UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

KAMILA DEYS RODRIGUES LACERDA

ESTUDO DA SECAGEM DO MESOCARPO DO COCO VERDE (*Cocus nucifera*) E DA SUA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE DO CORANTE AZUL CASSAFIX CA – 2G

CAMPINA GRANDE – PB

Maio de 2017

KAMILA DEYS RODRIGUES LACERDA

ESTUDO DA SECAGEM DO MESOCARPO DO COCO VERDE (*Cocus nucifera*) E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE DO CORANTE AZUL CASSAFIX CA – 2G

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

CAMPINA GRANDE – PB

Maio de 2017

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

L131e Lacerda, Kamila Deys Rodrigues.
Estudo da secagem do mesocarpo do coco verde (Cocus nucifera) e da sua utilização como adsorvente do corante azul Cassafix Ca – 2g [manuscrito] / Kamila Deys Rodrigues Lacerda. - 2017.
86 p. : il. color.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental".

1. Corantes têxteis. 2. Secagem. 3. Adsorção. 4. Planejamento fatorial. 5. Mesocarpo do coco verde. I. Título.
21. ed. CDD 660.2

KAMILA DEYS RODRIGUES LACERDA

ESTUDO DA SECAGEM DO MESOCARPO DO COCO VERDE (*Cocus nucifera*) E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE DO CORANTE AZUL CASSAFIX CA – 2G

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Aprovada em 27 de abril de 2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira – Orientador
Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros – Examinador
Universidade Federal de Campina Grande– UFCG

Prof. Dr.Valderi Duarte Leite – Examinador
Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

RESUMO

Dentro do processo produtivo da indústria têxtil, há etapas em que a utilização de corante gera efluentes com características que degradam o meio ambiente. O presente estudo busca produzir um adsorvente alternativo a partir do mesocarpo do coco verde (MCV) para remoção do corante reativo Azul Cassafix – CA 2G. O adsorvente foi produzido através da secagem em estufa de recirculação de ar forçado nas temperaturas de 60 e 80 °C, dentre os modelos testados para o processo de secagem o que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Midili. O planejamento fatorial 2^4 analisou a influência das variáveis massa, concentração, pH e tempo, os fatores massa e concentração foram estatisticamente significativos e os fatores pH e tempo não influenciaram o processo dentro dos níveis estudados. No planejamento fatorial de 2^5 as variáveis analisadas foram a massa, a concentração, o pH, o tempo e a lavagem do MCV com uma solução de albumina, o pH foi o único fator que não apresentou efeito estatisticamente significativo no processo dentro dos níveis estudados. Os ensaios de cinética da adsorção foram realizados com o adsorvente *in natura* e após lavagem com albumina, com volume de 25 mL de solução e concentração de 100 $mg.L^{-1}$, o modelode pseudo-segunda ordem apresentou melhor concordância com os dados experimentais. Os melhores resultados de q_t foram encontrados na cinética da adsorção com o experimento 4 no valor de 3,4 $mg.g^{-1}$. No estudo do equilíbrio, 10 erlemmeyers com concentrações variando de 10 a 100 $mg.L^{-1}$ e 0,10 g de MCV ficaram em contato pelo tempo de 30 min e 200 rpm, o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. O MCV apresenta potencial como adsorvente, tem baixo custo e é encontrado em abundância.

Palavras-chave: mesocarpo do coco verde, secagem, adsorção, planejamento fatorial.

ABSTRACT

In the productive process of the textile industry have stages that uses dye, which generates effluents that can degrade the environment. This paper looks for producing an alternative adsorbent made from Green Coconut Mesocarp (MCV) for removing the Blue Cassafix - CA 2G, a reactive dye. The adsorbent was produced by drying the MCV in air circulation oven at temperatures of 60 and 80°C, among the tested models for the drying process, the Midili model fitted at most the experimental data. The factorial planning 2^4 analyzed the influence of variables: mass, concentration, pH and time; the factors mass and concentration were statistically significant while the factors pH and time had no influence to the process within the studied levels. In the factorial planning of 2^5 the analyzed variables were mass of MCV, dye concentration, pH, time and washing or not the MCV with an albumin solution; the pH was the only factor that did not show statistically significant effect in the process within the studied levels. The adsorption kinetics tests were carried out with the *in naturain natura* bioadsorbent and the adsorbent washed with albumin, with a volume of 25 mL of solution and concentration of 100 mg.L-1, the pseudo-first order and the pseudo-second order models agreed to the experimental data. The best results of qt were found in the kinetics of adsorption with experiment 4, with 3.4 mg.g-1. In the equilibrium study, 10 erlemmeyers with concentrations ranging from 10 to 100 $mg.L^{-1}$ and 0.10 g of MCV were in contact for 30 min at 200 rpm, the Sips model had the best fit for the experimental data. The MCV has potential as a bioadsorbent, has low cost and is found in plenty.

Keywords: green coconut mesocarp, drying, adsorption, factorial planning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Constituição do coco 13
Figura 2 – Exemplo de Curva de Secagem 17
Figura 3 – Tipos de isotermas 21
Figura 4 – Detalhes do procedimento de adsorção 31
Figura 5 – Curvas da cinética de secagem do MCV em estufa de recirculação de ar: a) temperatura de 60°C; b) temperatura de 80 °C 36
Figura 6 – Modelo de Midili ajustado aos dados de secagem do MCV: a) na temperatura de 60 °C; b) na temperatura de 80 °C 39
Figura 7 – Modelo de Page ajustado aos dados do MCV: a) na temperatura de 60 °C; b) na temperatura de 80 °C 39
Figura 8 – Diagrama de Pareto obtido com planejamento fatorial utilizando as variáveis massa, concentração, pH e tempo e tendo como variável resposta o q_t ... 41
Figura 9 – Valores preditos e valores observados para o fator dependente q_t com planejamento fatorial envolvendo as variáveis massa, concentração, pH e tempo... 43
Figura 10 – Gráfico de contorno para a variável resposta q_t em função da massa e da concentração 43
Figura 11 – Diagrama de Pareto para a variável resposta redução de corante com planejamento fatorial analisando as variáveis massa, concentração pH e tempo..... 44
Figura 12 – Valores preditos e observados para a variável resposta redução analisando as variáveis independentes massa, concentração, pH e tempo 45
Figura 13 – Gráfico de contorno para a variável resposta redução com planejamento fatorial analisando as variável concentração e massa 46
Figura 14 – Diagrama de Pareto para q_t com planejamento experimental analisando as variáveis massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV 48
Figura 15 – Valores preditos e observados para a variável resposta q_t com planejamento fatorial e variáveis independentes massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV 49
Figura 16 – Gráficos de contorno para a variável q_t com planejamento fatorial analisando as interações entre as variáveis independentes: a) tempo e concentração; b) concentração e massa; c) lavagem e tempo 50

Figura 17 – Diagrama de Pareto para a variável dependente redução de corante com planejamento fatorial analisando as variáveis massa, concentração, pH, tempo de lavagem do MCV 52
Figura 18 – Valores preditos e observados para a redução de corante com planejamento fatorial avaliando as variáveis massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV 53
Figura 19 - Gráficos de contorno para a variável redução de corante com planejamento fatorial analisando as interações entre as variáveis independentes: a) tempo e massa; b) lavagem e tempo 54
Figura 20 – Cinética de adsorção do experimento 1 55
Figura 21 – Cinética de adsorção do experimento 2 55
Figura 22 – Cinética de adsorção do experimento 3 56
Figura 23 – Cinética de adsorção do experimento 4 56
Figura 24 – Quantidade de corante adsorvida por MCV utilizada 57
Figura 25 – Dados do experimento 4 ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem 60
Figura 26 – Dados do experimento 4 ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem 60
Figura 27 – Dados experimentais ajustados as isotermas de adsorção: (a) Langmuir; (b) Freundlich; (c) Tóth; (d) Radke e Praunsnitz; (e) Redlich e Peterson; (f) Sips..... 63

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação segundo a utilização por substrato.....14
Quadro 2 – Classificação de corantes segundo as classes químicas.....16

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Modelos matemáticos mais utilizados em processos de secagem.....18
Tabela 2 – Intervalo de tempo utilizado para pesagem do material durante a secagem.....29
Tabela 3 – Valores reais e codificados das variáveis independentes do planejamento 2^4.....32
Tabela 4 – Valore reais e codificados das variáveis independentes do planejamento 2^5.....33
Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial 2^4.....33
Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial 2^5.....34
Tabela 7 – Parâmetros dos modelos de Midili e Page para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar.....37
Tabela 8 – Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo de Midili para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar.....37
Tabela 9 – Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo de Page para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar.....38
Tabela 10 – Planejamento fatorial completo 2^4 com 3 pontos centrais e valores de entrada.....40
Tabela 11 – ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente o q_t e variáveis independentes massa, concentração, pH e tempo.....42
Tabela 12 – Resultados da ANOVA e o coeficiente de determinação do modelo tendo como variável resposta a redução do adsorvente e variáveis independentes massa, concentração, pH e tempo.....45
Tabela 13 – Planejamento fatorial completo 2^5 e valores de entrada.....47
Tabela 14 – ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente q_t e fatores independentes massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV.....49
Tabela 15 – ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente a redução de concentração e fatores independentes massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV.....52
Tabela 16 - Detalhes dos experimentos da cinética de adsorção.....54

Tabela 17 - Parâmetros estimados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem dos experimentos 1, 2, 3 e 4 58
Tabela 18 – ANOVA e coeficiente de determinação do modelo de pseudo-primeira ordem aplicado aos dados dos experimentos 1, 2, 3 e 4 58
Tabela 19 – ANOVA e coeficiente de determinação do modelo pseudo-segunda ordem aplicado aos dados dos experimentos 1, 2, 3 e 4 59
Tabela 20 – Valores dos parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Tóth, Radke e Praunsnitz, Redlich e Peterson e Sips. 61
Tabela 21 – ANOVA e coeficiente de determinação dos modelos de Langmuir, Freundlich, Tóth, Radke e Praunsnitz, Redlich e Peterson e Sips. 62

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 10

1.1 OBJETIVOS 12

1.1.1 Objetivo geral 12

1.1.2 Objetivos específicos 12

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 13

2.1 COCO VERDE 13

2.2 CORANTES TÊXTEIS 14

2.2.1 Classificação 14

1.1.2 Aspectos Ambientais 16

2.3 SECAGEM 17

2.3.1 Curvas de Secagem e da Taxa de Secagem 17

2.3.2 Modelagem da Cinética de Secagem 18

2.4 ADSORÇÃO 19

2.4.1 Cinética da Adsorção 19

2.4.1.1 Pseudo-primeira ordem 19

2.4.1.2 Pseudo-segunda ordem 20

2.4.1.3 Isotermas de adsorção 20

2.4.1.3.1 Modelo de Langmuir 21

2.4.1.3.2 Modelo de Freundlich 22

2.4.1.3.3 Modelo de Tóth 23

2.4.1.3.4 Modelo Radke e Praunsnitz 23

2.4.1.3.5 Modelo de Redlich e Peterson 24

2.4.1.3.6 Modelo de Sips 24

2.5 ESTADO DA ARTE 25

3 MATERIAL E MÉTODOS 29

3.1 PRODUÇÃO DO ADSORVENTE 29

3.1.1 Coco Verde 29

3.1.2 Processo de Secagem 29

3.1.2.1 Tratamento dos dados de secagem 30

3.1.3 Tratamento do MCV com Albumina 30

3.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO **30**
3.2.1 Preparação da Solução ***30***
3.2.2 Ensaios de Adsorção ***31***
3.2.2.1 Estudo da Cinética de Adsorção *31*
3.2.2.1.1 Adsorção com MCV in natura *31*
3.2.2.1.2 Adsorção com MCV tratado com solução de albumina *31*
3.2.2.2 Planejamento experimental *32*
3.2.2.3 Isotermas de Adsorção *35*

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES **36**

4.1 CINÉTICA DE SECAGEM DO MCV **36**
4.2 AVALIAÇÃO DOS MODELOS DE SECAGEM **37**
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO **40**
4.3.1 Verificação do Efeito das Variáveis Massa, Concentração, pH e Tempo na Adsorção ***40***
4.3.1.1 Influência das variáveis massa, concentração, pH e tempo na variável q_t *40*
4.3.1.2 Influência das variáveis massa, concentração, pH e tempo na variável remoção de adsorvente *43*
4.3.2 Verificação do Efeito das Variáveis Massa, Concentração, pH, Tempo e Lavagem do MCV na Adsorção ***46***
4.3.2.1 Influência das variáveis massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV na variável q_t *47*
4.3.2.2 Influência das variáveis massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV na variável redução de corante *51*
4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO **54**
4.5 MODELAGEM CINÉTICA DA ADSORÇÃO **57**
4.6 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO **60**

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS **64**

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **66**

1 INTRODUÇÃO

Os efluentes gerados pela indústria têxtil devem passar por tratamentos que lhes confiram um menor impacto ambiental quando descartados. Segundo Kunz *et al*,. (2002), esse tipo de lançamento sem tratamento causa poluição visual, influencia os ciclos biológicos e, principalmente, a fotossíntese.

Tendo como média de produção, no ano de 2015, 1,9 milhão de toneladas, o Brasil é o quinto maior produtor têxtil do mundo (Abit, 2016). Segundo ETENE (2014), a distribuição das indústrias no território nacional é concentrada nas regiões sudeste e sul, 48,8% e 30,4%, respectivamente, sendo seguidos do nordeste com 14,3% dos estabelecimentos, centro oeste com 5,5% e norte com 1,0%.

O processo de produção têxtil é divido nas seguintes etapas: fibras têxteis, fiação, tecelagem e/ou malharia, beneficiamento e enobrecimento dos fios, tecidos e confecções. O beneficiamento envolve a utilização de variados tipos de corantes e auxiliares químicos ao material têxtil, assim, ocorre a geração de efluentes que devem vir a ter um tratamento adequado para atender a legislação ambiental (CETESB, 2009).

O aumento da demanda por recursos hídricos também fez com que crescesse a preocupação neste tipo de lançamento, a indústria têxtil utiliza uma elevada quantidade de água durante a produção, esse resíduo descartado sem tratamento contamina as águas e desequilibra o meio aquático. Os objetivos para o tratamento também estão relacionados com a saúde, pois alguns corantes sintéticos são tóxicos podendo ser carcinogênicos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A resolução CONAMA 357/2005 classifica e enquadra os corpos de água, sobre a presença de corantes ela não especifica concentrações para o descarte, apenas classifica enquanto águas doces classe 1, águas salinas classe 1, 2 e 3 as que tem presença virtualmente ausentes de corantes provenientes de ações humanas e para as águas doces classe 2 e 3 só será permitido a presença de corantes quando estes poderem ser removidos por coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

Há diversos tratamentos de efluentes têxteis utilizados na indústria com eficiência na remoção de cor: ozônio (O_3) pode ser utilizado como agente oxidante; combinação de processos com tratamentos físico-químico seguido de biológico; biodegradação de corante utilizando determinadas bactérias ou fungos; utilização de fotocatálise heterogênea; tecnologias de membranas; e adsorção (CETESB, 2002; KUNZ *et al*., 2002).

A adsorção com carvão ativado é uma das técnicas mais utilizada pela indústria têxtil para a retirada de corantes do seu efluente, porém com elevadas vazões, dependendo do adsorvente utilizado, o custo-benefício do tratamento pode não ser satisfatório. Existe uma busca por alternativas e pesquisas estão sendo realizadas para o aproveitamento de biomassa como adsorvente devido o preço baixo e abundância.

Segundo dados do IBGE, no ano de 2014 o coco-da-baía (coco verde) teve uma safra de 1.848.319 toneladas. Após sua utilização, o coco verde na maioria das vezes é descartado, é um material de difícil degradação, podendo ser foco e proliferação de doenças, além de diminuir a vida útil de aterros sanitários. Mas pode ter diversas finalidades: substrato agrícola, cobertura morta, produção de fibras para reforço em materiais, fonte alternativa de energia e material adsorvente (MONTEIRO, 2009; EMBRAPA, 2015).

Neste contexto, o presente trabalho busca analisar uma alternativa utilizando o MCV, após secagem, como adsorvente de corante têxtil sob diversas condições operacionais.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Estudar um adsorvente alternativo através da secagem do MCV com o intuito de remover o corante têxtil reativo Azul Cassafix CA – 2G.

1.1.2 Objetivos específicos

- Estudar o comportamento da secagem do MCV nas temperaturas de 60 e 80 °C;
- Modelar os dados obtidos durante a secagem, usando modelos empíricos e teóricos;
- Estudar, com auxílio da técnica planejamento experimental, o processo de adsorção do corante usando o material obtido na secagem do MCV em diferentes condições operacionais;
- Propor e validar o uso de modelos cinéticos e de equilíbrio para descrever a adsorção do corante sobre o MCV *in natura* e ativado.

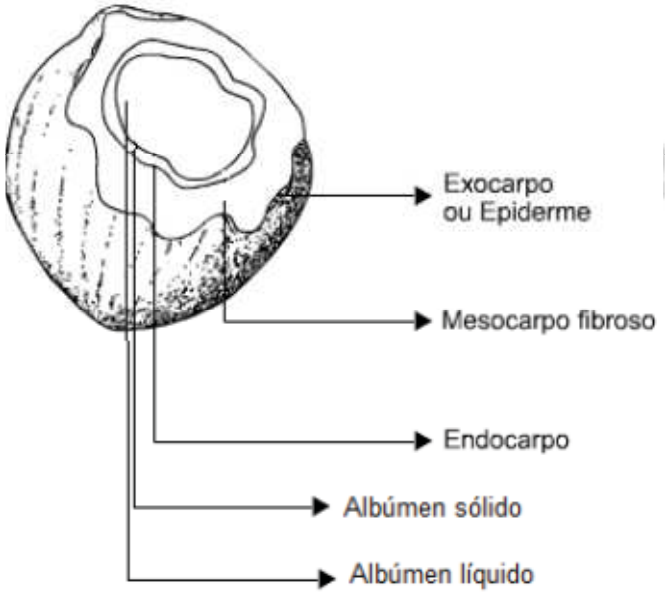
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Coco verde

Também chamado de coco-da-bahia ou coqueiro-da-praia, o coco verde pertence à espécie *Cocus nucifera*, há uma grande variedade desta espécie que, entre as mais importantes, de acordo com o setor econômico, pode-se citar o Typica (Gigante) e o Nana (Anã) (ARAGÃO, 2002).

O coco verde é constituído pelo exocarpo ou epiderme, mesocarpo, endocarpo e o albúmen sólido e líquido como mostram a Figura 1.

Figura 1 – Constituição do coco



Fonte: Projeto Coco Verde, 2011.

A epiderme constitui a parte externa que pode ser verde ou marrom dependendo do tempo de maturação da fruta, o mesocarpo é a parte fibrosa e espessa, o endocarpo está localizado entre o mesocarpo e a parte comestível do coco e o nível de maturidade da fruta define a sua rigidez, o albúmen sólido (também chamada de copra) é a parte comestível do fruto e o albúmen líquido a água de coco.

Segundo EMBRAPA (2015), a fibra do coco verde contém 85% de umidade e elevada condutividade elétrica. Em estudo realizado por Corradine *et al.* (2009) com diferentes pontos de maturação do coco verde (120; 150; 180 e 210 dias), foi

encontrado como principais componentes químicos a lignina e a celulose e em menores proporções a hemicelulose, extrativos e cinzas.

2.2 Corantes têxteis

2.2.1 Classificação

Os corantes são compostos quimicamente complexos e, muitas vezes, é preferível utilizar os nomes comerciais para denomina-los, diversas classificações são utilizadas de acordo com sua classe, características de solubilidade, interações entre o corante e a fibra e aplicações.

O Quadro 1 apresenta uma classificação segundo o tipo de substrato específico utilizado.

Quadro 1 - Classificação segundo a utilização por substrato

CLASSE	PRINCIPAIS CAMPOS DE APLICAÇÃO
À Cuba Sulfarados	Fibras naturais e fibras artificiais.
À Tina	Fibras naturais.
Ácidos	Alimentos, couros, fibras naturais, fibras sintéticas, lá e papel.
Ao Enxofre	Fibras naturais.
Azóicos	Fibras naturais e fibras sintéticas.
Básicos	Couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel.
Diretos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel.
Dispersos	Fibras artificiais e fibras sintéticas.
Mordentes	Alumínio anodizado, lã, fibras naturais e fibras sintéticas.
Reativos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Solventes	Ceras, cosméticos, gasolina, madeira, plásticos, solventes orgânicos, tintas de escrever e vernizes.

