicos	19
3.2.1.2	Tratamentos Biológicos	19
3.2.1.3	Método de Adsorção	20
3.2.1.4	Tratamento eletroquímico	21
3.4	SECAGEM	22
3.4.1	Curvas de secagem	25
3.5	ADSORÇÃO	26
3.5.1	Isotermas de adsorção	28
3.5.1.1	Modelo de Langmuir	32
3.5.1.2	Modelo de Freundlich	33
3.5.1.3	Modelo de Tóth	33
3.5.1.4	Modelo Radke e Praunsnitz	33
3.5.1.5	Modelo de Redlich e Peterson	34
3.5.1.6	Modelo de Sips	34
3.5.2	Cinética de adsorção	35
3.5.2.1	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	35
3.5.2.2	Modelo cinético pseudo-segunda ordem	36
3.5.3	Adsorventes	36
3.6	ESTADO DA ARTE	38
4	MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1	MATÉRIA-PRIMA	42
4.1.1	Adsorvente	42
4.1.2	Adsorvato	42
4.2	ESTUDO DA CINÉTICA DE SECAGEM	42

4.3	ESTUDO DA ADSORÇÃO.....	44
4.3.1	Cinética de adsorção	44
4.3.2	Isotermas de adsorção	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	CINÉTICA DE SECAGEM DAS CASCAS DE BANANA.....	47
5.2	AVALIAÇÃO DOS MODELOS DE SECAGEM	48
5.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE SECAGEM	51
5.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	57
5.5	MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO.....	60
5.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	62
6	CONCLUSÕES	67
	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	68
	REFERÊNCIAS.....	69
	APÊNDICE A.....	78
	APÊNDICE B.....	82

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento da população mundial, a rápida industrialização, a intensificação da agricultura e a utilização indiscriminada dos recursos naturais têm ocorrido um aumento nos níveis de poluição ambiental, causando sérios problemas para o meio ambiente, principalmente, devido à geração de águas residuárias (SCARLATO, 2006).

O termo poluição é usado quando o ritmo vital e natural em uma área ou mais da biosfera é quebrado, afetando a qualidade ambiental, podendo oferecer riscos ao homem e ao meio, dependendo da concentração e propriedades das substâncias e da característica do ambiente quanto à capacidade de dispersar os poluentes, levando-se em conta não só as consequências imediatas, mas também as de longo prazo, tanto no ambiente como no organismo humano (SCARLATO, 2006).

A poluição dos recursos hídricos tem se intensificado com o aumento do setor químico. As indústrias de tintas, têxteis, papel e plástico usam corantes para tingir seus produtos consumindo em seu processo de fabricação um volume considerável de água. Com isso, uma grande quantidade de efluente colorido é gerado, devido a presença dos corantes, que mesmo em baixas concentrações é altamente visível (STRÖHER, *et. al.*, 2012). Dentro desse contexto o setor têxtil tem se destacado negativamente devido ao grande parque industrial instalado, produzindo consequentemente grandes volumes de efluentes (LEITE *et. al.*, 2007). Os efluentes têxteis apresentam altas concentrações de sólidos em suspensão, elevados valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e de Demanda Química de Oxigênio (DQO), alta acidez, além de apresentar uma baixa relação DBO/DQO devido os corantes serem pouco biodegradáveis (LEITE *et. al.*, 2007).

Segundo NASSAR (1997), os corantes além de afetarem significativamente a fotossíntese do meio aquático, devido ao bloqueio da passagem de luz, possuem uma tendência de sequestrar metais causando a contaminação em organismos que estão ou entraram em contato com a água poluída.

Devido a essa geração de problemas, a legislação brasileira CONAMA nº 357 (2005) estabelece que a coloração residual para efluentes deve ser visualmente ausente e que as concentrações dos componentes presentes nos corantes (benzeno, atrazina, sulfetos, cloretos, entre outros) devem respeitar os limites estabelecidos para o lançamentos desses efluentes nos corpos receptores.

Deste modo, métodos de remoção de corantes têm recebido atenção nos últimos anos. As principais técnicas disponíveis na literatura para a descoloração de rejeitos envolvem, principalmente, adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros (GUARATINI e ZANONI, 1999).

Muitos estudos têm proposto a adsorção utilizando carbono ativado como adsorvente, porém, devido ao elevado custo e considerando a enorme quantidade de efluente produzido pela indústria têxtil, as pesquisas tem se direcionado com o objetivo de encontrar adsorventes alternativos, chamados também de adsorventes de baixo custo ou não convencionais, para o barateamento do custo do processo (GOMES, 2010).

A escolha de um adsorvente com elevada capacidade e uma vida longa, disponível em larga escala e com baixo custo de implementação é o primeiro passo para um processo eficaz. Considera-se então de baixo custo, os materiais que requerem pouco processamento, sejam naturalmente abundantes ou subprodutos de outra indústria (SILVA, 2012).

Sendo assim, o tratamento de efluentes utilizando resíduos da agricultura e de agroindústrias vem sendo testados para ajudarem as empresas a se enquadrarem adequadamente nos padrões das leis ambientais vigentes, de tal modo que os resíduos gerados sejam aceitáveis pelos padrões exigidos, sem encarecer o processo produtivo, e, principalmente sem causar danos ambientais (SILVA, 2012).

Diante do exposto, o presente trabalho tem por objetivo produzir um material adsorvente a partir da casca de banana, que é um resíduo agroindustrial, para remoção do corante reativo azul cassafix CA-2G de natureza aniônico para tratamento de efluentes da indústria têxtil.

2 OBJETIVOS

1.1 GERAL

Produzir a farinha de casca de banana e avaliar sua aplicação como bioadsorvente na remoção de corantes têxteis em águas residuárias

1.2 ESPECÍFICOS

- Aplicar um planejamento experimental no estudo da cinética de secagem da casca de banana em diferentes condições operacionais;
- Estudar a aplicação de diversos modelos matemáticos, para identificar qual melhor representa a cinética de secagem;
- Avaliar a influência da umidade final da farinha de casca de banana na cinética de adsorção;
- Estudar a aplicação de modelos cinéticos e de equilíbrio aos resultados experimentais de adsorção, para compreender o processo de adsorção.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BANANA PACOVAN (*Musa AAB, subgrupo prata*)

Ocupando o quarto lugar na ordem dos produtos alimentares mais produzidos no mundo, ficando atrás apenas do arroz, trigo e milho, a banana destaca-se com relação as outras frutas por ser mais saborosa e com aroma agradável, pelo valor energético e, principalmente, pelo conteúdo mineral e vitamínico, apresentando-se como uma alternativa na alimentação básica da maioria da população dos países em desenvolvimento (FARIAS, 2011).

Originária no sudeste da Ásia é cultivada praticamente em todas as regiões tropicais do planeta, onde, existem diversas variedades de espécies cultivadas, apresentando variações em suas características, como: polpa mais rígida cascas mais firmes e verdes, geralmente, designadas por plátanos, banana-pão ou plantains, que são consumidas na forma (frita, cozida ou assadas), constituindo o alimento base de muitas populações em regiões tropicais (FARIAS, 2011).

Segundo o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada, CEPEA (2010), a banana é a fruta mais consumida no mundo, De 2001 a 2005, seu consumo mundial aumentou em média 2,37% por ano. O Brasil é o terceiro país que mais consome banana no mundo, ficando atrás apenas de China e a Índia que lidera o ranking. E levando em consideração o valor “per capita” o Brasil se encontra no segundo lugar com uma média de consumo de 30kg/habitante/ano, ficando um pouco atrás das Filipinas que lideram o ranking com um consumo em média de 42,16kg/habitante/ano em 2005.

No Brasil, a banana destaca-se como a segunda fruta mais importante em área colhida, quantidade produzida, valor da produção e consumo. É cultivada por grandes, médios e pequenos produtores, sendo 60% da produção proveniente da agricultura familiar (EMBRAPA, 2015).

A banana madura apresenta 19% de açúcares e 1% de amido. O fruto é basicamente constituído de: água (70%), proteína (1,2%); carboidrato rico em fósforo (27%), apresentando regular teor de cálcio, ferro, cobre, zinco, iodo, manganês e cobalto, vitamina A, tiamina, riboflavina, niacina e vitamina C (LIMA, 2000).

Com relação a grande produção e consumo da fruta no país, surgem problemas relacionados ao baixo aproveitamento da fruta, que limitam o desenvolvimento desta cultura. Destaca-se que as cascas da fruta, quase sempre desperdiçadas pela população, podem ser aproveitadas com mais utilidade, que consequentemente, irá proporcionar a redução do desperdício e do lixo orgânico no país (CARVALHO, 2012).

A industrialização da banana é, sem dúvida, uma grande alternativa para o aproveitamento integral da banana, podendo ser utilizada como compotas, banana-passa, farinha, licor, geléia, etc (NETO *et. al.*, 1998).

A casca representa cerca de 47 a 50% em peso da fruta madura mas, até o presente momento, não tem tido aplicações de ordem industrial, sendo esporadicamente utilizada, de forma direta, na alimentação animal, porém em escala reduzida (NETO, *et. al.*, 1998).

A Tabela 1 apresenta a composição de alguns componentes e umidade presente na casca da banana.

Tabela 1 - Composição da casca da banana

Componentes	Unidade	Valor por 100g
Umidade	%	83
Cinzas	g	2,16
Proteína	g	0,88
Lipídeo	g	0,64
Carboidratos	g	11
Sódio	mg	38,4
Potássio	mg	615,1
Ferro	mg	2,74

Fonte: Alves, 2011

3.2 CORANTES

O uso de corantes é freqüentes em indústrias do tipo têxtil, de papel e celulose, tintas, plásticos, alimentos, cosméticos, galvanoplastia, produtos farmacêuticos, entre outros (MAHMOODI *et. al.*, 2011).

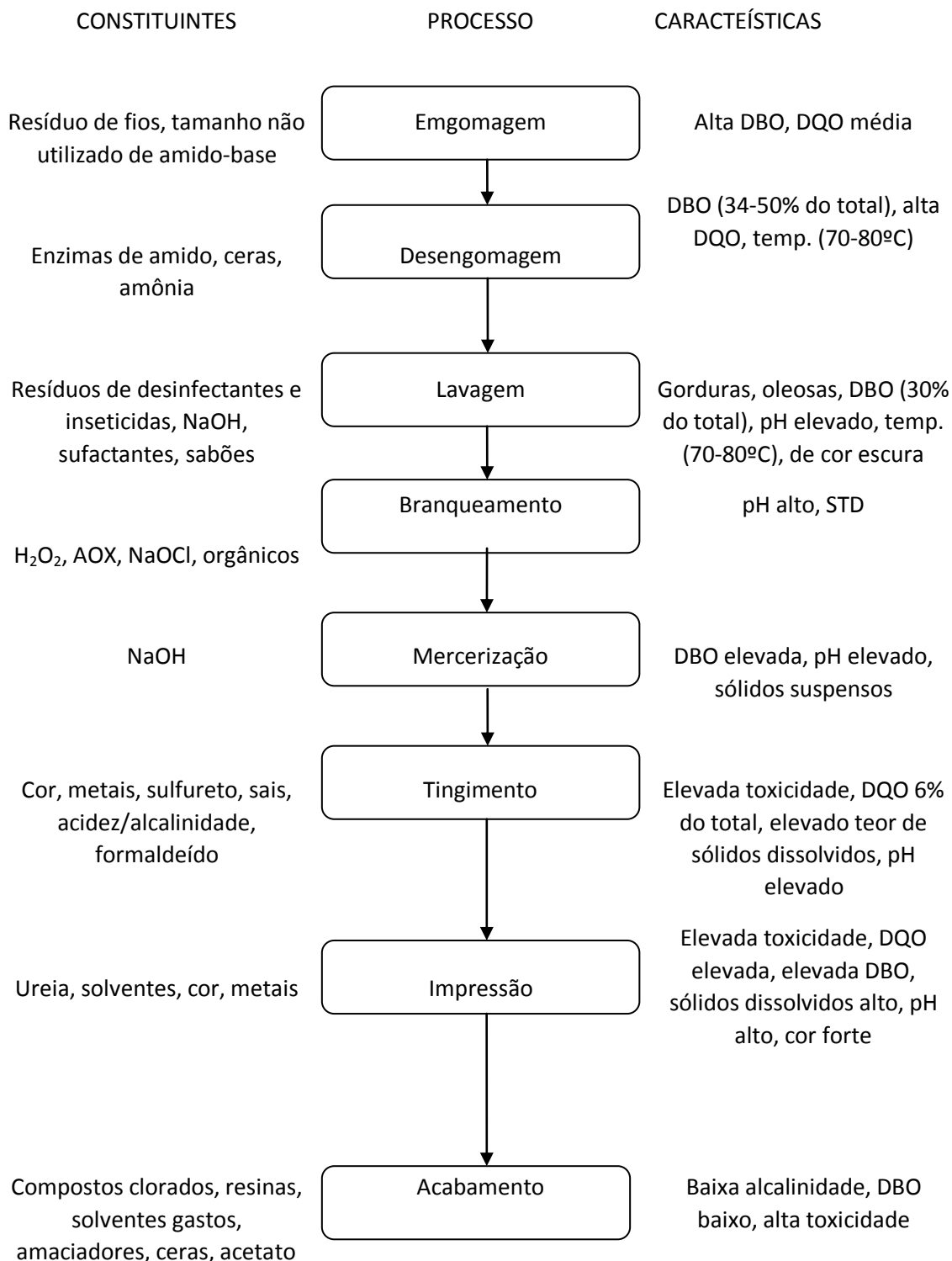
Os resíduos provenientes das indústrias do setor têxtil causam sérios problemas para a sociedade. Os efluentes dessas determinadas indústrias causam problemas graves ao meio ambiente, como a inibição do crescimento de plantas aquáticas, redução de penetração de luz solar, afetando assim o processo de fotossíntese das plantas, além da possibilidade de problemas de saúde como o câncer. Tais prejuízos a saúde e ao meio ambiente devido ao lançamento indevido desses efluentes são causados pela presença de grandes quantidades de corantes (SAHA, *et. al.*, 2011; VIEIRA *et. al.*, 2009)

O setor têxtil no Brasil destaca-se entre os oito setores que apresentam maior importância de atividade industrial. No entanto, as diferenças entre os grandes e pequenos setores industriais apresentem diferenças consideráveis, no entanto, ambos utilizam grandes quantidades de água nos seus processos. Sendo assim, o baixo aproveitamento dos insumos consumidos, faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes quantidades de resíduos, com coloração forte e elevada carga orgânica (SOUZA, *et. al.*, 2005).

O efluente têxtil é classificado como um dos mais poluentes de todos os setores da indústria química, devido a sua diversidade química e a grande quantidade de volume descartado. No Brasil, aproximadamente 20 toneladas/ano de corantes são utilizados pela indústria têxtil, e cerca de 20% são descartados como efluentes (DALLAGO, *et. al.*, 2005).

O processamento principal de produção têxtil é formado pelas etapas de engomagem, desengomagem, lavagem, branqueamento, mercerização, tingimento, impressão e acabamento. Os principais poluentes envolvidos nessas etapas podem ser observados na Figura 1.

Figura 1 - Componente dos principais poluentes envolvidos em vários estágios de uma indústria têxtil.



Fonte: Adaptado de VERMA *et al.* (2012)

Segundo Verma *et. al.*(2012), a desengomagem, ou o processo de remoção de produtos químicos é uma das maiores fontes poluentes de águas residuais industriais. Onde, nesse processo grandes quantidades de produtos químicos usados nas etapas de tecelagem são descartados.

A operação de tingimento gera uma quantidade significativa do total de águas residuais gerados pela indústria têxtil. O tingimento junto com o processo de lavagem gera de 91 a 129 m³ de águas residuais por tonelada de produto (VERMA, *et. al.*, 2012).

3.2.1 Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados quanto a sua estrutura química, sua solubilidade, pelo método o qual é fixado a fibra têxtil e de acordo com a sua aplicação. Os corantes podem ser: não iônicos (dispersos), catiônicos (básicos) e aniônicos (ácidos, reativos e diretos) (WON *et. al.*, 2006).

Solúveis em água, os corantes básicos possuem ligações iônicas que são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos da fibra, onde são fortemente ligados (GUPTA e SUHAS, 2009). Já os corantes dispersos são insolúveis em água e aplicados geralmente em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas pelo método de suspensão (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Os corantes ácidos pertencem ao grupo dos corantes aniônicos e apresentam três grupos sulfônicos. Estes grupos são responsáveis por tornarem o corante mais solúvel em água, eles são utilizados em lã, seda e fibras nitrogenadas (QIU, *et. al.*, 2009).

Os corantes reativos são os mais usados na indústria de tingimento. É altamente solúvel em água, possui grupos reativos formando ligações covalentes entre o corante e a fibra dos tecidos. Já os corantes diretos, através de interações de Van der Waals, são capazes de tingir fibras de celulose (papel, algodão e couro), também são compostos solúveis em água (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A Tabela 2 apresenta as principais classes de corantes usados na indústria têxtil.

Tabela 2 - Caracterização de diferentes classes de corantes utilizados principalmente na indústria têxtil e seu método de aplicação

CLASSE	CARACTERÍSTICAS	SUBSTRATO	INTERAÇÃO CORANTE/FIBRA	APLICAÇÃO
Ácido	Aniônico ou solúvel em água	Nylon, lã, seda	Eletrostática e ligação de hidrogênio	Aplicado do natural para o banho de corante ácido
Básico	Catiônico, solúvel em água	Nylon modificado, poliéster	Atração eletrostática	Aplicado para o banho de corante ácido
Direto	Aniônico, solúvel em água	Algodão, rayon, couro, nylon	Forças intermoleculares	Aplicado a partir de natural ou banhos ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos adicionais
Disperso	Solubilidade em água muito baixa	Poliéster, poli-amida, acetato, acrílico, plástico	Mecanismo de estado hidrofóbico-sólido	Finas dispersões aquosas, frequentemente aplicadas pela alta temperatura e pressão, ou métodos de transporte com temperatura mais baixa
Reativo	Aniônico, solúvel em água	Algodão, nylon, seda, lã	Ligação covalente	Local reativo no corante reage com grupo funcional na fibra para ligar covalentemente com o corante sob influência de calor e pH alcalino
À cuba	Coloidal, insolúvel	Algodão, rayon	Impregnação e oxidação	Corantes insolúveis em água solubilizado por redução com hidrosulfito de sódio, em seguida, esgotado em fibra e re-oxidados
Sulfuroso	Coloidal, insolúvel	Algodão, rayon	Ligação covalente	Substrato aromático reduzido com sulfureto de sódio e re-oxidado para produto insolúvel contendo enxofre em fibra

Fonte: VERMA *et. al.*, 2012 (Adaptado).

3.1.1 Tratamentos mais utilizados para efluentes têxteis

A eliminação de substâncias coloridas no efluente é, principalmente, baseada em métodos físico-químicos. Devido à complexidade e variedade das estruturas químicas desses compostos, não há um método universal para o tratamento de efluentes oriundos da indústria têxtil (Peralta-ZAMORA, *et. al.*, 1999).

3.2.1.1 Tratamentos Físico-químicos

Um processo de tratamento que tem sido bastante estudado para o tratamento de efluentes com essas características, são os tratamentos utilizando os processos oxidativos avançados, onde apresentam boa eficiência. (MORAES, *et. al.*, 2000).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) envolvem a geração de radicais hidroxilas ($\text{OH}^\cdot$) os quais são altamente oxidantes e destroem as moléculas orgânicas presentes em águas contaminadas. O sucesso destes processos está baseado no fato de que as constantes de taxa de reação entre os radicais $\text{OH}^\cdot$ e a maioria dos poluentes orgânicos são altas. Esses processos se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente, a radical hidroxila. (DEZOTTI e RUSSO, 1998).

O ozônio é um poderoso agente oxidante quando comparado com outros oxidantes, como é o caso do H_2O_2 , podendo reagir com diferentes classes de corantes através de reações diretas e indiretas (MORAES, *et. al.*, 2000).

3.2.1.2 Tratamentos Biológicos

A degradação de corantes têxteis usando os processos biológicos, podem ser anaeróbios, aeróbios ou a junção dos dois, dependendo do tipo de microrganismo empregado no tratamento (BECHTOLD, *et. al.*, 2006).

Corantes têxteis são relativamente resistentes a degradação microbiana, desta forma, apenas uma fração pode ser degradada utilizando como método de tratamento os processos biológicos. Sendo assim, para uma melhor eficiência de remoção de corantes é necessário que os efluentes têxteis sejam misturados e tratados junto com os esgotos, pois os sistemas convencionais usando apenas lodo ativado, por exemplo, são claramente ineficientes (YESILADA, *et. al.*, 2003).

3.2.1.3 Método de Adsorção

O termo "sorção" é usado para descrever todo tipo de captura de substância em superfícies externas de sólidos. Dependendo do tipo de ligação envolvida e forças intermoleculares, a sorção pode ser classificada de acordo com as definições abaixo (INGLEZAKIS e POULOPOULOS. 2007).

- Sorção física ou fisiossorção: não é observada troca de elétrons. A fisiossorção é caracterizada por energias de interação comparáveis a calores de vaporização (condensação). O adsorvato é mantido na superfície por forças de van der Waals, e por forças intermoleculares do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, relativamente fracas e múltiplas camadas podem ser formadas com aproximadamente o mesmo calor de adsorção.
- Sorção química ou quimissorção: envolve troca de elétrons entre sítios específicos de superfícies e moléculas do soluto; como resultado ligações químicas são formadas. A quimissorção é caracterizada por energias de interação superfície-adsorvato comparáveis às forças de ligações químicas e consequentemente é mais forte e mais estável às altas temperaturas que a fisiossorção. Geralmente, apenas uma camada de adsorvato pode ser adsorvida.

O termo "adsorção" inclui a captação de componentes gasosos e líquidos de misturas pelas superfícies externas e/ou internas de substâncias porosas. (McCABE *et al.* 1993).

Nas etapas de adsorção o processo cinético envolve uma série de mecanismos de transferência de massa (McKAY e AL DURI. 1987):

1. transporte das moléculas de adsorvato da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente. Este mecanismo de transporte pode ocorrer por processos de difusão ou por advecção;
2. transporte do adsorvato por difusão molecular da camada limite até a superfície externa do adsorvente (mecanismo de transferência externa de massa);
3. uma vez que o adsorvato tenha ultrapassado a camada limite que circunda o adsorvente, o seu transporte passa a ocorrer em seu interior.:
4. após o encontro de um sítio de adsorção vazio por um adsorvato, o processo de adsorção propriamente dito é realizado, ou seja, é efetuada a ligação entre o adsorvente e o adsorvato. O processo de adsorção física ou química é muito rápido.

A primeira etapa pode ser afetada pela concentração do adsorvato. assim um aumento da concentração pode acelerar a difusão para a superfície do adsorvente.

A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorvato e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

3.2.1.4 Tratamento eletroquímico

O tratamento eletroquímico é um processo moderno e poderoso de controle a poluição e oferece uma elevada eficiência no tratamento de efluentes contendo corantes. É um processo que não requer nem um produto químico adicional e o elétron é o principal reagente, evitando o uso de compostos químicos que podem ser tóxicos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

O processo eletroquímico baseia-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse. A eletro-oxidação direta de compostos orgânicos ocorre, muitas vezes, em potenciais altos e, em meio aquoso, a reação de evolução de oxigênio é um caminho competitivo com a degradação. No caso de oxidação indireta, a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos na solução (FREIRE *et. al.*, 2000).

No entanto, são processos que podem gerar a formação de alguns tipos de subprodutos indesejáveis e que alguns casos podem ser mais nocivos do que as espécies iniciais antes do tratamento (GUARATINI e ZANONI, 2000).

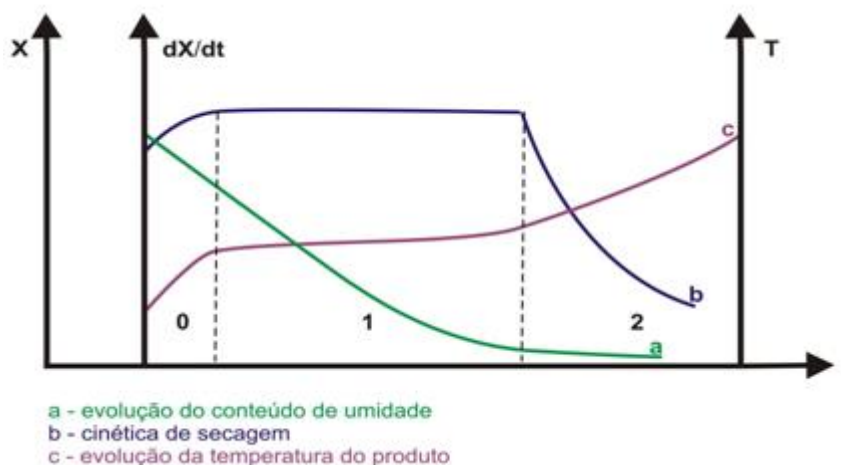
3.4 SECAGEM

Operações de desidratação ou secagem são importantes processos nas indústrias químicas e de alimentos, como também no armazenamento de grãos e outros produtos biológicos. Durante a secagem de produtos biológicos ocorrem variações nas suas características físicas, químicas e biológicas, que, dependendo da intensidade do efeito, causam sua perda ou inutilidade para uma determinada função (alimentícia ou germinativa). Assim sendo, é importante o conhecimento dos efeitos da secagem sobre as propriedades químicas e biológicas do produto, uma vez que afetam sensivelmente os fenômenos de transferência de massa (FARIAS, 2011).

O processo de secagem pode ser definido como o aquecimento e a transferência de massa simultânea entre o produto e o ar de secagem, onde consiste na remoção do excesso de umidade do produto por evaporação, geralmente, causada por forças de convecção do ar aquecido (CORRÊA *et al.*, 2006).

Segundo Guedes (2013) no processo de secagem ocorre um fenômeno de transferência de energia na forma de calor do ar para o material devido a diferença de temperatura entre eles. Devido a diferença na pressão parcial da superfície do sólido e do vapor de água ocorre o fenômeno de transferência de massa na forma de vapor de água do sólido para o ar. Com isso, a secagem pode ser dividida em três partes, levando em consideração o comportamento de transferência de calor e massa ao longo do processo, são eles: período de indução, período em taxa constante e período em taxa decrescente, como ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Curva de secagem: etapas do processo



Fonte: (GUEDES, 2013)

De acordo com a Figura 4, a curva (a) indica a evolução do conteúdo de umidade (X) do produto em relação ao tempo (t) durante a secagem, enquanto a curva (b) representa a cinética de secagem do produto (dX/dt) em relação ao tempo (t), e a curva (c) refere-se a evolução da temperatura (T) da amostra ao longo do tempo (t) de secagem.

O período de indução (0) representa o início da secagem, no qual ocorre a elevação gradual da temperatura do produto e da pressão de vapor da água contida no mesmo, e, conseqüentemente, da velocidade de secagem, até que o fenômeno de transferência de calor seja equivalente à transferência de massa, alcançando o equilíbrio. Durante o período de taxa constante de secagem (1), o equilíbrio das transferências de massa e calor se manterá enquanto houver água na superfície do produto suficiente para acompanhar a evaporação. Já no período em taxa decrescente de secagem (2), a quantidade de água na superfície do produto diminui, afetando a transferência de massa, uma vez que migração de umidade do interior do produto para a sua superfície decresce. A temperatura do sólido aumenta até alcançar a do ar de secagem, e ao produto atingir a umidade de equilíbrio com o ar de secagem, a taxa de secagem passa a ser nula e o processo é encerrado (PARK *et al.*, 2001).

Segundo Lima (2000), diversos mecanismos de transporte de água no interior de sólidos têm sido propostos na literatura, tais como: transporte por difusão líquida devido a gradientes de concentração de umidade; transporte por

difusão de vapor devido a gradientes de concentração de umidade e de pressão parcial do vapor (causados por gradientes de temperatura); transporte por efusão (escoamento Knudsen), que ocorre quando o caminho livre médio das moléculas de vapor é da mesma ordem de grandeza do diâmetro dos poros; transporte de vapor por termodifusão devido a gradientes de temperatura; transporte de líquido por forças capilares; transporte de líquido por pressão osmótica; transporte de líquido devido à gravidade; transporte de líquido e de vapor, devido à diferença de pressão total, causada por pressão externa, contração, alta temperatura e capilaridade, e transporte por difusão superficial.

Devido à importância de se entender melhor a migração de umidade em sólidos porosos, o desenvolvimento de modelos matemáticos tem sido propostos com o intuito de descrever o processo de secagem. Estes modelos podem ser divididos em grandes grupos: modelos empíricos e semi-empíricos, modelos difusivos e modelos baseados na termodinâmica dos processos irreversíveis (FARIAS, 2011).

Os modelos teóricos descrevem a taxa decrescente de secagem de um sólido e consideram, geralmente, como mecanismo principal a difusão baseada na 2ª Lei de Fick, que mostra a proporcionalidade entre o fluxo de massa por unidade de área e gradiente de concentração de água (PARK *et al.*, 2002).

Os modelos empíricos e semi-empíricos, normalmente, são usados para descrever a secagem de uma partícula ou de uma camada fina de partículas. Os modelos empíricos consistem numa correlação direta entre o teor de umidade e o tempo de secagem, enquanto, os semi-empíricos se baseiam na hipótese da validade da Lei de Newton do resfriamento, onde o mesmo assume que a taxa de secagem é proporcional à diferença entre o teor de umidade do produto utilizado e o seu respectivo teor de umidade de equilíbrio, para as condições de secagem específicas (FARIAS, 2011).

Os modelos cinéticos permitem a predição do tempo de secagem requerido para reduzir o teor de umidade de um dado material até um teor de umidade desejado (FENNEMA, 1982). Na Tabela 3 podem ser observados os modelos frequentemente utilizados no ajuste de dados experimentais do processo de secagem.

Tabela 3 - Modelos matemáticos de secagem

Modelos	Equações
Exponencial dois termos	$U^* = c \exp(-kt) + d \exp(-k_2 t)$
Henderson e Pabis	$U^* = a \exp(-kt)$
Logarítmico	$U^* = a \exp(-kt) + c$
Midilli	$U^* = a \exp^{-kt^n} + bt$
Newton	$U^* = a \exp(-kt)$
Page	$U^* = \exp^{-kt^n}$

t (tempo de secagem (min)); k, n, a e b (constantes dos modelos.)

Fonte: Martinazzo, 2007

3.4.1 Curvas de secagem

As informações contidas nas curvas de secagem são de fundamental importância para o desenvolvimento de processos, e, para, o dimensionamento de equipamentos; com elas, pode-se estimar o tempo de secagem de certa quantidade de produtos o qual é utilizado para estimar o gasto energético que por sua vez refletirá no custo de processamento e no preço final do produto (GUEDES, 2013).

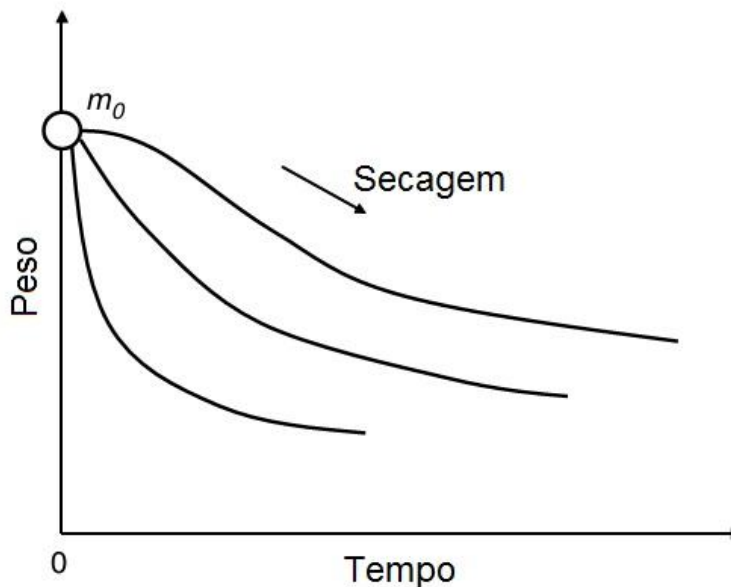
A determinação de curvas de secagem é realizada pela desidratação do material em condições pré-estabelecidas e pela determinação do teor de umidade periodicamente. As curvas são obtidas plotando-se a umidade adimensional expressa na Equação 1 versus o tempo de secagem. A razão de umidade é utilizada para evitar ambiguidades nos resultados por conta das diferenças no teor de umidade inicial da amostra (VELIC *et al.*, 2004),

$$U^* = \frac{U(t) - U_{eq}}{U_i - U_{eq}} \quad (1)$$

onde $U(t)$ é o teor de umidade a cada tempo de secagem; U_{eq} é o teor de umidade de equilíbrio e U_i é o teor de umidade inicial.

No geral as curvas dos processos de secagem devem seguir o seguinte comportamento, como apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Curva característica do processo de secagem



Fonte: Adaptado de CHEN (2008)

3.5 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de separação de grande aplicação na indústria química, petroquímica e bioquímica. A mesma tem se destacado por apresentar à propriedade de alta seletividade em nível molecular, fazendo com que ocorra à separação de vários componentes, e, também por apresentar um baixo custo energético, que são características muito importantes nos dias atuais (SANTOS, 2012).

O processo de adsorção consiste no contato entre o soluto (adsorvato) o qual desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido-sólido devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Após atingir à superfície, o soluto difunde-se através dos microporos do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos sítios ativos. A capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato. A adsorção é a tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra, podendo este mecanismo ser

classificado de dois tipos, adsorção química e adsorção física (McCABE *et. al.*, 2001; CIOLA, 1981).

Na Tabela 4 podem ser observados os aspectos que diferenciam à adsorção química de uma adsorção física.

Tabela 4 - Diferenças entre adsorção química e adsorção física

	ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Tipos de forças	Forças de Van der Waals	Forças comparáveis às ligações químicas
ΔH_{ads} (Calor de adsorção)	$\sim 40 - 10 \text{ KJ.mol}^{-1}$	$\sim 40 - 1000 \text{ KJ.mol}^{-1}$
Cinética de ativação	Não ativada. Não há transferência de elétrons, embora possa haver polarização do adsorvato	Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente
Números de camadas	Multicamadas	Monocamada
Reatividade química	Pequenas mudanças	Pode causar mudanças na reatividade do adsorvato

Fonte: Mc Cash (2001) e Ruthven (1984).