Fonte: ABIQUIM, 2016.

Outra classificação utilizada é de acordo com o método pelo qual o corante é fixado à fibra têxtil. Segundo Guaratini e Zanoni (2000):

- Corantes Reativos - Tem uma elevada solubilidade em água. A fixação ocorre através de uma ligação covalente entre o corante e a fibra;

- Corantes Diretos – São compostos solúveis em água. São fixados através de interações de Van der Waals;
- Corantes Azóicos – São insolúveis em água. Para que ocorra a fixação utiliza-se um composto solúvel em água e um sal de diazônio (RN_2^+);
- Corantes Ácidos – Grupo de corantes aniônicos que contêm de um a três grupos sulfônicos, estes grupos tornam-no solúvel em água. Para que ocorra a fixação, o corante é previamente neutralizado e se liga a fibra através de uma troca iônica;
- Corantes à Cuba – Quando aplicados, são praticamente insolúveis em água, após redução em solução alcalina, com ditionito, tornam-se solúveis em água e fixam-se sobre a fibra;
- Corantes de Enxofre – São insolúveis em água, com a pós-redução em banho de ditionito de sódio ficam solúveis, posteriormente são reoxidados sobre a fibra em contato com o ar;
- Corantes Dispersivos - São insolúveis em água e aplicados através de suspensão. O corante sofre hidrólise e é lentamente precipitado na forma dispersa sobre a fibra têxtil. Com a utilização de agentes dispersantes a suspensão é estabilizada e o contato entre o corante e a fibra têxtil é facilitada;
- Corantes Pré-Metalizados – Neste tipo de corante há um grupo hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo que permite a formação de complexos com íons metálicos. A fixação é feita através da interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres;
- Corantes Branqueadores: Também denominados de branqueadores ou branqueadores fluorescentes. Tem grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que retiram a aparecem amarelada de fibras têxteis no estado bruto quando excitados por luz ultra-violeta.

Também podem ser classificados de acordo com as classes químicas a que pertencem e com as aplicações a que se destinam, conforme apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 – Classificação de corantes segundo as classes químicas

CLASSE	CLASSIFICAÇÃO POR APLICAÇÃO
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos.
Aminocetona	À tina, mordentes.
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos.
Ao enxofre	Enxofre, à cuba.
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos.
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos.
Azóicos	Básicos, naftóis.
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo, pelegos, cabelos.
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes.
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos.
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes.
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes.
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos.
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos.
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes.
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes.
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos
Quinolina	Ácidos, básicos.
Tiazina	Básicos, mordentes.
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos.
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes.
Xanteno	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes.

Fonte: ABIQUIM, 2016.

1.1.2 Aspectos Ambientais

A maior preocupação ambiental com a geração de efluentes com presença de corantes é o descarte sem tratamento. A cor advinda desse tipo de efluente irá interferir na passagem de luz para o corpo aquático afetando a vida do meio e alguns corantes também tem potencialidade carcinogênica. Como forma de tentar reverter esses problemas, legislações mais específicas, rigorosas e o aumento da conscientização, juntamente com a fiscalização, devem se unir a tratamentos

eficientes para minimizar os impactos gerados e tentar recuperar os ambientes já contaminados (MARTINS, 2011).

2.3 Secagem

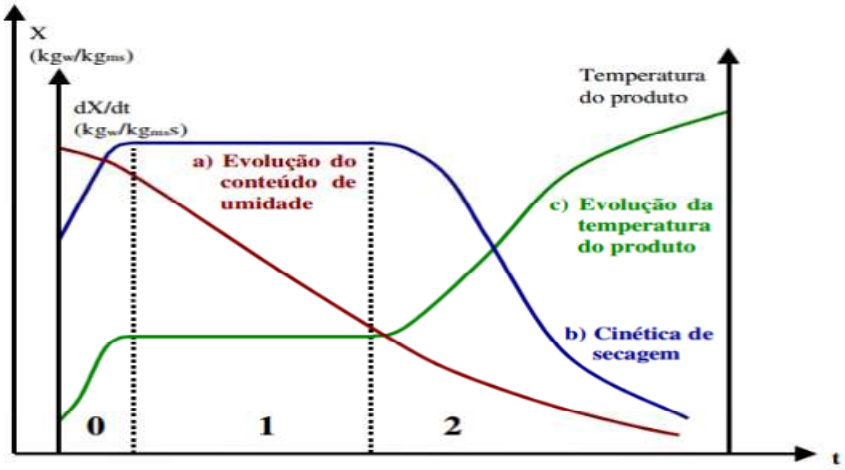
Entende-se por secagem a transferência de um líquido presente num dado material para uma fase gasosa não saturada. A secagem ocorre sempre que a pressão de vapor do líquido presente no material for maior que a pressão parcial do vapor deste líquido na fase gasosa (EVANGELISTA NETO, 2013).

O processo tem por objetivo remover o excesso de água dos produtos *in natura* significativamente, até atingir um nível de umidade ideal, aumentando o tempo de conservação e a vida útil do produto e facilitando seu transporte, manuseio e armazenamento (GRAEBIN, 2014).

2.3.1 Curvas de Secagem e da Taxa de Secagem

As características específicas (composição, estrutura e dimensão) do produto e o método de secagem escolhido tornam as condições da secagem diversas, as curvas de secagem analisam a retirada de umidade do produto com relação ao tempo, podendo assim caracterizar a operação (PARK *et al.,* 2007).

Figura 2 – Exemplo de Curva de Secagem



Fonte: PARK *et al*., 2007.

Ainda durante a secagem, há determinados períodos específicos que podem ser encontrados através da derivada da umidade com relação ao tempo, tendo assim a velocidade ou taxa de secagem. A Figura 2 demonstra o comportamento da

umidade de produto (X), com uma temperatura (T) e taxa de secagem (dX/dt). Segundo Graebin (2014), três fases distintas podem ser analisadas, o período inicial (0) onde o sólido e o meio secante atingem o equilíbrio das temperaturas, o período de taxa constante (1) onde a superfície do sólido está saturada de água e período de taxa decrescente (2) onde a taxa de secagem cai rapidamente.

2.3.2 Modelagem da Cinética de Secagem

Modelos matemáticos são utilizados para descrever a taxa de perda de umidade no processo de secagem, modelos esses que podem ser empíricos, semi-empíricos, difusivos e baseados na termodinâmica dos processos irreversíveis. Os empíricos e semi-empíricos, geralmente descrevem a secagem de uma partícula ou uma fina camada de partículas, os difusivos, normalmente utilizam a difusão de líquido e/ou vapor dentro do adsorvente e os modelos baseados na termodinâmica dos processos irreversíveis utilizam relações recíprocas de Onsager, o princípio de Curie e a existência de um equilíbrio local no interior do produto (FARIAS, 2011). A Tabela 1 apresenta alguns modelos matemáticos utilizados em processos de secagem.

Tabela 1 – Modelos matemáticos mais utilizados em processos de secagem

MODELOS	EQUAÇÕES
Exponencial de dois termos	$U^* = c\,.\,exp^{(-kt)} + d.\,exp^{(k_2 t)}$
Henderson e Pabis	$U^* = a\,.\,exp^{(-kt)}$
Logarítmico	$U^* = a\,.\,exp^{-kt} + c$
Midili	$U^* = a\,.\,exp^{-kt^n} + bt$
Newton	$U^* = exp^{-kt}$
Page	$U^* = exp^{(-kt^n)}$

Fonte: Martinazzo, 2007.

2.4 Adsorção

A adsorção é um processo no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido. A fase fluida é denominada adsorvato e a fase sólida é denominada adsorvente. A transferência no processo de adsorção acontece até que ocorra o equilíbrio entre às concentrações do adsorvato na solução e no adsorvente (GRAEBIN, 2014).

As interações entre o sólido e o líquido durante o processo de adsorção podem ser físicas (fisissorção) ou químicas (quimissorção). A quimissorção está relacionada com reações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, no processo de dessorção – separação de fase sólida e fluida – as moléculas perdem sua identidade e não podem ser recuperadas, na fisissorção não há ligações químicas entre o sólido e o líquido, através do processo de dessorção é possível separar o adsorvente do adsorbato (ROUQUEROL *et al*,.1999).

Segundo Silva (2005) há determinados parâmetros que irão influenciar diretamente o processo de adsorção, entre eles estão à natureza do adsorvente (porosidade, área superficial), temperatura, pH, concentração inicial do corante e velocidade de agitação.

2.4.1 Cinética da Adsorção

A cinética de adsorção permite analisar a velocidade do processo, a variação da concentração do adsorvato e o tempo de equilíbrio, ela é importante porque possibilita um estudo de um determinado sistema. Para a realização dessa análise alguns modelos cinéticos podem ser utilizados, como os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (GRAEBIN, 2014).

2.4.1.1 Pseudo-primeira ordem

Considera que a taxa de variação da captação do soluto com relação ao tempo é proporcional a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo. A equação de Lagergren auxilia o entendimento (BULUT e AYDIN, 2006):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde:

q_t - quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo t ($mg.g^{-1}$);

q_e – quantidade de adsorvato que foi adsorvido no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

K_1 - constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t - tempo de contato (min).

2.4.1.2 Pseudo-segunda ordem

Considera que a taxa de variação da captação do soluto com relação ao tempo é proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (SALLEH *et al.,* 2011). A seguinte equação representa o modelo:

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

Onde:

q_t - quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo t ($mg.g^{-1}$);

q_e – quantidade de adsorvato que foi adsorvido no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

K_2 - constante de pseudo-primeira ordem ($g.mg^{-1}.min^{-1}$);

t - tempo de contato (min).

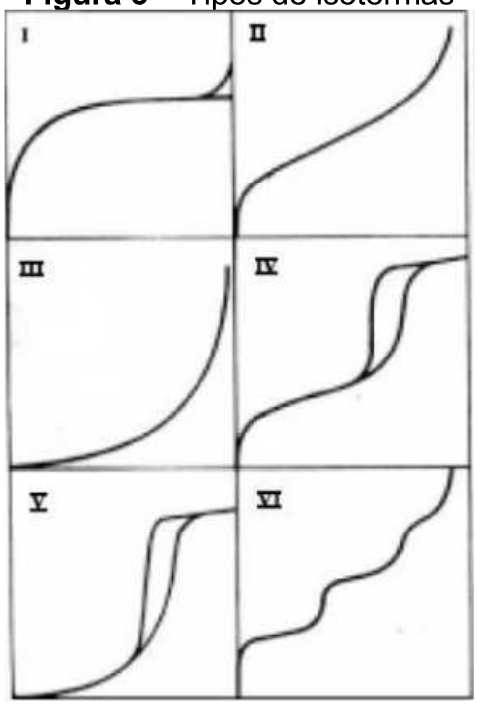
2.4.1.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são gráficos que utilizam dados de equilíbrio de transferência de massa e nos dão informações sobre o processo de adsorção, como a quantidade máxima de adsorvato que o adsorvente é capaz de adsorver e se o adsorvente é economicamente viável (RUTHVEN, 1984).

As isotermas podem ser classificadas nas seguintes categorias apresentadas na Figura 3. Essa classificação se baseia no tamanho dos poros e características do

adsorvente e possível quantidade de adsorção. As do tipo I são de sólidos microporosos e a quantidade adsorvida está relacionada com o tamanho desses poro; Os tipos II e III são características de sólidos não porosos ou macroporos e adsorção ocorre em múltiplas camadas sobrepostas; As isotermas do tipo IV e V são semelhantes às do tipo II e III quando o material apresenta mesoporo, sua adsorção tende a um valor máximo; As do tipo VI ocorre em superfície não porosa e adsorção é do tipo camada a camada (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1987).

Figura 3 – Tipos de isotermas



Fonte: Teixeira *et al.*, 2001.

Os dados para a construção das isotermas são obtidos através do equilíbrio da adsorção, um teste realizado em um tempo definido e longo obterá as concentrações (C) da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e), com esses dados pode-se construir as isotermas de adsorção e a modelagem do processo. Muitos modelos de ajustes de isotermas já foram propostos, sendo os mais conhecidos e utilizados os de Langmuir, Freundlich, Tóth, Redlich-Peterson, Radke e Praunsnitz e Sips (PARK *et al.,* 2007; LANGMUIR, 1918; FREUNDLICH, 1906; TÓTH, 1971; REDLICH e PETERSON, 1959; SIPS, 1948).

2.4.1.3.1 Modelo de Langmuir

Langmuir em 1918 propôs um modelo baseado em três hipóteses, a primeira assume que os adsorventes são quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos, a segunda admite que cada sítio pode reter apenas uma única espécie adsorvente, a terceira hipótese considera que todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interações entre as espécies adsorvidas. A Equação 3 apresenta o modelo proposto por Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{máx}\, K C_e}{1 + K\, C_e} \tag{3}$$

Onde:

C_e - concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ($mg.L^{-1}$);

K - constante de afinidade de Langmuir ($mg.L^{-1}$);

q_e - quantidade de adsorvato que foi adsorvido no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

$q_{máx}$ - capacidade máxima de adsorção do material ($mg.g^{-1}$), considerando uma monocamada do adsorvato com o adsorvente.

2.4.1.3.2 Modelo de Freundlich

Herbert Max Finley Freundlich em 1906 propôs o modelo de isoterma. O modelo é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, tal como para uma adsorção em multicamadas. A equação de Freundlich (Equação 5) implica que a energia de adsorção decresce de forma logarítmica, à medida que a superfície vai se recobrindo pelo soluto (FREUNDLICH, 1906; MAHMOODI *et. al.*, 2011).

$$q_e = K\, C_e^{1/n} \tag{5}$$

Onde:

C_e - concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ($mg.L^{-1}$);

q_e - quantidade de adsorvato que foi adsorvido no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

$q_{máx}$ - capacidade máxima de adsorção do material ($mg.g^{-1}$);

K - constante de Freundlich relacionada com a capacidadede adsorção [$mg.g^{-1}(mg.L^{-1})^{-1/n}$];

n - expoente adimensional de Freundlich.

2.4.1.3.3 Modelo de Tóth

Em 1971, Tóth propôs um modelo que modificava a equação de Langmuir, com o intuito de aprimorar o ajuste do modelo ao dados experimentais. A equação de Tóth oferece melhores ajustes quando aplicada a adsorção em multicamadas. A Equação 6 expressa o modelo proposto.

$$q_e = \frac{q_{máx}\, C_e}{\left(\frac{1}{K} + C_{eq}^{n}\right)^{1/n}} \tag{6}$$

Onde:

C_e - concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ($mg.L^{-1}$);

q_e - quantidade de adsorvato que foi adsorvido no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

K e n - constantes do modelo de Tóth.

2.4.1.3.4 Modelo Radke e Praunsnitz

Radke e Praunsnitz, propuseram uma modificação na equação de Langmuir, introduzindo um outro coeficiente, a fim de melhorar o ajuste do modelo aos dados experimentais (VIJAYARAGHAVAN *et. al.*,2006), conforme é expresso na Equação 7.

$$q_e = \frac{K\, C_e}{1 + K/F_{rp}(C_e)^{1-n}} \tag{7}$$

Onde:

C_e - concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ($mg.L^{-1}$);

q_e - quantidade de adsorvato que foi adsorvido no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

K, F_{rp} e n - constantes do modelo Radke e Praunsnitz.

2.4.1.3.5 Modelo de Redlich e Peterson

O modelo de **Redlich e Peterson** é uma equação empírica usada para expressar o equilíbrio de adsorção (REDLICH e PETERSON; 1959), sendo apresentada na Equação 8.

$$q_e = \frac{K\ C_e q_{máx}}{1+K\ (C_e)^n} \tag{8}$$

Onde:

C_e - concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ($mg.L^{-1}$);

q_e - quantidade de adsorvato que foi adsorvido no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

$q_{máx}$ - capacidade máxima de adsorção do material ($mg.g^{-1}$);

K e n - constantes do modelo, com as unidades ($L.g^{-1}$) e ($mg.L^{-1}$), respectivamente.

Esta equação pode ser reduzida a uma isoterma linear, quando ocorrer uma baixa cobertura na superfície. Além disso, apresenta comportamento análogo a isoterma de Langmuir para n igual a 1.

2.4.1.3.6 Modelo de Sips

O modelo de Sips combina as isotermas do tipo de Langmuir e Freundlich (SIPS, 1948), resultando na Equação 9.

$$q_e = \frac{(K\ C_e)^n\ q_{máx}}{1+(K\ C_e)^n} \tag{9}$$

Onde:

C_e - concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ($mg.L^{-1}$);

q_e - quantidade de adsorvato que foi adsorvido no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

$q_{máx}$ - capacidade máxima de adsorção do material ($mg.g^{-1}$);

K e n - constantes de Sips.

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

2.5 Estado da arte

Após observar a eficiência no processo de adsorção utilizando materiais biodegradáveis, diversas pesquisas vem sendo realizadas buscando novas descobertas e melhorias nos procedimentos.

Leal (2003) realizou pesquisa utilizando o MCV para remoção do corante Remazol Black B. O material foi seco à 60 °C, triturado e uma parte passou por tratamento com albumina. Foi realizado um planejamento fatorial de dois níveis para análise da influência da velocidade de agitação (300 - 700 rpm), do pH (4,0 – 7,2) e da granulometria do adsorvente (<0,149 – 0,42), em temperatura ambiente (30 °C) e pressão atmosférica. Tendo como resultado que a variação na velocidade de agitação não influencia diretamente no processo de adsorção, o aumento do pH diminui a quantidade de corante adsorvido e os mesmos efeitos foram observados com relação a granulometria. No estudo da cinética da adsorção, utilizando um volume de 25 mL da solução com corante, concentração de 10 $mg.L^{-1}$ e 0,5 g do MCV em um tempo entre 0 e 120 min, observou-se que o tempo de equilíbrio se dá a partir do 60 min, estabilizando a partir de 90 min. Para o equilíbrio da adsorção, com os mesmos valores de massa e volume da solução aplicados no estudo da cinética, concentração de 10,0 a 70,0 $mg.L^{-1}$, empregando um tempo de 120 min e utilizando o modelo de Langmuir, pôde-se estimar a capacidade máxima de adsorção sendo 2,93 $mg.g^{-1}$, com constante de Langmuir, k, igual a 0,26 $L.mg^{-1}$. Com relação ao MCV tratado com albumina, o estudo não observou melhoria significativa na adsorção.

Rocha *et al*. (2012) efetuaram pesquisa com MCV na remoção do corante reativo Cinza BF – 2R. O material foi seco em estufa a 80 °C durante 24 h, triturado,

lavado com água destilada e seco novamente a 80 °C por 24 h. Inicialmente, um estudo do pH foi realizado para determinar qual a melhor faixa de trabalho, uma solução de 100 mL, com concentração de 50 $mg.L^{-1}$ do corante Cinza BF – 2R e 0,2 g do adsorvente permaneceram em agitação a 400 rpm pelo tempo de 30 min, com níveis de pH entre 2,0 e 10,0, obteve-se o melhor resultado na adsorção com o pH de 2,0. O planejamento fatorial analisou as variáveis de massa (0,1 g, 0,2 g e 0,3 g), granulometria do adsorvente (<0,419 mm, 0,419-0,592 mm, 0,592 – 0,837 mm) e velocidade de agitação (300, 400 e 500 rpm) encontrando a massa, a interação entre massa versus granulometria e granulometria versus velocidade de agitação como estatisticamente significativos, foi utilizado uma solução de 100 mL com concentração de 50 $mg.L^{-1}$. O estudo cinético trabalhou com os tempos de 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 120, 150, 180, 210 e 240 min e nas melhores condições achadas no planejamento experimental (0,1 g; 300 rpm; <0,419), verificou que houve uma rápida cinética nos primeiros 10 min e após 150 min o sistema entrou em equilíbrio, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste. Para determinação da capacidade máxima de sorção do adsorvente, 8 soluções com concentrações de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 70 $mg.L^{-1}$, durante 10 min, ficaram sob agitação de 300 rpm. O modelo de Langmuir foi o que melhor representou o comportamento da adsorção, com o valor de $q_{máx}$ igual a 21,9 $mg.g^{-1}$.