Na adsorção o processo apresenta duas fases distintas, entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente. A tecnologia de adsorção exige o conhecimento, tanto dos processos cinéticos como dos de equilíbrio. Na adsorção, as moléculas estão regularmente distribuídas, mas confinadas à superfície dos microporos que permeiam a estrutura dos poros que podem ser de um a quatro ordens de grandeza maiores que as moléculas; por isso em escala molecular, a adsorção não é homogênea. A fase adsorvida difere em virtude da sua mobilidade, e, por vezes, da sua massa específica, das fases tanto fluida como sólida com as quais está associada (COULSON e RICHARDSON, 1982)

O processo de adsorção depende de vários fatores, entre eles: natureza do adsorvente, adsorbato, e as condições de adsorção como a solubilidade do soluto, temperatura e pH. Segundo Vasques (2008) além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção, pois compostos com diâmetros moleculares menores tem mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido, fazendo com que a adsorção ocorra de forma mais significativa. Além disso, a solubilidade do adsorbato impede a atração para a superfície do adsorvente, os baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos, podendo assim existir um pH ótimo ser determinado para cada tipo de caso. Elevadas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido, e baixas temperaturas são favoráveis a adsorção embora a velocidade seja afetada por outros fatores.

Sendo assim, vários parâmetros devem ser analisados para se conseguir um elevado índice de adsorção, pois a eficiência do processo será afetada de acordo com a escolha dos parâmetros citados.

A adsorção tem grande uso para o tratamento de resíduos potencialmente tóxicos encontrados em efluentes através do uso de materiais adsorventes. Dentre essas matérias estão: cascas de frutas ou partes de vegetais que podem ser usados como adsorventes para a retenção de compostos tóxicos (SILVA, 2012).

3.5.1 Isotermas de adsorção

Segundo Ruthven (1984), quando um adsorvente está em contato com um fluido, que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um longo tempo de contato. Nesta situação, a relação entre a quantidade de adsorbato adsorvido e a concentração de adsorbato na fase líquida, a uma determinada temperatura, é chamada de isoterma de adsorção. Tais isotermas nos dão as seguintes informações:

- Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de adsorbato que o adsorvente adsorverá;

- Informações que determinam se o adsorvente é economicamente viável para o tratamento

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, à construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás “ n ” adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume (V_a) em condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 760 torr), enquanto, que a pressão é expressa pela pressão relativa (P/P_0), ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (TEIXEIRA *et. al.*, 2001).

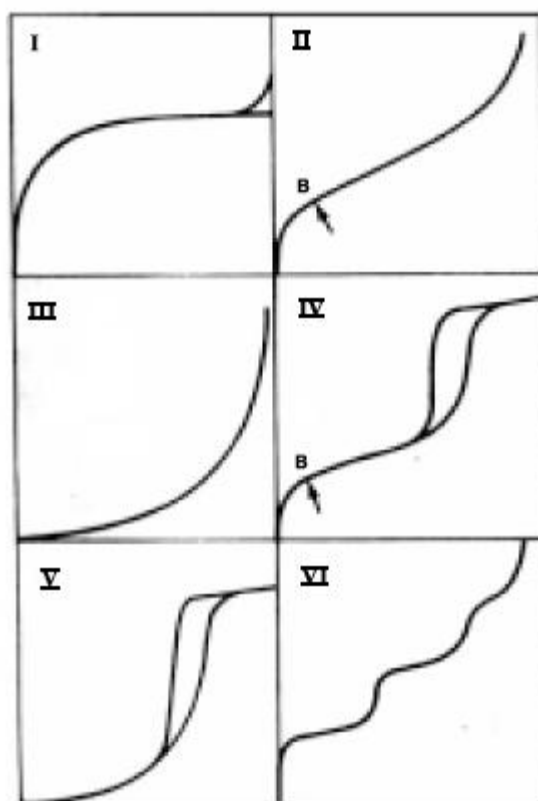
Segundo a IUPAC, as isotermas podem ser classificadas em seis tipos diferentes (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

- Isotermas do tipo I - são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, onde a quantidade adsorvida depende do volume dos microporos, e tendem para um valor limite quanto a pressão relativa $p/p_0 \rightarrow 1$.
- Isotermas do tipo II e III - ocorrem em materiais não porosos ou macroporosos, onde a quantidade adsorvida tende para ∞ quando a pressão relativa $p/p_0 \rightarrow 1$, correspondendo assim à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas.
- Isotermas do tipo IV e V – correspondem às isotermas II e III quando o material apresenta mesoporos, onde neles ocorrem o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, correspondendo ao completo enchimento dos poros com o adsorbato.
- Isoterma do tipo VI - é uma isoterma relativamente rara, ocorre em superfícies não porosas e representa uma adsorção camada a camada, onde a altura do degrau representa a capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

O fenômeno de histerese nas isotermas de adsorção física está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas, onde nesse caso

não há capacidade do fenômeno de dessorção, ou seja, não há reversibilidade, esse acontecimento é observado nas isotermas do tipo IV e V. A Figura 4 apresenta os tipos de isotermas de comportamento citadas anteriormente.

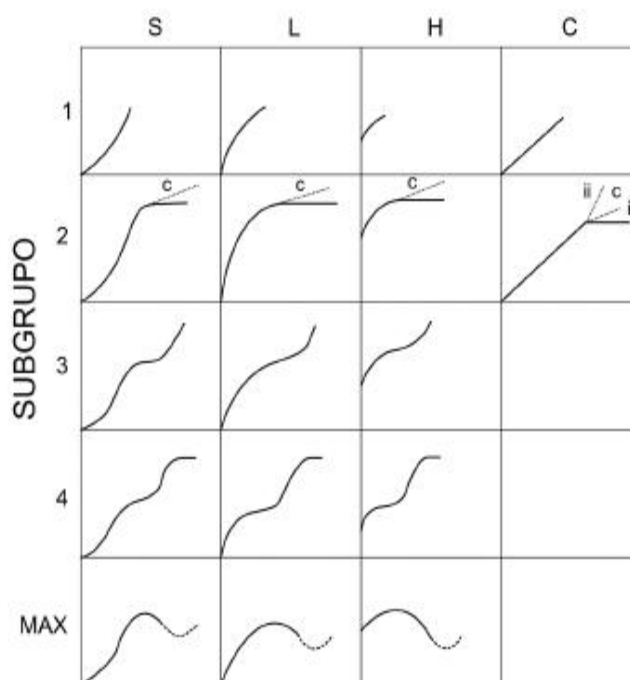
Figura 4 – Tipos de Isotermas



Fonte: Teixeira *et. al.* (2001)

Giles *et. al.* (1960), propuseram um estudo apresentando uma classificação de isotermas para adsorção em fase líquida, de acordo com sua inclinação inicial, e as classes em vários subgrupos, baseados nas partes superiores das curvas. Na Figura 5 pode-se observar as categorias das isotermas de adsorção.

Figura 5 – Categorias e subgrupos de isotermas de adsorção segundo Giles *et. al.* (1974)



Fonte: Fagundes e Zuquette, 2009

- As isotermas do tipo C, correspondem a uma participação constante de soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As isotermas C e L são muito próximas, podem ser consideradas iguais na maioria dos casos. Adsorventes porosos flexíveis e de regiões diferentes de graus de solubilidade para o adsorbato favorecem as curvas do tipo C.
- As isotermas do tipo H, trata-se de uma forma especial de curva do tipo L, sendo observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo adsorbato adsorvido.
- As isotermas do tipo L, possui inclinação não linear e côncava em relação a abscissa. Nesse caso, há uma diminuição no número de sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.
- A isoterma do tipo S, tem inclinação linear, onde a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isso ocorre devido o fenômeno chamado de adsorção cooperativa, ou seja, houve uma associação entre as moléculas adsorvidas.

As isotermas de adsorção, em processo de batelada, podem ser obtidas colocando-se em contato um volume fixo da solução e uma quantidade fixa do

adsorvente, variando-se a concentração da solução ou variando-se a massa de adsorvente utilizada e mantendo a concentração da solução constante. O sistema formado é posto em agitação por um longo determinado período de tempo, a fim de se obter os valores da concentração de equilíbrio (C_{eq}) e da quantidade adsorvida no equilíbrio q_{eq} . Com estes dados é possível construir a isoterma de adsorção q_{eq} versus C_{eq} (AHMAD *et. al.*, 2007).

A literatura demonstra por trabalhos científicos que os modelos mais utilizados no estudo de adsorção são: Langmuir, Freundlich, Tóth, Redlich-Peterson, Radke Prausnitz e Sips. Esses modelos podem ser representados por equações que relacionam de forma direta a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato (LANGMUIR, 1918; FREUNDLICH, 1906; TÓTH, 1971; REDLICH e PETERSON, 1959; SIPS, 1948, VIJAYARAGHAVAN *et. al.*, 2006).

3.5.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir em 1918 está baseado nas seguintes hipóteses: os adsorvatos quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos; cada sítio pode reter apenas uma única espécie adsorvente; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interações entre as espécies adsorvidas. A equação do modelo de Langmuir é expressa na Equação 2:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (2)$$

onde, C_{eq} é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}), K é a constante de afinidade de Langmuir (mg L^{-1}), $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}), assumindo uma monocamada do adsorvato com o adsorvente.

3.5.1.2 Modelo de Freundlich

Em 1906, o modelo de isoterma proposto por Herbert Max Finley Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamadas. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decr
logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo :
(FREUNDLICH, 1906; MAHMOODI *et. al.*, 2011).

O modelo da isoterma de Freundlich é expresso na Equação 3.

$$q_{eq} = KC_{eq}^{1/n} \quad (3)$$

onde, K é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$] e n é o expoente de Freundlich (adimensional).

3.5.1.3 Modelo de Tóth

O modelo proposto por Tóth, em 1971, modificou a equação de Langmuir, objetivando melhorar o ajuste do modelo aos dados experimentais, à equação fornece melhores ajustes quando aplicada a adsorção em multicamadas, e pode ser expressa na Equação 4.

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x}C_{eq}}{(\frac{1}{K} + C_{eq}^n)^{1/n}} \quad (4)$$

onde, K e n são as constantes do modelo de Tóth.

3.5.1.4 Modelo Radke e Praunsnitz

Segundo VIJAYARAGHAN *et. al.* (2006), Radke e Praunsnitz, propuseram uma modificação na equação de Langmuir, no entanto, introduziram outro coeficiente para melhorar o ajuste aos dados experimentais, sendo representado na Equação 5.

$$q_{eq} = \frac{K C_{eq}}{1 + K/F_{rp} (C_{eq})^{1-n}} \quad (5)$$

onde, que K, F_{rp} e n são as constantes do modelo.

3.5.1.5 Modelo de Redlich e Peterson

Este modelo é uma equação empírica usada para expressar o eq. de adsorção (REDLICH e PETERSON; 1959) é apresentada na Equação 6.

$$q_{eq} = \frac{K C_{eq} q_{m\acute{a}x}}{1 + K (C_{eq})^n} \quad (6)$$

Onde, K e n são as constantes do modelo, com as respectivas unidades ($L g^{-1}$) e ($mg L^{-1}$). Esta equação pode ser reduzida a uma isoterma linear, quando ocorrer uma baixa cobertura na superfície. Também, apresenta comportamento similar a isoterma de Langmuir quando n for igual a 1.

3.5.1.6 Modelo de Sips

É um modelo que combina as isotermas do tipo de Langmuir e Freundlich (SIPS, 1948). O modelo de Sips é expresso na Equação 7.

$$q_{eq} = \frac{(K C_{eq})^n q_{m\acute{a}x}}{1 + (K C_{eq})^n} \quad (7)$$

onde, K e n são as constantes de Sips.

Este modelo em baixas concentrações, apresenta características da isoterma de Freundlich, em altas concentrações do adsorvato é exatamente a capacidade de adsorção de monocamada, uma característica da isoterma de Langmuir.

3.5.2 Cinética de adsorção

Quando um adsorvente é colocado em contato com uma solução aquosa, o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato não é imediato, pois, as moléculas do adsorvato necessitam de um determinado tempo para serem transportadas até a superfície do adsorvente, e, em seguida para a parte interna. O desenvolvimento de modelos matemáticos para a descrição da cinética do processo de adsorção parte das seguintes hipóteses: o processo de adsorção ocorre sob condições isotérmicas sendo um processo reversível; os mecanismos de transferência de massa na camada limite que circunda o adsorvente e, em seu interior, podem ser classificados como processos difusivos; a etapa de adsorção é mais rápida do que os mecanismos de transporte de intraparticular e interparticular; a partícula do adsorvente é esférica e isotrópica, e, também, assume-se que a fase líquida em torno do adsorvente é completamente misturada (ALÉM SOBRINHO e FERREIRA FILHO, 1997).

Para que se possa identificar a velocidade nas quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente, é necessário um estudo prévio sobre a cinética do processo, onde a mesma depende de vários fatores, como natureza do adsorvato e do adsorvente, a massa molar do adsorvato, solubilidade, temperatura e pressão (AHMAD *et. al.*, 2007).

3.5.2.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo. A Equação 8 de Lagergren auxilia na compreensão do mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida (BULUT e AYDIN, 2006).

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

sendo, que q_t é a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade de equilíbrio (mg g^{-1}), K_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1}) e t é o tempo de contato (h).

A partir da integração da equação (8) com as condições iniciais, $q_t = 0$, para $t = 0$, obtemos:

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-K_1 t}) \quad (9)$$

3.5.2.2 Modelo cinético pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem considera que a taxa de variação de captura do soluto com o tempo é diretamente proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer intervalo de tempo. O modelo assume que a quimiossorção poder ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção (SALLEH *et. al.*, 2011). O modelo é representado na Equação 10.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

sendo, que K_2 é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$).

Integrando a Equação 10, com as condições iniciais $q_t = 0$, para $t = 0$ e $q_t = q_t$, para $t=t$, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem não é linear, e é expresso na Equação 11.

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (11)$$

3.5.3 Adsorventes

A palavra adsorvente aplica-se, usualmente, a um sólido que mantém o soluto na superfície pela ação de forças químicas ou físicas. Os adsorventes mais

comuns incluem a sílica em gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversos tipos de argila. Os sólidos devem ter características de pequena queda de pressão e boa resistência mecânica para suportar o manuseio. Além disso, os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos (FOUST, 1982).

Segundo Ruthven (1988), os adsorventes são materiais com elevada porosidade onde maior parte de sua área superficial está localizada em seu interior. Logo, o processo de adsorção consiste em uma determinada sequência de operações de transferência de massa, onde o soluto é transportado no interior do adsorvente em que está sendo adsorvido.

A escolha do adsorvente adequado à separação que se deseja realizar é de grande importância, pois a eficiência e o custo do processo irão depender do tipo de adsorvente que será utilizado. Visto isto, é essencial que o adsorvente a ser utilizado apresente as seguintes características: alta seletividade, estabilidade, resistência para suportar o manuseio e a capacidade de regeneração por dessorção, área superficial específica que possibilite o uso de equipamentos economicamente viáveis (RUTHVEN, 1988).

A biotecnologia tem surgido como excelente alternativa na busca de métodos e materiais adsorventes com baixo índice de impacto ambiental e com menor custo, além de apresentar resultados satisfatórios. Apesar do termo biomassa ter surgido para identificar e caracterizar materiais obtidos de fontes orgânicas com finalidade de produção de energia mecânica, térmica ou elétrica, hoje as biomassas têm sido estudadas para outros fins e não apenas para produção de energia. O processo de adsorção usando biomassas como adsorvente, vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes. (ANEEL, 2014)

Os materiais naturais mais empregados na adsorção de metais incluem algas, microorganismos e materiais lignocelulósicos, tais como, bagaço de cana, casca de amendoim, de soja e de algodão. Tais materiais são constituídos basicamente por macromoléculas como substâncias húmicas, fúlvicas, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios adsorptivos, tais como grupos carbonílicos, carboxílicos, amina e hidroxilas, capazes de adsorverem os metais por fenômenos de troca iônica ou de complexação. O emprego dos materiais naturais

torna-se ainda mais relevante, pois alguns destes casos são considerados resíduos agroindustriais, onde dependendo da quantidade de volume produzido gera um problema ambiental (ARRUDA, 2003).

3.6 ESTADO DA ARTE

Diversos trabalhos foram realizados para a obtenção e aplicação de uma biomassa a partir de resíduos agroindustriais para aplicação no processo de adsorção no tratamento de efluentes. Na maioria dos casos, para a obtenção da biomassa é necessário se fazer o processo de secagem para otimizar a capacidade de adsorção da biomassa.

Estudos referentes a secagem utilizados modelos foram estudados por Oliveira *et. al.* (2012), onde o estudo remete a ajustar diferentes tipos de modelos matemáticos aos dados experimentais na secagem de grãos de milho (*Zea mays L.*), afim de determinar e avaliar o coeficiente de difusão efetivo, bem como obter a energia de ativação para o processo durante a secagem em diversas condições de ar. Os modelos avaliados foram: Wang e Sing, Verma, Thompson, Page, Newton, Logarítmico, Henderson e Pabis, exponencial de dois termos, aproximação de difusão. Os autores chegaram a conclusão de que para a secagem de grãos de milho (*Zea mays L.*), o modelo de Newton apresentou melhor ajuste para descrever o fenômeno de secagem, e notou-se mediante o estudo que o coeficiente de difusão efetivo aumentou com a elevação da temperatura do ar.

Menezes *et. al.*(2013), analisaram a secagem convectiva em leito fixo do bagaço de maracujá amarelo, onde primeiramente determinou-se a umidade inicial do bagaço em estufa, durante 24 horas a temperatura de 105°C. Nos ensaios de secagem, coletaram amostras determinando os valores de massa do bagaço em função do tempo de secagem. As temperaturas estudadas foram de 35, 45, 55 e 65°C, e as velocidades do ar de secagem de 0,8; 1,0 e 1,3 m.s⁻¹. Observou-se que a temperatura de secagem tem uma grande influência no processo de secagem, pois, com o aumento da temperatura obteve-se um menor tempo de secagem e um aumento na taxa de difusividade efetiva. Com os dados estudados, testou-se os modelos matemáticos para secagem, sendo eles:

Exponencial de dois termos, Exponencial simples, Page, Henderson e Pabis, Logarítmico e Wang e Sing. O modelo que apresentou melhores ajustes aos dados experimentais foi o modelo proposto por Page, onde observou-se maiores valores de R^2 , Teste F e menor valor da raiz do erro médio.

Silva *et. al.* (2012), utilizaram a casca de jabuticaba (*Plinia sp.*) como adsorventes na remoção de cromo (VI), o estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção de íons de Cromo (VI) de uma solução aquosa sintética por meio do processo de adsorção utilizando as cascas da jabuticaba como adsorvente. A fim de encontrar as melhores condições do processo de adsorção, os autores utilizaram as seguintes variáveis de entrada: quantidade de adsorvente, pH inicial e o tempo do experimento. A variável de resposta utilizada foi a eficiência percentual de remoção dos íons. Os autores concluíram que a maior eficiência ocorreu com maiores valores de massa de adsorvente e pH, e menor tempo de experimento, chegando a uma remoção de 54%. Realizaram estudos cinéticos, e os mesmos foram úteis para verificar a adsorção máxima. E para os estudos de equilíbrio, o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais da biomassa utilizada.

Junior *et. al.* (2009), realizaram estudos usando a biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) como adsorvente para a remoção de metais pesados em soluções contaminadas. Os metais pesados estudados foram: cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu), zinco (Zn) e níquel (Ni). A biomassa utilizada permaneceu em contato com as soluções com seus respectivos contaminantes por um tempo de 48h, onde se coletaram alíquotas de cada amostra em um intervalo de tempo determinado. A análise para avaliar os teores de metais pesados na biomassa utilizada foi a de espectrometria de adsorção atômica. Os autores concluíram que ocorreu remoção significativa utilizando a massa seca de aguapé *Eichornia crassipes* nos diferentes tratamentos, obtendo maior eficiência de remoção para o Cr e Cd com percentagem de remoção de 68,20 e 42,93%, respectivamente, porém para o Ni não foi encontrada diferença significativa, obtendo remoção de apenas 12,32%.

O estudo realizado por Júnior *et. al.* (2012), utilizando cascas de pinus (*Pinus elliottii*) como adsorvente para a remoção de metais pesados mostra o quanto os materiais vindos da agricultura estão sendo utilizados na avaliação do

tratamento de remoção de metais pesados. Os metais avaliados no seguinte trabalho foram cádmio, chumbo e cromo. A biomassa utilizada mostrou-se eficiente na remoção dos metais em estudo, sendo que sua capacidade de adsorção depende do pH da solução. Modelos matemáticos como o de Langmuir e Freundlich foram utilizadas para a construção das isotermas de adsorção. Tendo obtido maior eficiência de remoção na faixa de pH de 5,0 e 7,0 com percentagem de remoção entre 90%.

Estudo realizado por Boas *et. al.* (2012), mostraram a utilização resíduos de macadâmia que são o mesocarpo e o endocarpo, na remoção de cobre. Os resíduos foram tratados quimicamente com hidróxido de sódio. As comparações dos resultados do mesocarpo e do endocarpo mostraram uma melhor eficiência de remoção do mesocarpo modificado, obtendo remoção de 87%. Os autores realizaram a construção das isotermas de adsorção baseados nos modelos de Langmuir e Freundlich e estudaram a cinética de adsorção testando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os resíduos seguiram uma cinética de pseudo-segunda ordem, e os materiais modificados com NaOH se ajustaram melhor a isoterma de Langmuir, enquanto os resíduos modificados com ácido cítrico apresentou melhor ajuste com a isoterma de Freundlich. Um dos resultados que mostra a inovação na utilização de certos bioadsorventes é a sua alta capacidade de dessorção, onde obteve-se valor de melhor eficiência também para o mesocarpo modificado, que foi de 94%, logo, este material ser neutralizado, e posteriormente ser utilizado para equipar filtros de remoção de cobre.

Sampaio *et. al.* (2010), realizaram um estudo referente à adsorção de cobre utilizando um bioadsorvente produzido a partir da torta de mamona. Os autores realizaram a caracterização, desenvolvimento e aplicação do adsorvente. Os autores observaram potencial da torta da mamona “*in natura*” como material bioadsorvente, sem que houvesse otimização no processo, tornando a torta da mamona como uma opção para o tratamento de efluentes líquidos, já que a biomassa é um co-produto produzido em grande escala, tornando os valores do tratamento atrativos.

O estudo proposto por Barcellos *et. al.* (2010), teve por objetivo testar o emprego de adsorvente natural à base de farelo de soja, como adsorvente

alternativo, no tratamento de soluções contendo corantes ácidos: amarelo Erionyl RXL, marinho Reionyl R e vermelho Eryonil A-3B, foram analisados o efeito da adsorção em diferentes temperaturas, pH, concentração de adsorvente e mistura de cores em soluções de corantes produzidas em laboratório. O farelo de soja mostrou bons resultados de remoção de cor, principalmente em soluções com pH's de 4 a 6 à uma temperatura de 60°C contendo 10g.L⁻¹ da solução, onde os valores de percentagem de remoção variaram entre 74% e 99%.

Ströher *et. al.* (2012), estudaram o efeito do processo de adsorção em bagaço de laranja de um efluente têxtil, combinado com um pré-tratamento de ultrafiltração. Foi realizado a caracterização inicial do efluente, e após cada etapa do tratamento determinou-se pH, cor, turbidez, sólidos suspensos e voláteis, DQO e DBO. O pré-tratamento foi realizado com membrana cerâmica de 0,01 µm, com pressão de 3 bar e temperatura de 30°C. O processo de adsorção foi realizado em batelada, com tamanho da partícula 0,5 mm e o pH foi ajustado em 3. O tempo de equilíbrio determinado foi de 50 horas, que foi relativamente alto. O melhor ajuste para as isothermas foi o modelo de Freundlich. O processo de adsorção reduziu significativamente os parâmetros de cor e turbidez, no entanto, aumentou os valores de DQO, DBO e sólidos em relação a fase inicial do processo por se tratar de um adsorvente com elavada matéria orgânica e alta degradabilidade. Mas, com a combinação dos processos, foi obtida uma redução de todos os parâmetros em estudo.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo trata da descrição dos materiais e métodos aplicados à produção da biomassa a partir da secagem em estufa com circulação de ar, e o estudo da adsorção.

4.1 MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 Adsorvente

A matéria-prima utilizada foi a casca da banana (*Musa sapientum*), do tipo pacovan, comercializada em Campina Grande - PB. As cascas foram selecionadas visualmente por sua consistência, maturação, cor e danos físicos e em seguida separadas.

4.1.2 Adsorvato

Como adsorvato utilizou-se solução de corante reativo comercial azul cassafix CA-2G produzido pela empresa Cassema. A determinação da concentração do corante na amostra foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular. Inicialmente determinou-se o comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação. Isto foi realizado mediante varredura no espectro na faixa de 400 a 700 nm. A absorbância máxima foi obtido no comprimento de onda de 600 nm. Logo em seguida foi construída uma curva de calibração utilizando solução de corante azul cassafix CA-2G com diferentes concentrações num intervalo de 0 a 200mg.L⁻¹.

4.2 ESTUDO DA CINÉTICA DE SECAGEM

As cascas foram cortadas com cortador de batatas industrial, aumentando a superfície de transferência de calor e massa, facilitando a redução do teor de umidade do material. Em seguida, uma amostra do material foi levada para

realizar a análise de umidade inicial do produto, pelo método de estufa durante 24 horas à temperatura de 105°C, esta determinação foi realizada em triplicata.

O estudo do processo de secagem foi realizado em estufa com circulação de ar e os parâmetros controlados para obtenção da farinha com diferentes níveis de umidade foram a massa inicial da casca da banana, a temperatura e o tempo de secagem. Os dados para construção das curvas de secagem foram obtidos a partir do monitoramento da variação do peso da amostra em função do tempo medido em intervalos regulares. No final de cada experimento, o material seco foi triturado em um liquidificador doméstico Mallory modelo kalypson na velocidade 2 durante 4 minutos até obter-se um produto com características de uma farinha visualmente homogênea. Os dados experimentais obtidos foram ajustados utilizando os seguintes modelos matemáticos: exponencial de dois termos, Henderson e Pabis, logarítmico, Newton, Page, e Midilli.

As variáveis independentes utilizadas no presente trabalho são apresentadas na Tabela 5 com valores codificados e reais.

Tabela 5 - Valores codificados e reais das variáveis operacionais da cinética de secagem

Pontos	(-1)	(0)	(1)
Massa (g)	300	400	500
Temperatura (°C)	50	60	70
Tempo (h)	8	10	12

Para este estudo utilizou-se um planejamento fatorial do tipo 2^3 com três repetições no ponto central. A matriz do planejamento experimental é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial 2^3 com três repetições no ponto central

Experimentos	Massa	Temperatura	Tempo
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

A influência dos parâmetros em estudo sobre a umidade final do produto em base seca foi calculada através de análises estatísticas, utilizando o software STATISTICA 10.

4.3 ESTUDO DA ADSORÇÃO

Para o desenvolvimento dos estudos da adsorção, foram usadas as farinhas das cascas de banana, obtidos nos experimentos de secagem.

4.3.1 Cinética de adsorção

Com o objetivo de obter as curvas cinéticas, os ensaios foram realizados com concentração inicial das soluções de corantes de 200 mg.L^{-1} . Os erlenmeyers contendo 25 mL da solução de corante com 200 mg.L^{-1} e com massa de 2,5 g do adsorvente foram colocadas sob agitação de 80 rpm durante 1 hora. As amostras foram retiradas a cada intervalo de 5 minutos e filtradas usando como meio filtrante peneira. O material sobrenadante foi centrifugado sob uma velocidade de rotação de 2800 rpm durante 20 minutos para a sedimentação dos sólidos em

suspensão. A concentração de cada amostra foi determinada por meio da leitura de absorbância em espectrofotômetro.

A quantidade de material adsorvido foi calculada pela seguinte expressão:

$$q = \frac{V(C_i - C_t)}{M} \quad (1)$$

Em que:

C_i - concentração inicial do corante (mg/L);

C_t - concentração do corante no tempo t (mg/L);

M - massa do bioadsorvente (g);

V - volume da solução do corante (mL).

Para representar a cinética de adsorção da casca de banana como biomassa do corante, os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

4.3.2 Isotermas de adsorção

No caso do estudo do equilíbrio foi usada apenas a farinha obtida no experimento 7, o qual apresentou o menor teor de umidade em base seca.

Os processos de adsorção foram realizados utilizando a massa do adsorvente de 0,25 g. A biomassa foi colocada em erlenmeyers contendo 25 mL de solução de corante com concentrações variando de 25 à 200 mg.L⁻¹ com intervalos de 25 mg.L⁻¹. Os 11 erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora com rotação constante de 80 rpm, durante 8 horas. O tempo de equilíbrio de 8 h foi determinado a partir do modelo que melhor ajustou os dados da cinética de adsorção. No final dos ensaios, as amostras foram filtradas utilizando como meio filtrante peneira e centrifugadas para retirar os sólidos em suspensão. Em seguida, a concentração de equilíbrio foi determinada a partir da leitura de absorbância. A quantidade de corante removida pelo adsorvente no equilíbrio foi calcula pela Equação 13.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_e).V}{m}$$

onde, q_{eq} é a quantidade de corante removida pelo adsorvente (mg/g), C_e é a concentração do corante no equilíbrio (mg/L), V o volume da solução (L) e m a massa do adsorvente (g).

Os dados experimentais foram ajustados utilizando os modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir, Tóth, Radke-Prausnitz, Redlich e Peterson e Sips. Os parâmetros dos modelos usados foram calculados a partir do software STATISTICA 10.

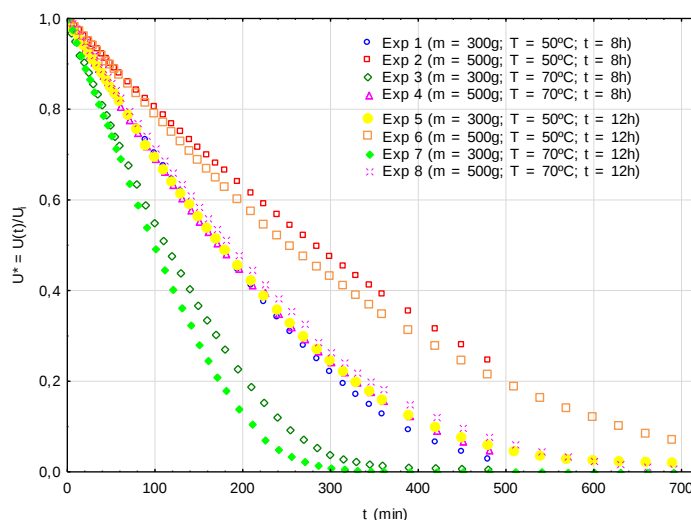
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da cinética de secagem para analisar o efeito da umidade final do produto, farinha da casca de banana, em diferentes condições operacionais a partir de um planejamento fatorial, sobre a cinética de adsorção. Também, será apresentado um estudo do equilíbrio de adsorção.

5.1 CINÉTICA DE SECAGEM DAS CASCAS DE BANANA

Na Figura 6 são apresentadas as curvas de secagem de cascas das bananas obtidas em diferentes condições de secagem. Foram analisados os seguintes fatores independentes: massa, temperatura e tempo.

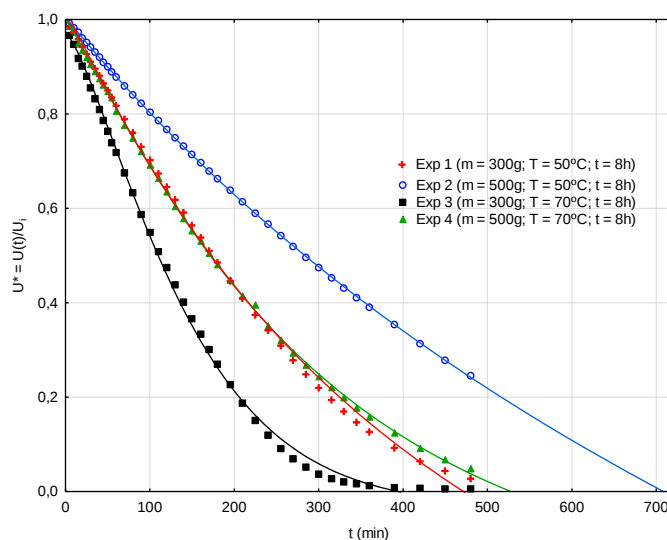
Observa-se que, como esperado, quanto mais elevada a temperatura, maior tempo no processo de secagem e menor massa mais rapidamente a secagem se processa, este comportamento é observado no experimento 7 ($m = 300\text{g}$, $T = 70^{\circ}\text{C}$, $t = 12\text{h}$), onde a umidade final do produto é a menor entre todos os experimentos. Verificou-se, também, de forma contrária que quanto maior a massa inicial da casca da banana, menor temperatura de secagem e tempo ocorre um comportamento contrário em relação a umidade final do produto, este efeito é observado no experimento 2 ($m = 500\text{g}$, $T = 50^{\circ}\text{C}$, $t = 8\text{h}$). Nesta figura, também observa-se um longo período de taxa constante compreendido entre o intervalo de tempo de 0 a aproximadamente 300 min, que pode ser identificado por apresentar a curva uma inclinação constante neste intervalo. Todas as curvas mostram de maneira clara uma tendência a um decaimento exponencial.

Figura 6 – Curva de cinética de secagem

5.2 AVALIAÇÃO DOS MODELOS DE SECAGEM

Os dados experimentais da cinética de secagem foram ajustados aos modelos empíricos de Midili, Page, Newton, Henderson e Pabis, logarítmico e exponencial de dois termos. Na Figura 7, 8 e 9 observa-se os ajustes para os modelos que apresentaram melhor concordância aos resultados experimentais (Modelos de Midili, Page e logarítmico).