Teixeira *et al*. (2012) pesquisaram a remoção do corante têxtil Comos Black utilizando o MCV como adsorvente. O material foi retirado do coco, triturado, peneirado, lavado com água deionizada, seco em estufa a 50 °C por 24 h e em seguida novamente peneirado até a obtenção de granulometria entre $0,050 < x < 0,200$ mm. Para observar a influência do pH na adsorção, amostras de 10 mL com concentração de 250 $mg.L^{-1}$ em contato com 100,0 mg de MCV ficaram em contato durante 1 h, as faixas de pH variavam de 1,0 a 8,0, não encontrando influência significativa deste parâmetro no processo de adsorção. Para análise da cinética de adsorção, amostras com 100 mg do adsorvente foram colocadas em contato com 10 mL da solução com concentração de 400 $mg.L^{-1}$ nos intervalos de tempo de 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos.

Honório *et al*. (2014) avaliaram os parâmetros de processo e isotermas utilizando a casca da soja na remoção do corante Azul BF-5G através do processo de adsorção. A casca da soja foi utilizada na forma *in natura* e sem prévias

lavagens, a biomassa foi moída e peneirada obtendo uma granulometria média de 0,725 mm. Para realização dos experimentos, as soluções foram produzidas com o corante Azul BF-5G e água destilada, o pH foi ajustado com adição de ácido clorídrico. Para análise da influência do tempo de centrifugação na eficiência do processo, 500 mL de solução com concentração de 400 mg.L-1 e pH 2,0 ficaram em contato com uma massa de 3,0 g em temperatura ambiente (25 – 30 °C) sob agitação de 350 rpm e tempo de contato de 42 h. As amostras foram retiradas e centrifugadas a 3.000 rpm em intervalo de tempo entre 1 e 10 min, foi verificado que sem a centrifugação há uma forte influência de partículas da casca da soja na medida da absorbância e que, nas condições citadas, após o tempo de 3 min é possível a retirada dessas partículas. Para o estudo da cinética de adsorção, 50 mL da solução de corante com pH 2,0 e concentração de 400 $mg.L^{-1}$ ficaram em contato com 0,3 g da biomassa em incubadora de agitação orbital por 24h, temperatura de 30 °C e variando a velocidade de agitação em 0, 50, 100, 140 e 180 rpm, em intervalos regulares de tempo as amostras foram retiradas e centrifugadas a 3.000 rpm durante 3 min, foi observado que sob rotação de 100 rpm o processo de adsorção apresenta melhores resultados para retirada do corante. Para as isotermas de adsorção, variações de concentração inicial entre 25-1000 $mg.L^{-1}$, em pH 6,0, temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C e 100 rpm foram submetidas as melhores condições já testadas e os dados obtidos foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados mostraram que o processo de adsorção deste corante reativo não tem mudança significativa com a variação de temperatura e que o modelo de isoterma que ajusta adequadamente os dado é o de Langmuir.

Cardoso (2010) estudou a remoção do corante Azul de Metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão *in natura* e carbonizada como adsorvente. A casca de pinhão passou por um processo de cozimento para a retirada de compostos fenólicos, foram então lavadas com água destilada e secas a 70 °C em estufa com suprimento de ar por 8 h, depois foram moídas e peneiradas (≤ 250 μm), o material *in natura* foi chamado de PW. Uma parte deste material foi carbonizado, 5,0 g de PW ficaram em contado com 25 mL de ácido sulfúrico concentrado, o material foi misturado por 10 min e depois 175 mL de água foram adicionados ao resíduo, em seguida foi aquecido a 100 °C por 2 h sob agitação. A casca de pinhão carbonizada (C-PW) foi filtrada, lavada com água destilada até atingir o pH 5,5, seca

a 150 °C por 2 h e mantida em dessecador. Para a preparação das soluções de corante, água deionizada foi utilizada e soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico 0,10 mol.L^{-1} para ajustar o pH. Testes para determinar a melhor faixa de pH e a quantidade de material adsorvente foram realizados, encontrando o pH 8,5 e 60 mg de material adsorvente como condições ideais. No estudo da cinética de adsorção, um volume de 20 mL com concentrações de 300 mg.L^{-1} e 500 mg.L^{-1}, em temperatura ambiente (25 °C), pH 8,5 e massa de adsorvente de 60 mg (PW e C-PW) foram colocados em contato durante 24 h, posteriormente foram centrifugadas a 2.400 rpm por 10 min, o sobrenadante foi retirado e a concentração final foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular. A cinética de ordem fracionária de Avrami foi o modelo em que os dados melhor se ajustaram. No estudo de equilíbrio as melhores condições já citadas foram utilizadas, o tempo de contato foi fixado em 6 h para o PW e 4 h para o C-PW, o modelo que melhor se ajustou foi o de Sips. Em todos os experimentos realizados o material C-PW apresentou melhor eficiência na remoção do corante Azul de Metileno.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida na Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES), laboratório pertencente a Universidade Estadual da Paraíba e localizado na cidade de Campina Grande – PB.

O trabalho de pesquisa foi dividido em duas etapas:

- Etapa 1 – Produção do adsorvente;
- Etapa 2 – Ensaios de adsorção.

3.1 Produção do adsorvente

3.1.1 Coco Verde

O coco verde (*cocus nucifera*) utilizado para estudo foi adquirido no comércio da cidade de Campina Grande – PB, o mesocarpo foi retirado do mesmo e cortado em tamanho aproximado de 2 cm com o intuito de ter um material homogêneo durante a secagem.

3.1.2 Processo de Secagem

Uma amostra do material foi separada para a análise de umidade inicial do produto, onde quantidades de 10 g do MCV foram submetidas à temperatura de 105 °C durante 24 h, objetivando a construção da curva de secagem. Esse teste ocorreu em triplicata.

O processo de secagem foi realizado em duas temperaturas diferentes. As temperaturas escolhidas foram 60 e 80 °C. O experimento foi realizado com uma massa inicial de MCV de 500 g e foi utilizada uma estufa com recirculação de ar forçada. Durante as primeiras 10 h o material foi retirado da estufa em determinados intervalos de tempo, conforme apresentado na Tabela 2, para realização da pesagem com o objetivo de determinar o teor de umidade em função do tempo.

Após as 10h iniciais, o MCV permaneceu na estufa até atingir um peso constante. O procedimento foi realizado em triplicata para cada temperatura e

posteriormente o material foi triturado, armazenado em sacos plásticos e depositado em um recipiente de isopor para controle da umidade.

Tabela 2 – Intervalo de tempo utilizado para pesagem do material durante a secagem

Tempo (h)	1	2	3	4
Intervalo (min)	5	10	15	30

3.1.2.1 Tratamento dos dados de secagem

Os seguintes modelos matemáticos foram utilizados para ajuste dos dados experimentais: Exponencial de dois termos, Henderson e Pabis, Logarítmico, Newton, Page, Midili, e Wang e Sing.

3.1.3 Tratamento do MCV com Albumina

Após passar pelo processo inicial de secagem o MCV foi lavado com água destilada durante o período de 2,5 h com proporção de 1:10. Em intervalos de tempo de 30 min o material era filtrado utilizando como meio filtrante uma peneira. Iniciou-se um novo processo de secagem em estufa de circulação de ar durante um período de 24 h.

O MCV foi triturado e colocado em contato com uma solução de albumina durante 24 h, essa solução foi produzida a partir da quantidade de MCV utilizada, em uma proporção de 1:2. O material foi novamente lavado nas condições anteriormente citadas para a retirada do excesso de albumina e seco novamente durante 24 h. Esses procedimentos de secagem foram realizados nas temperaturas de 60 e 80 °C.

3.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.2.1 Preparação da Solução

O corante utilizado para o teste de adsorção foi o Azul Cassafix CA – 2G, produzido pela empresa Cassema.

A solução estoque foi preparada com concentração de 2.000 $mg.L^{-1}$ e armazenada em recipiente âmbar para posterior utilização. Foi efetuada uma varredura para determinação do comprimento de onda que apresenta a maior absorção de radiação e uma curva de calibração para o corante também foi construída utilizando concentrações entre 0 e 200 $mg.L^{-1}$.

3.2.2 Ensaios de Adsorção

Os testes de adsorção foram realizados utilizando o MCV *in natura* e após lavagem com albumina.

3.2.2.1 Estudo da Cinética de Adsorção

3.2.2.1.1 Adsorção com MCV in natura

O material foi triturado, peneirado, ficando com granulometria menor ou igual a 2 mm, pesado e colocado em contato com a solução do corante Azul Cassafix CA – 2G com concentração de 100 $mg.L^{-1}$. Na Figura 4 temos uma ilustração do procedimento com a quantidade de massa de MCV utilizada e da solução contendo o corante.

Figura 4 – Detalhes do procedimento de adsorção

Os testes ocorreram com um tempo de contato de 15 min, esse tempo foi determinado através de análises anteriores, os 15 erlemmeyers foram colocados em uma mesa agitadora sob agitação de 200 rpm. As amostras foram retiradas para filtração simples a cada intervalo de 1 min tendo papel de filtro como meio filtrante, posteriormente, foram centrifugadas durante 15 min e agitação de 5.000 rpm para retirada de material suspenso.

3.2.2.1.2 Adsorção com MCV tratado com solução de albumina

Foi utilizado a quantidade de 0,25 g de MCV lavado com solução de albumina e 25 mL da solução de corante com concentração de 100 $mg.L^{-1}$, a sequência da metodologia é a mesma feita nos ensaios com o coco *in natura*.

A medida da concentração de corante adsorvido foi feita através de leitura no espectrofotômetro de absorção molecular.

O cálculo da quantidade de corante adsorvido foi efetuado pela Equação 10:

$$q_t = \frac{V(C_i - C_t)}{m} \quad (10)$$

Onde:

q_t - quantidade de adsorvato que foi adsorvido no tempo t ($mg.g^{-1}$);

C_i – concentração inicial do corante ($mg.L^{-1}$);

C_t – concentração do corante no tempo t ($mg.L^{-1}$);

m – massa do adsorvente (g);

V – volume da solução do corante (L).

Os dados obtidos após os experimentos foram ajustados aos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

3.2.2.2 Planejamento experimental

No presente estudo foram realizados dois planejamentos fatoriais, um 2^4 que analisou as variáveis massa, concentração, pH e tempo no processo de adsorção e um 2^5 com as variáveis massa, concentração, pH, tempo e lavagem para analisar a influência da lavagem do adsorvente na adsorção. As Tabela 3 e 4 apresentam os valores reais e codificados das variáveis independentes utilizadas no planejamento fatorial 2^4 e 2^5, respectivamente.

Tabela 3 – Valores reais e codificados das variáveis independentes do planejamento 2^4

	Valores		
Fatores	-1	0	1
Massa (g)	0,2	0,3	0,4
Concentração ($mg.L^{-1}$)	50	75	100
pH	4	5	6
Tempo (min)	10	15	20

Tabela 4 – Valore reais e codificados das variáveis independentes do planejamento 2^5

	Valores	
Fatores	-1	1
Massa (g)	0,20	0,40
Concentração ($mg.L^{-1}$)	50	100
pH	4,0	6,0
Tempo (min)	10	20
Lavagem	Com	Sem

As matrizes dos planejamentos experimentais 2^4 e 2^5 estão apresentadas nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial 2^4

Experimento	Massa (g)	Concentração ($mg.L^{-1}$)	pH	Tempo (min)
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0

Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial 2^5

Experimento	Massa (g)	Concentração (mg/L)	pH	Tempo (min)	Lavagem
1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1
8	1	1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	-1	1	-1
11	-1	1	-1	1	-1
12	1	1	-1	1	-1
13	-1	-1	1	1	-1
14	1	-1	1	1	-1
15	-1	1	1	1	-1
16	1	1	1	1	-1
17	-1	-1	-1	-1	1
18	1	-1	-1	-1	1
19	-1	1	-1	-1	1
20	1	1	-1	-1	1
21	-1	-1	1	-1	1
22	1	-1	1	-1	1
23	-1	1	1	-1	1
24	1	1	1	-1	1
25	-1	-1	-1	1	1
26	1	-1	-1	1	1
27	-1	1	-1	1	1
28	1	1	-1	1	1
29	-1	-1	1	1	1
30	1	-1	1	1	1
31	-1	1	1	1	1
32	1	1	1	1	1

A influência das variáveis citadas no processo de adsorção foram avaliadas utilizando o software Statistica 10.

3.2.2.3 Isotermas de Adsorção

Para o estudo do equilíbrio da adsorção, 10 erlemmeyers contendo 10 mL da solução de corante com concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60,70, 80, 90 e 100 $mg.L^{-1}$ ficaram em contato, pelo tempo de 30 min, com 0,10 g de MCV. Os erlemmeyers foram colocados sob agitação constante de 200 rpm e temperatura ambiente. A solução foi posteriormente filtrada e a concentração de equilíbrio foi obtida a partir da leitura de absorbância. A quantidade de corante removido foi determinada pela Equação 11:

$$q_e = \frac{V.(C_i - C_e)}{m} \tag{11}$$

Onde:

q_t - quantidade de adsorvato que foi adsorvido no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

C_i – concentração inicial do corante ($mg.L^{-1}$);

C_e – concentração do corante no equilíbrio ($mg.L^{-1}$);

m – massa do adsorvente (g);

V – volume da solução do corante (L).

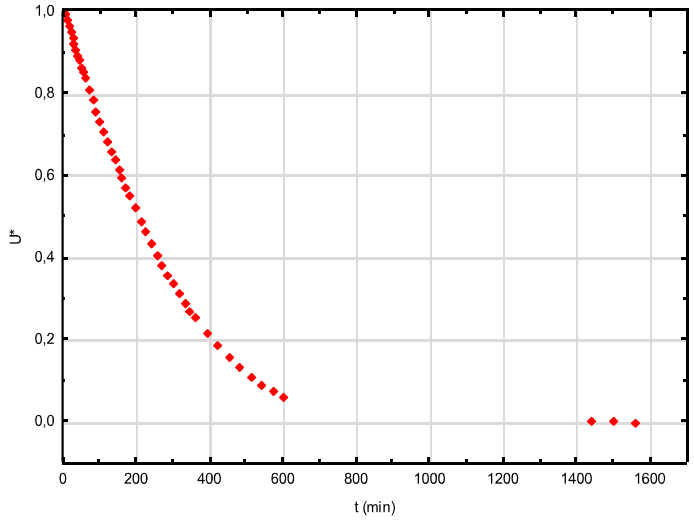
Os dados obtidos foram ajustados utilizando o software Statistica 10 e os seguintes modelos: Freundlich, Langmuir, Tóth, Radke-Prausnitz, Redlich e Peterson e Sips.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

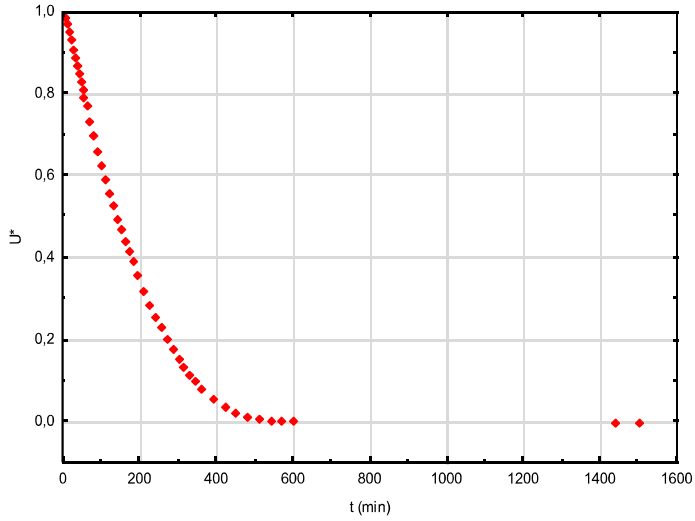
4.1 Cinética de secagem do MCV

A Figura 5 apresenta a cinética de secagem do MCV em estufa com recirculação de ar forçado com os valores médios dos experimentos realizados nas temperaturas de 60 e 80°C. O Apêndice A apresenta os dados obtidos nos experimentos realizados.

Figura 5 – Curvas da cinética de secagem do MCV na temperatura de: a) 60°C; b) 80 °C



a)



b)

Observa-se que na temperatura de 80°C a umidade de equilíbrio foi atingida em um tempo menor do que a 60°C, a média da umidade de equilíbrio no tempo de 600 min para a temperatura de 60°C foi de 0,0594 e para a temperatura de 80°C foi

de 0,0002 o que comprova que na temperatura de 80°C o processo de secagem acontece de forma mais rápida. A curva da cinética de secagem do MCV não apresentou o período inicial de aquecimento do material e nem o período de taxa constante, observa-se apenas o período de taxa decrescente até o processo atingir a umidade de equilíbrio.

4.2 Avaliação dos modelos de secagem

Os dados foram ajustados com os modelos empíricos Exponencial de dois termos, Henderson e Pabis, Logarítmico, Midili, Newton e Page. Os modelos de Midili e Page apresentaram o melhor ajuste com os dados experimentais.

A Tabela 7 apresenta os resultados dos parâmetros ajustados pelos modelos de Midili e Page com os dados da média obtida nos experimentos realizados a 60 e 80°C.

Tabela 7 – Parâmetros dos modelos de Midili e Page para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar

	MIDILI				PAGE	
TEMPERATURA	PARÂMETROS				PARÂMETROS	
	a (adm)	k (min^{-1})	n (adm)	b (min^{-1})	k (min^{-1})	n (adm)
60°C	0,9908	0,0011	1,2093	-0,0001	0,0013	1,1871
80°C	0,9844	0,0012	1,2821	-0,0001	0,0015	1,2509

A análise de variância (ANOVA) e o coeficiente de determinação (R^2) com significância de 5% dos modelos de Midili e Page podem ser observados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo de Midili para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar

	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	F_{cal}/F_{tab}	R^2	Qualidade do Ajuste (%)
80 °C	Regressão	14,6992	4	3,6748	32952,60	12723,01	0,9995	99,91
	Erro	0,0048	43	0,0001	F_{tab}			
	Total	14,7040	47		2,59			
	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	F_{cal}/F_{tab}	R^2	Qualidade do Ajuste (%)
60 °C	Regressão	18,6558	4	4,6639	87779,04	34022,88	0,9997	99,95
	Erro	0,0023	44	0,0001	F_{tab}			
	Total	18,6581	48		2,58			

Tabela 9 – Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo de Page para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar

	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	F_{cal}/F_{tab}	R^2	Qualidade do Ajuste (%)
80 °C	Regressão	14,6986	3	4,8995	39566,07	14030,52	0,9996	99,91
	Erro	0,0054	44	0,0001	F_{tab}			
	Total	14,7040	47		2,82			
	FONTE	**Soma dos Quadrados**	**Graus de Liberdade**	**Média dos Quadrados**	**F_{cal}**	**F_{cal}/F_{tab}**	**R^2**	**Qualidade do Ajuste (%)**
60 °C	Regressão	18,65571	3	6,218569	115553,4	41122,21	0,9994	99,88
	Erro	0,00242	45	0,000054	F_{tab}			
	Total	18,65813	48		2,81			

Os parâmetros e a ANOVA dos modelos Exponencial de dois Termos, Henderson e Pabis, Logarítmico e Newton encontram-se no Apêndice B.

Observa-se que todos modelos analisados apresentaram o F_{cal} acima do valor de F_{tab}, assim, pode-se confirmar estatisticamente que no intervalo de 95% os modelos aqui utilizados são válidos para representar a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar.

Todos os modelos analisados proporcionaram uma boa concordância com os dados experimentais, apresentando coeficiente de determinação acima de 0,99. Os modelos de Midili e Page obtiveram os maiores valores de R^2, acima de 0,999. Segundo MADAMBA *et al*. (1996), o coeficiente de determinação não deve ser analisado sozinho para confirmar a eficiência do ajuste dos dados em modelos não lineares, o valor do erro médio estimado também pode ser considerado. Os modelos de Midili e Page apresentaram os menores valores de erro médio quadrático (que pode ser interpretado como uma medida aproximada do erro médio estimado), com valores ≥ 0,0001.

Graebin (2014), encontrou resultados semelhantes, estudou a secagem do bagaço da cana-de-açúcar em estufa nas temperaturas de 60, 70, 80, 90 e 100 °C e secador convectivo nas temperaturas de 60 (1,5 e 2,5 $m.s^{-1}$), 80 (2,0 $m.s^{-1}$) e 100 °C (1,5 e 2,5 $m.s^{-1}$), o modelo de Page forneceu o melhor ajuste para ambos os casos com coeficiente de determinação acima de 99%.

Neto (2013), pesquisou à secagem dos grãos de girassol em leito de jorro e encontrou resultados similares, utilizando as temperaturas de 50 e 70 °C obteve a melhor representação dos dados com o modelo de Page, com R^2 acima de 0,99.