Menezes *et al.* (2013), analisaram a secagem convectiva em leito fixo do bagaço de maracujá amarelo, os autores observaram que o modelo de Page apresentou melhores ajustes aos dados experimentais.

Figura 7 - Modelo de Midili ajustado aos dados experimentais

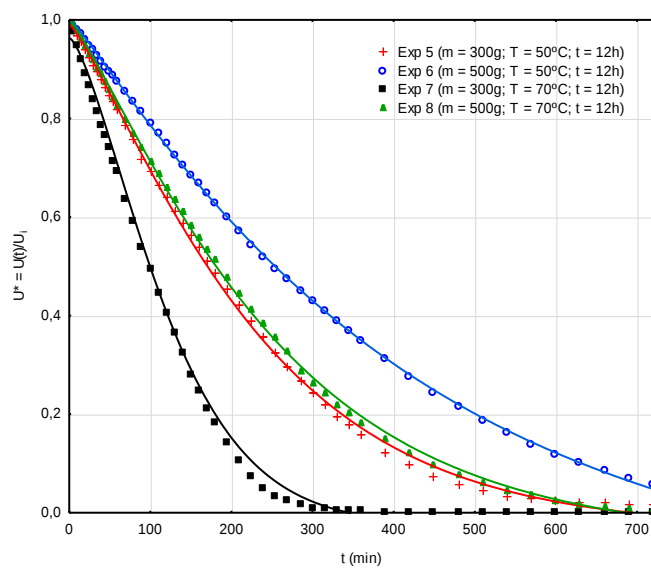


Figura 8 - Modelo de Page ajustado aos dados experimentais

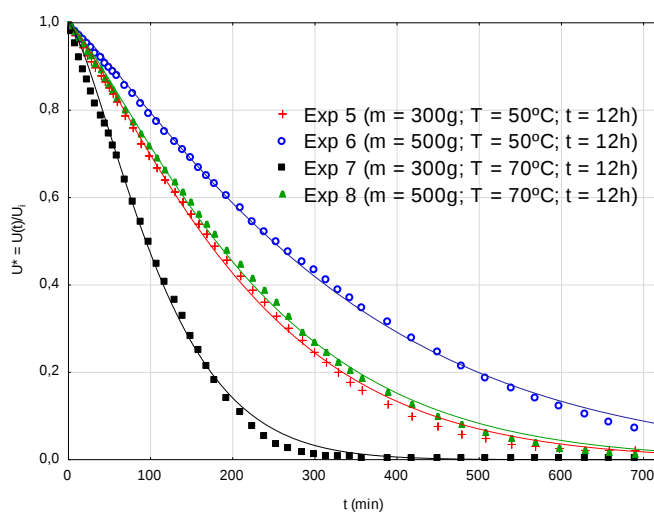
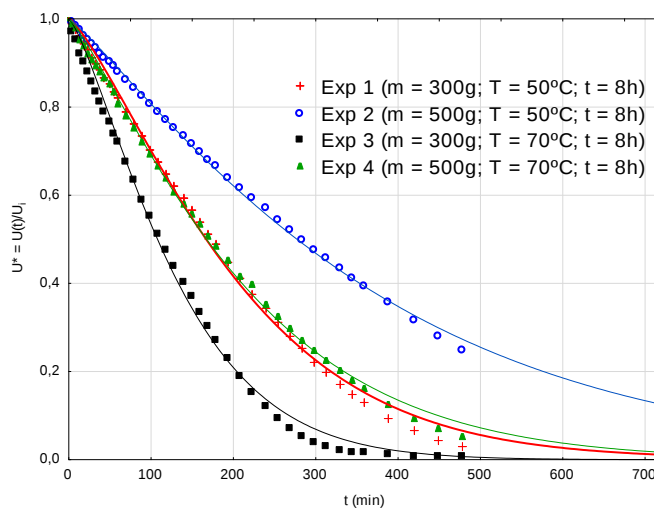
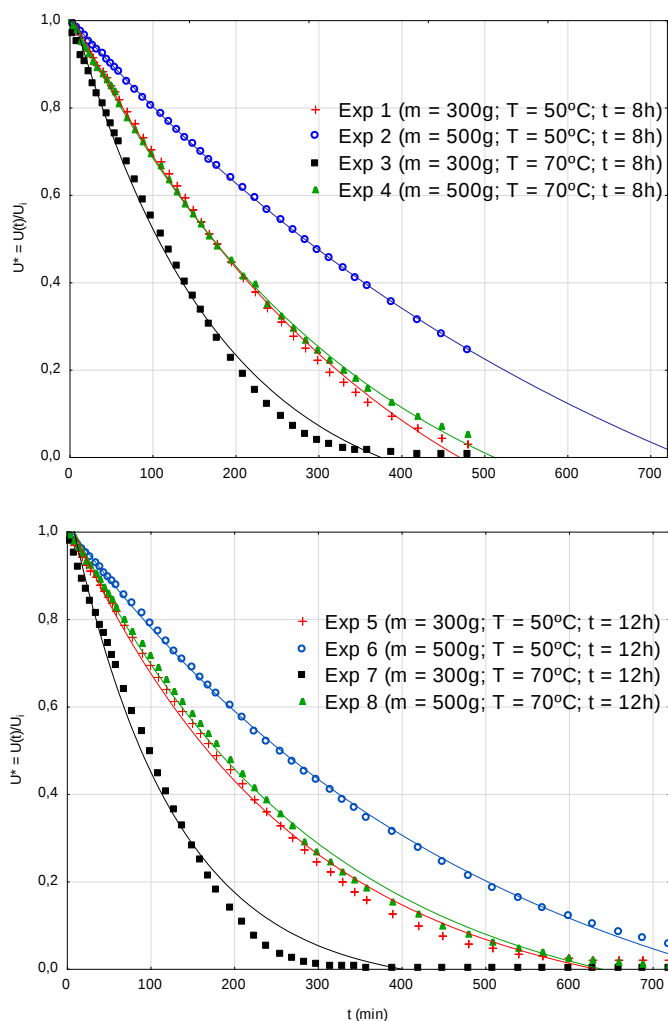


Figura 9 - Modelo logarítmico ajustado aos dados experimentais



Na Tabela 7 são apresentados os resultados dos parâmetros obtidos a partir dos resultados experimentais da cinética de secagem ajustados pelo modelo de Midili, o qual apresentou melhor coeficiente de determinação sendo superior a 0,99 para todos os experimentos, confirmando uma boa concordância com os dados experimentais.

Tabela 7 - Parâmetros do modelo de Midili

Ensaio	Parâmetros				R ²
	A (adm)	b(min ⁻¹)	n ₁ (adm)	K ₁ (min ⁻ⁿ)	
1	0,997658	-0,000260	1,180925	0,001393	0,99972
2	1,005767	-0,000449	0,974082	0,001926	0,99997
3	0,972097	-0,000065	1,347718	0,001155	0,99921
4	0,999970	-0,000214	1,115640	0,002001	0,99989
5	0,991649	-0,000034	1,224148	0,001249	0,99958
6	1,002991	-0,000119	1,103453	0,001416	0,99994
7	0,964025	-0,000056	1,451318	0,000812	0,99815
8	0,999512	-0,000052	1,200750	0,001311	0,99972

No Apêndice A são observados os resultados obtidos do ajuste dos dados experimentais da cinética de secagem para os modelos exponencial de dois termos, Henderson e Pabis, logarítmico, Newton e Page. Verifica-se que os ajustes destes modelos apresentam uma boa concordância, contudo apresentando um coeficiente de determinação, em geral, inferior a obtido pelo modelo de Midili.

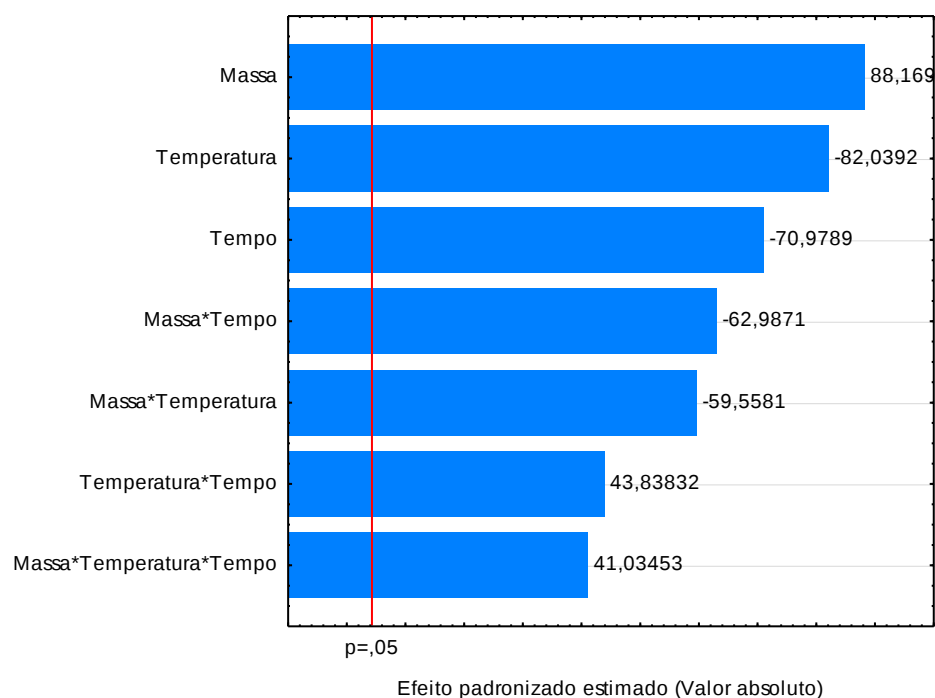
5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE SECAGEM

Os resultados da umidade final do produto obtidos na secagem em estufa com circulação de ar das cascas de banana, usando um planejamento fatorial de 2³ com três repetições no ponto central são observados na Tabela 8. A partir desses resultados, realizou-se uma análise estatística para verificar o efeito das variáveis operacionais da cinética de secagem, considerando um nível de confiança de 95%.

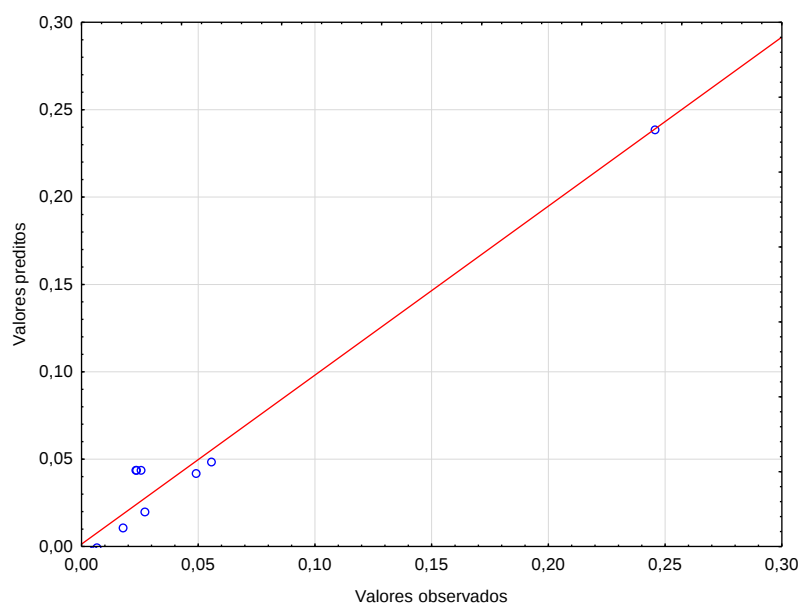
Tabela 8 - Valores das variáveis independentes (massa, temperatura, tempo) e variável resposta (umidade) no processo de secagem

Experimentos	Massa (g)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Umidade (base seca)
1	300	50	8	0,0272
2	500	50	8	0,2459
3	300	70	8	0,0052
4	500	70	8	0,0491
5	300	50	12	0,0178
6	500	50	12	0,0558
7	300	70	12	0,0007
8	500	70	12	0,0065
9	400	60	10	0,0237
10	400	60	10	0,0256
11	400	60	10	0,0233

A influência das variáveis independentes (massa, temperatura e tempo) na variável resposta (umidade final da farinha da casca de banana em base seca) é apresentada na Figura 10, representada pelo diagrama de Pareto. Observa-se que a influência do fator principal massa e das interações temperatura*tempo e massa*temperatura*tempo é positiva, portanto, à medida que esses fatores aumentam ocorre um aumento na variável resposta (umidade final da farinha da casca de banana em base seca). No entanto, o efeito do fator principal temperatura e tempo, e das interações massa*tempo e massa*temperatura é negativo, indicando que quando esses fatores aumentam observa-se uma diminuição na umidade final da farinha da casca de banana em base seca.

Figura 10 - Diagrama de Pareto para umidade final da farinha da casca de banana

Na Figura 11 observa-se a dispersão entre os valores observados e valores preditos para a variável resposta umidade final do produto em base seca. Verifica-se que os resultados se encontram um pouco afastados da diagonal o que indica que o coeficiente de determinação é baixo. A Tabela 9 apresenta a análise de variância do modelo corroborando com o resultado apresentado no gráfico de dispersão na Figura 11. A partir do teste de hipótese F observa-se que o modelo linear proposto não é estatisticamente significativo. Contudo, a equação será apresentada para entender os efeitos das variáveis independentes. Foi realizado um teste de curvatura e verificou-se que o coeficiente de determinação aumenta significativamente demonstrando que o modelo quadrático, provavelmente, represente melhor o comportamento da umidade final do produto em base seca em função das variáveis operacionais utilizadas.

Figura 11 - Representação gráfica dos valores preditos e observados**Tabela 9** - Resultados da análise variância (ANOVA)

Teste F (Regressão)					
Variável Resposta	Qualidade do Ajuste (%)	Coeficiente de determinação	F _{calc}	F _{tab}	F _{calc} /F _{tab}
U _f	89,05	0,9671	12,62	8,89	1,42

Considerando os efeitos das variáveis independentes (massa, temperatura e tempo) foi obtido um modelo matemático que representa a umidade final da farinha das cascas de banana em função destas variáveis. Este modelo é representado pela Equação 15, onde os fatores massa, temperatura e tempo são valores codificados de acordo com o planejamento experimental.

$$\begin{aligned}
 U_f = & 0,043704 + 0,038293X_1 - 0,035631X_2 - 0,030827X_3 \\
 & - 0,025867X_1X_2 - 0,027356X_1X_3 + 0,019040X_2X_3 \\
 & + 0,017822X_1X_2X_3
 \end{aligned} \quad (2)$$

onde:

U - umidade adimensional

X_1 - massa

X_2 - temperatura

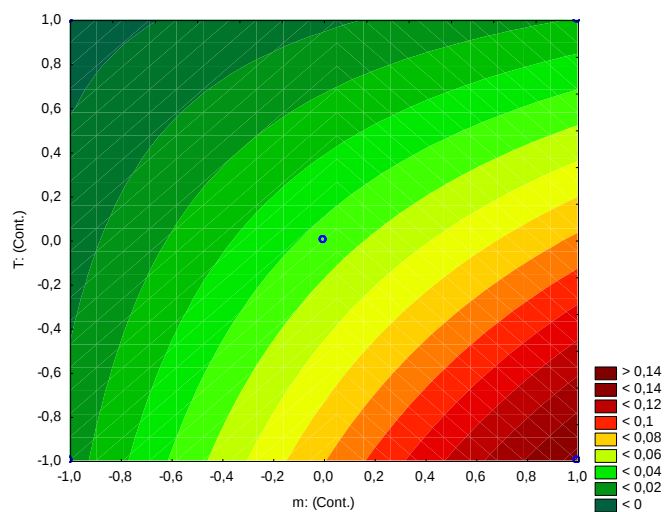
X_3 - tempo

Nas Figuras 12(a) a 12 (c) observa-se os gráficos de contorno para os diversos fatores analisados durante o planejamento experimental. Na Figura 12 (a) pode-se observar a influência do binômio massa-temperatura, mantendo-se o tempo constante. Observar-se que os menores valores de umidade final são obtidos com os menores valores de massa inicial e maiores temperaturas, o que concorda com o fenômeno observado durante o processo de secagem.

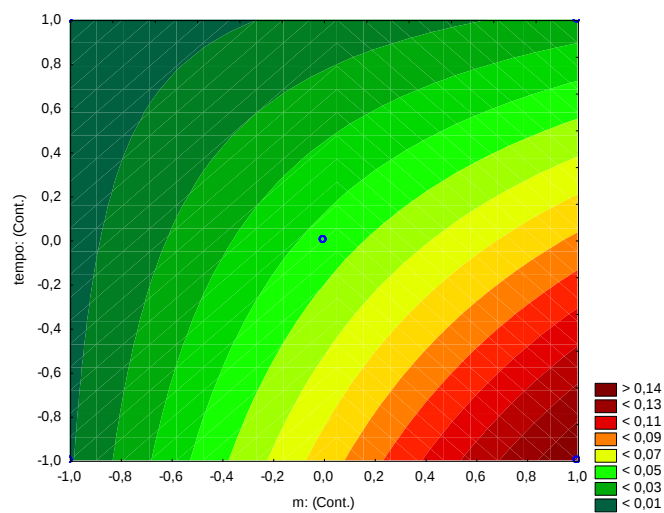
Na Figura 12 (b) pode-se observar a influência do binômio tempo-massa, mantendo-se constante a temperatura. Conforme foi observado durante o processo de secagem a análise estatística comprovou que os maiores valores de umidade final foram observados nos experimentos que tinham maior massa inicial e foram submetidos aos menores tempos de secagem.