Sousa (2015), analisou a secagem da casca da banana em estufa de recirculação de ar nas temperaturas de 50 °C e 70 °C, encontrou resultados equivalentes, tendo o modelo de Midili demonstrado o melhor coeficiente de determinação com valor maior que 99,9%.

As Figuras 6 e 7 apresentam o ajuste para os modelos de Midili e Page utilizando a média dos dados obtidos na secagem do MCV em estufa de recirculação de ar nas temperaturas de 60 °C e 80°C.

Figura 6 – Modelo de Midili ajustado aos dados de secagem do MCV: a) na temperatura de 60 °C; b) na temperatura de 80 °C

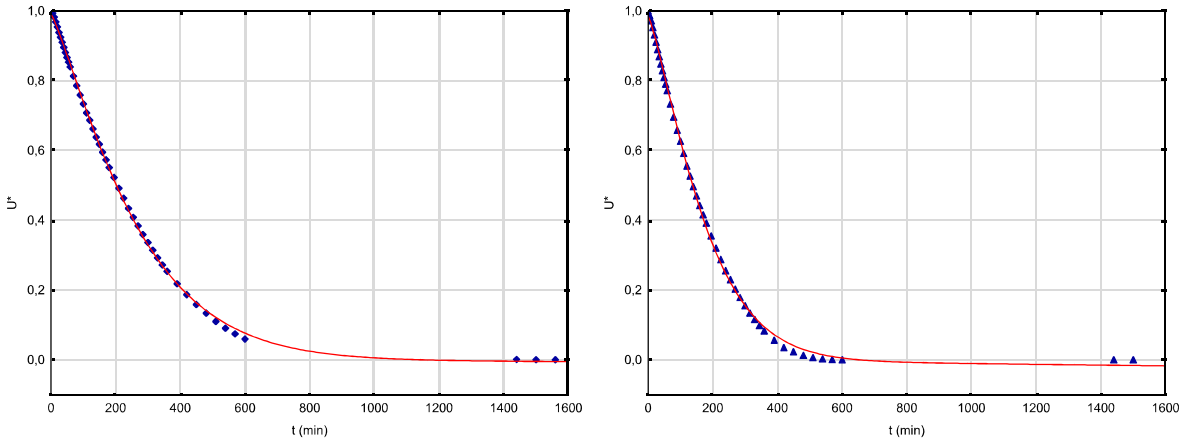
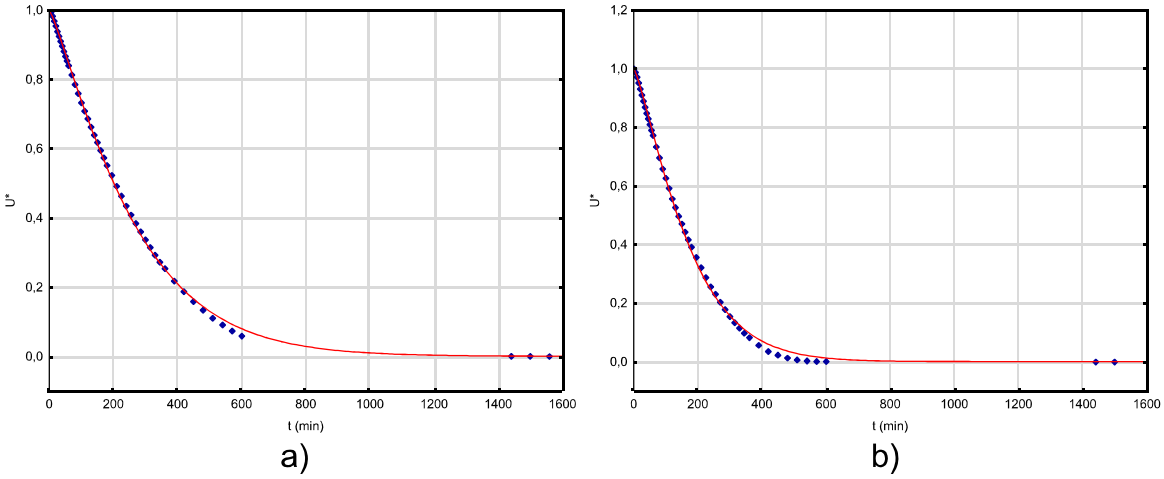


Figura 7 – Modelo de Page ajustado aos dados do MCV: a) na temperatura de 60 °C; b) na temperatura de 80 °C



O ajuste para os modelos Exponencial de dois termos, Henderson e Pabis, Logarítmico e Newton utilizando a média dos dados obtidos na secagem do MCV sob as temperaturas de 60 e 80°C podem ser observados no Apêndice C.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção é influenciado por diversos fatores, o estudo estatístico é utilizado para analisar os dados experimentais de forma a buscar os principais fatores e interações envolvidas.

4.3.1 Verificação do Efeito das Variáveis Massa, Concentração, pH e Tempo na Adsorção

O planejamento fatorial de 2^4 com 3 repetições no ponto central foi feito tendo como variáveis resposta a quantidade de corante adsorvida por massa de MCV utilizada (q_t) e a redução de corante após a adsorção. A Tabela 10 apresenta o planejamento fatorial e os dados de entrada.

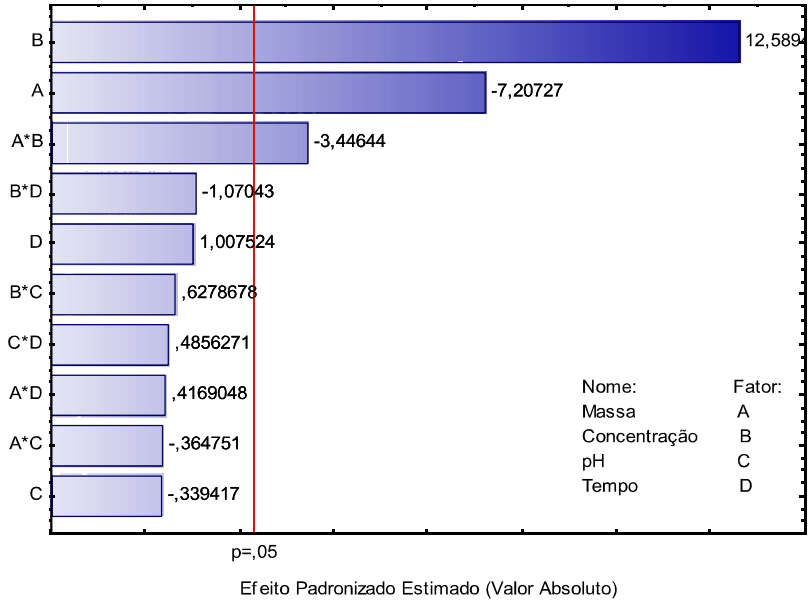
Tabela 10 – Planejamento fatorial completo 2^4 com 3 pontos centrais e valores de entrada

Exp.	Massa (g)	Concentração ($mg.L^{-1}$)	pH	Tempo (min)	qt ($mg.g^{-1}$)	Redução (%)
1	-1	-1	-1	-1	0,987	15,789
2	1	-1	-1	-1	0,606	19,398
3	-1	1	-1	-1	2,236	17,892
4	1	1	-1	-1	1,435	22,954
5	-1	-1	1	-1	0,814	13,017
6	1	-1	1	-1	0,407	13,017
7	-1	1	1	-1	2,378	19,021
8	1	1	1	-1	1,387	22,192
9	-1	-1	-1	1	0,975	15,601
10	1	-1	-1	1	0,761	24,337
11	-1	1	-1	1	2,312	18,495
12	1	1	-1	1	1,393	22,294
13	-1	-1	1	1	1,026	16,413
14	1	-1	1	1	0,755	24,164
15	-1	1	1	1	2,302	18,414
16	1	1	1	1	1,408	22,521
17	0	0	0	0	0,984	15,746
18	0	0	0	0	1,035	16,564
19	0	0	0	0	1,131	18,098

4.3.1.1 Influência das variáveis massa, concentração, pH e tempo na variável q_t

A Figura 8 apresenta as influências das variáveis independentes (massa, concentração, pH e tempo) na variável resposta q_t através do diagrama de Pareto. A variável independente concentração apresentou efeito positivo, o que significa que a medida que aumento a concentração a quantidade de corante adsorvida por massa de MCV utilizada também aumenta, a elevação da concentração do corante na solução faz com que o meio fique saturado e ocorra uma maior facilidade para a adsorção pelo MCV. O fator independente massa e a interação entre concentração*massa apresentaram efeito negativo, isso quer dizer que à medida que os aumento há uma diminuição no q_t. Sendo q_t uma relação entre a quantidade de corante adsorvido e a quantidade de MCV utilizada, existe uma quantidade de adsorvente que apresenta uma melhor eficiência no processo e ao aumentar está massa utilizada, mesmo havendo mais adsorção do corante, não significa que haverá um aumento na eficácia do adsorvente. Em estudo realizado por Rocha *et al.* (2012) observaram os mesmo resultados, obtiveram uma redução de 45% na capacidade adsortiva aumentando a massa de MCV de 0,1 para 0,3 g. Os fatores independentes pH e Tempo e suas interações não apresentaram valores estatisticamente significativos nos níveis estudados. A análise estatística foi feita com um nível de confiança de 95%.

Figura 8 – Diagrama de Pareto obtido com planejamento fatorial utilizando as variáveis massa, concentração, pH e tempo e tendo como variável resposta o q_t



A Tabela 11 apresenta a ANOVA e o coeficiente de determinação do planejamento fatorial 2^4 tendo como variável resposta o q_t. O valor de F_{cal}/F_{tab} nos

mostra que o modelo linear proposto é estatisticamente significativo dentro do intervalo de confiança de 95% e isso pode ser comprovado pelo valor de R^2 de 0,9657.

Tabela 11 – ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente o q_t e variáveis independentes massa, concentração, pH e tempo

FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	F_{cal}/F_{tab}	R^2	Qualidade do Ajuste (%)
Regressão	6,3643	3	2,1214	138,95	42,23	0,9657	92,30
Erro	0,2290	15	0,0153	F_{tab}			
Total	6,5933	18		3,29			

A Equação 12 apresenta o modelo matemático que representa a influência das variáveis independentes na quantidade de corante adsorvida por MCV utilizado na adsorção, os valores destes fatores são codificados de acordo com o planejamento experimental.

$$q_t = 1{,}280564 - 0{,}304859X_1 + 0{,}532520X_2 - 0{,}145780X_1X_2 \qquad (12)$$

Onde:

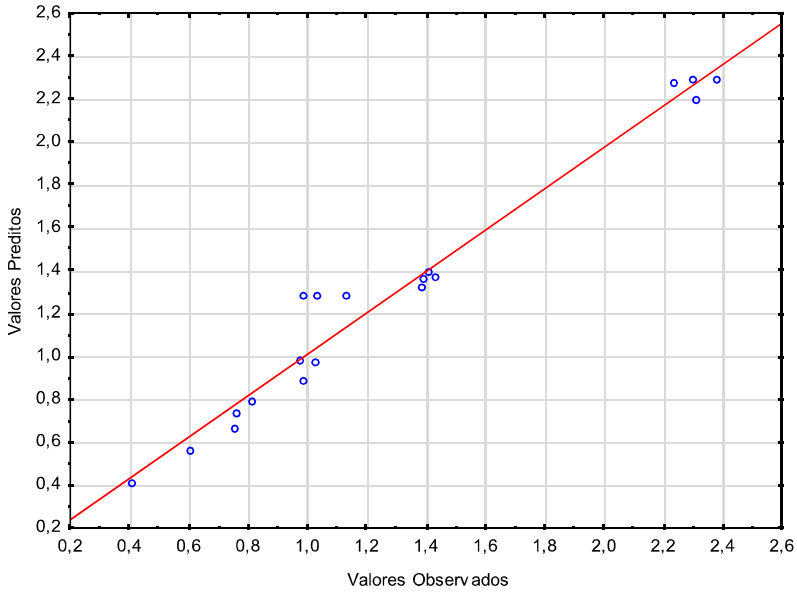
q_t = quantidade de corante adsorvido por massa de MCV utilizada;

X_1 = massa;

X_2 = concentração.

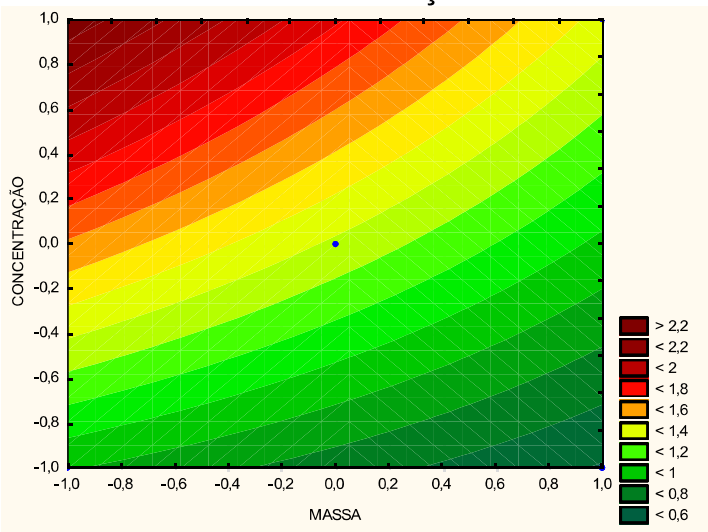
A Figura 9 apresenta os valores preditos e observados para a variável resposta q_t. Os pontos encontram-se dispersos em torno da diagonal apontando que o modelo descreve o processo de forma apropriada.

Figura 9 – Valores preditos e valores observados para o fator dependente q_t com planejamento fatorial envolvendo as variáveis massa, concentração, pH e tempo



A Figura 10 exibe o gráfico de contorno para a interação entre concentração e massa, mantendo as outras variáveis constantes. Para que se tenha maiores valores de q_t, maiores valores de concentração e menores valores de massa devem ser aplicados. Maciel (2013) realizou estudo de adsorção de corante com semente de siriguela e obteve resultados semelhantes, onde o aumento da massa utilizada estava relacionado com a diminuição do q_t.

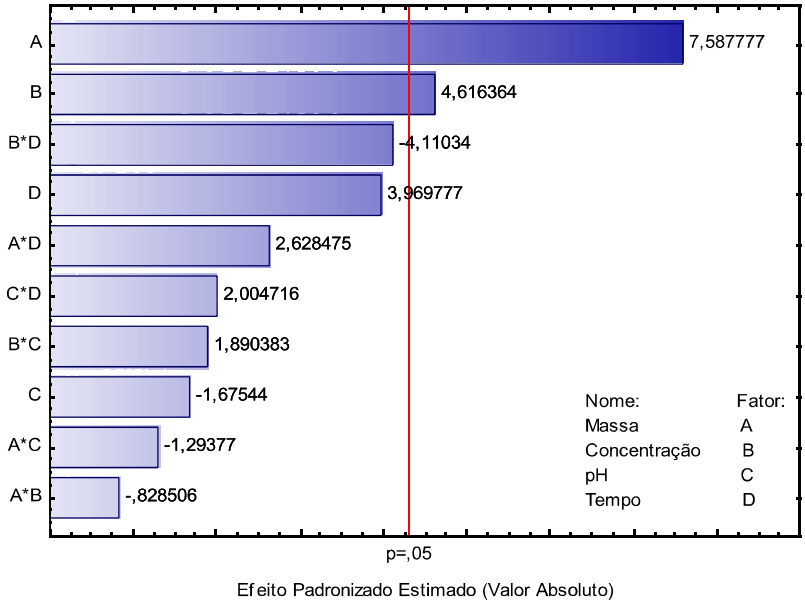
Figura 10 – Gráfico de contorno para a variável resposta q_t em função da massa e da concentração



4.3.1.2 Influência das variáveis massa, concentração, pH e tempo na variável remoção de adsorvente

A Figura 11 apresenta o diagrama de Pareto para a variável resposta redução de corante com as influências dos fatores independentes (massa, concentração, pH e tempo). As variáveis independentes massa e concentração apresentam efeito positivo, isso quer dizer que à medida que aumento essas variáveis há uma maior redução de concentração de corante no meio. Com relação ao aumento da concentração no meio, esse resultado está relacionado com a força motriz do processo de adsorção, o ambiente mais saturado irá facilitar a transferência de massa. Arim (2014) obteve resultados semelhantes ao estudar a adsorção do corante vermelho do congo por semente de mamão formosa, ao elevar a concentração de corante na solução, houve uma maior redução da mesma após a adsorção. Com relação ao aumento de adsorvente no meio, o acréscimo de massa de adsorvente na solução aumenta a presença de sítios ativos e faz com que haja maior redução da concentração de corante. As variáveis independentes pH e o tempo não apresentaram resultados estatisticamente significativos dentro dos níveis estudados neste trabalho. A análise estatística foi feita com um nível de confiança de 95%.

Figura 11 – Diagrama de Pareto para a variável resposta redução de corante com planejamento fatorial analisando as variáveis massa, concentração pH e tempo



A Tabela 12 apresenta a análise de variância do modelo e seu coeficiente de determinação tendo como variável resposta a redução da concentração do corante. O teste de hipótese F mostra que o modelo linear proposto é estatisticamente

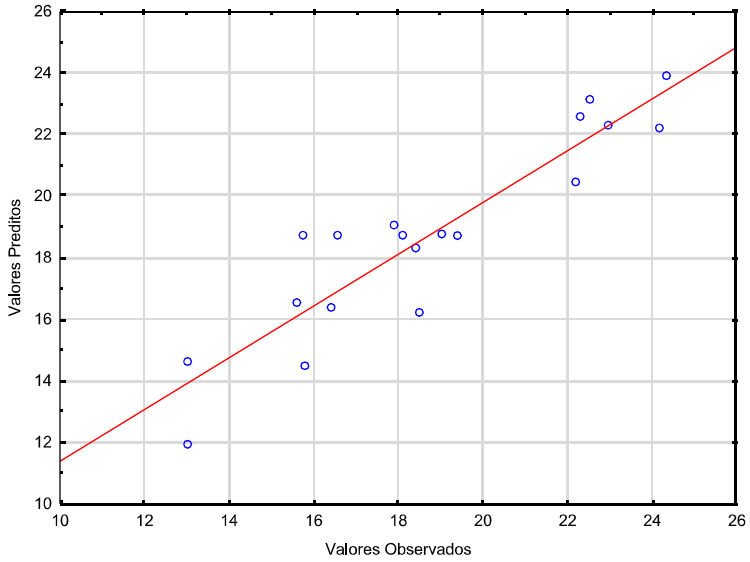
significativo dentro do intervalo de 95% mesmo observando que o valor do coeficiente de determinação não foi muito elevado.

Tabela 12 – Resultados da ANOVA e o coeficiente de determinação do modelo tendo como variável resposta a redução do adsorvente e variáveis independentes massa, concentração, pH e tempo

FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste (%)
Regressão	112,4397	2	56,2199	25,469	7,02	0,8411	64,26
Erro	35,3184	16	2,2074	F_{tab}			
Total	147,7581	18		3,63			

Os valores preditos e observados para a variável redução podem ser vistos na Figura 12. É notável que a maioria dos valores encontram-se afastados da reta o que demonstra o baixo valor do coeficiente de determinação.

Figura 12 – Valores preditos e observados para a variável resposta redução analisando as variáveis independentes massa, concentração, pH e tempo



A Equação 13 apresenta o modelo matemático que representa a redução de corante na adsorção. O modelo proposto leva em conta os efeitos das variáveis independentes massa e concentração, os valores destes fatores são codificados de acordo com o planejamento experimental.

$$Red_{\%} = 18{,}73306 + 2{,}26473X_1 + 1{,}37785X_2 \qquad (13)$$

Onde:

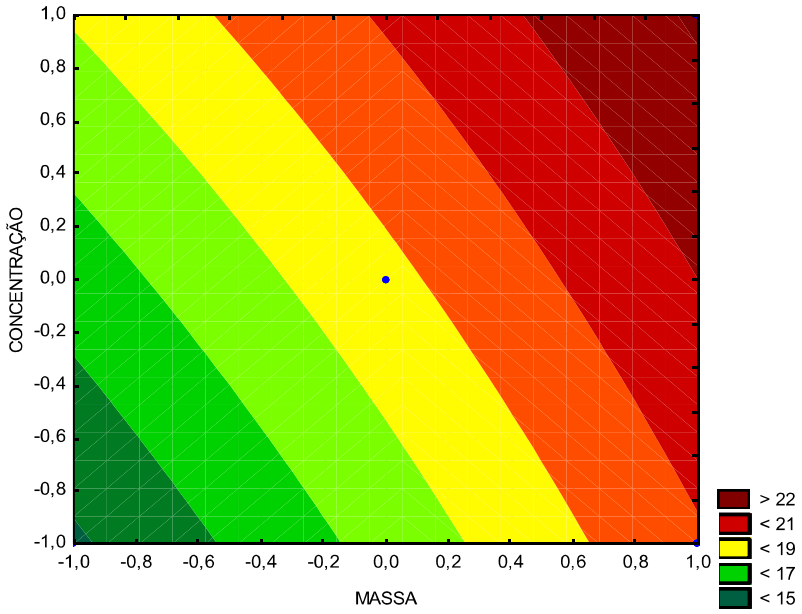
$Red_{\%}$ = redução de corante na adsorção;

X_1 = massa;

X_2 = concentração.

A Figura 13 apresenta o gráfico de contorno para a variável dependente redução de corante que traz as interações entre massa e concentração. O gráfico mostra que para maiores valores de redução de corante após a adsorção deve-se aumentar as variáveis concentração e massa.

Figura 13 – Gráfico de contorno para a variável resposta redução com planejamento fatorial analisando as variáveis concentração e massa



4.3.2 Verificação do Efeito das Variáveis Massa, Concentração, pH, Tempo e Lavagem do MCV na Adsorção

O planejamento fatorial de 2^5 foi feito tendo como variáveis resposta a quantidade de corante adsorvida por massa de MCV utilizada (q_t) e a redução de corante após a adsorção. O planejamento fatorial e os dados de entrada podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 – Planejamento fatorial completo 2^5 e valores de entrada

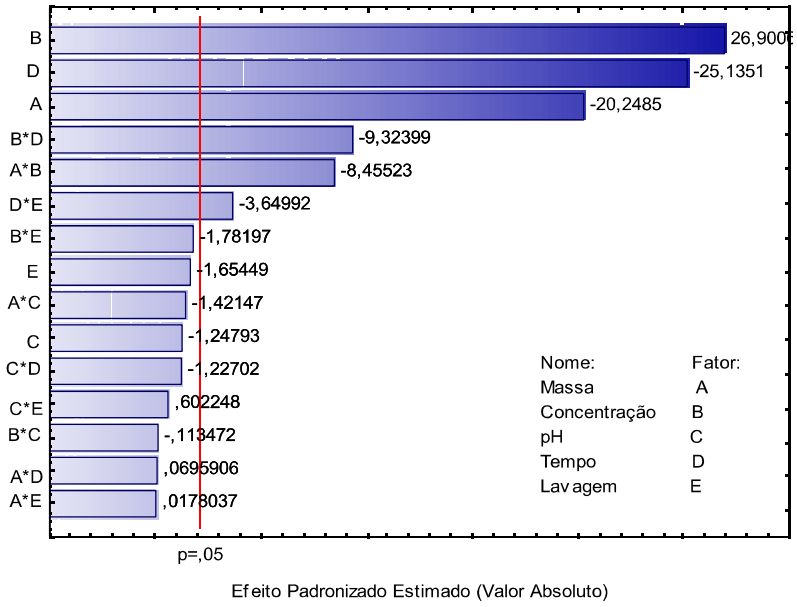
Exp.	Massa (g)	Concentração ($mg.L^{-1}$)	pH	Tempo (min)	Lavagem	q_t ($mg.g^{-1}$)	Redução (%)
1	-1	-1	-1	-1	-1	0,987	15,789
2	1	-1	-1	-1	-1	0,606	19,398
3	-1	1	-1	-1	-1	2,236	17,892
4	1	1	-1	-1	-1	1,435	22,954
5	-1	-1	1	-1	-1	0,814	13,017
6	1	-1	1	-1	-1	0,632	20,214
7	-1	1	1	-1	-1	2,378	19,021
8	1	1	1	-1	-1	1,387	22,192
9	-1	-1	-1	1	-1	0,603	9,648
10	1	-1	-1	1	-1	0,263	8,423
11	-1	1	-1	1	-1	1,351	10,811
12	1	1	-1	1	-1	0,744	11,907
13	-1	-1	1	1	-1	0,639	10,229
14	1	-1	1	1	-1	0,186	5,954
15	-1	1	1	1	-1	1,326	10,610
16	1	1	1	1	-1	0,441	7,049
17	-1	-1	-1	-1	1	0,975	15,601
18	1	-1	-1	-1	1	0,761	24,337
19	-1	1	-1	-1	1	2,312	18,495
20	1	1	-1	-1	1	1,393	22,294
21	-1	-1	1	-1	1	1,026	16,413
22	1	-1	1	-1	1	0,755	24,164
23	-1	1	1	-1	1	2,302	18,414
24	1	1	1	-1	1	1,408	22,521
25	-1	-1	-1	1	1	0,526	8,423
26	1	-1	-1	1	1	0,153	4,900
27	-1	1	-1	1	1	1,132	9,058
28	1	1	-1	1	1	0,457	7,305
29	-1	-1	1	1	1	0,525	8,397
30	1	-1	1	1	1	0,038	1,221
31	-1	1	1	1	1	1,154	9,230
32	1	1	1	1	1	0,354	5,669

4.3.2.1 Influência das variáveis massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV na variável q_t

A Figura 14 apresenta o diagrama de Pareto obtido através do planejamento fatorial com as variáveis independentes massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV e variável resposta q_t. O fator principal concentração apresenta efeito positivo, isso significa que a medida em que aumento a concentração a variável

resposta (quantidade de corante adsorvido por massa de MCV utilizado) também aumenta, esse comportamento está relacionado com a saturação do meio que facilita a transferência de massa no processo de adsorção. Os fatores principais massa e tempo e as interações entre concentração*tempo, massa*concentração e tempo*lavagem apresentaram efeito negativo o que demonstra que ao aumentar estas variáveis a variável resposta irá diminuir.

Figura 14 – Diagrama de Pareto para q_t com planejamento experimental analisando as variáveis massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV



Nunes (2009) realizou estudo sobre a quantidade de massa de adsorvente que deve ser utilizada em um processo de adsorção, concluindo que o aumento de q_t não está relacionado com o aumento da massa pois ao elevar a quantidade desse parâmetro pode ocorrer um sub-aproveitamento do adsorvente. O MCV apresenta uma adsorção rápida, um estudo realizado por Teixeira *et al.* (2012) para adsorção do corante Cosmos Black com MCV resultou que nos 5 min iniciais o adsorvente já havia atingido seu ponto de equilíbrio. Os fatores principais pH e Lavagem não demonstraram efeito significativo para a variável resposta q_t dentro dos níveis estudados, porém a Lavagem teve efeito negativo ao interagir com a variável Tempo.

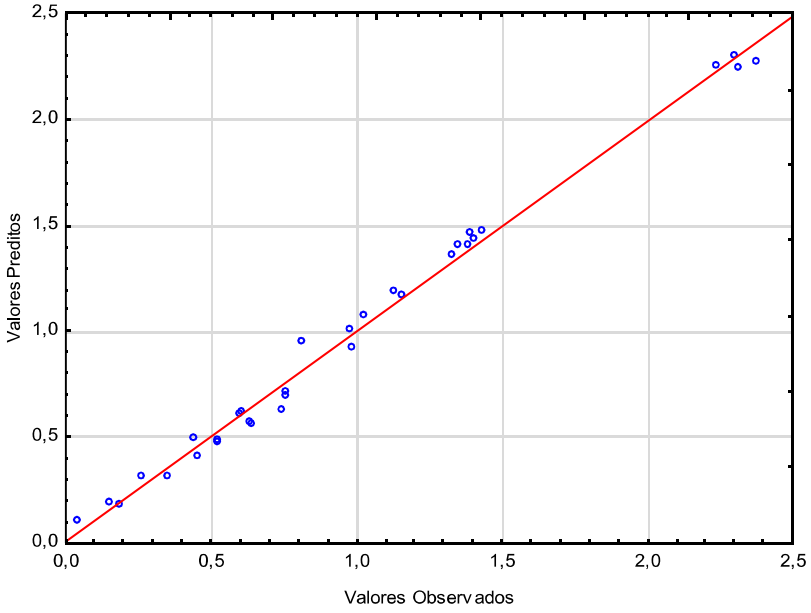
A Tabela 14 apresenta a ANOVA do modelo e seu coeficiente de determinação tendo como variável resposta o q_t. O teste F demonstra que o modelo proposto é estatisticamente significativo dentro do intervalo de 95% e capaz de predizer o comportamento de q_t no processo de adsorção.

Tabela 14 – ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente q_t e fatores independentes massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV

FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste (%)
Regressão	12,6983	6	2,1164	504,48	202,60	0,9918	98,42
Erro	0,1049	25	0,0042	F_{tab}			
Total	12,8032	31		2,49			

A Figura 15 traz a representação gráfica dos valores preditos e observados. Os dados encontram-se próximos a diagonal, os valores para o coeficiente de determinação e para a qualidade do ajuste do modelo foram 99,18 e 98,42, respectivamente, isso indica que o modelo matemático proposto consegue explicar o comportamento de q_t no processo de adsorção do MCV dentro dos níveis aqui estudados.

Figura 15 – Valores preditos e observados para a variável resposta q_t com planejamento fatorial e variáveis independentes massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV



A Equação 14 apresenta o modelo matemático que descreve a quantidade de corante adsorvido por massa de MCV utilizada. Esse modelo leva em conta os efeitos das variáveis independentes concentração, massa, tempo e as interações entre concentração*tempo, massa*concentração e tempo*lavagem, os valores destes fatores são codificados de acordo com o planejamento experimental.

$$q_t = 0{,}978073 - 0{,}289805X_1 + 0{,}385014X_2 - 0{,}359744X_3 - 0{,}121015X_1X_2 - 0{,}133449X_2X_3 - 0{,}052239X_3X_4 \quad (14)$$

Onde:

X_1 = massa;

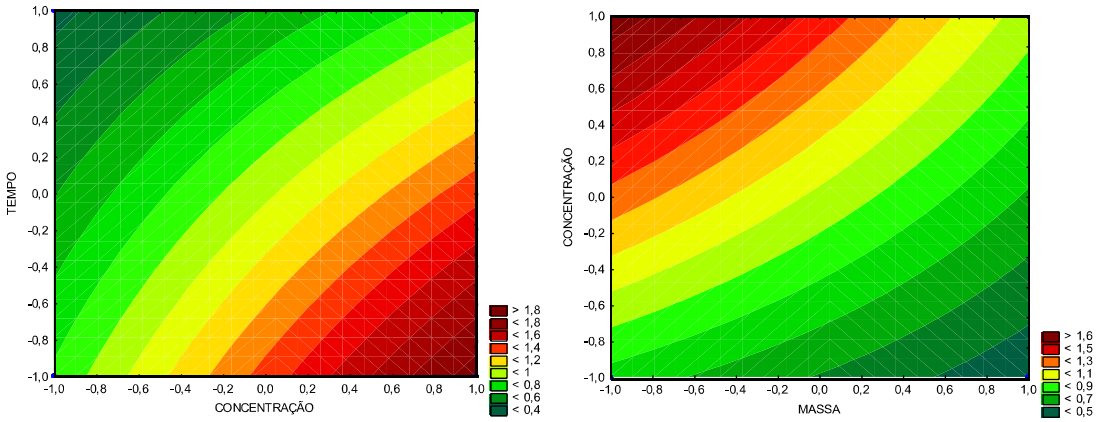
X_2 = concentração;

X_3 = tempo;

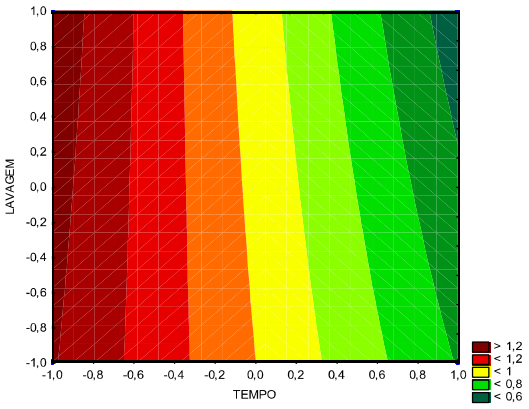
X_4 = lavagem.

A Figura 16 apresenta os gráficos de contorno para o q_t com as interações entre concentração*tempo, massa*concentração e tempo*lavagem. O gráfico a) apresenta a relação entre as variáveis concentração e tempo, para se obter maiores valores de q_t deve-se aumentar a concentração e diminuir o tempo de contato. O gráfico de contorno b) relaciona as variáveis massa e concentração, a medida em que a quantidade de adsorvente utilizado for menor e a concentração for maior haverá maiores valores de q_t. A Figura 16 c) apresenta a interação entre os fatores lavagem e tempo, mesmo essa interação apresentando um efeito significativo estatisticamente ($p < 0{,}05$) é possível notar a maior influência da variável tempo, para valores mais elevados de q_t é necessário um tempo de contato pequeno enquanto que a variável lavagem não demonstra elevada significância para o processo.

Figura 16 – Gráficos de contorno para a variável q_t com planejamento fatorial analisando as interações entre as variáveis independentes: a) tempo e concentração; b) concentração e massa; c) lavagem e tempo



a) b)

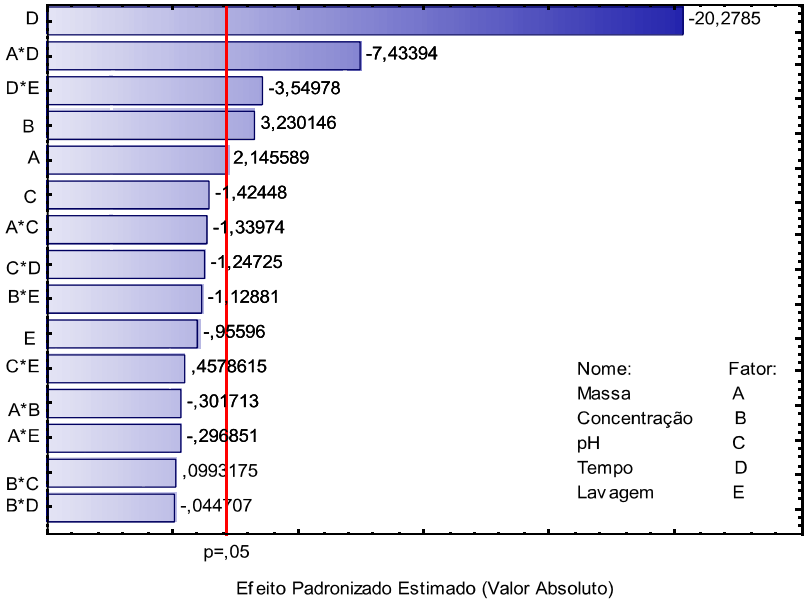


c)

4.3.2.2 Influência das variáveis massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV na variável redução de corante

Na Figura 17 observa-se as influências das variáveis independentes na redução de concentração através do diagrama de Pareto. O fator independente tempo apresentou efeito negativo, isso quer dizer que à medida que aumenta essa variável há diminuição da redução de corante, isso deve-se ao fato de que o MCV em contato com o corante Azul Cassafix CA-2G caracteriza uma adsorção rápida. Observamos que as variáveis independentes massa e concentração obtiveram valores positivos. A massa está relacionada com a presença de sítios ativos no meio, então, à medida que aumenta o valor deste parâmetro haverá mais sítios ativos disponíveis. Com relação à concentração, a quantidade de corante presente no meio tende a influenciar no processo de adsorção, quanto mais saturado estiver o meio maior a facilidade para a transferência de massa.

Figura 17 – Diagrama de Pareto para a variável dependente redução de corante com planejamento fatorial analisando as variáveis massa, concentração, pH, tempo de lavagem do MCV



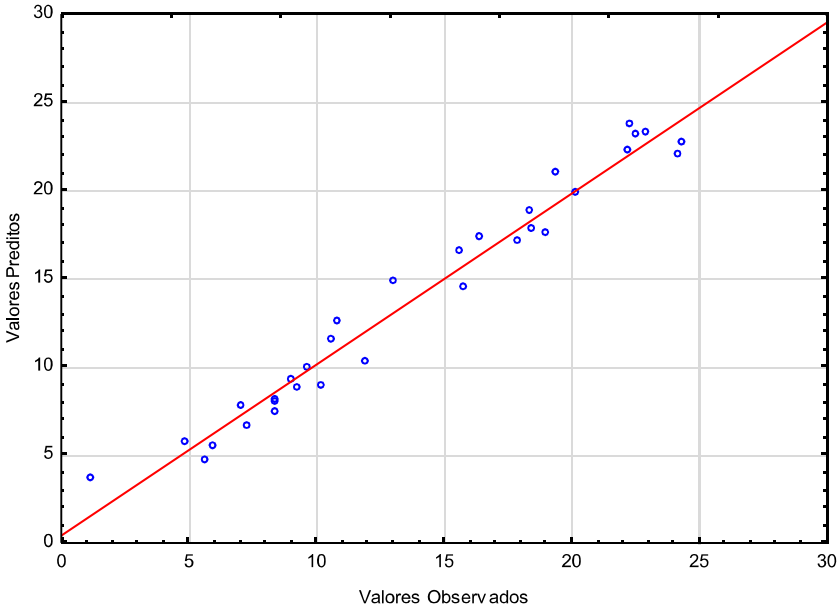
A Tabela 15 apresenta a ANOVA do modelo e o coeficiente de determinação. O valor de F_{cal} é maior que do F_{tab}, isso confirma que o modelo proposto é estatisticamente significativo dentro do intervalo de confiança de 95%. Com R^2 acima de 0,96 onfirma-se que o modelo prevê o comportamento da redução de concentração no processo de adsorção com os níveis aqui estudados.

A Figura 18 apresenta o gráfico que correlaciona os valores preditos e observados, os pontos encontram-se próximos da diagonal implicando ter uma boa representatividade do processo.

Tabela 15 – ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente a redução de concentração e fatores independentes massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV

FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste (%)
Regressão	28053,8780	5	5610,7756	3548,2	1369,96	0,9691	94,02
Erro	41,1140	26	1,5813	F_{tab}			
Total	28094,9920	31		2,59			

Figura 18 – Valores preditos e observados para a redução de corante com planejamento fatorial avaliando as variáveis massa, concentração, pH, tempo e lavagem do MCV



A Equação 15 apresenta o modelo matemático que representa a redução da concentração de corante. Ele leva em consideração os efeitos das variáveis tempo, concentração e massa e as interações entre massa*tempo e tempo*lavagem. Os valores destes fatores são codificados de acordo com o planejamento experimental.

$$Red_{\%} = 13{,}79842 + 0{,}60800X_1 + 0{,}91534X_2 - 5{,}74637X_3 - 2{,}10658X_1X_3 - 1{,}00591X_3X_4 \quad (15)$$

Onde:

X_1 = massa;

X_2 = concentração;

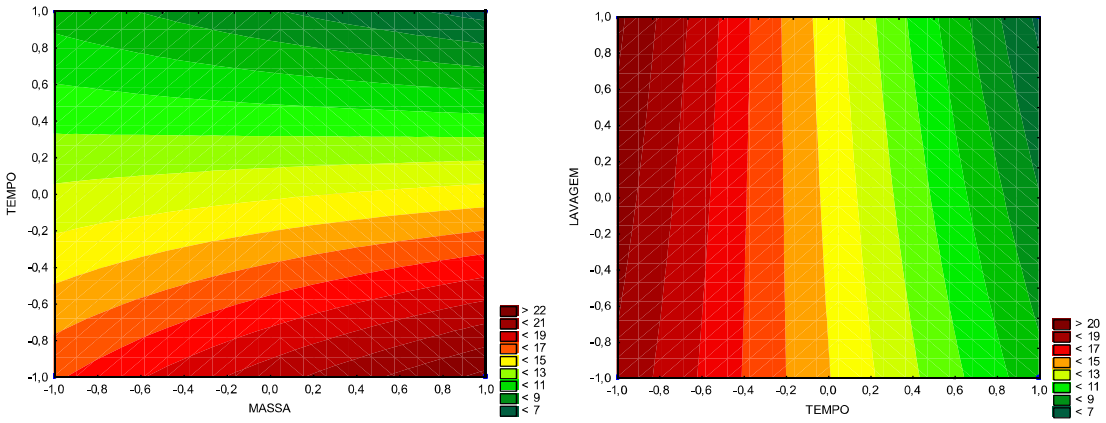
X_3 = tempo;

X_4 = lavagem.