De forma análoga, na Figura 12(c) observa-se a influência do binômio temperatura-tempo, mantendo-se constante a massa. A análise estatística confirmou o que foi observado durante a realização dos experimentos. Obteve-se menores valores de umidade final quando o processo de secagem foi feito usando os maiores valores de temperatura e tempo.

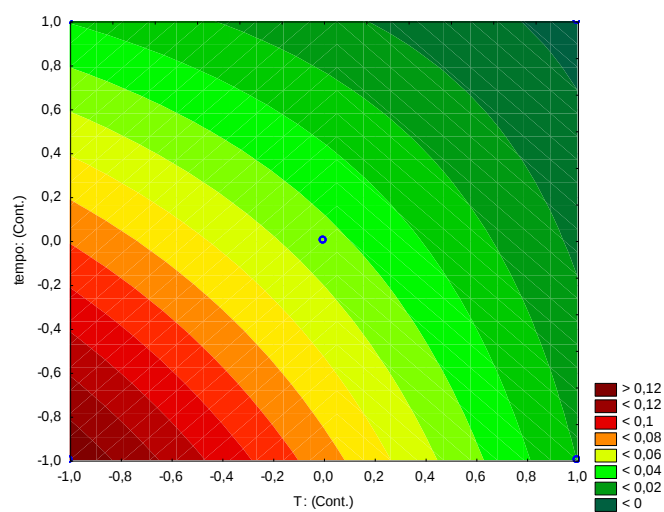
Figura 12- Gráficos de contorno para umidade final do produto



(a)



(b)



(c)

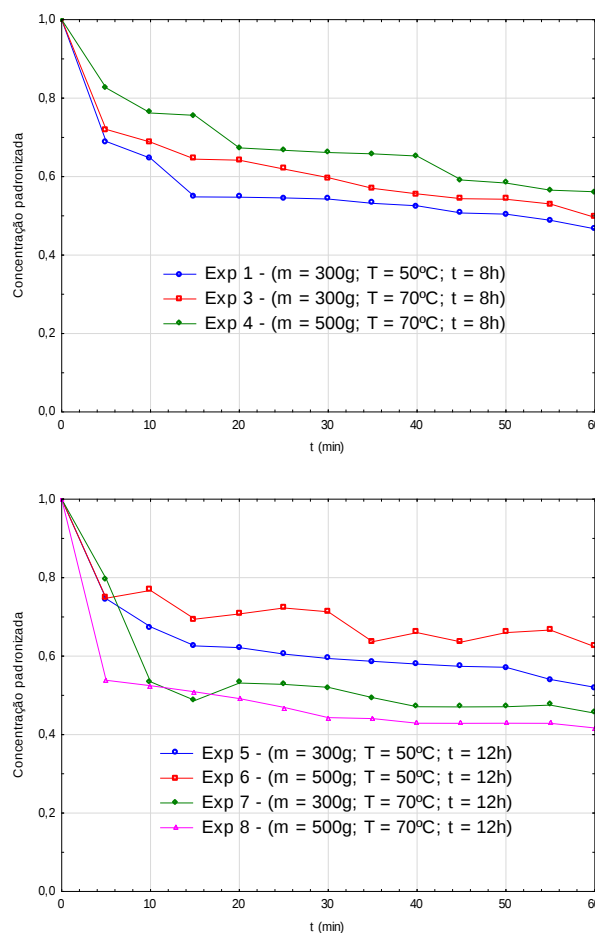
5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para todas as farinhas de casca de banana produzidas em diferentes condições de secagem (massa, temperatura, tempo) estabelecidas no planejamento experimental, foram realizados ensaios cinéticos de adsorção do corante cassafix azul CA - 2G a temperatura ambiente.

O estudo cinético de adsorção para o experimento 2 ($m=500g$; $T = 50^{\circ}C$; $t = 8h$) do planejamento experimental da cinética de secagem apresentou uma umidade final da farinha da casca da banana muito elevada, com valor de 24,59% em base seca. Tendo em vista esse fato, a farinha produzida não conseguiu adsorver o corante nos ensaios cinéticos.

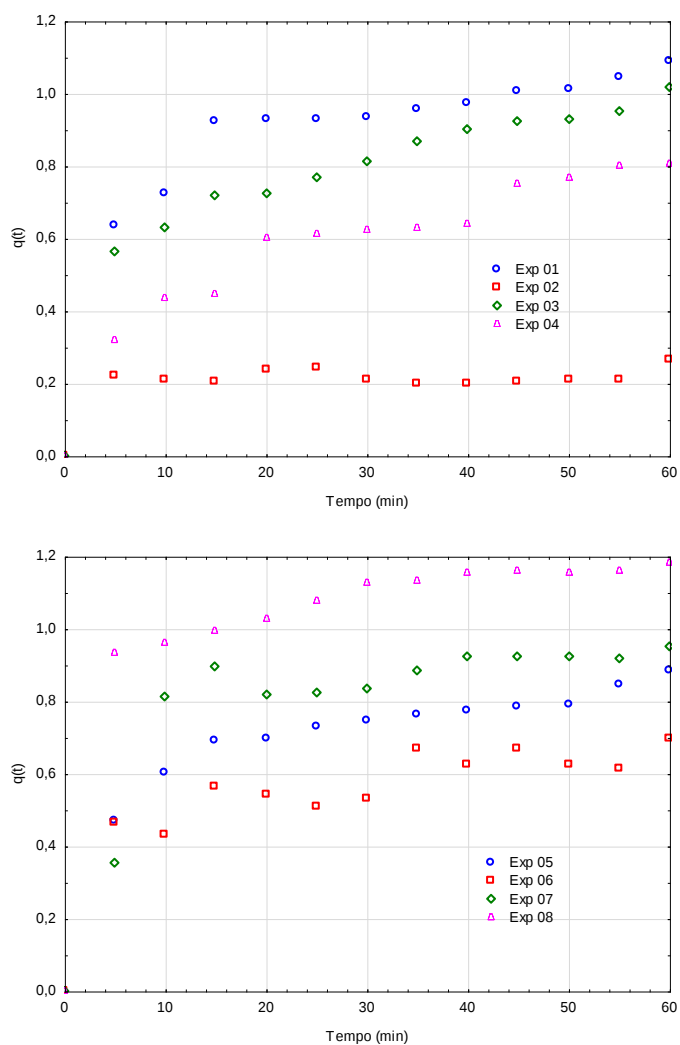
Na Figura 13 observa-se um aumento na eficiência de remoção do corante reativo azul-cassafix CA-2G para menores valores de umidade final da farinha da casca de banana usada na adsorção.

Figura 13 - Cinética de adsorção para os diferentes adsorventes produzidos



Este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 14, que representa a quantidade adsorvida de corante em função do tempo de contato.

Figura 14 - Quantidade do corante adsorvida influenciada pelo tempo



Observa-se na Tabela 10 que a percentagem da eficiência de remoção do corante utilizando a farinha da casca de banana como adsorvente foi em média 50%.

Tabela 10 - Percentagem de remoção de corantes para as diferentes farinhas produzidas

Experimento	% Remoção do corante
1	55,30
3	50,39
4	43,85
5	47,95
6	37,62
7	54,55
8	58,41

Estudo de Barcellos *et. al.* (2010), usando um adsorvente natural à base de farelo de soja, como adsorvente alternativo, no tratamento de soluções contendo corantes ácidos mostrou bons resultados de remoção de cor, onde os valores de percentagem de remoção variaram entre 74% e 99%.

Os resultados semelhantes foram encontrados por Carvalho (2013), o autor estudou o aproveitamento do resíduo sólido de mamona proveniente da cadeia produtiva do biodiesel como adsorvente alternativo, segundo o pesquisador o estudo do processamento térmico é importante, neste trabalho em específico a secagem em estufa com circulação de ar, pois as condições operacionais podem provocar alterações importantes nas propriedades estruturais do material de partida, alterando assim, a sua morfologia, o que pode dificultar sua interação das moléculas do corante com a superfície do adsorvente. Assim sendo, a umidade inicial da farinha é um parâmetro importante na avaliação da adsorção. Por outro lado, segundo autor o tratamento térmico também pode ter reduzido compostos fenólicos, que contém unidades funcionais, como OH⁻ fenólicos que podem ter deixado de interagir como o corante catiônico e promover maior interação com corantes aniônicos.

Segundo Castro *et. al.* (2010) no estudo do uso da biomassa (casca de banana triturada) na remoção de cobre e chumbo em meio aquoso, o espectro de infravermelho revelou presença de bandas na região de 3486 e 3286 cm⁻¹ atribuídas a estiramentos de grupos O-H, na região de 2920 e 2951 cm⁻¹ atribuídas a estiramento de C-H e em 1730 cm⁻¹ atribuída a ligação C=O de ácidos carboxílicos.

Observou-se que a umidade inicial da amostra da farinha da casca de banana obtida após secagem em estufa com circulação de ar apresenta influência importante na cinética de adsorção, ou seja, para valores menores do teor de água a eficiência é mais elevada. Este fato pode ser explicado pelo provável aumento, da área disponível para adsorção do corante azul cassafix CA – 2G.

5.5 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

Para cada farinha produzida em diferentes condições de secagem, foi testado os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e feita a análise de qual modelo que melhor representa o processo de adsorção do corante sobre a farinha da casca de banana.

Nas Tabelas 11 e 12 observam-se os valores dos parâmetros estimados para os modelos cinéticos testados. Constatou-se que para todos os ensaios cinéticos de adsorção o modelo matemático que apresenta melhor concordância com os dados experimentais é o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, que apresentam um coeficiente de determinação em média de 0,99.

Tabela 11 - Valores estimados dos parâmetros para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Experimento	k_1 (min ⁻¹)	q_e (calc) (mg g ⁻¹)	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	R^2
1	0,1618	0,9955	1,0913	0,9832
2	*	*	*	*
3	0,1213	0,9036	1,0205	0,9599
4	0,0704	0,7655	0,8098	0,9712
5	0,1463	0,7919	0,8856	0,9824
6	0,1809	0,7605	0,8065	0,9716
7	0,1466	0,9118	0,9530	0,9745
8	0,3065	1,1159	1,1835	0,9802

(*) não conseguiu adsorver o corante

Tabela 12 - Valores estimados dos parâmetros para o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem

Experimento	k_2 ($\text{g min}^{-1} \text{ meq}^{-1}$)	q_e (calc) (mg g^{-1})	q_e (exp) (mg g^{-1})	R^2
1	0,2212	1,1030	1,0913	0,99236
2	*	*	*	*
3	0,1655	1,0271	1,0205	0,98306
4	0,0840	0,9361	0,8098	0,98720
5	0,2338	0,8890	0,8856	0,99398
6	0,3531	0,8317	0,8065	0,98995
7	0,1905	1,0308	0,9530	0,96639
8	0,4706	1,1848	1,1835	0,99310

(*) não conseguiu adsorver o corante

Segundo Ho *et. al* (1999), quando o modelo de pseudo-segunda ordem representa a cinética de adsorção, a adsorção química pode ser o mecanismo predominante no processo, pois, haverá uma menor competição dos sítios de adsorção na superfície, onde a concentração é mais baixa. Para concentrações elevadas essas competições serão maiores, e menores quantidades de adsorção serão obtidas.

De acordo com Oliveira e França (2009), este resultado sugere que a etapa limitante na velocidade de adsorção seja a adsorção na superfície, assim como aponta para a natureza de interações entre adsorvato e adsorvente.

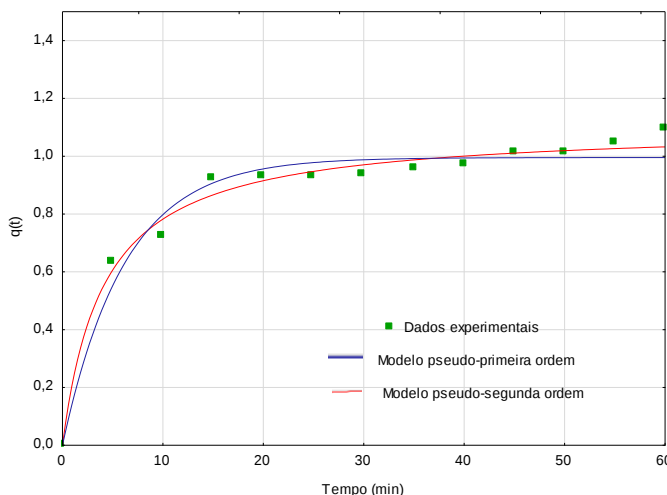
Santhi *et. al.* (2010), utilizaram carvão ativado preparado a partir do epicarpo de mamona (*Ricinus communis*) para a remoção do corante verde malaquita. Os resultados mostraram que a adsorção deste corante seguiu a equação de velocidade de pseudo-segunda ordem.

De acordo com Carvalho (2013), que trabalhou com a mamona a cinética de pseudo-segunda ordem foi também que ajustou melhor aos dados da adsorção do corante verde malaquita, que é um corante catiônico e do corante tropaeolina, que é um azo-corante de natureza aniônica.

Na Figura 14 verifica-se os dados experimentais obtidos na cinética de adsorção ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-

segunda ordem, utilizando como adsorvente a farinha produzida nas condições ($m = 300\text{g}$; $T = 50^\circ\text{C}$; $t = 8\text{h}$). Observa-se que os dados experimentais obtidos apresentam melhor concordância com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Figura 15 - Dados do experimento 1 ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem



No Apêndice B são apresentados os resultados experimentais da cinética de adsorção (experimentos 3 a 8), ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

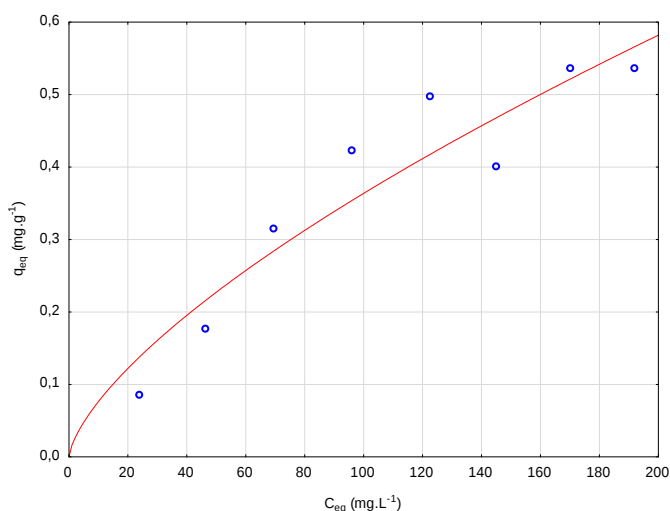
5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Isotermas de equilíbrio são importantes para a descrição do modo como o adsorvato irá interagir com o adsorvente e predizer sobre a capacidade de adsorção do adsorvente (SALLEH *et. al.*, 2011).

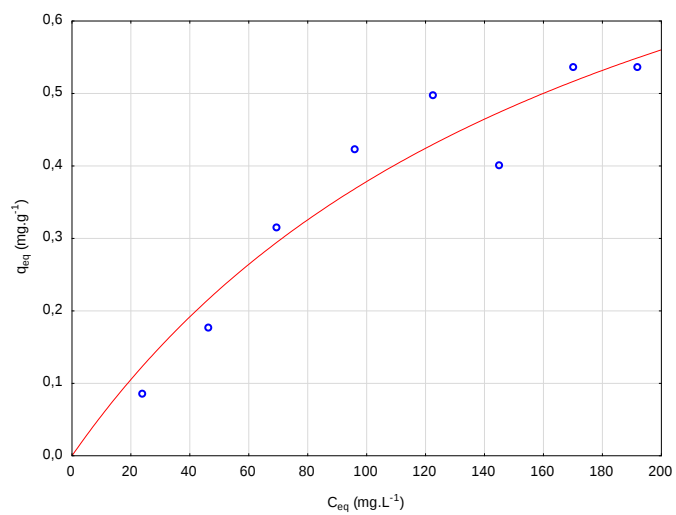
A avaliação quantitativa do processo de adsorção foi realizada utilizando isotermas que expressam a relação no equilíbrio entre a concentração do corante na fase líquida e a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente utilizado. A farinha da casca de banana utilizada nos estudos de isotermas de adsorção foi a que apresentava menor umidade, processada com os seguintes parâmetros operacionais da cinética de secagem ($m=300\text{g}$, $T=70^\circ\text{C}$ e $t=8\text{h}$).

Nas Figuras 15 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) pode-se observar os dados experimentais ajustados as isotermas de Freundlich, Langmuir, Tóth, Radke e Praunsnitz, Redlich e Peterson, Sips. Observa-se que a isoterma de Sips apresenta melhor concordância com os resultados experimentais encontrado no presente trabalho. Esta isoterma tem como característica se comportar com isoterma de Langmuir em altas concentrações, sendo a adsorção em monocamada e a baixas concentrações se comporta como isoterma de Freundlich. A forma apresentada pela isoterma é do tipo S, indicando que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isso significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas, esse tipo de adsorção é conhecida como adsorção cooperativa.