Os gráficos de contorno para a redução de concentração podem ser vistos na Figura 19. Nota-se na Figura 19 a) que para obter maiores reduções de corante no processo de adsorção deve-se elevar o nível do fator massa e diminuir o do fator tempo. Apesar da interação entre tempo*lavagem ter apresentado significância estatística ($p < 0{,}05$), vê-se na Figura 19 b) que apenas a variável tempo sendo

modificada irá apresentar melhorias no processo de adsorção e que a variável lavagem não apresenta efeito considerável ao ser modificada.

Figura 19 - Gráficos de contorno para a variável redução de corante com planejamento fatorial analisando as interações entre as variáveis independentes: a) tempo e massa; b) lavagem e tempo



a) b)

4.4 Cinética de adsorção

Para melhor entendimento dos resultados, os experimentos de cinética de adsorção foram nomeados de 1 até 4, os detalhes de cada experimento estão explanados na Tabela 16.

Tabela 16 - Detalhes dos experimentos da cinética de adsorção

Experimento	Massa (g)	Lavagem	Volume (mL)	Concentração ($mg.L^{-1}$)	Temperatura da secagem do MCV (°C)
1	0,25	Não	25	100	80
2	0,50	Não	25	100	80
3	0,25	Sim	25	100	60
4	0,25	Sim	25	100	80

As Figuras 20, 21, 22 e 23 apresentam a cinética de adsorção do corante Azul Cassafix CA – 2G para os experimentos 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Analisando as Figuras 20 e 21 é possível observar que o experimento 2 apresentou uma quantidade de corante adsorvida maior, tendo o experimento 2 utilizado o dobro de MCV com relação ao 1, pode-se analisar a quantidade de corante adsorvida pela quantidade de MCV utilizada, na Figura 24 observa-se que o experimento 2 teve uma eficácia na adsorção menor que o experimento 1

comprovando que há uma relação entre a quantidade ideal de adsorvente e a solução utilizada durante o processo.

Figura 20 – Cinética de adsorção do experimento 1

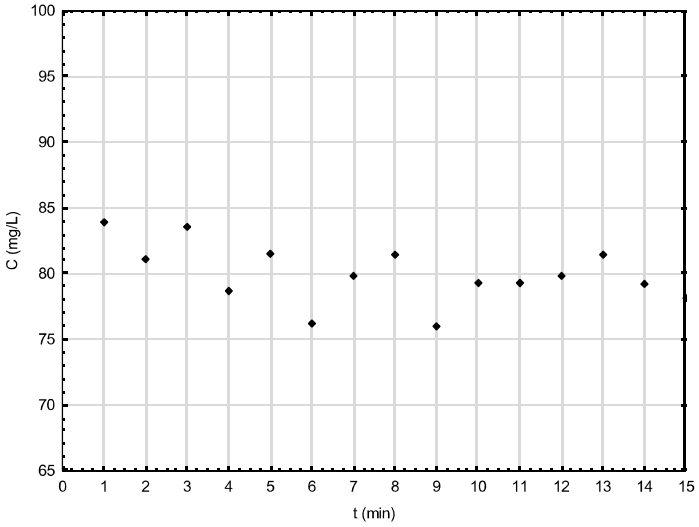


Figura 21 – Cinética de adsorção do experimento 2

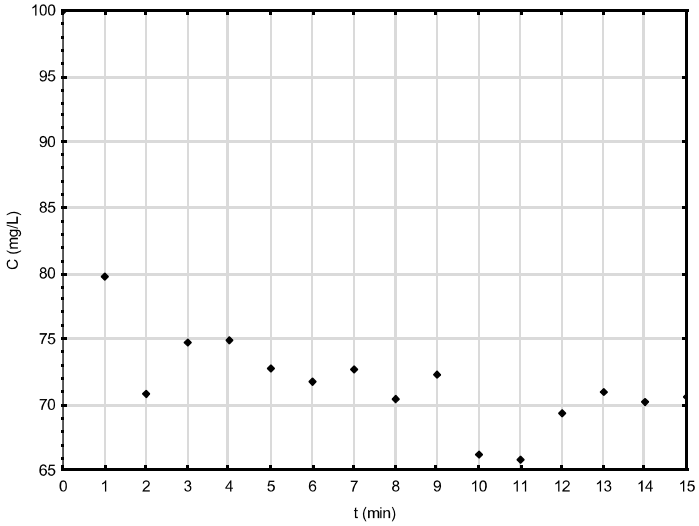


Figura 22 – Cinética de adsorção do experimento 3

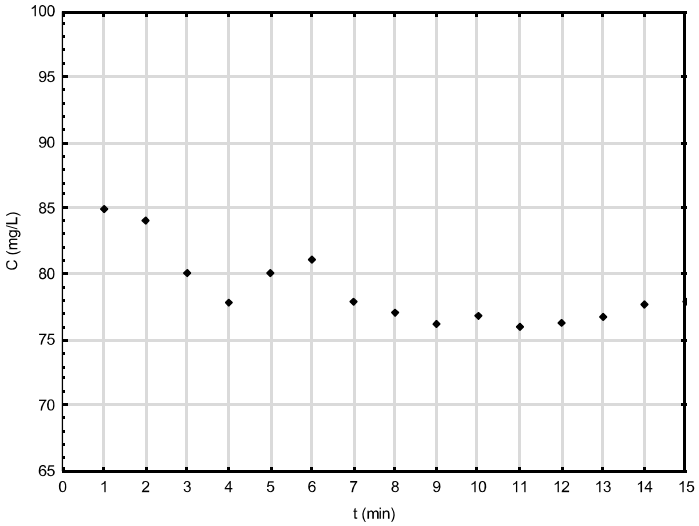
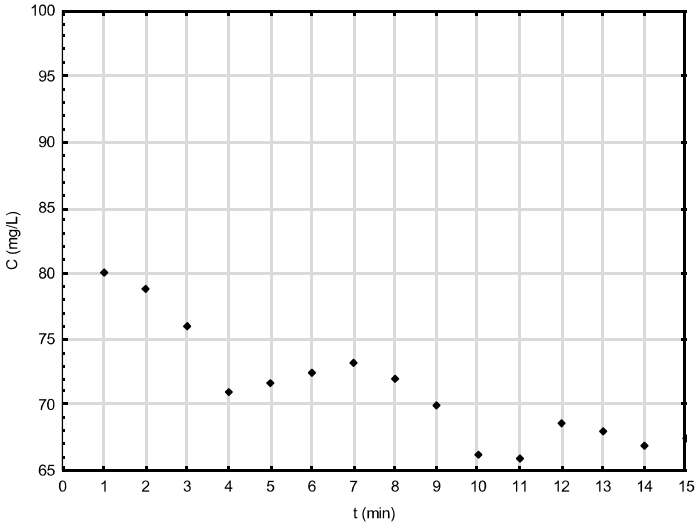


Figura 23 – Cinética de adsorção do experimento 4

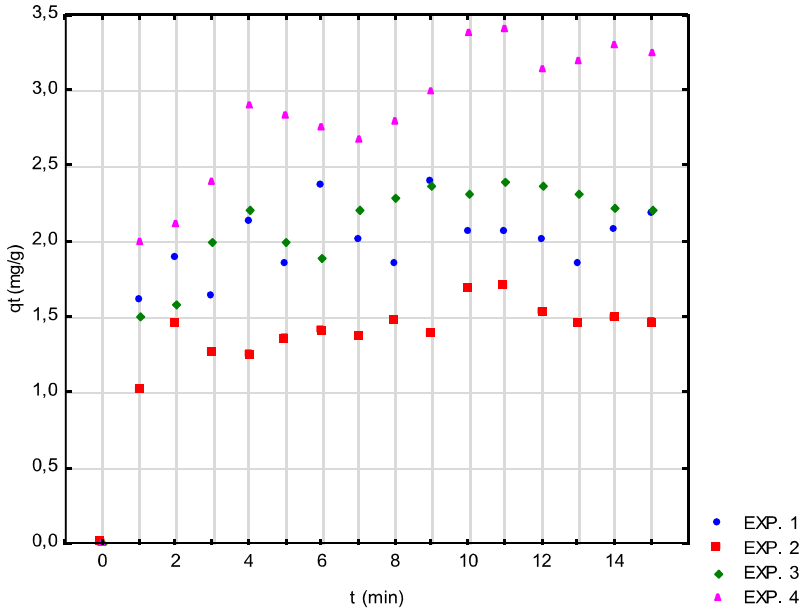


Sobre os experimentos 3 e 4 observa-se nas Figuras 22 e 23 que o último apresentou melhores resultados na adsorção com remoção de quase 35% e que o experimento 3 apresentou comportamento semelhante ao experimento 1. Analisando a Figura 24 nota-se que o experimento 4 apresentou melhor eficiência no processo de adsorção com relação a todos os outros experimentos, com valor de q_t igual a 3,41 $mg.g^{-1}$, este resultado pode estar relacionado com as sucessivas lavagens, o tratamento com a albumina e a secagem na temperatura de 80°C.

Um estudo realizado por Souza (2009) comprovou que a lavagem diminui a influência de compostos solúveis em água que contribuem para alteração das forças iônicas que ocorrem na adsorção, esse estudo foi efetuado com lavagens de 30 min

e após a 4ª lavagem iniciou-se uma estabilidade na condutividade da água residual. Há o aumento de sítios ativos.

Figura 24 – Quantidade de corante adsorvida por MCV utilizada



Na literatura há estudos que comprovam que o contato do MCV com a albumina para a retirada do tanino melhora significativamente o processo de adsorção quando o adsorvato utilizado são metais pesados. Leal (2003) estudou esse processo de lavagem do MCV para a adsorção do corante Remazol Black B e encontrou um aumento na eficiência da adsorção.

Pode-se observar que a adsorção ocorre de forma crescente e constante apenas no início do ensaio. Rocha *et al*. (2012) e Teixeira (2012) obtiveram resultados semelhantes, nos primeiros 10min utilizando o corante Cinza Reativo BF - 2R e 5min com o corante Cosmos Black, respectivamente, ambos empregando o MCV como adsorvente.

4.5 Modelagem cinética da adsorção

Para a modelagem dos dados de cinética da adsorção foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. A Tabela 17 apresenta os parâmetros estimados com os modelos utilizados.

Tabela 17 - Parâmetros estimados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem dos experimentos 1, 2, 3 e 4

	Modelo de Pseudo-Primeira Ordem		Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	
EXPERIMENTO	q_e	k_1	q_e	k_2
1	2,0480	1,3642	2,1446	1,3474
2	1,4638	1,1888	1,5634	1,2838
3	2,2438	0,8025	2,4356	0,5478
4	3,0871	0,6560	3,4208	0,2896

As Tabelas 18 e 19 apresentam a ANOVA e o coeficiente de determinação para os experimentos 1, 2, 3 e 4 utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Tanto o modelo de pseudo-primeira primeira ordem como o de pseudo-segunda ordem demonstraram bom desempenho na representação dos dados da adsorção do corante Azul Cassafix CA – 2G pelo MCV.

Tabela 18 – ANOVA e coeficiente de determinação do modelo de pseudo-primeira ordem aplicado aos dados dos experimentos 1, 2, 3 e 4

EXP.	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste (%)
1	**Regressão**	60,3297	2	30,1648	805,46	41,4544	0,9398	88,32
	Erro	0,5243	14	0,0375	F_{tab}			
	Total	60,8540	16		19,43			
2	**Regressão**	30,4823	2	15,2412	946,9608	48,737	0,9498	90,21
	Erro	0,2253	14	0,0161	F_{tab}			
	Total	30,7077	16		19,43			
3	**Regressão**	68,6089	2	34,3045	1368,740	70,445	0,9667	93,43
	Erro	0,3509	14	0,0251	F_{tab}			
	Total	68,9598	16		19,43			
4	**Regressão**	125,9097	2	62,9548	933,61	48,05	0,9538	90,97
	Erro	0,9440	14	0,0674	F_{tab}			
	Total	126,8537	16		19,43			

Ambos os modelos apresentaram coeficiente de determinação acima de 0,93, valor de F_{cal} acima de F_{tab} e erro médio quadrático baixo, esses resultados comprovam a aplicabilidade dos modelos no estudo em questão.

Tabela 19 – ANOVA e coeficiente de determinação do modelo pseudo-segunda ordem aplicado aos dados dos experimentos 1, 2, 3 e 4

EXP.	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste (%)
1	**Regressão**	60,3775	2	30,1888	887,01	45,6513	0,9454	89,38
	Erro	0,4765	14	0,0340	F_{tab}			
	Total	60,8540	16		19,43			
2	**Regressão**	30,5254	2	15,2627	1172,17	60,328	0,9596	92,08
	Erro	0,1823	14	0,0130	F_{tab}			
	Total	30,7077	16		19,43			
3	**Regressão**	68,7305	2	34,3653	2098,76	108,02	0,9783	95,71
	Erro	0,2292	14	0,0164	F_{tab}			
	Total	68,9598	16		19,43			
4	**Regressão**	126,3350	2	63,1675	1704,85	87,74	0,9749	95,04
	Erro	0,5187	14	0,0371	F_{tab}			
	Total	126,8537	16		19,43			

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem determinam que a força motriz no processo de adsorção é a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e da fase líquida no equilíbrio, sendo a taxa de adsorção proporcional à força motriz para a equação de pseudo-primeira ordem e o quadrado da força motriz para o modelo de pseudo-segunda ordem (Ho Mackay, 1998).

Graebin (2014) analisou a adsorção entre um material feito a partir do bagaço da cana-de-açúcar e do metal níquel encontrando resultados semelhantes, utilizando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem obteve coeficientes de determinação acima de 0,9907 para ambos.

As Figuras 25 e 26 apresentam os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente, aplicados aos dados experimentais do experimento 4.

A modelagem dos experimentos 1, 2 e 3 encontram-se no Apêndice D.

Figura 25 – Dados do experimento 4 ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem

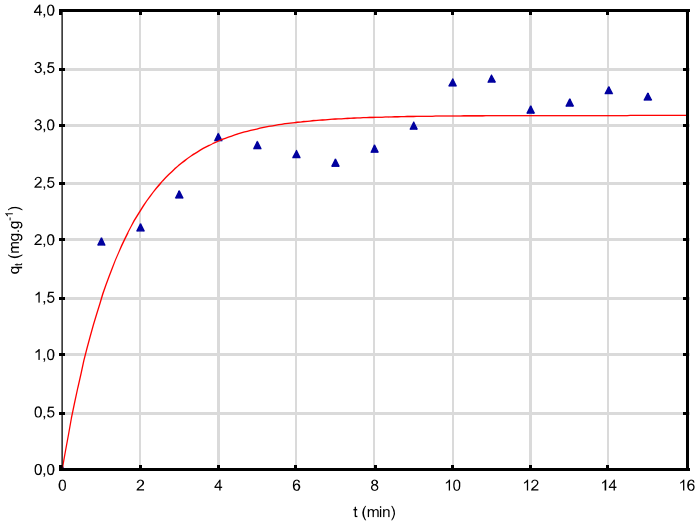
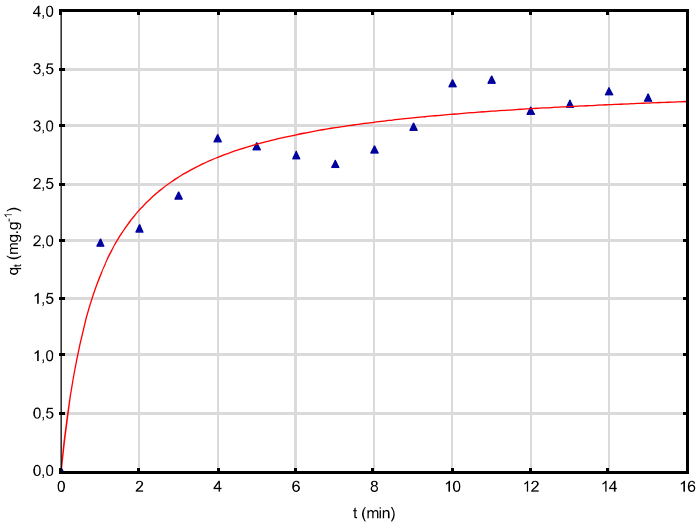


Figura 26 – Dados do experimento 4 ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem



4.6 Isotermas de equilíbrio

Os modelos de Lagmuir, Freudlich, Tóth, Radke e Praunsnitz, Redlich e Peterson e Sips foram utilizados para tentar descrever o comportamento da adsorção do MCV com o corante Azul Cassafix CA – 2G.

A Tabela 20 apresenta os parâmetros dos modelos analisando e a Tabela 21 apresenta a ANOVA e seus respectivos coeficientes de determinação. A maioria dos modelos apresentaram o coeficiente de determinação bem próximos, com exceção dos modelos de Freundlich e Redlich e Peterson, tendo a isoterma de Sips demonstrado melhor concordância com os resultados apresentados nesse trabalho.

Tabela 20 – Valores dos parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Tóth, Radke e Praunsnitz, Redlich e Peterson e Sips.

Langmuir	$q_{máx}$ (mg.g^{-1})	K_L	
	6,5449	0,0003	
Freundlich	K_F	n_F	
	0,0108	0,8743	
Tóth	$q_{máx}$ (mg.g^{-1})	K_T	n_T
	5,6771	0,0001	1,9242
Radke e Praunsnitz	K_R	F_{rp}	n_R
	0,0222	0,0003	2,5161
Redlich e Peterson	$q_{máx}$ (mg.g^{-1})	K_P	n_P
	0,1385	0,1476	-0,321
Sips	$q_{máx}$ (mg.g^{-1})	K_S	n_S
	1,6298	0,0235	4,8351

Todas as isotermas analisadas apresentaram F_{cal} maior que F_{tab} e erro médio quadrático baixo, isso implica que os modelos aqui analisados descrevem o equilíbrio da adsorção dentro do intervalo de confiança de 95% e é estatisticamente significativo.

A isoterma de Sips correlaciona as isotermas de Langmuir e Freudlich dependendo da concentração do adsorvato presente no meio, com concentrações elevadas a isoterma apresenta características semelhantes ao modelo de Langmuir e em baixas concentrações o modelo irá se comportar como a isoterma de Freudlich (SIPS, 1948).

Cardoso (2010) estudou a remoção do corante Azul de Metileno utilizando a casca de pinhão *in natura* e carbonizada obtendo resultados que corroboram com os do presente trabalho, a isoterma de Sips foi a que melhor descreveu o equilíbrio da adsorção juntamente com o modelo de Radke e Praunsnitz.