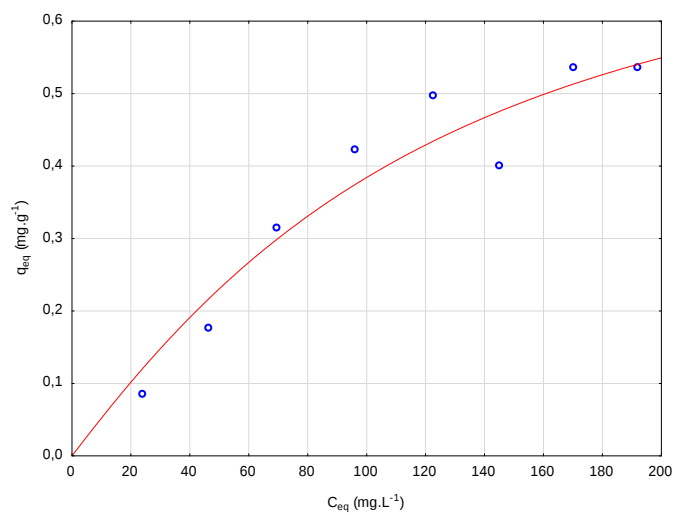
Figura 16 - Dados experimentais ajustados as isotermas de adsorção. (a) Freundlich; (b) Langmuir; (c) Tóth; (d) Radke e Praunsnitz; (e) Redlich e Peterson; (f) Sips



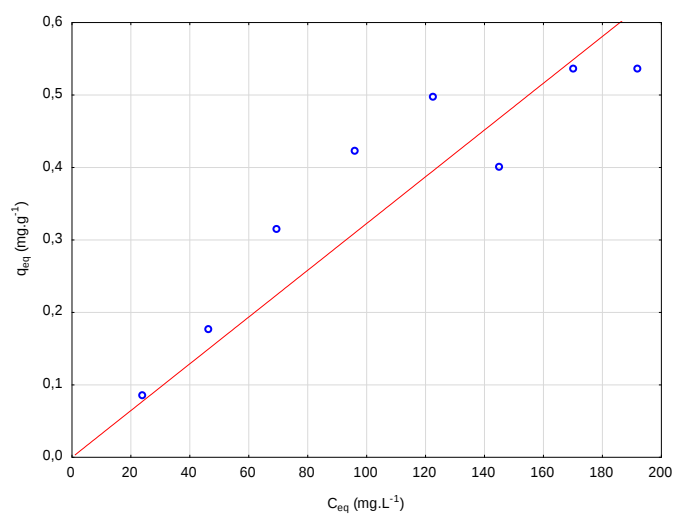
(a)



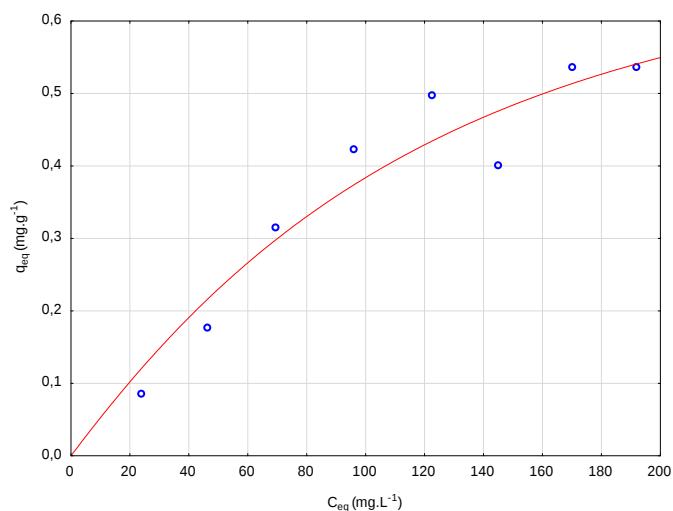
(b)



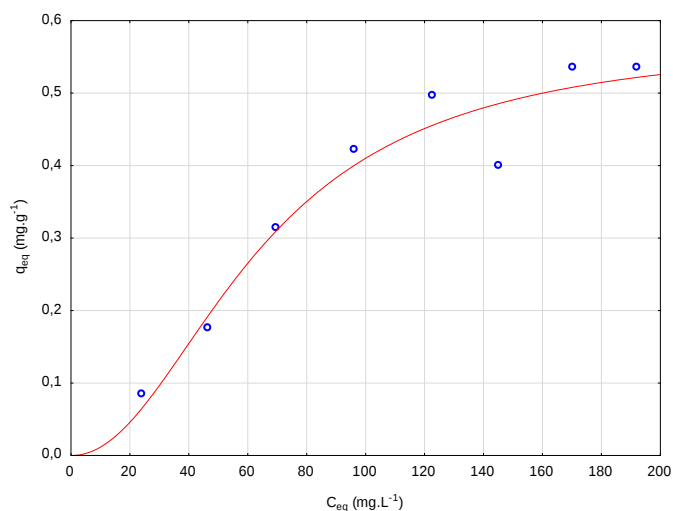
(c)



(d)



(e)



(f)

Resultados semelhantes foram obtidos por Carvalho (2013), que estudou o aproveitamento do resíduo sólido de mamona como bioadsorvente na remoção de corantes, onde o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Sips. O autor percebeu que com o aumento do tratamento térmico ocasionou em um aumento da porcentagem de remoção do corante, este fato podendo ser explicado por mudanças nas propriedades físico-químicas do adsorvente.

Os resultados encontrados para o estudo do equilíbrio por Carvalho (2013), corroboram com os valores encontrados para a utilização da farinha da

casca de banana como adsorvente, apesar da mesma não ter sofrido ativação ou tratamento térmico.

Na Tabela 13 observa-se os parâmetros dos modelos de isotermas utilizados no presente para ajustar os resultados experimentais obtidos, onde os mesmos corroboram com o comportamento do ajuste do modelo apresentado anteriormente nas Figuras 15 (f), apresentando um coeficiente de determinação de 9,9705.

Tabela 13 - Valores dos parâmetros e coeficiente de determinação no estudo das isotermas

Isotermas	Parametros	Valores parâmetros	R ²
Freundlich	K	0,016005	0,94133
	n	1,474397	
Langmuir	q _{máx}	1,078075	0,95476
	K	0,005410	
Tóth	q _{máx}	0,782651	0,95820
	K	0,000832	
	n	1,419039	
Radke e Praunsnitz	K	0,003227	0,88482
	F _{rp}	0,101277	
	n	-6,51830	
Redlich e Peterson	K	0,001203	0,95798
	q _{máx}	4,461922	
	n	1,259880	
Sips	K	0,015450	0,97047
	n	2,083489	
	q _{máx}	0,575766	

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliado o processo de secagem da casca de banana e sua aplicação na remoção de corantes têxteis utilizando o processo de adsorção. As principais conclusões dos resultados desse trabalho foram as seguintes:

Na secagem da casca de banana em estufa com circulação de ar forçada a temperatura de 70°C foi a ideal para o processo de secagem, tornando o produto final com melhores características de farinha.

Entre os modelos cinéticos propostos pela secagem o que apresentou melhor ajuste em todos os ensaios foi o modelo de Midilli, obtendo um R^2 acima de 0,98.

A quantidade de corante adsorvida no processo de adsorção utilizando a farinha de casca de banana produzida em diferentes condições apresentou resultados satisfatórios com remoção na faixa de 50% para todos os ensaios, para um tempo de contato de 60 minutos.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou melhores ajustes aos dados experimentais no processo de adsorção, obtendo um coeficiente de determinação acima de 0,96. Entre as isotermas ajustadas aos dados experimentais, o modelo de isoterma que apresentou melhor ajuste foi a isoterma proposta por Sips, obtendo um valor de coeficiente de determinação acima de 0,97.

A partir de todas essas observações podemos aferir que a farinha da casca de banana obtida a partir da secagem em estufa com circulação de ar em condições operacionais controladas mostrou-se ser um adsorvente atrativo, por se tratar de um resíduo industrial de fácil obtenção e manipulação, além de apresentar boa capacidade de remoção de acordo com os resultados obtidos em torno de 50% de eficiência de remoção do corante têxtil azul cassafix CA-2G.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- Análise estatística do planejamento experimental da cinética de secagem com configuração estrela (DCCR);
- Caracterização granulométrica e bromatológica da farinha da casca de banana;
- Determinação dos grupos funcionais;
- Aplicação do bioadsorvente ativado;
- Aplicação do bioadsorvente na remoção de outros corantes têxteis.

REFERÊNCIAS

AHMAD, A, A.; HAMEED, B, H.; AZIZ, N., **Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, p. 70-76, 2007.

ALÉM SOBRINHO, P.; FERREIRA FILHO, S. S. **Aspectos cinéticos envolvidos no processo de absorção em meios adsorvedores fixos utilizados no tratamento de água.** In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997. Foz do Iguaçu. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.

ALVES, J. L. B.; FINKLER, L.; SILVA, S. R. F. **Estudo da composição química da banana “São domingos” (musa x paradisiaca) cultivar do grupo AAA.** *Revista da sociedade brasileira de alimentação e nutrição.* v.36, p.163-163, 2011.

ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica. **BIOMASSA.** <http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par2_cap4.pdf>. Acesso em: 20 de julho de 2014.

ARRUDA, M, A, Z; **Adsorventes Naturais: Potencialidades e aplicações na esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório.** *Revista Analytica.* n.04, p. 25-31, 2003.

BARCELLOS, I. O.; CHIARELLO, L. M.; SPENGLER, G.; ROZA, D. E. **Treatment of acidic dyes solutions by adsorption in soybean meal.** *Acta Scientiarum.* v. 34, n. 1, p. 97-103, 2012.

BECHTOLD, T., TURCANU, A., SCHRORR, W., **Eletrochemical decolourization of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes,** *Diamond Relat. Mater.* v.15, p.1513-1519, 2006.

BOAS, N, V; CAETANO, J; JUNIOR, A, C, G; TARLEY, C, R, T; DRAGUNSKI, D, C; **Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental*, v.16, n.12, p.1359–1366, 2012.

BULUT, Y.; AYDIN, H.; **A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells.** *Desalination*, v.194, p. 259-267, 2006.

CARVALHO, K, H; **Desenvolvimento de *cupcake* adicionado de farinha da casca de banana: características sensoriais e químicas.** Alimentos e Nutrição (Brazilian Journal of Food and Nutrition). v. 23, n. 3, p. 475-481, 2012.

CARVALHO, M. Z. **Aproveitamento do resíduo de mamona proveniente da cadeia produtiva do biodiesel como adsorvente alternativo.** Dissertação. Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras - MG, 2013

CASTRO, R. S. D. *et. al.* **Uso de biomassa (casca de banana triturada) na remoção de cobre e chumbo em meio aquoso.** 50^o Congresso Brasileiro de Química. Cuiabá – MT, 2010.

CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **Estimativa da área tecnificada nas principais regiões produtoras.** In: ALMEIDA, C. A. Banana: mercado atual e perspectivas no setor. Novembro/2007. Disponível em:<http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/Palestra_banana.pdf>. Acessado em 15/05/2014.

CHEN, X. D. **Food drying fundamentals.** In: CHEN, X. D.; MUJUMDAR, A. S. (Eds). **Drying technologies in food processing**, Singapore: Blackwell Publishing, 2008.

CIOLA, R.; **Fundamentos de catálise**, Ed. Moderna, 1981.

CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D. M. **Drying Characteristics and Kinetics of Coffee Berry.** *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 8(1), p.1-10, 2006.

COULSON, J. M. e RICHARDSON, J. F. **Tecnologia Química.** Fundação Calouste Gulbenkian, v. III, Lisboa, 1982.

CRINI, G., **Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on a cyclodextrin polymer**, *Dyes Pigment*.v.77, p. 415-426, 2008.

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.

DEZOTTI, M. RUSSO, C.; **Técnicas de controle ambiental em efluentes líquidos**. Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE, Rio de Janeiro, 1998.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia40/AG01/Abertura.html>>. Acesso: 09/04/2015.

FARIAS, R. P; **Secagem de banana em estufa: efeitos térmicos e geométricos**. Tese. Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande –PB, 2011.

FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**, Vol. 1., Marcel Decker: New York, 1982.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, R. F.; **Catálise heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L. e ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias**, 2a Ed., Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro - RJ, 1982.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. *Química Nova*, v. 23, p. 504-511, 2000.

FREUNDLICH, H. M. F; **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**. 57A, p. 385 – 470, 1906.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. **Studies in Adsorption. Part XI. System os classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids**. 786, p. 3973-3993, 1960.

GILES, C. H.; SMITH, D. Y.; HUITSON, A. **A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974.

GOMES, B. L., **Adsorção dos corantes têxteis vermelho bsb, vermelho trifix e azul marinho clr com resíduo da fabricação de alumina.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Ouro Preto, 2010.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis.** *Revista Química Nova*, v. 23, p.71-78, 2000.

GUEDES, G, B; **secagem pelo processo foam-mat. de espuma da polpa de goiaba (*Psidium guajava* L.) – avaliação de modelos de secagem.** Monografia. Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande – PB, 2013.

GUPTA, V. K., SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review.** *Journal of Environmental Management*, v. 90, p.2313-2342, 2009.

HAI, F.I., YAMAMOTO, K., FUKUSHI, K., **Hybrid treatment system for dye wastewater,** *Crit Ver Environ Sci Technology*.37, p.315-377, 2007

JUNIOR, A. C. G; SELZLEIN, C; NACKE, H. **Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas.** . *Acta Scientiarum. Technology*, v. 31, n. 1, p. 103-108, 2009.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis.** *Elsevier Science and Technilogy*, 2007.

HO, Y, S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes.** *Process Biochem.* v. 34, p. 451-465, 1999.

JÚNIOR, A, C, G; STREY, L; LINDINO, C, A; NACKE, H; SCHWANTES, D; SEIDEL, E, P; **Applicability of the Pinus bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions.** *Acta Scientiarum. Technology*. v. 34, n. 1, p. 79-87, 2012.

KAUSHIK, P., MALIK, A., **Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential,** *Environment International*.v.35, p.127-141, 2009.

LANGMUIR, I.; **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,** *Journal of American Chemical Society*, v.40, p. 1361 – 1403, 1918.

LEITE, T. A., LOPES, A. C., MOUNTEER, A. H., MEDEIROS, R. C. **Fotocatálise Heterogênea de efluentes contendo azocorantes**. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, II-407, Belo Horizonte, Brasil, 2007.

LIMA, A. G. B; **Aspectos científicos e tecnológicos da banana**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais.v.2, n.1, p.87-101, 2000.

MACCASH, E.; **Surface Chemistry**. Oxford University Press, 2001.

MAHMOOD, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. **Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater kinect equilibrium and thermodynamic studies**. *Desalination*, v.268, p.177-125, 2011.

MAHMOODI, N. M. **The effect of pH on the removal of anionic dyes from colored textile wastewater using a biosorbent**. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v. 120, n. 5, p. 2996-3003, 2011.

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*, Campina Grande, v. 11, n. 3, p. 301-306, 2007.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, T, P. **Unit Operations od Chemical Engineering**. 5. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1993.

McKAY, G.; AL DURI, B. **Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon**. *Chemical Engineering and Processing*, v. 22, p. 145-156, 1987.

MENEZES, M. L.; STRÖHER, A. P.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D. **Análise da cinética e ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem do bagaço de maracujá-amarelo**. *Engevista*, v. 15, n. 2, p. 176 – 186, 2013.

MORAES, S.G., FREIRE, R. S., DURÁN, N., **Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes**, *Chemosphere* v.40, p. 369-373, 2000.

NASSAR, M. M.; MAGDY, Y. H. **Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles.** *Chemical Engineering Journal*, v.66, p.223-226, 1997.

NBR 357. **Resolução CONAMA nº 357/2005** – “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.” – Data da legislação: 17/03/2005. Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, pag. 58-63 – Alterada pelas Resoluções nº 370, de 2006, nº 397, de 2008, nº 410, de 2009, e nº 430 de 2011. Complementada pela Resolução nº 393, de 2009.

NETO, J. M. M; CIRNE, L. E. M. R; PREDOZA, J. P; SILVA, M. G. **Componentes químicos da farinha de banana (*Musa sp.*) obtida por meio de secagem natural.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 2, n. 3, p. 316-118, 1998.

OLIVEIRA, D, E, C; RESENDE, O; SMANIOTOO, T, D, S; CAMPOS, R, C; CHAVES, T, H; **Cinética de secagem de grãos de milho.** *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, v.11, n.2, p. 190-201, 2012.

OLIVEIRA, V. F.; FRANÇA, A. S. Estudo do equilíbrio de adsorção da torta da prensada de crambe (*Crambe abyssinica*) em sua aplicação como bioadsorvente em soluções aquosas de corante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2009, Uberlândia. **Anais.**

PARK, K. J.; YADO, M. K. M.; BROD, F. P. R. **Estudo de secagem da pêra bartlett (*Pyrus sp.*) em fatias.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.21, n.3, p.288-292, 2001.

PARK, K. J.; VOHNIKOZA, Z.; BROD, F. P. R. **Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispa* L.).** *Journal of Food Engineering*, 51(3), p. 193-199, 2002.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L.; **A useful adsorption isotherm.** *Journal Physical Chemistry*, v. 63, p. 1024 – 1026, 1959.

Peralta-ZAMORA, P., KUNZ, A., MORAES, S.G., PELEGRINI, R., MOLEIRO, P.C., REYES, J., DURAN, N., **Degradation of rective dyes I: A comparative**

study of ozonation enzymatic and photochemical processes, *Chemosphere* v.38. p.835-852, 1999.

PRIGIONE, V., TIGINI, V., PEZZELLA, C., ANASTASI, A., SANNIA, G., VARESE, G.C., **Decolourisation and detoxi fication of textile effluents by fungal biosorption**, *Water Research* v.42, p. 2911-2920, 2008.

QIU, M.; QIAN, C.; XU, J.; WU, J.; WANG, G. **Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite**. *Desalination*, p.243- 286, 2009.

RUTHVEN, D. M.; **Principles of adsorption and adsorption process**. John Wiley & Sons, New York, 1984.

RUTHVEN, D. M. **Zeolites as selective adsorbentes – synthetic zeolites are used widely as selective adsorbents in a range of large scale separation processes**. *Chemical Engineering Progress*, p. 42-50, 1988.

SAHA, B. et al., **Preferential and enhanced adsorption of different dyes on iron oxide nanoparticles: A Comparative Study**, *J. Phys. Chem. C.*, 115: 8024, 2011.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D, K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review**. *Desalination*, v. 280, n. 1 – 3, p. 1-13, 2011.

SAMPAIO, L, R; MEDEIROS, E, P; CONRADO, L, S; **PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTES OBTIDOS DA TORTA DE MAMONA PARA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE EM SOLUÇÕES AQUOSAS**. In: *IV Congresso Brasileiro de Mamona*. p. 1915 João Pessoa –PB, 2010.

SANTHI, T.; MANONMANI, S.; MITHA, T. **Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of *Ricinius communis* by adsorption**. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 179, p. 178-186, 2010.

SANTOS, D, V, M; **Reuso do bagaço de cana-de-açúcar na purificação de efluentes contaminados por óleos diesel utilizando sistema de adsorção em leito diferencial**. Monografia. Graduação em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande – PB, 2012.

SCARLATO, Francisco Capuano; PONTIN, Joel Arnaldo. **Do Nicho ao Lixo: ambiente, sociedade e educação**. São Paulo: Atual Editora, 2006.

SILVA, R. C. O; OLIVEIRA, R; ROCHA, R. D. C. **Utilização de casca de jabuticaba (*Plinia* sp.) como adsorventes na remoção de cromo (VI): Planejamento fatorial, cinética e estudo de equilíbrio**. TECNO-LÓGICA, v. 16, n. 1, p. 19-24, 2012.

SIPS, R.; **Combined form of Langmuir and Freundlich equations**. *Journal of Chemistry Physical*, v. 247, p. 430 – 441, 1948.

SOUZA, C.R.L., PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio**. *Química Nova*. v.28, p. 226-228, 2005.

STRÖHER, A. P., MENEZES, M. L., FIORENTIN. L. D., PEREIRA. N. C. **Utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans**. *E-xacta*. v. 5, n.1, p. 27-37, 2012.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M.; 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.

TÓTH, J.; **State equations of the solid gas interface layer**. *Acta Chemistry*. v. 69, p. 311 – 317, 1971.

VASQUES, A, R; **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – PR, 2008.

VELIC, D.; PLANINIC, M.; TOMAS, S.; BILIC, M. **Influence of airflow velocity on kinetics of convection apple drying**. *Journal of Food Engineering*, 64, p. 97–102, 2004.

VERMA, A. K., DASH, R. R., BHUNIA, P. **A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters**. *Journal of Environmental Management*, v. 93, p. 154-168, 2012.

VIEIRA, A.P. et al., **Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarpo**, *J. Hazard. Mater.*, 166:1272, 2009.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PADMESH, T. V. N.; PALANIVELU, K.; VELAN, M.; **Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two parameter and three parameter isotherm models**. *Journal Hazard. Mater.* v. 133, p. 304 – 308, 2006.

WON, S. W. et. al., **Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge**. *Biochemical Engineering Journal.* v. 28, p. 208-214, 2006.

YESILADA, O., ASMA, D., CING, S., **Decolorization of textile dyes by fungal pellets**, *Process Biochemistry* v.38, p. 933-938, 2003.

APÊNDICE A

Tabela A1 – Valores dos parâmetros ajustados ao modelo exponencial dois termos

Ensaio	Parâmetros				R ²
	c (adm)	d (adm)	K ₂ (min ⁻¹)	K ₃ (min ⁻¹)	
1	0,532768	0,530650	0,004774	0,004774	0,99098
2	0,511273	0,511273	0,002560	0,002559	0,99694
3	0,536251	0,533392	0,007626	0,007626	0,99173
4	0,514483	0,533992	0,004593	0,004593	0,99493
5	0,529438	0,526359	0,004667	0,004667	0,99528
6	0,514486	0,529294	0,003065	0,003065	0,99585
7	0,543675	0,543671	0,009009	0,009009	0,99248
8	0,531220	0,529782	0,004418	0,004418	0,99507

Tabela A2 – Valores dos parâmetros ajustados ao modelo Henderson e Pabis

Ensaio	Parâmetros		R ²
	a ₁ (adm)	K ₄ (min ⁻¹)	
1	1,063433	0,004774	0,99098
2	1,024705	0,002576	0,99696
3	1,069648	0,007626	0,99173
4	1,048497	0,004593	0,99493
5	1,055820	0,004667	0,99528
6	1,043825	0,003065	0,99585
7	1,087350	0,009009	0,99248
8	1,061018	0,004418	0,99507

Tabela A3 – Valores dos parâmetros ajustados ao modelo logarítmico

Ensaio	Parâmetros			R ²
	a ₂ (adm)	c ₁ (adm)	K ₅ (min ⁻¹)	
1	1,449431	-0,428534	0,002594	0,99920
2	1,575375	-0,571603	0,001363	0,99997
3	1,170985	-0,133347	0,005790	0,99682
4	1,313625	-0,298444	0,002895	0,99969
5	1,318338	-0,104841	0,003768	0,99816
6	1,281826	-0,267095	0,002010	0,99970
7	1,116256	-0,042032	0,008174	0,99429
8	1,165995	-0,130553	0,003422	0,99867

Tabela A4 – Valores dos parâmetros ajustados ao modelo Newton

Ensaio	Parâmetro	R ²
	K ₆ (min ⁻¹)	
1	0,004387	0,98656
2	0,002456	0,99531
3	0,007037	0,98845
4	0,004295	0,99213
5	0,004349	0,99277
6	0,004295	0,99213
7	0,008183	0,98884
8	0,004008	0,99195

Tabela A5 – Valores dos parâmetros ajustados ao modelo Page

Ensaio	Parâmetros		R^2
	$n_2(\text{adm})$	$K_7(\text{min}^{-n})$	
1	1,311691	0,000840	0,99848
2	1,150296	0,001074	0,99932
3	1,319529	0,001441	0,99831
4	1,217363	0,001361	0,99908
5	1,241646	0,001184	0,99935
6	1,217363	0,001361	0,99908
7	1,382062	0,001293	0,99883
8	1,249120	0,001058	0,99942

APÊNDICE B

Figura B1 – Dados do experimento 3 ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

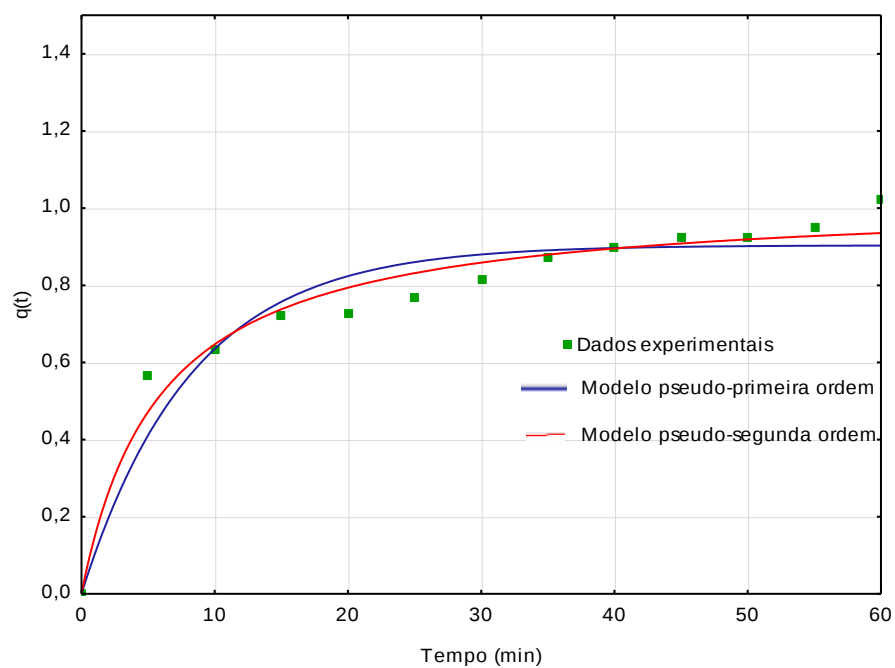


Figura B2 – Dados do experimento 4 ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

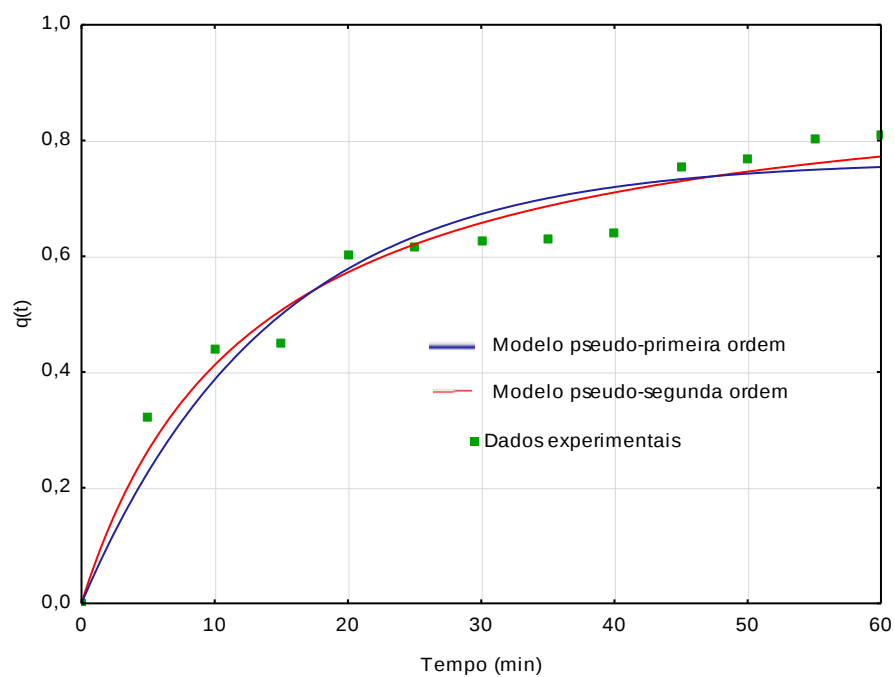


Figura B3 – Dados do experimento 5 ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

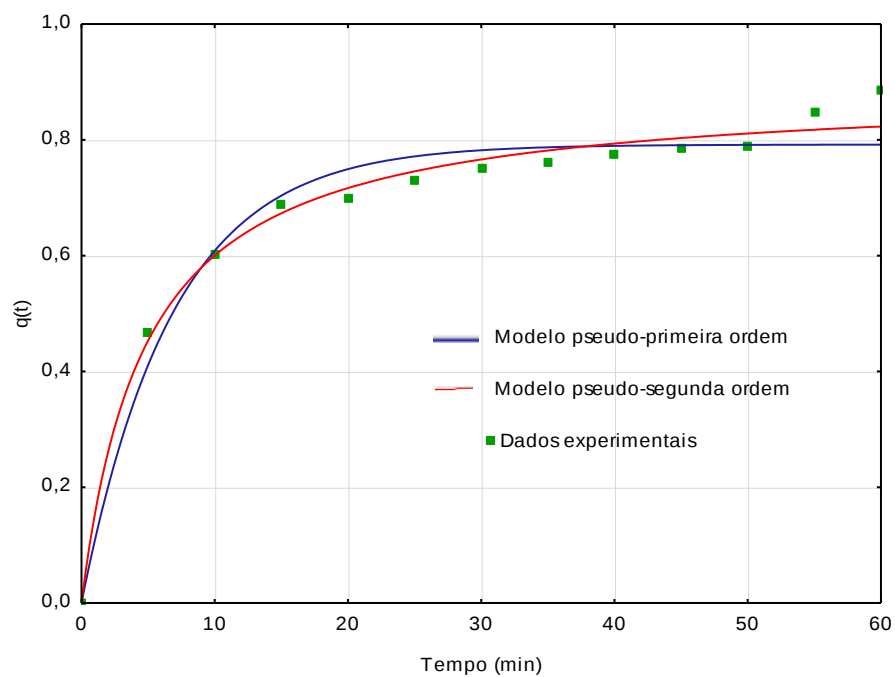


Figura B4 – Dados do experimento 6 ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

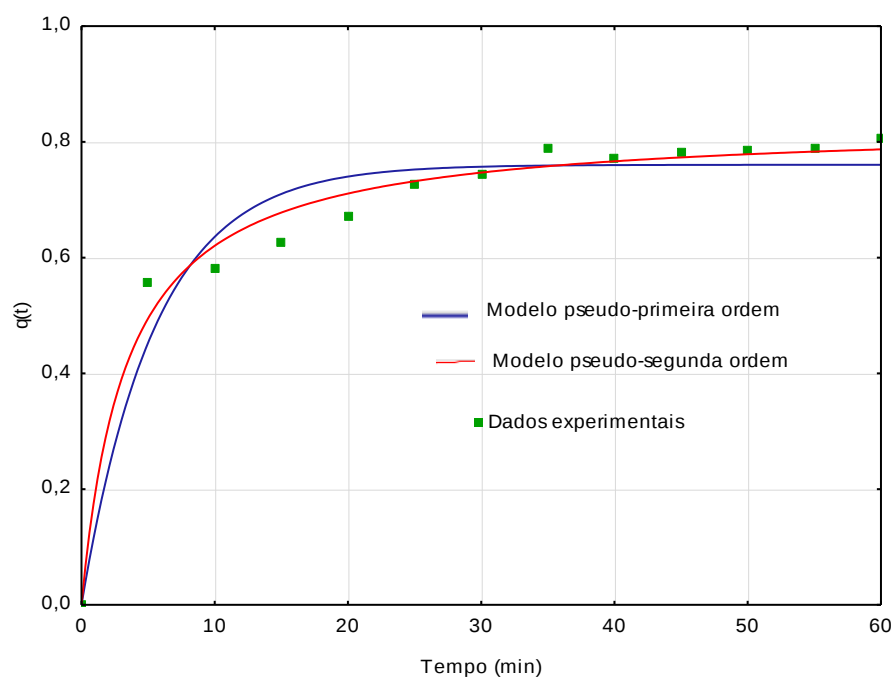


Figura B5 – Dados do experimento 7 ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

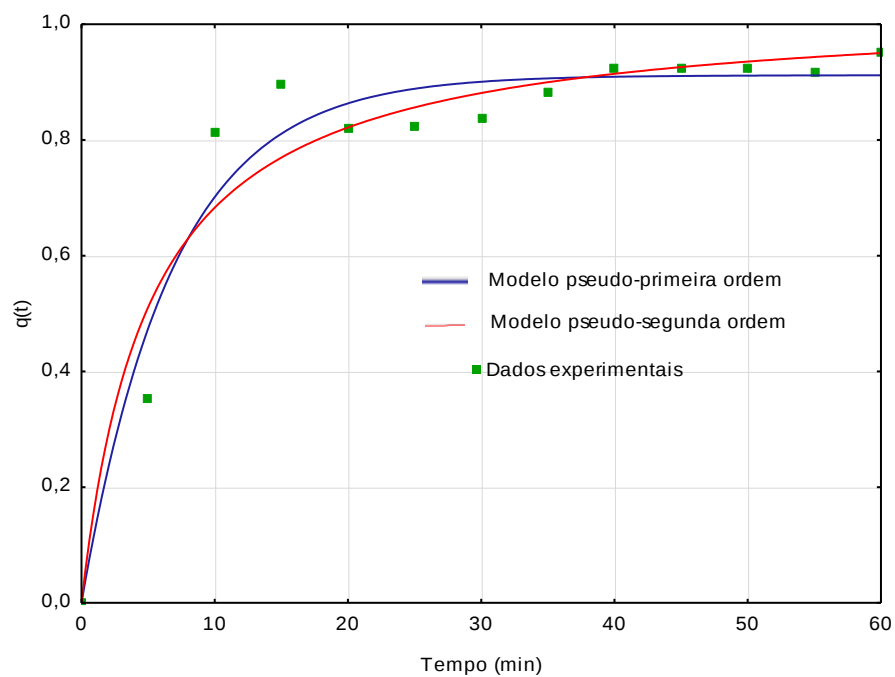


Figura B6 – Dados do experimento 8 ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