Em trabalho realizado por Sousa (2015) utilizando farinha advinda da casca de banana como adsorvente de corante têxtil, o modelo de Sips foi o que melhor descreveu o comportamento da adsorção no equilíbrio, notando que a isoterma de Sips tem como característica uma adsorção inicial baixa e que ocorre uma

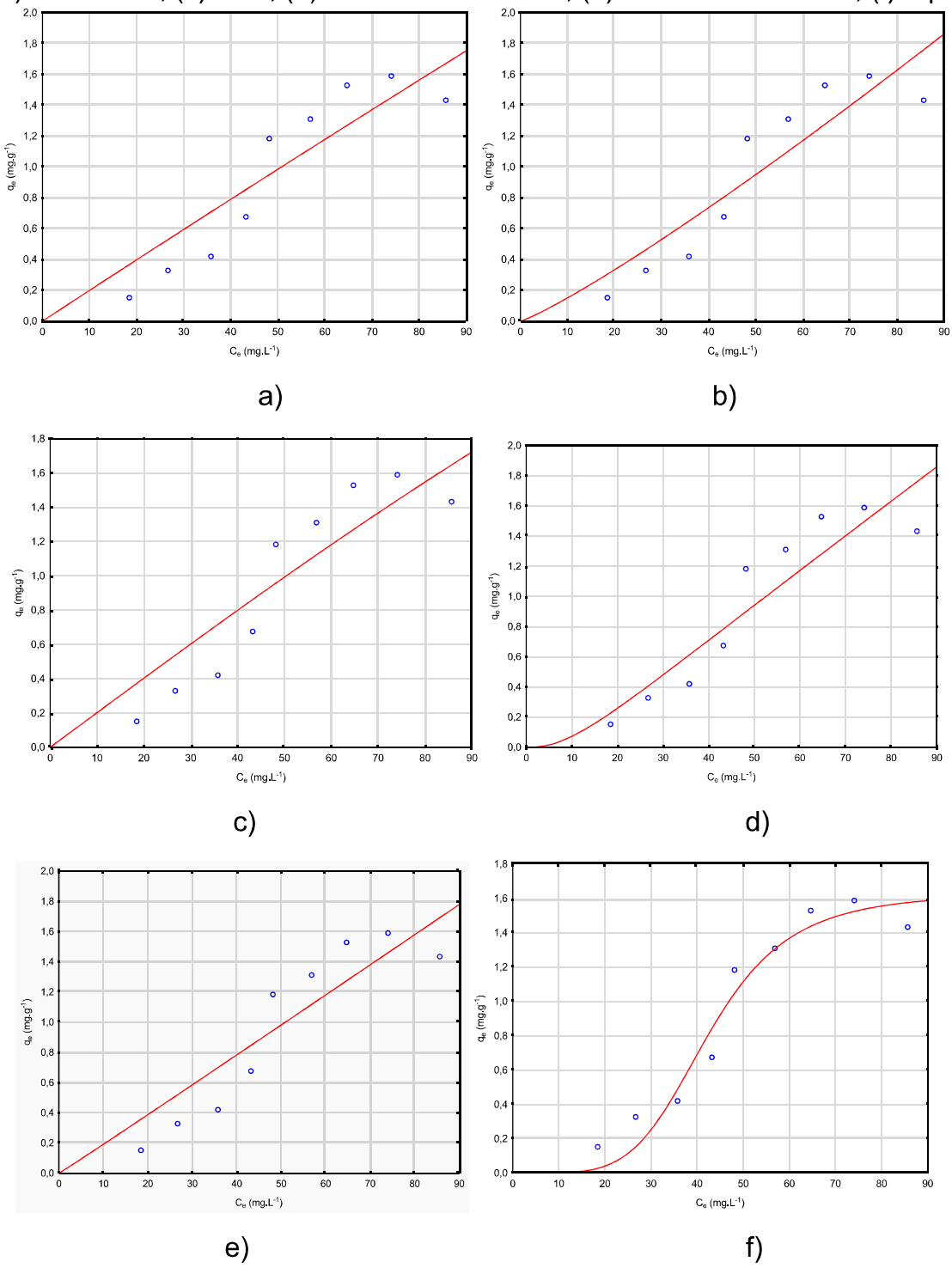
associação entre as moléculas fazendo com que o número de moléculas adsorvidas aumente.

Tabela 21 – ANOVA e coeficiente de determinação dos modelos de Langmuir, Freundlich, Tóth, Radke e Praunsnitz, Redlich e Peterson e Sips.

MODELO	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste (%)
Langmuir	Regressão	10,3542	2	5,1771	67,23	13,08	0,9101	82,82
	Erro	0,4362	6	0,077	F_{tab}			
	Total	10,7904	8		5,14			
Freundlich	Regressão	10,3821	2	5,1910	76,23	14,83	0,9161	83,92
	Erro	0,4083	6	0,0681	F_{tab}			
	Total	10,7904	8		5,14			
Tóth	Regressão	10,3546	3	3,4515	39,58	7,31	0,9102	82,84
	Erro	0,4358	5	0,0872	F_{tab}			
	Total	10,7904	8		5,42			
Radke e Praunsnitz	Regressão	10,4273	3	3,4758	47,88	8,83	0,9257	85,7
	Erro	0,3631	5	0,0726	F_{tab}			
	Total	10,7904	8		5,42			
Redlich e Peterson	Regressão	10,3622	3	3,4541	40,30	7,44	0,9118	83,14
	Erro	0,4283	5	0,0857	F_{tab}			
	Total	10,7904	8		5,42			
Sips	Regressão	10,6612	3	3,5537	137,74	25,41	0,9742	94,91
	Erro	0,1292	5	0,0258	F_{tab}			
	Total	10,7904	8		5,42			

A Figura 27 apresenta os dados experimentais ajustados as isotermas de Langmuir, Freudlich, Tóth, Radke e Praunsnitz, Redlich e Peterson e Sips.

Figura 27 – Dados experimentais ajustados as isotermas de adsorção: (a) Langmuir; (b) Freundlich; (c) Tóth; (d) Radke e Praunsnitz; (e) Redlich e Peterson; (f) Sips.



5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na obtenção do adsorvente utilizando o MCV, inicialmente um estudo da cinética de secagem com as temperaturas de 60 e 80 °C foi realizado. A umidade de equilíbrio foi atingida em um tempo menor à 80 °C do que à 60 °C e o modelo de Midili demonstrou uma melhor eficiência na representação dos dados observados com coeficiente de determinação acima de 0,999.

O planejamento fatorial 2^4 analisou as interações entre massa, concentração, pH e tempo nas variáveis resposta q_t e redução de concentração. Para melhores resultados de q_t o planejamento apontou que menores valores de massa e maiores valores de concentração iriam tornar o processo mais eficiente, o maior valor de q_t foi de 2,378, justamente nessas condições. A redução da concentração do corante se dá aumentado os valores de massa e de concentração no meio. Os fatores pH e tempo não apresentaram relevância estatística dentro dos níveis estudados.

O planejamento fatorial 2^5 estudou as interações entre massa, concentração, pH, tempo e lavagem do adsorvente nas variáveis dependentes q_t e redução de concentração. O valor máximo de q_t está relacionado a menores valores de massa, maiores valores de concentração e menores valores de tempo de contato. A redução da concentração no meio se dá em condições onde a massa e a concentração encontram-se com seus maiores valores e o tempo de contato é menor. A lavagem do adsorvente apresentou uma melhora baixa porém significativa no processo, o pH, dentro dos níveis estudados, não foi estatisticamente significativo.

No estudo da cinética de adsorção o experimento 4 (m = 0,25g, com lavagem, v = 25 mL, C = 100 $mg.L^{-1}$ e T = 80 °C) apresentou os melhores valores de q_t e tanto o modelo cinético de pseudo-primeira ordem como o de pseudo-segunda ordem demonstraram boa representatividade dos dado. No estudo de equilíbrio, a isoterma de Sips foi a que melhor descreveu o comportamento da adsorção.

O coco verde é uma biomassa facilmente encontrada, principalmente no litoral brasileiro, tem baixo custo e assim torna-se atrativo para pesquisas em diversas áreas. No presente trabalho foi possível concluir que o MCV tem potencial para ser um adsorvente de baixo custo e eficiente, nas condições estudadas e tendo como adsorvato o corante Azul Cassafix CA-2G ele ainda apresenta eficiência

pequena com relação a outros bioadsorventes, melhorias nas condições operacionais e estudos com modificações químicas do material podem vir a aumentar essa eficiência.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. **Corantes e Pigmentos**. Disponível em: < abiquim.org.br/corantes/cor_classificação.asp >. Acessado em 07 de Novembro de 2016.

Abit – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Perfil do Setor**. Disponível em: < http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor >. Acessado em 07 de Novembro de 2016.

ARAGÃO, W. M. **Coco Pós-Colheita**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. Brasília – DF. 2002.

ARIM, A. L.; RODRIGUES, L. M.; ALMEIDA, A. R. F.; **Análise da Eficiência de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Semente de Mamão Formosa (*carica papaya* l.) Seca em Leito Fixo com Fluxo de Ar Paralelo**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis – Santa Catarina. 2014.

BULUT, Y.; AYDIN, H.; **A Kinects and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsortion on Wheat Shells**. Desalination, v. 194, p. 259-267, 2006.

CARDOSO, N. F.; **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão *in natura* e Carbonizada como Adsorvente**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS. 2010.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil – Série P + L**. São Paulo. 2009.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Compilação de Técnicas de Prevenção à Poluição para a Indústria Têxtil**. São Paulo, 2002.

CLEMENTINO, M. L. M. **A Evolução da Indústria Têxtil no Contexto da Afirmação do Imperialismo Americano**. Disponível em: < http://www.ub.edu/geocrit/coloquio2012/actas/01-M-Miranda.pdf >. Acessado em 10 de Junho de 2015.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357/05**. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2005.

CORRADINE, E.; ROSA, M. de F.; MACEDO, B. P de; *et al*. **Composição Química, Propriedades Mecânicas e Térmicas da Fibra de Frutos de Cultivares de Coco Verde**. Revista Brasileira de Fruticultura. Jaboticabal – São Paulo. v. 31, n. 3, p.837-846. Setembro de 2009.

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Beneficiamento da Casca de Coco Verde**. Disponível em: < http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf >. Acessado em 11 de Junho de 2015.

ETENE – Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste. **Análise Retrospectiva e Prospectiva do Setor Têxtil no Brasil e no Nordeste**. Fortaleza – CE. Agosto de 2014.

EVANGELISTA NETO, A. A. **Secagem de Grãos de Girassol em Leito Fixo e em Leito de Jorro**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

FARIAS, R. P; **Secagem de Banana em Estufa: Efeitos Térmicos e Geométricos.** Tese. Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande – PB, 2011.

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

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

GRAEBIN, G. O. **Secagem do Bagaço de Cana-de-Açúcar e Estudo da sua Aplicação na Remoção de Metal Pesado**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Fevereiro de 2014.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis**. Química Nova. v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HO, Y, S.; MCKAY, G. **Sorption of dye from aqueous solution by peat.** Chemical Engineering Journal. v. 70, ed. 2, p. 115-124, 1998.

HONÓRIO, J. F.; GONÇALVES, G. C.; VEIT, M. T.; FAGUNDES-KLEN, M. R. **Adsorção do Corante Reativo Azul BF-5G em Casca de Soja: Parâmetros de Processos e Isotermas**. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá – São Paulo. 2014.

KUNZ, Ailton; et al. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis**. Química Nova. São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

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

LEAL, C. C. A. **Avaliação da Remoção do Corante *Remazol Black B* em Efluentes Têxteis Utilizando como Adsorvente o Mesocarpo do Coco Verde**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Curso de Mestrado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Pernambuco. 2003.

MACIEL, W. L. Z. **Estudo do Processo de Adsorção do Corante Azul Royal Dianix CC Presente em Meio Aquoso Empregando Carvão Ativado Obtido a Partir de um Resíduo Agroindustrial - Semente de Siriguela (*Spondias pupurea L*)**. Dissertação (Mestre em Ciências Ambientais). Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Março de 2013.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, p. 75-97, 1996.

MAHMOODI, N. M. **The effect of pH on the removal of anionic dyes from colored textile wasterwater 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.

MARTINS, L. M. **Estudo da Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Têxteis Visando o seu Reúso**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente). Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente da Universidade Federal do Piauí. 2011.

MONTEIRO, R. A. **Avaliação do Potencial de Adsorção de U, Th, Pb, Zn, e Ni Pelas Fibras de Coco**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2009.

NUNES, D. L. **Preparação de Carvão Ativado a partir de torta prensada de Raphanussativus L. e utilização para clarificação de soluções**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Programa de Pós Graduação da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte 2009.

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., , Uberlândia. Anais. 2009.

PARK, K. J.; ANTONIO, G. C.; OLIVEIRA, R. A.; PARK, K. J. B. **Conceitos de Processo Equipamentos de Secagem**. Disponível em: http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/concproceqsec_07.pdf. Acessado em 12 de Junho de 2015. Manual. 2007.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L. DUARTE, M. M. M. B. **Avaliação do Processo Adsortivo Utilizando Mesocarpo de Coco Verde para Remoção do Corante Cinza Reativo BF – 2R**. Química Nova. vol. 35, n° 7, p 1364-1374. 2012.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Poweders and Porous Solids: principles, methodology and applications**. Academic Press. Londres. 1999.

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

RUTHEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons, New York, NY .1984.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D, K, KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. **Carionic and Anionic dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review.** Desalination,v. 280, n. 1 – 3, p. 1-13, 2011.

SILVA, A. T. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de Pinus elliottii como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. Universidade Federal de Santa Catarina. 2005.

SINDIMALHAS - Sindicato das Indústrias Têxteis de Malhas no Estado de Minas Gerais. **História da Indústria Têxtil no Brasil**. Disponível em: < http://www.sindimalhas.com.br/estudos_conteudo,14,6.html# > . Acessado em 10 de Junho de 2015).

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

SOUSA, D. D. **Produção e Avaliação de Bioadsorventes Obtidos da Farinha da Casca de Banana para a Remoção de Corantes Têxteis em Águas Residuárias**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande – PB. 2015.

SOUZA, J. L. **Mesocarpo do Coco Verde (*Coco Nucifera*) como Adsorvente para os Corantes: Turquesa Remazol e Azul Remazol**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão. São Luís – MA. 2009.

TÓTH, J.; **State Equations on the Solid Gas Interface Layer**. Acta Chemistry. V. 69, p. 311 – 317, 1971.

TEIXEIRA, V. G. COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divilbenzeno**. Química Nova, 2001.

TEIXEIRA, M. P.; AIRES, A. M. L.; SILVA, S. L. L.; SOUZA, J. L.; HOLANDA, C. A.; **Mesocarpo de Coco Verde como Adsorvente na Remoção do Corante Têxtil Cosmos Black**. VII Congresso Norte e Nordeste de Pesquisa e Inovação. Palmas, Tocantins. 2012.

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

APÊNDICE A

Tabela A1 – Dados obtidos durante os experimentos de secagem na temperatura de 60 °C.

T (min)	U* - EXP. 1	U* - EXP. 2	U* - EXP. 3	MÉDIA
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
5	0,9924	0,9939	0,9942	0,9935
10	0,9788	0,9837	0,9838	0,9821
15	0,9641	0,9710	0,9708	0,9686
20	0,9473	0,9574	0,9570	0,9539
25	0,9306	0,9426	0,9421	0,9384
30	0,9156	0,9303	0,9275	0,9245
35	0,9013	0,9159	0,9128	0,9100
40	0,8859	0,9015	0,8986	0,8953
45	0,8721	0,8869	0,8847	0,8812
50	0,8574	0,8707	0,8710	0,8664
55	0,8435	0,8576	0,8580	0,8530
60	0,8295	0,8445	0,8458	0,8399
100	0,7157	0,7403	0,7431	0,7330
110	0,6955	0,7098	0,7199	0,7084
120	0,6705	0,6932	0,6956	0,6864
130	0,6447	0,6687	0,6721	0,6618
140	0,6205	0,6461	0,6499	0,6388
150	0,5979	0,6243	0,6314	0,6178
160	0,5764	0,6015	0,6078	0,5952
170	0,5536	0,5811	0,5859	0,5735
180	0,5337	0,5572	0,5640	0,5516
195	0,4999	0,5259	0,5440	0,5233
210	0,4711	0,4954	0,5084	0,4916
225	0,4414	0,4675	0,4814	0,4635
240	0,4077	0,4405	0,4551	0,4344
255	0,3879	0,4095	0,4289	0,4088
270	0,3611	0,3865	0,4036	0,3837
285	0,3355	0,3595	0,3827	0,3593
300	0,3121	0,3367	0,3600	0,3363
315	0,2898	0,3144	0,3392	0,3145
330	0,2673	0,2927	0,3169	0,2923
345	0,2470	0,2724	0,2976	0,2723
360	0,2281	0,2547	0,2787	0,2538
390	0,1929	0,2196	0,2419	0,2181
420	0,1615	0,1875	0,2109	0,1866
450	0,1334	0,1599	0,1828	0,1587
480	0,1092	0,1351	0,1573	0,1339
510	0,0854	0,1126	0,1325	0,1102
540	0,0677	0,0941	0,1107	0,0908
570	0,0527	0,0776	0,0920	0,0741
600	0,0399	0,0629	0,0755	0,0594
1440	0,0008	0,0013	0,0006	0,0009
1500	0,0001	0,0011	0,0002	0,0005
1560	0,0000	0,0003	0,0000	0,0001

Tabela A2 – Dados obtidos durante os experimentos de secagem na temperatura de 80 °C.

T (min)	U* - EXP. 1	U* - EXP. 2	U* - EXP. 3	MÉDIA
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
5	0,9890	0,9881	0,9842	0,9871
10	0,9753	0,9731	0,9659	0,9714
15	0,9567	0,9543	0,9447	0,9519
20	0,9374	0,9347	0,9221	0,9314
25	0,9162	0,9149	0,8993	0,9102
30	0,8946	0,8940	0,8788	0,8891
35	0,8738	0,8755	0,8570	0,8688
40	0,8541	0,8538	0,8362	0,8480
45	0,8340	0,8349	0,8180	0,8290
50	0,8133	0,8166	0,7994	0,8098
55	0,7950	0,7972	0,7791	0,7904
60	0,7780	0,7787	0,7609	0,7725
100	0,6313	0,6280	0,6203	0,6265
110	0,5992	0,5922	0,5829	0,5914
120	0,5645	0,5540	0,5490	0,5558
130	0,5350	0,5244	0,5195	0,5263
140	0,5033	0,4947	0,4924	0,4968
150	0,4806	0,4649	0,4647	0,4701
160	0,4538	0,4361	0,4378	0,4426
170	0,4272	0,4068	0,4138	0,4159
180	0,4023	0,3819	0,3906	0,3916
195	0,3674	0,3440	0,3560	0,3558
210	0,3327	0,3083	0,3208	0,3206
225	0,2973	0,2746	0,2896	0,2872
240	0,2667	0,2421	0,2587	0,2559
255	0,2413	0,2140	0,2349	0,2301
270	0,2132	0,1859	0,2092	0,2027
285	0,1886	0,1621	0,1859	0,1789
300	0,1627	0,1393	0,1624	0,1548
315	0,1400	0,1178	0,1440	0,1339
330	0,1206	0,0998	0,1249	0,1151
345	0,1028	0,0829	0,1081	0,0980
360	0,0862	0,0688	0,0915	0,0822
390	0,0611	0,0439	0,0622	0,0557
420	0,0413	0,0239	0,0397	0,0350
450	0,0266	0,0172	0,0233	0,0224
480	0,0158	0,0100	0,0118	0,0125
510	0,0083	0,0055	0,0049	0,0063
540	0,0033	0,0032	0,0010	0,0025
570	0,0007	0,0022	-0,0002	0,0009
600	-0,0003	0,0014	-0,0005	0,0002
1440	0,0003	0,0000	0,0001	0,0001
1500	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001

APÊNDICE B

Figura B1 – Ajuste da média dos dados obtidos à 60°C para o modelo Exponencial de dois termos

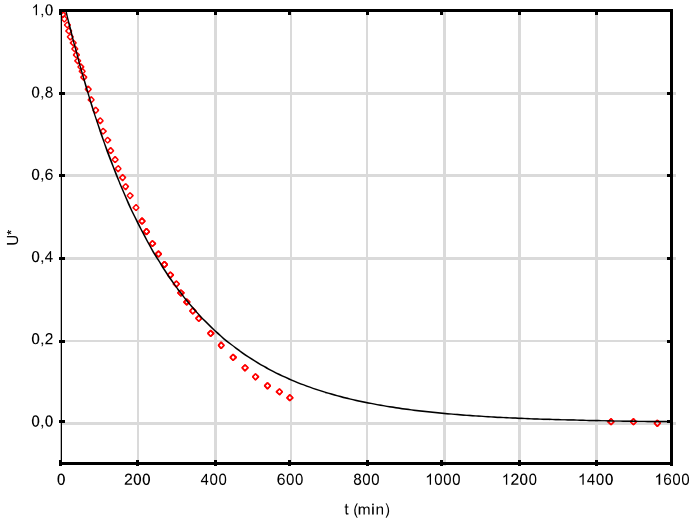


Figura B2 – Ajuste da média dos dados obtidos à 60°C para o modelo Henderson e Pabis

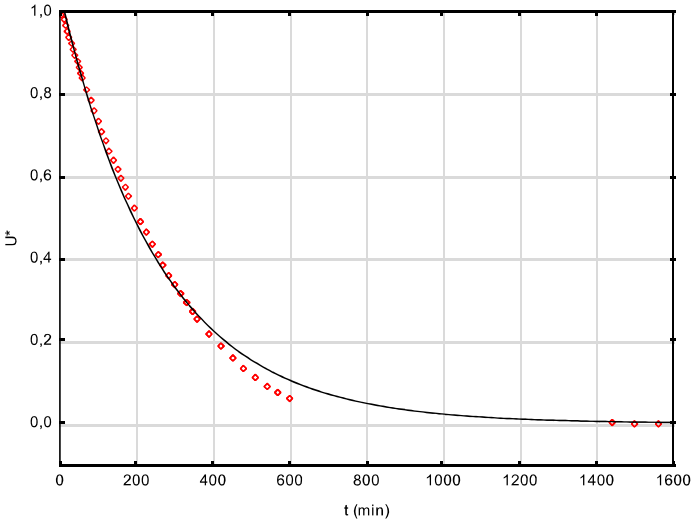


Figura B3 – Ajuste da média dos dados obtidos à 60°C para o modelo Logarítmico

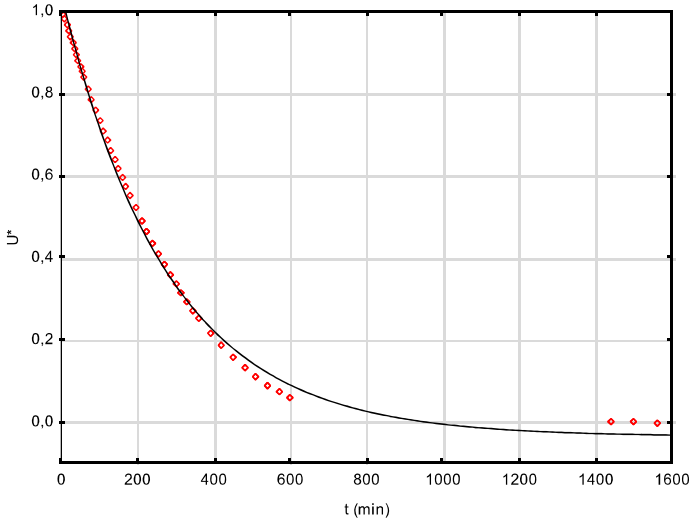


Figura B4 – Ajuste da média dos dados obtidos à 60°C para o modelo Newton.

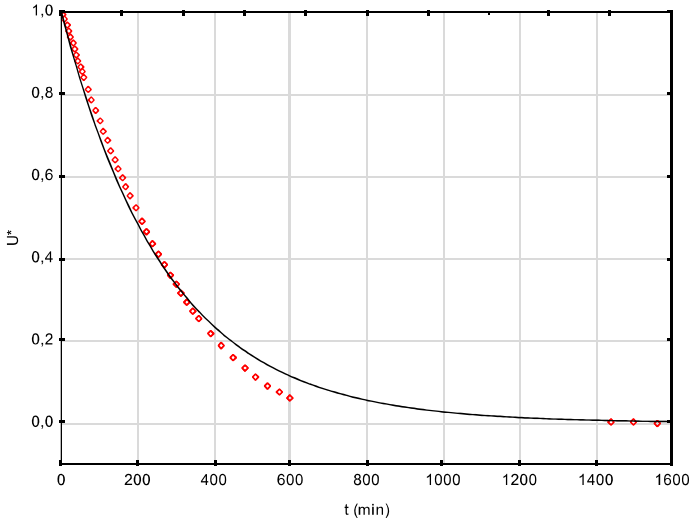


Figura B5 – Ajuste da média dos dados obtidos à 80°C para o modelo Exponencial de dois termos

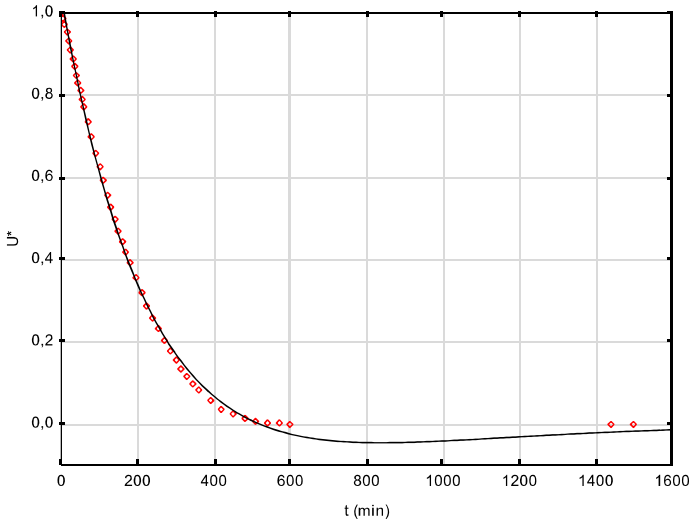


Figura B6 – Ajuste da média dos dados obtidos à 80°C para o modelo Henderson e Pabis

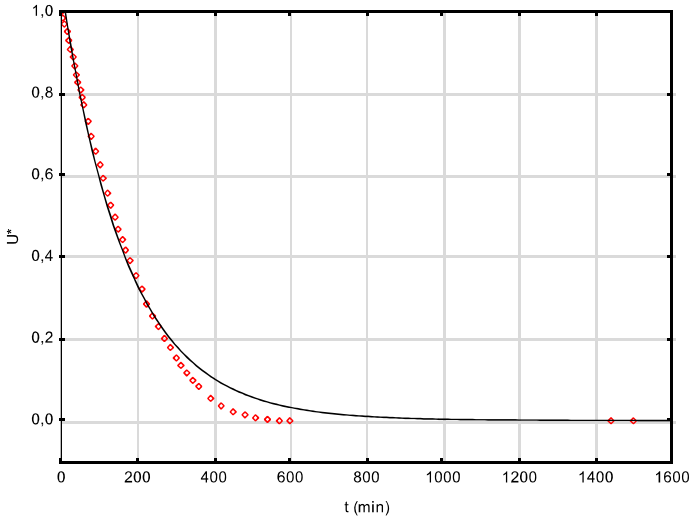


Figura B7 – Ajuste da média dos dados obtidos à 80°C para o modelo Logarítmico

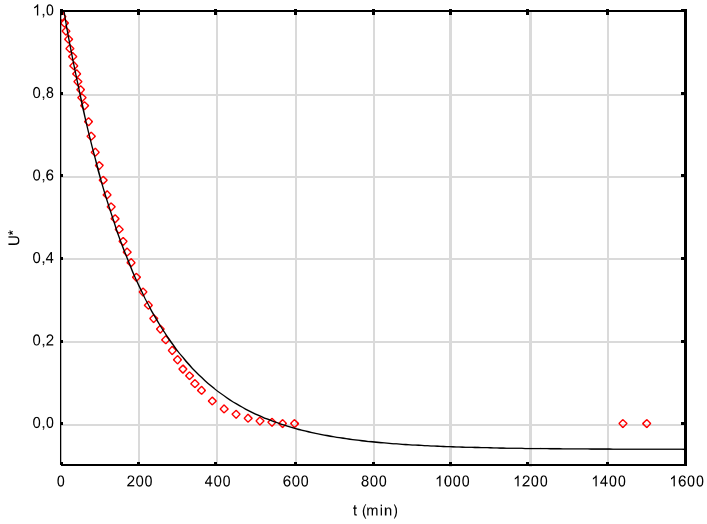
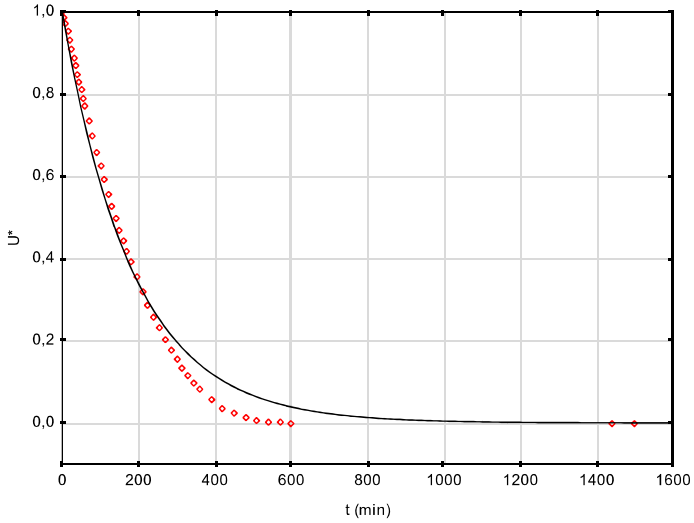


Figura B8 – Ajuste da média dos dados obtidos à 80°C para o modelo Newton



APÊNDICE C

Tabela C1 – Parâmetros do modelo Exponencial de dois termos para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar

TEMPERATURA	PARÂMETROS			
	c	k	d	k_2
60°C	5,4952	0,0023	-4,467	-0,021
80°C	-3,335	0,0028	4,3695	0,0033

Tabela C2 – Parâmetros do modelo Henderson e Pabis para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar

TEMPERATURA	PARÂMETROS	
	a	k
60°C	1,0428	0,0038
80°C	1,0626	0,0058

Tabela C3 – Parâmetros do modelo Logarítmico para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar

TEMPERATURA	PARÂMETROS		
	a	k	c
60°C	1,0769	35	-0,0401
80°C	1,1107	0,0051	-0,0625

Tabela C4 – Parâmetros do modelo Newton para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar

TEMPERATURA	PARÂMETROS
	k
60°C	0,0035
80°C	0,0054

Tabela C5 - Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo Exponencial de dois termos para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar

	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste
80 °C	Regressão	14,6953	4	3,6738	18098,76	6987,94	99,97	99,84
	Erro	0,0087	43	0,0002	F_{tab}			
	Total	14,7040	47		2,59			
	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste
60 °C	Regressão	18,6500	4	4,6625	25369,31	9833,07	99,92	99,83
	Erro	0,0081	44	0,0002	F_{tab}			
	Total	18,6581	48		2,58			

Tabela C6 - Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo Henderson e Pabis para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar

	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste
80 °C	Regressão	14,6582	2	7,3291	7196,597	2248,94	99,58	99,18
	Erro	0,0458	45	0,0010	F_{tab}			
	Total	14,7040	47		3,2			
	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste
60 °C	Regressão	18,6348	2	9,3174	18341,91	5749,82	99,76	99,52
	Erro	0,0234	46	0,0005	F_{tab}			
	Total	18,6581	48		3,19			

Tabela C7 - Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo Logarítmico para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar

	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste
80 °C	Regressão	14,6794	3	4,8931	8753,423	3104,05	99,78	99,56
	Erro	0,0246	44	0,0006	F_{tab}			
	Total	14,7040	47		2,82			
	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste
60 °C	Regressão	18,6410	3	6,2137	16307,23	5803,28	99,82	99,65
	Erro	0,0171	45	0,0004	F_{tab}			
	Total	18,6581	48		2,81			

Tabela C8 - Análise de variância e coeficiente de determinação do modelo Newton para a secagem do MCV em estufa de recirculação de ar

	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste
80 °C	Regressão	14,6280	1	14,6280	8849,681	2185,11	99,31	98,63
	Erro	0,0760	46	0,0017	F_{tab}			
	Total	14,7040	47		4,05			
	FONTE	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	Fcal/Ftab	R^2	Qualidade do Ajuste
60 °C	Regressão	18,6168	1	18,6168	21161,29	5225,01	99,58	99,16
	Erro	0,0413	47	0,0009	F_{tab}			
	Total	18,6581	48		4,05			

APÊNDICE D

Figura D1 – Dados do experimento 1 ajustado ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem

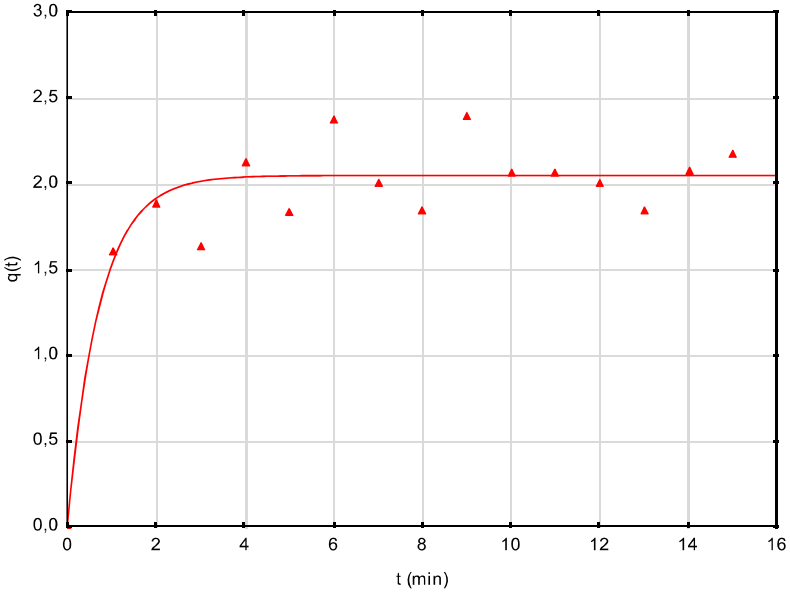


Figura D2 – Dados do experimento 1 ajustado ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem

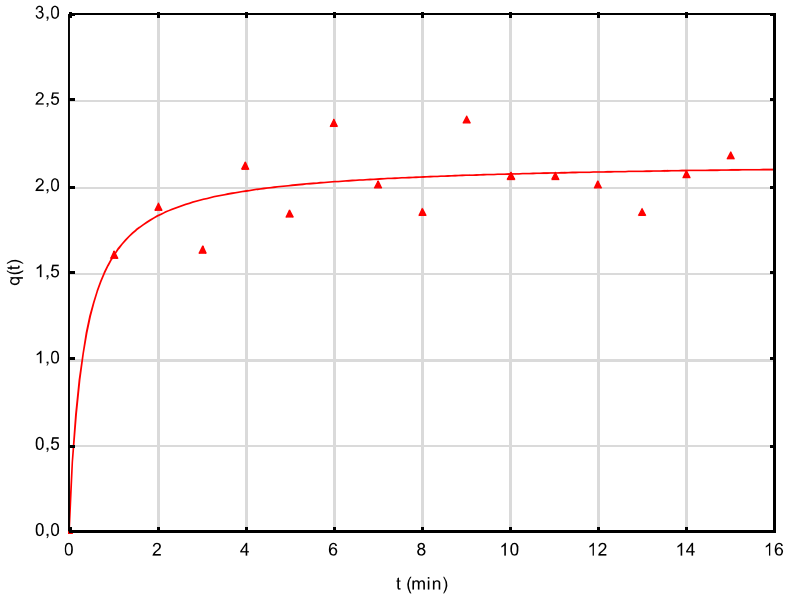


Figura D3 – Dados do experimento 2 ajustado ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem

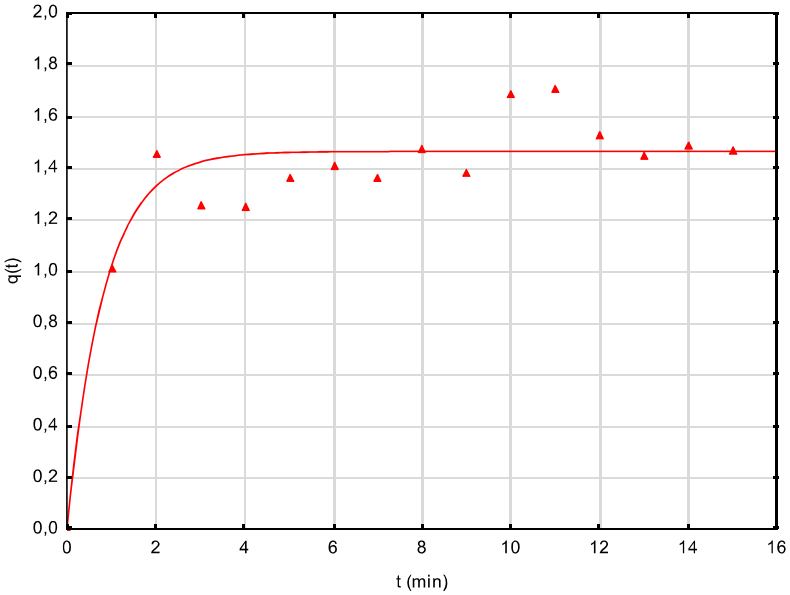


Figura D4 – Dados do experimento 2 ajustado ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem

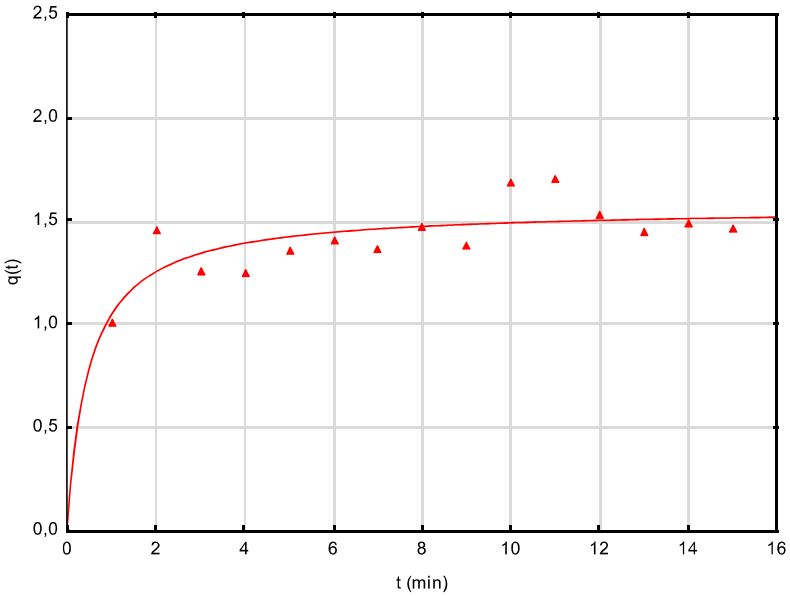


Figura D5 – Dados do experimento 3 ajustado ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem

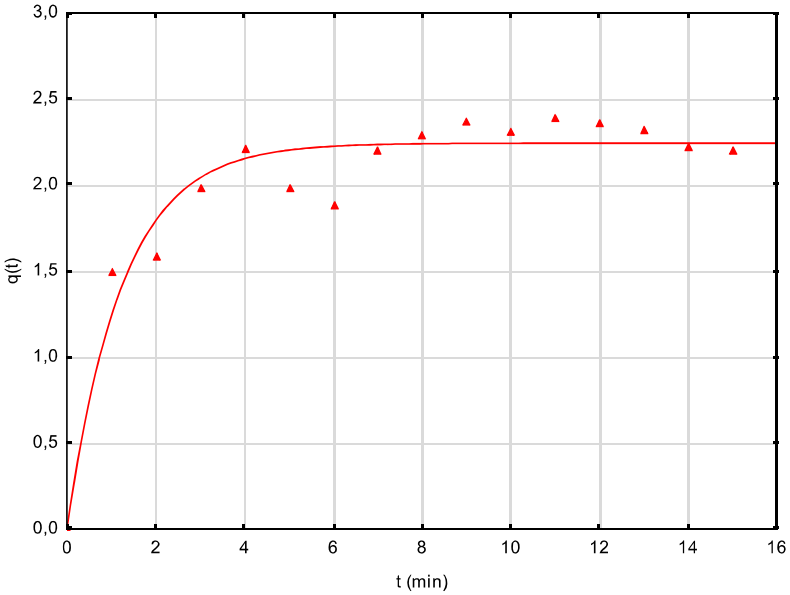
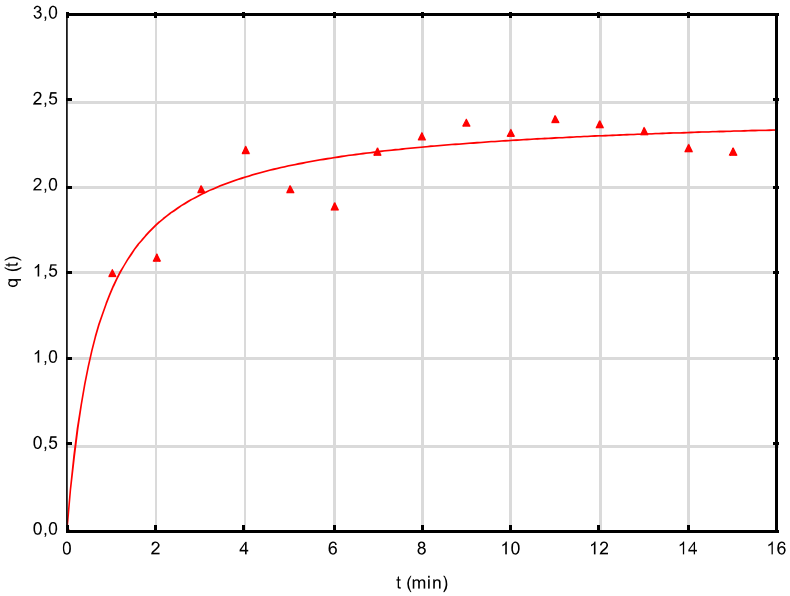



Figura D6 – Dados do experimento 3 ajustado ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem