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

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL PRESENTE EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO CASCA DE LARANJA COMO ADSORVENTE NATURAL

KETYLA KARLA RODRIGUES DO NASCIMENTO

CAMPINA GRANDE - PB
JANEIRO DE 2018

KETYLA KARLA RODRIGUES DO NASCIMENTO

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL PRESENTE EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO CASCA DE LARANJA COMO ADSORVENTE NATURAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA, em cumprimento às exigências parciais para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Linha de Pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

Co-orientador: Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida

CAMPINA GRANDE - PB
JANEIRO DE 2018

N244a Nascimento, Ketyla Karla Rodrigues do.
Avaliação da remoção de corante têxtil presente em solução aquosa utilizando casca de laranja como adsorvente natural [manuscrito] : / Ketyla Karla Rodrigues do Nascimento. - 2018.
86 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação : Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Efluentes têxteis. 2. Resíduos agrícolas. 3. Adsorção. 4. Casca de laranja.

21. ed. CDD 660.284 235

Aos meus pais, João e Marinalva, ao meu irmão João Carlos,
por todo amor e incentivo em todos os momentos da minha vida.
Dedico!

KETYLA KARLA RODRIGUES DO NASCIMENTO

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL PRESENTE EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO CASCA DE LARANJA COMO ADSORVENTE NATURAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA, em cumprimento às exigências parciais para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Linha de Pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos.

Aprovado em 23 de Fevereiro de 2018.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Orientador

Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida
Co-Orientador

Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira
Examinador interno

Prof. Dr. Aldre Jorge Moraes Barros
Examinador externo

AGRADECIMENTOS

À Deus por absolutamente tudo! Por se fazer presente em todos os momentos da minha vida, me concedendo força, discernimento, perseverança e sabedoria a cada dia.

Aos meus pais, João e Marinalva, ao meu irmão João Carlos que sempre acreditaram e incentivaram meu sonho.

Ao professor Dr. Fernando Fernandes Vieira, que além de excelente orientador, também se mostrou um ser humano incrível, sendo compreensivo e atencioso em todos os momentos. Minha eterna gratidão.

Ao professor Dr. Marcello Maia por todas as contribuições, desde a pesquisa até o presente momento.

Aos técnicos de laboratório e funcionários da UEPB que sempre se colocaram à disposição para ajudar das mais variadas formas.

Ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO, localizado na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, na pessoa de Josué Buriti, pela realização das análises de FTIR e MEV.

A professora Dr. Elita Duarte por disponibilizar as estufas para secagem do material, nas dependências da UFCG, e a Manoel pelo suporte durante as secagens.

A Anastácia Nóbrega pelo apoio e incentivo nos momentos de dificuldade.

A Thiago Maxwell pela amizade e por todo o incentivo desde o início.

A Luciana Leôncio, Nathália Nunes, Mariah de Sordi e Suênia por compartilhar tantos momentos de distração e por todo apoio durante o mestrado.

Aos meus amigos, Anne, Cryslânia, Letícia, Wamberto, Larissa Lins, Amanda, George, Larissa Rodrigues, Sabrina, Amanda e Maricleide pela parceria e amizade.

Ao meu primo Paulo de Tarso pelas valiosas contribuições na elaboração do resumo em língua estrangeira. Aos meus Tios, primos e demais familiares por todo apoio.

A Cintia Lima pela parceria durante toda a pesquisa.

RESUMO

Um dos grandes problemas da atualidade está relacionado à disponibilidade hídrica e à qualidade das águas. O lançamento de efluentes não tratados adequadamente, nos corpos hídricos, ultrapassa em muitos trechos, os padrões estabelecidos pela resolução 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. No presente estudo avaliou-se a secagem da casca de laranja pera (*Citrus sinensis L. osbeck)*, nas temperaturas de 60 e 80 °C, e o potencial como adsorvente natural, para remoção do corante têxtil Tupy, na cor bordô – 16. A pesquisa foi dividida em duas fases, a primeira foi a secagem do material e modelagem dos dados experimentais, e a segunda foi o estudo da adsorção. Entre os modelos utilizados para descrever a cinética de secagem, o modelo exponencial de dois termos obteve melhor ajuste aos dados experimentais, de acordo com o coeficiente de determinação (R^2) e o Teste F. Realizou-se a ativação ácida do adsorvente com ácido clorídrico - HCl 0,1 molar. A caracterização do adsorvente se deu através da determinação do ponto de caga zero – pH_{pcz}, da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR e da micrografia de varredura eletrônica – MEV. O pH_{pcz} para o material seco foi de 3,5 e para o material modificado com HCl foi 2,5. O planejamento fatorial 2^5 completo com as variáveis massa, concentração, pH, tempo de contato e ativação ácida foi aplicado com a finalidade de otimizar o processo de adsorção, sendo avaliadas as respostas quantidade adsorvida (qt) e redução na concentração de corante (R%). Para a resposta qt, todas as variáveis apresentaram efeito significativo ao intervalo de confiança de 95%, e para a resposta redução apenas a variável concentração não apresentou significância estatística. Os ensaios cinéticos foram realizados em pH 4,0 e concentração de 200 $mg.L^{-1}$, sendo coletadas amostras a cada cinco minutos até 60 minutos, para ambos os adsorventes. Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se ajustou aos ensaios com o material sem ativação ácida. Para o adsorvente modificado com HCl, o modelo pseudo-primeira ordem obteve melhor ajuste, apresentando maiores valores de R^2 e Teste F. As isotermas foram construídas variando a concentração de 25 a 200 $mg.L^{-1}$, com pH 4,0. Para os dados obtidos com material sem ativação química, a isoterma de Sips obteve maior valor de R^2 e Teste F, e para os dados obtidos com material modificado, a isoterma de Freundlich descreveu de maneira mais satisfatória. O adsorvente oriundo da casca da laranja se mostrou eficiente para a remoção do corante em estudo.

Palavras-chave: Efluentes têxteis. Resíduos agrícolas. Adsorção. Casca de laranja.

ABSTRACT

One of the great problems at the presente time is related to hydric availability and waters quality. The release of wastewater not treated properly, the water bodies exceeds in many places, the standards established by Resolution 357/2005 of the National Environmental Council - CONAMA. In the present study we evaluated the drying pear orange peel (*Citrus sinensis L. Osbeck*) at temperatures of 60 to 80 ° C, and the potential as a natural adsorbent for removing textile dye Tupy in burgundy color - 16. The research was divided into two phases, the first being drying the material and shaping of the experimental data and the second was the study of adsorption. Among the models used to describe the drying kinetics, the exponential model of two terms obtained best fit to the experimental data, according to the coefficient of determination (R^2) and the F Test .It was performed chemical modification of the adsorbent with hydrochloric acid – 0,1 mole HCl. The characterization of the adsorbent occurred by determining the point of zero shit – pH_{pcz}, infrared spectroscopy with Fourier transform – FTIR and scanning electron microscopy – SEM. The pH_{pcz} for the dry material was 3,5 and the modified material was 2,5 with HCl. The factorial design 2^5 complete with the mass variable, concentration, pH, contact and chemical modification time was applied in order to optimize the adsorption process and evaluated the quantity responses adsorbed (qt) and a reduction in dye concentration (R%). For the qt response, all variables showed significant effect at the 95% confidence interval, and for response reduction only the variable concentration was not statistically significant. The kinetic assays were conducted at pH 4,0 and concentration of 200 $mg.L^{-1}$, samples being collected every five minutes to 60 minutes for both adsorbents. The kinetic data were fitted to models of pseudo-first order and pseudo-second order equation Elovich, with the model of the pseudo-second order best fit to testing on the material without chemical modification. For the adsorbent modified with HCl the pseudo-first order model obtained best fit, presenting bigger values R2 and F Test. The values isotherms were constructed concentration ranging from 25 to 200 $mg.L^{-1}$, pH 4,0. For data obtained with unmodified material, the Sips isotherm obtained the highest R^2 value and Test F and the data obtained with modified material, the Freundlich isotherm described in a more satisfactory manner. The adsorbent originating from orange peel was efficient for the removal of dye in the study.

Keywords: Textile wastewater. Agricultural waste. Adsorption. Orange peel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 — Evolução da umidade no tempo 21
Figura 3.2 — Possíveis formas das isotermas de adsorção 26
Figura 3.3 — Classificação das isotermas de adsorção 26
Figura 5.1 — Laranjas tipo pêra, (Citrus sinensis L. osbeck). 35
Figura 5.2 — Cascas da laranja cortadas em tamanhos de aproximadamente 1cm^2. Ensaio realizado em triplicata. 36
Figura 5.3 — Laranjas tipo pêra cortadas no sentido longitudinal 36
Figura 5.4 — Casca de laranja pêra com aproximadamente 1cm^2. 37
Figura 5.5 — Secagem em estufa com circulação de ar nas temperaturas de 60ºC e 80 ºC respectivamente. 37
Figura 5.6 — Adsorvente seco e triturado. 38
Figura 5.7 — Adsorvente após a ativação ácida e secagem a 80°C. 38
Figura 6.1 — Curvas de secagem nas temperaturas de 60 e 80°C. 44
Figura 6.2 — Ajuste do modelo Exponencial de dois termos aos dados experimentais da secagem a 60°C. 45
Figura 6.3 — Ajuste do modelo Exponencial de dois termos aos dados experimentais da secagem a 80°C. 45
Figura 6.4 — Ponto de carga zero dos materiais adsorvente. 48
Figura 6.5 — Gráfico de cubo de resposta das médias ajustadas para a redução da concentração de corante 49
Figura 6.6 — Micrografia do material adsorvente a) sem ativação ácida e b) com ativação ácida 50
Figura 6.7 — FTIR da casca de laranja seca e modificada com HCl 51
Figura 6.8 — Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta qt. 53
Figura 6.9 — Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta redução 53
Figura 6.10 — Gráficos de contorno para a variável resposta qt, analisando as interações entre as variáveis massa e concentração com a variação do pH e ativação ácida. 55
Figura 6.11 — Gráficos de contorno para a variável resposta redução, analisando as interações entre as variáveis massa e concentração com a variação do pH e ativação ácida. 58
Figura 6.12 — Gráfico da quantidade adsorvida no tempo para ambos materiais adsorventes. 60

Figura 6.13 — Ajuste dos modelos a) pseudo-primeira ordem, b) pseudo-segunda ordem, c) equação de Elovich aos dados cinéticos experimentais com material sem ativação. 61
Figura 6.14 — Ajuste dos modelos a) pseudo-segunda ordem, b) pseudo-segunda ordem, c) equação de Elovich e d) Weber e Morris aos dados cinéticos experimentais com material ativado com HCl. 62
Figura 6.15 — Ajuste das isotermas de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Sips aos dados experimentais com adsorvente sem ativação química. 65
Figura 6.16 — Ajuste das isotermas de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Sips aos dados experimentais com adsorvente ativado com HCl. 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 — Modelos matemáticos de secagem.....23
Tabela 5.1 — Valores reais das variáveis aplicadas no planejamento experimental 2^5.....40
Tabela 5.2 — Matriz com os valores codificados do planejamento experimental 2^5.....41
Tabela 6.1 — Comparação dos parâmetros estatísticos dos modelos. 46
Tabela 6.2 — Análise de variância para o modelo Exponencial de dois termos, para a secagem a 60°C. 47
Tabela 6.3 — Análise de variância do modelo Exponencial de dois termos (80°C) 47
Tabela 6.4 — Planejamento fatorial 2^5 completo e as variáveis respostas.....52
Tabela 6.5 — Efeitos das variáveis independentes na variável resposta qt.....54
Tabela 6.6 – Efeitos das variáveis independentes na variável resposta redução. 54
Tabela 6.7 — Análise de variância e coeficiente de determinação (R^2) do planejamento fatorial com as variáveis independente massa, concentração, pH, tempo de contato e ativação com a variável resposta qt. 58
Tabela 6.8 — Análise de variância do planejamento fatorial com as variáveis independente massa, concentração, pH, tempo de contato e ativação com a variável resposta redução. 59
Tabela 6.9 — Parâmetros estimados pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. 62
Tabela 6.10 — Parâmetros estimados pela equação de Elovich. 63
Tabela 6.11 — Análise de variância para os modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção com o material seco. 63
Tabela 6.12 — Análise de variância para os modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção com o material modificado com HCl. 63
Tabela 6.13 — Análise de variância para os modelos das isotermas de adsorção com o adsorvente sem ativação. 65
Tabela 6.14 — Análise de variância para os modelos das isotermas de adsorção com o adsorvente ativado com HCl 66
Tabela 6.15 — Parâmetros estimados pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. 66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 12
2. OBJETIVOS 14
2.1 Objetivo Geral 14
2.2 Objetivos Específicos 14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 15
3.1 Indústria Têxtil 15
3.2 Corantes 16
3.3 Secagem 19
3.3.1 Cinética da Secagem 20
3.4 Adsorção 23
3.4.1 Isoterma de Adsorção 25
3.4.1.1 Isoterma de Langmuir 27
3.4.1.2 Isoterma de Freundlich 28
3.4.1.3 Isoterma de Sips 28
3.5 Laranja Pêra (Citrus sinensis L. osbeck) 29
4. ESTADO DA ARTE 31
5. MATERIAIS E MÉTODOS 35
5.1 FASE I - PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE 35
5.1.1 Determinação da umidade inicial 36
5.1.2 Estudo da cinética de secagem do adsorvente 36
5.1.3 Ativação ácida do material adsorvente 38
5.1.4 Determinação do Ponto de Carga Zero (pHpcz) 39
5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho – FTIR 39
5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 39
5.2 FASE II 39
5.2.1 Estudo da Adsorção 39
5.2.2 Planejamento Experimental 40
5.2.3 Cinética de adsorção 41
5.2.4 Isotermas de adsorção 42
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 44
6.1 Modelagem da secagem do material adsorvente 44
6.1.1 Avaliação dos modelos de secagem 44
6.2 Caracterização dos materiais adsorventes 47

6.2.1 Ponto de carga zero - pH_{pcz} 47
6.2.2 Micrografia eletrônica de varredura – MEV 50
6.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 50
6.3 Planejamento fatorial - Análise estatística do processo de adsorção 52
6.4 Cinética de adsorção 59
6.4.1 Modelagem Cinética de Adsorção 60
6.5 Modelagem das Isotermas de equilíbrio 64
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS 68
REFERÊNCIAS 70
APÊNDICE A 79
APÊNDICE B 83

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas da atualidade está relacionado à disponibilidade hídrica e à qualidade das águas. O lançamento de efluentes não tratados adequadamente, nos corpos hídricos, ultrapassa em muitos trechos, os padrões estabelecidos pela resolução 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA (MENDES *et al.,* 2015).

A degradação ambiental está cada vez mais evidente, e pode ser observada através das diversas alterações físicas, químicas e biológicas do meio. A racionalização da água em processos produtivos vem ganhando especial atenção, devido ao valor agregado que é atribuído a este bem (KUNZ *et al.*, 2002).

Atualmente, existe um grande interesse, por parte das indústrias, em reduzir o consumo de água e a poluição durante o processo produtivo. Essas iniciativas podem ser tomadas através do reuso da água e da recuperação de insumos e subprodutos, diminuindo tanto o volume de água consumido, quanto os custos com tratamento dos efluentes produzidos.

Nesse quadro, as indústrias têxteis apresentam grande destaque, pois, requer em seu processo produtivo, grandes quantidades de água, e, produz efluentes na mesma proporção, porém, com alta carga poluidora e grandes quantidades de corantes (COSTA JUNIOR, 2014).

O setor têxtil tem sido alvo de muitas pesquisas, principalmente no que se reporta ao tratamento de seus efluentes, pois, os mesmos são de alta complexidade, possuem diferentes composições físicas e químicas, grande diversidade de corantes sintéticos e distintas potencialidades de toxicidade, sendo um dos efluentes mais difíceis de tratamento e com maior carga poluente (MARTINS *et al.,* 2011). Estes efluentes comprometem a atividade fotossintética nos sistemas hídricos, restringindo a penetração da radiação solar, diminuindo o nível de oxigenação do meio, além de serem bioacumulativos, tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (HOLANDA *et al.,* 2015).

Os tratamentos para efluentes mais comuns são a biodegradação, filtração, técnicas de floculação e os processos de adsorção. No entanto, os corantes são muito persistentes ao ataque de microrganismos e, portanto, são de difícil remoção por tratamento biológico isolado. Os métodos químicos requerem altas dosagens de produtos, tornando-os economicamente inviáveis (DAL PIVA *et al.*, 2011).

O emprego da adsorção tem sido considerado superior a outras técnicas para tratamento de efluentes em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade de projetos e facilidade de

operação. O desenvolvimento de pesquisas nessa área, busca por biomassas constituídas de resíduos naturais que proporcionem um bom desempenho associado a um baixo custo (SOUZA *et al.,* 2012).

Nesse contexto, o presente trabalho busca avaliar a produção e utilização de um adsorvente oriundo de casca de laranja, como alternativa de tratamento, para a remoção de corantes têxteis em efluentes oriundos das indústrias têxteis.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir um adsorvente a partir da casca da laranja, e, avaliar a aplicação do mesmo para remoção de corantes têxteis presentes em efluentes.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar o processo de secagem da casca de laranja nas temperaturas de 60 °C e 80 °C,
- Aplicar modelos matemáticos disponíveis na literatura, para avaliar qual melhor representa a cinética de secagem;
- Realizar a ativação ácida do material adsorvente;
- Caracterizar o adsorvente seco e ativado a partir da determinação do ponto de carga zero, da microscopia eletrônica de varredura – MEV e do espectro de infravermelho – FTIR;
- Avaliar a influência das variáveis massa, concentração da solução, tempo de contato e pH, sobre a capacidade de adsorção da casca de laranja seca e ativada, a partir de um planejamento fatorial completo;
- Aplicar modelos cinéticos e de equilíbrio na descrição do processo de adsorção.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Indústria Têxtil

As indústrias têxteis estão presentes em grande parte dos países devido a uma necessidade humana de vestuário e usos utilitários variados como, por exemplo, na decoração, na área hospitalar e militar (FUJITA e JORENE, 2015).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil – ABIT (2013), o Brasil é a última cadeia têxtil completa do Ocidente, com a produção das fibras, com a plantação de algodão, até os desfiles de moda, tecelagens, beneficiadoras, confecções e varejo. O setor reúne mais de 32 mil empresas, das quais, mais de 80% são confecções de pequeno e médio porte, em todo o território nacional, empregando cerca de 1,7 milhão de brasileiros, mulheres em sua maior parte. Outro ponto importante é que o país é autossustentável em sua principal cadeia, o algodão, com produção de 1,5 milhão de toneladas, em média, para um consumo de 900 mil toneladas.

O segmento têxtil tem importante contribuição na economia de um grande número de países ibero-americanos. O Brasil ocupa a quarta posição entre os maiores produtores mundiais de artigos de vestuário e a quinta posição entre os maiores produtores de manufaturas têxteis (ABIT, 2013).

Diversos segmentos industriais destacam-se no cenário ambiental como grandes poluidores. O setor têxtil representa um dos maiores consumidores de água do mundo (SANTOS *et al.*, 2017). A água é usada na indústria têxtil como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, bem como para à remoção do excesso daqueles produtos considerados indesejáveis para o substrato têxtil. A maior parte da carga contaminante dos efluentes aquosos, contêm impurezas inerentes à matéria-prima, tais como, os produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos químicos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento (TWARDOKUS, 2004).

As indústrias têxteis, principalmente, os setores de tinturaria e acabamentos, utilizam grandes volumes de água, em média 100 litros para produzir 1quilo de tecido (NASCIMENTO, G. E, *et al.*, 2014). O tingimento é uma operação fundamental no processamento dos substratos têxteis, tendo como consequência inevitável a produção de efluentes com alta carga orgânica e fortemente corados (PEREIRA *et al.*, 2004).

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominados fibras naturais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em celulose e proteína, como exemplos temos a lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como viscose, poliamida, poliéster e acrílico (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Estima-se que, aproximadamente, 20% da carga de corantes seja liberada nos resíduos de tingimento durante o processamento têxtil. Além de corantes residuais, os efluentes têxteis contêm também auxiliares químicos, como surfactantes, sais, óleos e graxas. Estes auxiliares químicos utilizados no processo de tingimento contribuem para a complexidade do tratamento destes efluentes (SILVA *et al.*, 2012).

3.2 Corantes

Os corantes são compostos orgânicos que apresentam a finalidade de conferir cor a uma determinada fibra. O uso de corantes pela humanidade é bastante antigo, havendo relatos de tingimento de tecidos no Egito há cerca de 3.200 a.C. e na Índia há 2000 anos a.C.. Nessa ocasião, os corantes naturais, provenientes de plantas predominavam e os processos de tingimento eram bastante rudimentares. Até então, os corantes naturais mais valiosos eram o Madder e o Índigo (FIORENTIN, 2009; CARDOSO, 2012; MITTER, 2012).

Nos últimos 100 anos, mais de 20.000 novos corantes foram sintetizados e como a demanda por corantes é grande e variada, pesquisadores das grandes empresas fabricantes de corantes, são desafiados a produzir compostos com propriedades particulares para os diferentes fins, como por exemplo, para indústria do couro, papel, cosméticos, plásticos, alimentícia, automotiva, madeireira, vernizes, solventes e tintas, farmacêuticas, de saponáceos e detergentes, e, principalmente, a indústria têxtil (ROYER, 2008).

Os corantes apresentam dois componentes principais na sua estrutura: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz e o grupo funcional que permite à fixação nas fibras dos tecidos (ROYER, 2008). Cada tipo de corantes é utilizado em função da sua afinidade com o substrato têxtil processado. (PEREIRA *et al.*, 2004)

Guaratini e Zanoni (2000), mostram às características dos principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação:

- **Corantes Reativos** - são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas, e, também com grupos amino das

poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém, os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos;

- **Corantes Diretos** - Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação, e, consequentemente, a diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito;
- **Corantes Azóicos** - são compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, que apresenta alta afinidade por celulose. O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas com alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e a umidade;
- **Corantes Ácidos** - O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética;
- **Corantes à Cuba -** É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém, durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel. Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra;
- **Corantes de Enxofre -** É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n$), os quais são altamente insolúveis em água. Estes compostos têm sido utilizados, principalmente, na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos;
- **Corantes Dispersivos** - Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o

processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. Esta classe de corantes tem sido utilizada, principalmente, para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, poliéster;

- **Corantes Pré-Metalizados** - São úteis, principalmente, para tintura de fibras proteicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras proteicas. A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito;
- **Corantes Branqueadores** - As fibras têxteis no estado bruto por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido reduzida na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes.

De acordo com Cardoso (2012), a forma da molécula do corante a fixação às fibras têxteis, geralmente, é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente interações:

- **Iônicas** - São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida;
- **de Van der Waals** - São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são "ancoradas" firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é, especialmente, efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada, e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose;
- **Ligação de Hidrogênio** - São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros

presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontradas na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose;

- **Covalentes** - São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão.

Quando lançados no meio ambiente, esses compostos causam, além da poluição visual, devido à depreciação da aparência dos corpos hídricos, efeitos danosos à fauna, à flora e a saúde e bem-estar da população. Isto, ocorre porque à toxicidade dos corantes está diretamente relacionada com suas propriedades físicas, químicas e biológicas, bem como ao tempo e forma de exposição, por exemplo ingestão, contato dérmico ou inalação (JESUS, 2011).

Os corantes reativos são os mais utilizados em indústrias têxteis de tingimento e estampagem, pois, tem como característica a obtenção de cores brilhantes, porém, são bastante solúveis em água, sendo um problema crítico uma vez que estes corantes são muito difíceis de remover e sua bioacumulação e biomagnificação em cadeia alimentar são questões importantes (IREM *et al.*, 2013).

Muitos métodos físicos, químicos e biológicos têm sido estudados para a remoção de corantes dos efluentes, incluindo floculação, filtração de membrana, oxidação fotocatalítica, tratamentos biológicos e adsorção. No entanto, a natureza recalcitrante dos corantes, a sua resistência à digestão aeróbia e estabilidade para a luz e agentes oxidantes dificultam a seleção de um método adequado para sua remoção (DURÁN-JIMÉNEZ *et al.*, 2014).

Atualmente, têm sido utilizadas várias técnicas e processos para remover os poluentes da água contaminada. Entre todas as abordagens propostas, a adsorção é um dos métodos mais comuns, sendo considerada, atualmente, um método eficiente e de baixo custo econômico para purificação de águas (NASCIMENTO, R. F, *et al.*, 2014).

3.3 Secagem

A secagem é a operação unitária mais empregada na conservação de alimentos, tendo como objetivo reduzir o peso, o volume e o teor de água do material, possibilitando o aumento de sua vida útil (ALEXANDRE *et al.*, 2013).

De acordo com Rosa (2013), o processo de secagem é utilizado para evaporar a água aderida a um material sólido, sendo descrito como um processo simultâneo das operações de transferência de calor e massa.

O processo de secagem pode ser acelerado com a passagem de ar forçado pela amostra, denominado de secagem convectiva forçada. Esse procedimento assegura à qualidade e estabilidade do produto, diminuindo a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que podem vir a ocorrer durante o armazenamento do material. A utilização de adsorventes oriundos de resíduos agrícolas com elevado teor de umidade, requer a remoção parcial ou total da água presente nos poros do sólido (FIORENTIN *et al.*, 2012).

Com a redução da água disponível, consequentemente, serão reduzidas a atividade de água e a velocidade das reações químicas no produto, bem como o desenvolvimento de microrganismos. A conservação pela secagem se baseia no fato de que tanto os microrganismos como as enzimas e todo o mecanismo metabólico, necessitam de certa quantidade de água para suas atividades (MARTINAZZO *et al.*, 2007).

3.3.1 Cinética da Secagem

De acordo com Celestino (2010), a cinética de secagem, ou seja, a velocidade com que o alimento perde a umidade, é controlada pelas características da matriz do alimento e pelas variáveis temperatura, velocidade e umidade relativa do ar.

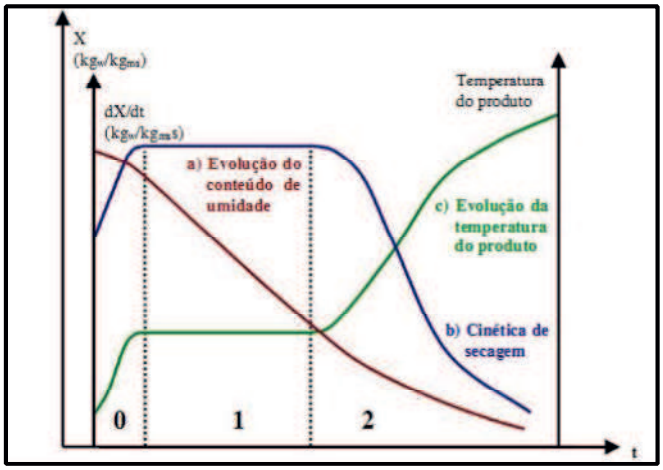
Para a obtenção das curvas de secagem, amostras material são retiradas em intervalos de tempo pré-determinados e o teor da umidade, que representa a quantidade de água por massa seca do material, determinada pela Equações 3.1:

$$\mathrm{U}_{(base\ seca)} = \frac{Massa\ Inicial - Massa\ Final}{Massa\ Final} \qquad (3.1)$$

Pesquisas relacionadas ao estudo da cinética de secagem, são realizadas com diversos produtos agrícolas, como sementes, grãos, frutos e em algumas espécies de plantas, com importância econômica (MARTINAZZO *et al.,* 2007; GOYALDE *et al.*, 2009; ROSA *et al.,* 2015).

Na Figura 3.1, observa-se as curvas de evolução do teor de água do produto (X), de sua temperatura (T) e da velocidade de secagem (dX/dt), também denominada de taxa de secagem, ao longo do tempo, para um experimento utilizando ar de propriedades constantes (PARK *et al.*, 2014).

Figura 3.1 — Evolução da umidade no tempo



Fonte: PARK *et al.*, 2014.

De acordo com PARK *et al.*, (2014):

- A curva (a) representa a diminuição do teor de água do produto durante a secagem, é a curva obtida pesando o produto durante a secagem numa determinada condição de secagem;
- A curva (b) representa a velocidade (taxa) de secagem do produto (variação do conteúdo de umidade do produto por tempo, dX/dt em relação a evolução do tempo (t)), isto é, é a curva obtida diferenciando a curva (a);
- A curva (c) representa a variação da temperatura do produto durante a secagem (variação da temperatura do produto (T) em relação a evolução do tempo t), isto é, é a curva obtida medindo a temperatura do produto durante a secagem.

Uma vez que o produto é colocado em contato com ar quente, ocorre uma transferência do calor do ar ao produto sob o efeito da diferença de temperatura existente entre eles. Simultaneamente, a diferença de pressão parcial de vapor d'água existente entre o ar e a superfície do produto determina uma transferência de matéria (massa) para o ar. Esta última se faz na forma de vapor de água. Uma parte do calor que chega ao produto é utilizada para vaporizar a água. A evolução destas transferências simultâneas de calor e de massa no decorrer da operação de secagem faz com que esta seja dividida esquematicamente em três períodos (PARK *et al.*, 2014):

- <u>Período 0</u>: O calor chegando em excesso acarreta uma elevação da temperatura do produto ocorrendo um aumento de pressão e da velocidade de secagem. Este fenômeno continua até que a transferência de calor compense exatamente a transferência de massa. Se a temperatura do ar for inferior àquela do produto esta última

diminuirá até atingir o mesmo estado de equilíbrio. A duração deste período é insignificante em relação ao período total de secagem;

- Período 1: O período de velocidade (taxa) constante de secagem. Durante este período, como no anterior, a quantidade de água disponível dentro do produto é bem grande. A água evapora-se como água livre. A pressão de vapor de água na superfície é constante e é igual à pressão de vapor de água pura à temperatura do produto. A temperatura do produto, por sua vez, é também constante e é igual à temperatura de bulbo úmido, característica do fato de que as transferências de calor e de massa se compensam. A velocidade de secagem é, por conseguinte, constante;
- Período 2: O período de velocidade (taxa) decrescente de secagem. Desde o momento em que a água começa a ser deficiente na superfície, a velocidade de secagem diminui.

As curvas de secagem variam com a espécie, variedade, condições ambientais, métodos de preparo pós-colheita, entre outros fatores. Nesse sentido, diversos modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever o processo de secagem de produtos agrícolas (CORRÊA *et al.*, 2007). Os modelos semi-empíricos se baseiam na analogia com a Lei de Newton para o resfriamento, aplicada à transferência de massa, enquanto que, os modelos empíricos apresentam uma relação entre o conteúdo médio de umidade e o tempo de secagem e consideram como mecanismo principal a difusão baseada na segunda Lei de Fick (MENEZES *et al.*, 2013).

Modelos matemáticos são usados para descrever as características cinéticas do processo de secagem, visando melhorar, projetar e controlar os sistemas de secagem. Devido à importância de se entender melhor a migração de umidade em sólidos porosos, o desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever o processo de secagem tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores por várias décadas. Esses modelos podem ser divididos em: modelos empíricos e semi-empíricos, modelos difusivos e modelos baseados na termodinâmica dos processos irreversíveis (FARIAS, 2011). Na Tabela 3.1 podem ser observados alguns modelos matemáticos utilizados para modelar dados de secagem de produtos agroindustriais.

Tabela 3.1 — Modelos matemáticos de secagem

Modelos	Equações
Newton	$U^* = \exp(-k.t)$
Page	$U^* = \exp(-k.t^n)$
Henderson & Pabis	$U^* = a.\exp(-k.t)$
Logarítmico	$U^* = a.\exp(-k.t) + c$
Midilli	$U^* = a.\exp(-k.t^n) + b.t$
Exponencial de dois termos	$U^* = a.\exp(-k.t) + (1-a).\exp(-k.t.a)$

em que: t - tempo de secagem; k - constante cinética de secagem; a, b, c, n: coeficientes dos modelos.

Fonte: Adaptado de Sousa *et al.*, 2011.

3.4 Adsorção

Existe uma necessidade atual de tratar efluentes contendo corantes antes de a sua descarga como esses compostos e seus produtos de degradação pode ser tóxico e cancerígeno, mesmo em baixas concentrações. Adsorção é um método atraente para a remoção de contaminantes de efluentes desde então, se o sistema de adsorção foi projetado corretamente; isto resultará em um efluente tratado de alta qualidade. Em comparação com outros processos para o tratamento de efluentes aquosos poluídos, o processo de adsorção permite flexibilidade em termos de design e operar e produzir efluentes livres de poluentes que sejam adequados para reutilização. Além disso, como a adsorção às vezes é reversível, o adsorvente pode ser regenerado, resultando em um custo significativo poupança (Gil *et al.*, 2011).

A adsorção é uma operação de transferência de massa de uma fase fluida para uma fase sólida. No estudo de adsorção, é chamado adsorvato a espécie que se adsorve à superfície sólida, enquanto o sólido com essa propriedade é chamado adsorvente (NASCIMENTO, R. F *et al.*, 2014).

De acordo com Nunes (2014), a adsorção pode ser classificada dependendo da natureza das forças envolvidas e sua intensidade em dois tipos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção), em certas ocasiões as duas podem ocorrer simultaneamente:

- Fisissorção: quando o adsorvato adere à superfície do adsorvente envolvendo interações relativamente fraca que pode ser atribuída às forças intermoleculares, que são similares às forças de coesão molecular;
- Quimissorção: envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção.

De acordo com Vidal *et al.* (2014), vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como: reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência no processo de adsorção são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, mostrados nas Equações (3.2) e (3.3), respectivamente:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1\,(q_e - q_t) \qquad (3.2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2\,(q_e - q_t)^2 \qquad (3.3)$$

Os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem assumem que a diferença entre a concentração de fase sólida (qt) e a concentração de equilíbrio (qe) é a força motriz da adsorção e que a taxa de adsorção global é proporcional a essa força motriz (GIL *et al.*, 2011). Essas as equações são amplamente aplicadas para avaliar a remoção dos mais variados corantes com diferentes meios adsorventes.

A equação de Elovich foi desenvolvida inicialmente para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido. Surpreendentemente, esta equação tem sido aplicada com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido (VIDAL *et al.*, 2014). A expressão pode ser observada na Equação 3.4:

$$\frac{d_{qt}}{dt} = \alpha e^{-\beta_{qt}} \qquad (3.4)$$

onde:

α: taxa de adsorção inicial ($mg.g^{-1}.min^{-1}$);

β: constante de dessorção (mg g_{-1});

q_t: quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa($mg.g^{-1}$) utilizada no tempo t;

t: tempo.

Uma visão moderna com relação a efluentes industriais deve estar baseada não somente no tratamento, mas também na busca constante da minimização de resíduos gerados através de tecnologias limpas, ou seja, o pensamento deve se voltar para a fonte do efluente dentro da fábrica e não somente como resolver o problema após sua geração (KUNZ *et al.*, 2002).

O carvão ativado tem sido amplamente utilizado para o tratamento das águas residuais, devido às suas propriedades de adsorção elevadas, incluindo a capacidade para a remoção da cor, porém, devido ao alto custo, sua utilização se torna inviável quando aplicada em escala industrial (SAROJ *et al.*, 2015). Devido à preocupação com relação à preservação do meio ambiente, vem crescendo a procura por materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes de corantes em meio aquoso (LEAl *et al.*, 2012).

As remoções de corantes de efluentes, utilizando o processo de adsorção, proporcionam um tratamento alternativo, especialmente, se o adsorvente for barato e prontamente disponível. Uma série de adsorventes não convencionais e de baixo custo estão sendo utilizados para a remoção de corantes (MANE; BHUSARI, 2012).

3.4.1 Isoterma de Adsorção

O equilíbrio de adsorção, é, geralmente, um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais, como, a constante de adsorção (k_{ads}) e a quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter na sua superfície (q_{max}) (MELO *et al.*, 2014; SOUSA NETO *et al.*, 2014).

Quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (MELO *et al.*, 2014)

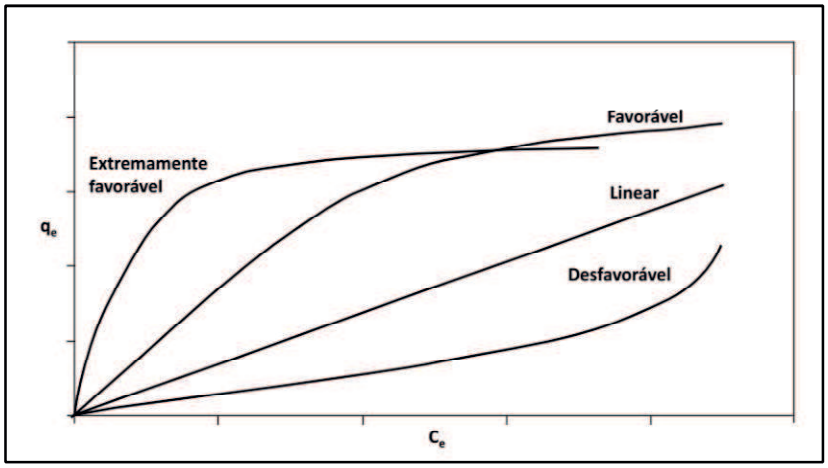
Experimentalmente, as isotermas relacionam as concentrações na fase fluida e nas partículas adsorventes, em uma determinada temperatura, as quais podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (FIORENTIN, 2009).

Existem diferentes modelos de adsorção, para as diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico de adsorção aos dados experimentais obtidos permite uma melhor compreensão do mecanismo envolvido no processo como um todo. Existem diversos modelos de adsorção: Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Halsey, Dubinin Radusckevich, entre outros (SOUSA NETO *et al.*, 2014).

Após as determinações de q_e e C_e, pode-se construir um gráfico dos valores de q *versus* C_e, o qual tem como resultado um gráfico de uma isoterma de adsorção. Os gráficos assim

obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 3.2:

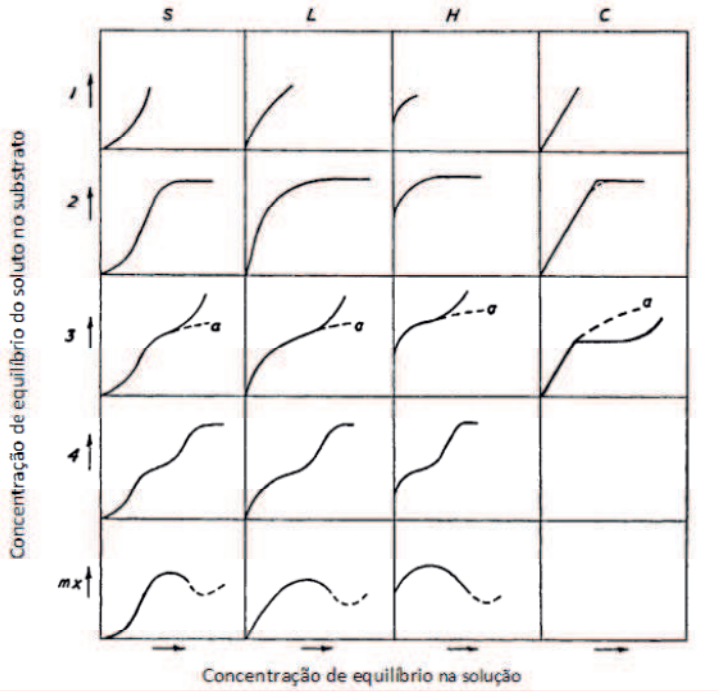
Figura 3.2 — Possíveis formas das isotermas de adsorção



Fonte: MELO *et al.*, 2014

De acordo com Giles et al (1960), as isotermas de adsorção são classificadas em quarto classes principais em função da inclinação inicial, sendo nomeadas de isotermas tipo S (spherical), L (Langmuir), H (High affinity) e C (constant partition) e cada classe é subdividida em subgrupos, esses, baseados na forma das partes superiores da curva. A classificação de proposta por Giles et al (1960) é apresentada na Figura 3.3.

Figura 3.3 — Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: Giles *et al*, 1960.

Segundo Giles (1960):

- A isoterma do tipo "S" mostra que a adsorção no início é baixa e aumenta com a quantidade de moléculas adsorvidas. Neste tipo de isoterma a afinidade entre adsorvente e adsorvato é baixa;
- Isoterma do tipo "L" tem uma inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Ocorre uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção com o aumento da concentração da solução. Neste caso, existe uma alta afinidade entre as fases líquida e sólida, em soluções com baixas concentrações;
- Isoterma do tipo "H" é um caso especial da isoterma do tipo "L" e ocorre quando existe uma alta afinidade entre as fases;
- Isoterma do tipo "C" resulta em uma curva com aspecto linear, e, são obtidas quando o adsorvente é poroso. As isotermas "C" e "L" são muito próximas, podendo ser, em algumas situações, consideradas do mesmo tipo.

3.4.1.1 Isoterma de Langmuir

De acordo com Nascimento, R. F. (2014), a equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção.

Apresentando as seguintes suposições:

- Existe um número definido de sítios;
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada;
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A Equação 3.5 mostra a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{max}\, K\, C_e}{1 + K\, C_e} \qquad (3.5)$$

em que: q_e é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente ($mg.g^{-1}$); q_{max}, é a quantidade máxima de corante por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada da superfície ($mg.g^{-1}$); k é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a entalpia de adsorção ($L.mg^{-1}$), e C_e, a concentração de equilíbrio (mg/L) (SOUSA NETO *et al.*, 2014; NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014).

3.4.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014).

A Equação 3.6 mostra a isoterma de Freundlich:

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \qquad (3.6)$$

em que, q_e é a quantidade de soluto adsorvido ($mg.g^{-1}$); C_e é a concentração de equilíbrio em solução ($mg\ L^{-1}$), 1/n constante relacionada à heterogeneidade da superfície; e k constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($mg.g^{-1}\ L^{1/n}$).

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de 1/n), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor 1/n for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (MELO *et al.* 2014).

3.4.1.3 Isoterma de Sips

De acordo com Ho *et al.* (2001) a isoterma de Sips é uma combinação das isotermas de Langmuir de Freundlich, o modelo deriva do comportamento limitante da equação, onde, com baixas concentrações de adsorvato, o modelo se reduz efetivamente a uma isoterma de Freundlich e, portanto, não obedece à lei de Henry, e, em altas concentrações prevê uma capacidade de sorção monocamada característica da isoterma de Langmuir. O modelo é representado pela Equação 3.7:

$$q_e = \frac{q_{max} * (Ks * C_e)^n}{(1 + (Ks * C_e)^n} \qquad (3.7)$$

em que: q_e é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente ($mg.g^{-1}$); q_{max}, é a quantidade máxima de corante por unidade de massa de adsorvente ($mg.g^{-1}$); K_s é a constante de equilíbrio de Sips relacionada a energia de adsorção ($L.mg^{-1}$), n_s é a constante de Sips, e C_e, a concentração de equilíbrio (mg/L).

3.5 Laranja Pêra (*Citrus sinensis L. osbeck*)

Os frutos cítricos são originários, principalmente, das regiões subtropicais e tropicais do sul e sudeste da Ásia, incluindo áreas da Austrália e África. Foram levados para a Europa na época das Cruzadas. Chegaram ao Brasil trazidos pelos portugueses, no século XVI (MATTOS JUNIOR *et al.*, 2005).

Altamente organizado e competitivo, a citricultura é um dos mais destacados setor da agroindústria brasileira. Responsável por 60% da produção mundial de suco de laranja, o Brasil é também o campeão de exportações do produto. São colhidas, anualmente no País, mais de 18 milhões de toneladas de laranja ou cerca de 30% da safra mundial da fruta. Atualmente, 50% da produção mundial de laranja e 80% da brasileira resultam em sucos industrializados. O principal comprador da bebida brasileira é a União Européia que aumenta significativamente o percentual de importação anualmente. A maior parte das importações mundiais, 85%, é absorvida por apenas três mercados: Estados Unidos, União Européia e Canadá (BRASIL, 2016).

A laranjeira, e os outros citros, preferem climas com temperatura entre 23 e 32 °C e umidade relativa do ar alta. Acima de 40 °C e abaixo de 13 °C, a taxa de fotossíntese diminui, o que acarreta perdas de produtividade. Os frutos produzidos nos climas mais frios, em geral, são mais ácidos e apresentam coloração da casca e do suco mais intensa. Nos climas mais quentes os frutos são mais doces (MATTOS JUNIOR *et al.*, 2005).

Os frutos são ricos em vitamina C, e possuem ainda vitaminas A e complexo B, além de sais minerais, principalmente cálcio, potássio, sódio, fósforo e ferro (MATTOS JUNIOR *et al.*, 2005).

A composição da laranja varia conforme a variedade, enxerto, clima, altitude, adubação, tratos culturais e estágios de maturação. O fruto possui 50% a 55% de suco, albedo 40% a 50% de flavedo, 5% a 10% de polpa e quatro sementes em média. A sua composição química é bastante complexa apresentando os componentes: água 86% a 92%; açúcares 5% a 8%; pectina 1% a 2%; componentes nitrogenados 0,7% a 0, 8%; lipídeos 0,2% 33 a 0,5%; óleo essencial 0,2% a 0,5%; minerais 0,5% a 0,9% e outros componentes como: enzimas, pigmentos, constituintes voláteis, flavonóides e vitaminas. (HELLMEISTER, 2012)

Os estudos que envolvem o uso de materiais agrícolas, especialmente aqueles que contêm celulose, demonstraram que tais materiais podem ser utilizados para a adsorção de

diversos poluentes, inclusive corantes (NASCIMENTO, G. E *et al.*, 2014). A casca da laranja se destaca por ser um subproduto da produção sucos, considerado o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil. Embora seja utilizado na fabricação de alimento para ruminantes, pode ser utilizado para outros fins, como por exemplo, para remoção de corantes de efluentes industriais (FIORENTIN *et al.*, 2010a; SOUSA *et al.*, 2012).

4. ESTADO DA ARTE

Na literatura estão disponíveis inúmeros trabalhos realizados para a obtenção e aproveitamento de resíduos agroindustriais para aplicação no processo de adsorção no tratamento de efluentes. Na maioria dos casos, para a obtenção da biomassa é indispensável se fazer o processo de secagem para otimizar a capacidade de adsorção do material.

Fiorentin *et al.* (2012), analisaram o comportamento da secagem convectiva do bagaço de laranja em cinco diferentes temperaturas. O estudo remete o ajuste de diferentes tipos de modelos matemáticos aos dados experimentais e a seleção de um modelo que melhor represente o comportamento dos dados por meio de métodos estatísticos e a determinar o coeficiente de difusividade e a energia de ativação para o resíduo. Foram avaliados os modelos: Dois Termos, Lewis, Page, Page Modificado e Wang e Singh. Os autores concluíram que a secagem apresentou um período de taxa constante, seguido por um período de taxa decrescente, comportamento este, característico do material. Dos modelos testados, o modelo matemático de Page Modificado foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, pois apresentou os melhores resultados para os critérios estatísticos utilizados, que foram os maiores valores coeficiente de determinação (R^2) e do Teste F, e os menores valores da raiz do erro médio ao quadrado (RMSE). Os valores do coeficiente de difusão efetiva aumentaram de acordo com a elevação da temperatura do ar de secagem.

A secagem convectiva em leito fixo do bagaço de maracujá amarelo foi analisada por Menezes *et al.* (2013), inicialmente foi definida a umidade inicial do bagaço em estufa, durante 24 horas a temperatura de 105ºC. Para obtenção dos dados experimentais, a secagem foi monitorada com a finalidade de obter a variação de massa do bagaço em função do tempo de secagem. As temperaturas estudas foram de 35, 45, 55 e 65ºC, e as velocidades do ar de secagem de 0,8; 1,0 e 1,3 $m.s^{-1}$. Os autores observaram que a temperatura de secagem tem uma grande influência no processo de secagem, pois, com o aumento da temperatura obteve-se um menor tempo de secagem e um aumento na taxa de difusividade efetiva. Os dados experimentais foram ajustados aos seguintes modelos matemáticos: Exponencial de dois termos, Exponencial simples, Page, Henderson e Pabis, Logarítmico e Wang e Sing. O modelo que apresentou melhores ajustes aos dados experimentais foi o modelo proposto por Page, onde os autores obtiveram os maiores valores de R^2, Teste F e menores valores da raiz do erro médio.

Martinazzo *et al.* (2007), realizaram o ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais, de secagem em camada delgada, de folhas de capim-limão, *Cymbopogon*

citratus, nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C. Foram avaliados os modelos: Dois Termos, Exponencial de Dois Termos, Logarítmico, Aproximação Difusão, Lewis, Page, Page Modificado, Wang e Singh, Thompson, Difusão Oito Termos, Henderson & Pabis, Henderson & Pabis Modificado e Midilli. O modelo matemático de secagem em camada fina, proposto por Midilli foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. O erro médio estimado (SE) variou entre 0,0073 a 0,1013 para todos os modelos analisados, este valor oscilou entre 0,0073 e 0,0248 para o modelo de Midilli, nas diferentes condições experimentais. Em relação ao coeficiente de determinação (R^2), a equação apresentou valores elevados estando, para todos os tratamentos, acima de 98%. Os valores do coeficiente de difusão aumentaram de acordo com a elevação da temperatura do ar de secagem, apresentando resultados entre 1,20 x 10^{-11} a 4,00 x 10^{-12} $m^2.s^{-1}$.

Dentre os corantes comumente utilizados nas indústrias têxteis se encontra o azul de metileno que é um corante tiazínico do tipo catiônico, comumente aplicado em poliésteres e nylons. Patias *et al.* (2015), avaliaram o aproveitamento casca de pequi (*Caryocar brasiliense*) para a remoção de azul de metileno de soluções aquosas. Foi produzido um carvão por carbonização em um forno mufla sob as temperaturas de 280°C e 421°C. O carvão produzido passava ainda por uma etapa de imersão em água destilada, para que as cinzas contidas neste fossem separadas, para não interferir no processo de leitura no espectrofotômetro. A próxima etapa foi a secagem do carvão em estufa a 105°C por 24 horas e posterior armazenamento em recipientes hermeticamente fechados. Os autores observaram que o carvão se mostrou eficiente na adsorção do corante azul de metileno apresentando boa capacidade de adsorção, em torno de 68%. O tempo de equilíbrio foi de 90 minutos para todas as concentrações de corante testadas, demonstrando que a diferença das concentrações iniciais utilizadas não afeta este parâmetro. No processo de dessorção observaram baixos percentuais de retirada do corante adsorvido no carvão, indicando que o processo de adsorção pode ser químico, inviabilizando sua reutilização em novos processos de adsorção.

Nascimento *et al.* (2013), avaliaram o uso a casa de laranja na remoção do corante reativo cinza BF-2R. A casca de laranja foi seca a uma temperatura de 60 °C, posteriormente foi triturada e peneiradas até obtenção de partículas com tamanhos <0,419 mm, 0,419-0,592 mm e 0,592-0,837 mm. Para o estudo da adsorção, foi aplicado com planejamento fatorial 2^3 com as variáveis, tamanho de partícula, massa de adsorvente e velocidade de agitação. O maior valor de q foi alcançado com 0,25 g de massa adsorvente e tamanho de partícula <0,419 mm e 300 rpm, e esta condição foi utilizada nos estudos subsequentes de cinética e adsorção de

equilíbrio. O estudo da cinética mostrou que a reação ocorre rapidamente nos primeiros 10 minutos e depois a velocidade diminui, atingindo saturação em 180 min. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados. O modelo Weber-Morris indicou que dois ou mais mecanismos controlam o processo. No estudo do equilíbrio, verificou-se que, embora o modelo de Fritz-Schlunder seja geralmente aplicado a sistemas sólidos líquidos, o modelo de Langmuir mostrou comportamento similar sem diferenças significativas entre os dois modelos. Os resultados mostraram que a casca de laranja tem o potencial de remover o corante cinza reativo BF-2R de soluções aquosas e pode ser empregado como um biossorvente efetivo.

Fernandez *et al.* (2014), avaliaram o desenvolvimento de um carvão ativado utilizando casca de laranja e a viabilidade de usá-lo como adsorvente para a remoção de dois corantes básicos representativos, o azul de metileno (MB) e o rodamina B (RhB). Os autores afirmam ser uma abordagem mais próxima das águas residuais reais, uma vez que consideram a coexistência simultânea de dois corantes. As características físico-químicas e texturais do carbono desenvolvido foram avaliadas e comparadas com as do carbono precursor. Os parâmetros de adsorção cinética e de equilíbrio foram obtidos a partir da aplicação de modelos matemáticos a dados experimentais. Finalmente, a remoção contínua de ambos os corantes foi avaliada através de experiências numa coluna ascendente. Com o estudo os autores observaram que as cascas de laranja eram um material adequado para a preparação de carvão ativado por ativação com ácido H_3PO_4, mostrando potencialidades para a remoção de corantes básicos, pois o carvão ativado desenvolvido apresentou alta capacidade de adsorção para MB e RhB. A cinética de adsorção rápida de ambos os corantes foi descrita com sucesso por um modelo de taxa de pseudo-segunda ordem. Foi observado que a adsorção não sofreu influência com a variação pH da solução, sendo uma característica muito desejável no tratamento de águas residuais reais, indicando que o mecanismo de adsorção está relacionado principalmente com as propriedades de textura e as interações entre os corantes a o carvão oriundo da casca da laranja. As isotermas foram representadas por vários modelos, sendo o modelo de Langmuir-Freundlich de componente único o mais satisfatório.

Munagapati e Kim (2016), estudaram a adsorção com o pó da casca de laranja do Congo red (CR), um típico corante azo aniônico. A adsorção foi avaliada em função de vários parâmetros tais como pH, tempo de contato, concentração inicial de corante e temperatura. Os resultados foram ajustados a modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para quantificar a taxa de adsorção de CR na superfície do adsorvente. Para a obtenção

das isotermas de adsorção, foram observados os modelos de Langmuir e Freundlich. O estudo identificou o pó da casca da laranja modificado como um adsorvente adequado para remoção de CR. Verificou-se que o pH ácido aumentava a remoção de corante RC. Os dados de equilíbrio se ajustaram bem à isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção CR foi de 163 mg/g a um pH 3,0. Os estudos cinéticos revelaram que o processo de adsorção seguiu bem o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A energia de ativação foi de 30 KJ/mol, este valor sugere que a adsorção de CR sobre o pó da casca de laranja foi uma adsorção física. A reutilização do adsorvente foi boa após cinco ciclos consecutivos de adsorção-dessorção sem qualquer perda considerável na capacidade de adsorção. Com base nos resultados, os autores afirmam que o pó da casca da laranja é um adsorvente eficaz e eficiente para a remoção de CR em soluções aquosas.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais - LAPECA e na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário – EXTRABES do Centro de Ciências e Tecnologia - CCT da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

O estudo foi realizado em duas fases:

- Fase I – Obtenção do adsorvente a partir da secagem da casca da laranja, modelagem e análise estatística dos dados da secagem, bem como a caracterização através da determinação do ponto de carga zero - pH_{pcz}, da microscopia de varredura eletrônica – MEV e da Espectroscopia de Infravermelho - FTIR;
- Fase II – Estudo do processo de adsorção, utilizando planejamento fatorial completo, da cinética e isotermas de equilíbrio.

5.1 FASE I - PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

A matéria-prima utilizada nos ensaios experimentais foi a casca da laranja, do tipo pêra, (*Citrus sinensis L. osbeck)*, como pode ser observado na Figura 5.1. Os frutos foram adquiridos no comércio local da cidade de Campina Grande - PB. A parte da polpa da fruta não foi utilizada, sendo objeto de estudo, apenas a casca da laranja, estas, foram selecionadas visualmente por sua cor, consistência e grau de maturação.

Figura 5.1 — Laranjas tipo pêra, (*Citrus sinensis L. osbeck*).

5.1.1 Determinação da umidade inicial

Para a determinação da umidade inicial, três amostras de 10 gramas cada, do material foram pesados em balança analítica marca Marconi, modelo AL500C e levadas para secar em estufa da Marconi modelo MA 035/3IN250, a 105 º C, durante 24 horas. Esse procedimento foi realizado em triplicata como pode ser observado na Figura 5.2.

Figura 5.2 — Cascas da laranja cortadas em tamanhos de aproximadamente 1cm^2. Ensaio realizado em triplicata.

5.1.2 Estudo da cinética de secagem do adsorvente

As laranjas foram inicialmente lavadas com água de abastecimento, e, posteriormente, com água destilada, cortadas em quatro partes no sentido longitudinal da fruta. Este corte é ilustrado na Figura 5.3. Em seguida a polpa foi retirada e descartada. Posteriormente, as cascas foram cortadas em tamanhos aproximadamente iguais, de 1,0 cm^2, visando aumentar à superfície de transferência de calor e massa, facilitando a redução do teor de umidade do material durante o processo de secagem. A Figura 5.4 mostra a casca de laranja em cortes em forma de pequenas placas.

Figura 5.3 — Laranjas tipo pêra cortadas no sentido longitudinal.

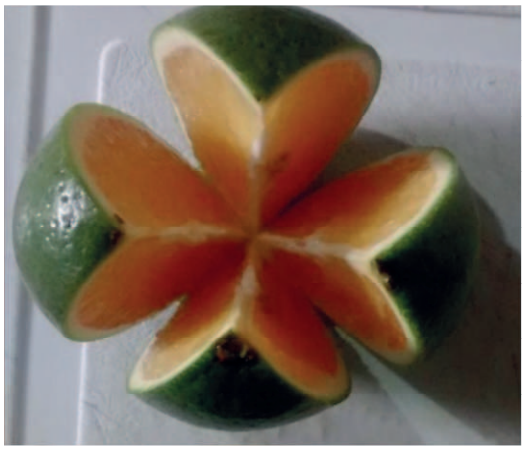
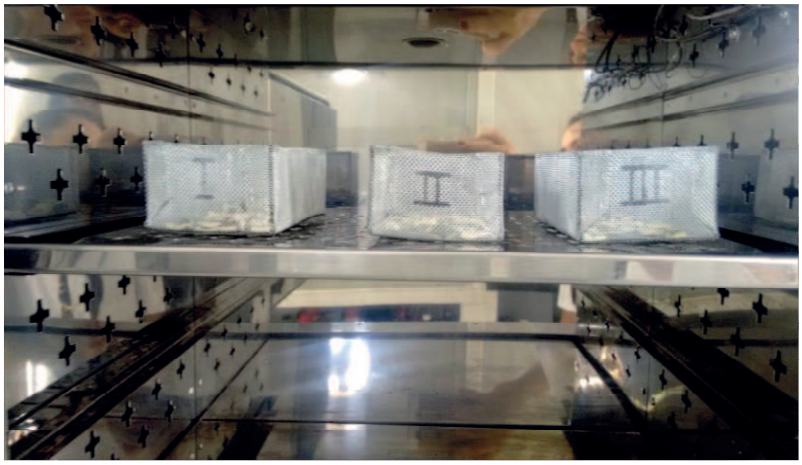


Figura 5.4 — Casca de laranja pêra com aproximadamente 1cm^2.

O processo de secagem foi realizado em triplicata, em estufa da marca Marconi modelo MA 035/3IN250, com circulação de ar forçada, com velocidade de 1,5 m.s^{-1}, nas temperaturas de 60º C e 80º C por um período de tempo de 24 horas (Figura 5.5).

Figura 5.5 — Secagem em estufa com circulação de ar nas temperaturas de 60ºC e 80ºC, respectivamente.



Ao fim de cada experimento de secagem, o material seco, foi triturado em liquidificador doméstico da marca Wallita com 600W de potência por aproximadamente 2 minutos, com pausas a cada 30 segundos para homogeneizar. Após esse processo, o material triturado foi separado em peneiras de Mesh 8, da marca Bertel, com a finalidade de obter um material com granulometria inferior a 2,36 milímetros, como pode ser observado na Figura 5.6.

Para a construção das curvas de secagem, realizou-se o monitoramento da variação do peso das amostras em função do tempo durante as 4,5 horas iniciais. Na primeira hora o monitoramento foi realizado a cada 5 minutos, nas duas horas seguintes o monitoramento se deu a cada 10 minutos, e, posteriormente a cada 15 minutos até completar as 4,5 horas de monitoramento. As pesagens foram realizadas em balança analítica da marca Marconi, modelo AL500C. O processo de secagem foi realizado em triplicata, em estufa da Marconi modelo MA 035/3IN250 com circulação de ar forçada, com velocidade de 1,5 m.s^{-1}, nas temperaturas de 60 e 80º C. Após o período de monitoramento as amostras ficaram na estufa até completar as 24

horas. Os dados experimentais foram ajustados utilizando aos modelos matemáticos: exponencial de dois termos, Henderson e Pabis, Logarítmico, Page, Newton e Midili.

Figura 5.6 — Adsorvente seco e triturado.

5.1.3 Ativação ácida material do adsorvente

Com a finalidade de avaliar possíveis mudanças no processo de adsorção, realizou-se uma etapa de ativação química do adsorvente. O material seco e triturado foi colocado em contato com uma solução de ácido clorídrico - HCl 0,1 molar numa proporção de 1 grama do material para 100 ml da solução ácida por 24 horas em repouso. Após as 24 horas foi realizada a separação em peneira de 100 Mesh, o material retido na peneira foi lavado com água destilada por repetidas vezes, até que o teste de cloretos, com nitrato de prata - $AgNO_3$, fosse negativo. O material resultante dessa etapa foi levado para estufa para realização da secagem nas mesmas condições operacionais da secagem inicial com o material *in natura*. A Figura 5.7 ilustra o resultado obtido com o material ativado.

Figura 5.7 — Adsorvente após a ativação ácida e secagem a 80°C.

5.1.4 Determinação do Ponto de Carga Zero (pHpcz)

O ponto de carga zero, do adsorvente seco e ativado com HCl, foi determinado através da metodologia semelhante a utilizada por Boas *et al* (2012). Foi adicionado 25 mL da solução de cloreto de potássio – KCl 0,1 $mol.L^{-1}$, em uma série de erlenmeyers, posteriormente, o pH da solução de KCl foi ajustado, variando de 3 a 8, utilizando HCl e hidróxido de sódio – NaOH, com concentração de 0,1 $mol.L^{-1}$. Após esse procedimento foi adicionado, a cada erlenmeyer, 0,25 g do material adsorvente. Os erlenmeyers foram agitados por 24 horas a uma rotação de 60 rpm. Em seguida, a solução foi filtrada e o pH final foi aferido. A diferença entre o pH inicial e final foi calculada ($\Delta pH = pH_{Inicial} - pH_{Final}$) e plotado um gráfico de ΔpH em função de $pH_{Inicial}$. O valor onde o ΔpH for zero é chamado de pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}).

5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Para determinar os grupos funcionais presentes na casca da laranja, foi utilizada à técnica de espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier. Estas análises foram realizadas nas dependências do Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO, no espectrofotômetro modelo Perkin Elmer Sapectrum 400. Os espectros foram obtidos na região de absorção entre 4000 e 600 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}. A caracterização foi realizada para ambos os adsorventes estudados.

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do material e a análise quantitativa da composição química das amostras, foram analisadas a partir do equipamento MEV, PRO X Phenon, com aumento de até 45000 x, profundidade de foco de 1 mm, resolução de 30 nm, e tensão de 15 kV, baixo vácuo e pressão variada (1 à 270Pa). As amplificações das imagens foram de 20 e 2000 vezes. Estas análises foram realizadas nas dependências CERTBIO.

5.2 FASE II

5.2.1 Estudo da Adsorção

Como adsorvato, foi utilizada uma solução do corante direto bordô – 16, da marca Tupy. A determinação da concentração do corante na amostra foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular em espectrofotômetro da marca BEL, modelo: SPECTROPHOTOMETER SP 2000 UV. Inicialmente, foi determinado o comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação, mediante varredura no espectro na faixa de 400 a 700 nm, sendo 520nm o comprimento que apresentou maior absorção. Logo em seguida foi

construída a curva de calibração utilizando soluções do corante em estudo, com diferentes concentrações, num intervalo de 0 a 200mg.L^{-1}.

Para o desenvolvimento dos estudos da adsorção foi utilizado o material resultante da secagem e trituração das cascas de laranja e o material resultante da ativação ácida.

5.2.2 Planejamento Experimental

Com a finalidade de otimizar o processo de adsorção, foi aplicado o planejamento fatorial completo. O planejamento, foi de 2^5, onde analisou a influência de 5 variáveis independentes, massa, concentração inicial, pH da solução, tempo de contato e ativação. Na Tabela 5.1, pode ser observado os valores reais e codificados das variáveis independentes aplicadas no planejamento experimental.

Esta metodologia utiliza ferramentas estatísticas para avaliar a eficiência de um sistema, permitindo também avaliar como as variáveis estudadas e suas interações influenciam na resposta obtida. Consiste em se organizar as variáveis estudadas (variáveis de entrada) em uma série de experimentos, variando-as em níveis altos (+1) e níveis baixos (-1) (Silva Filho *et al* 2008).

A eficiência de adsorção da casca de laranja foi medida através da quantidade adsorvida (qt) e do percentual de remoção (R%) do corante, sendo estas, as variáveis de resposta dos experimentos.

Tabela 5.1 — Valores reais das variáveis aplicadas no planejamento experimental 2^5.

FATORES	NÍVEL	
	-1	+1
MASSA (g)	0,2	0,4
CONCENTRAÇÃO (mg/L)	100	200
pH	4	6
TEMPO DE CONTATO (min)	20	40
ATIVAÇÃO	NÃO	SIM

A matriz do planejamento experimental, com os valores codificados das variáveis independentes, é apresentada a seguir na Tabela 5.2. As influências das variáveis independentes foram avaliadas utilizando a análise estatística com o software MINITAB.

Tabela 5.2 — Matriz com os valores codificados do planejamento experimental 2^5.

MASSA (g)	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	pH	TEMPO DE CONTATO (min)	ATIVAÇÃO
-1	-1	-1	-1	NÃO
1	-1	-1	-1	NÃO
-1	1	-1	-1	NÃO
1	1	-1	-1	NÃO
-1	-1	1	-1	NÃO
1	-1	1	-1	NÃO
-1	1	1	-1	NÃO
1	1	1	-1	NÃO
-1	-1	-1	1	NÃO
1	-1	-1	1	NÃO
-1	1	-1	1	NÃO
1	1	-1	1	NÃO
-1	-1	1	1	NÃO
1	-1	1	1	NÃO
-1	1	1	1	NÃO
1	1	1	1	NÃO
-1	-1	-1	-1	SIM
1	-1	-1	-1	SIM
-1	1	-1	-1	SIM
1	1	-1	-1	SIM
-1	-1	1	-1	SIM
1	-1	1	-1	SIM
-1	1	1	-1	SIM
1	1	1	-1	SIM
-1	-1	-1	1	SIM
1	-1	-1	1	SIM
-1	1	-1	1	SIM
1	1	-1	1	SIM
-1	-1	1	1	SIM
1	-1	1	1	SIM
-1	1	1	1	SIM
1	1	1	1	SIM

5.2.3 Cinética de adsorção

Com o objetivo de obter as curvas cinéticas, os ensaios foram realizados com a condição que obteve melhor resposta no planejamento experimental. Os erlenmeyers contendo 25 mL da solução de corante com concentração de 200 $mg.L^{-1}$, pH 4,0 e 0,2 g do adsorvente foram colocadas sob agitação de 60 rpm durante 1 hora. As amostras líquidas foram retiradas em intervalos de 5 minutos e separadas da fase sólida por meio de peneiras. O material sobrenadante foi centrifugado, em centrífuga baby da marca Fanem, modelo 206, a uma velocidade de rotação de 2000 rpm durante 20 minutos para a sedimentação dos sólidos em suspensão. A concentração remanescente de cada amostra foi determinada por meio da leitura

de absorbância em espectrofotômetro. Os ensaios foram aplicados para ambos os materiais adsorventes.

A quantidade de material adsorvido foi calculada pela Equação 5.1 e o percentual de remoção pela Equação 5.2:

$$qt = \frac{(C_i - C_t).V}{M} \qquad (5.1)$$

$$R_{\%} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} X100 \qquad (5.2)$$

em que:

- C_i - Concentração inicial do corante ($mg.L^{-1}$);
- C_t - Concentração de corante no tempo ($mg.L^{-1}$);
- M - Massa do adsorvente (g);
- V – Volume da solução do corante (L)

Para representar a cinética de adsorção dos ensaios experimentais, os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich. Os parâmetros dos modelos foram estimados a partir do software MINITAB.

5.2.4 Isotermas de adsorção

Para o estudo do equilíbrio, foi utilizada a condição que obteve melhor resposta no planejamento experimental. Os ensaios experimentais foram realizados em erlenmeyers contendo 0,20 g do material adsorvente em contato com 25 ml da solução corante com pH ajustado para 4, com concentrações variando de 25 a 200 $mg.L^{-1}$ com intervalos de 25 $mg.L^{-1}$. Os erlenmeyers foram colocados em agitação, com rotação constante de 60 rpm, por 120 minutos com o material sem ativação química, e 60 minutos com o material ativado. Ao fim de cada ensaio, a fase líquida foi separada da fase sólida por meio de peneiras. O material sobrenadante foi centrifugado sob uma velocidade de rotação de 2000 rpm durante 20 minutos para a sedimentação dos sólidos em suspensão. Em seguida, a concentração de equilíbrio foi determinada a partir da leitura de absorbância. A quantidade do corante no equilíbrio foi expressa pela equação 5.3:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e).V}{M} \qquad (5.3)$$

em que:

- q_e - quantidade de corante removida por grama de adsorvente no equilíbrio($mg.g^{-1}$);
- C_i - concentração inicial do corante ($mg.L^{-1}$);
- C_e - concentração do corante no equilíbrio ($mg.L^{-1}$);
- V - volume da solução (L), e
- M - Massa do adsorvente (g).

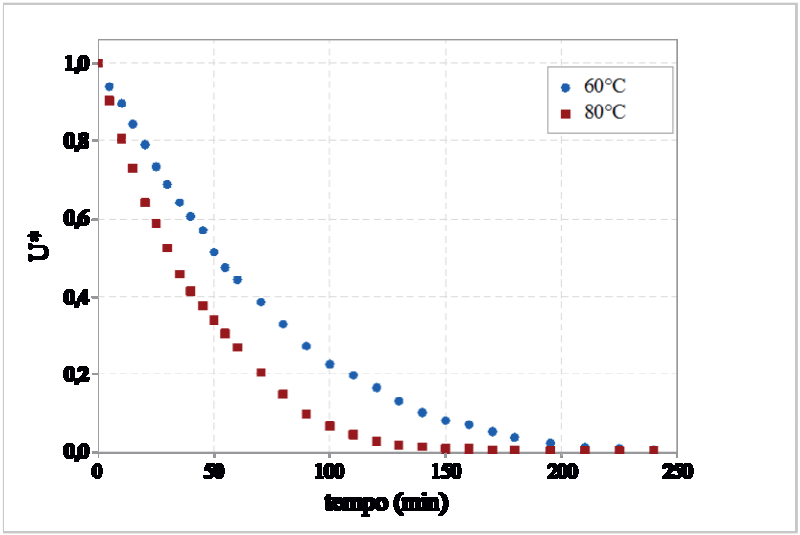
Os dados experimentais foram ajustados utilizando os modelos matemáticos de Freundlich e Langmuir. Os parâmetros dos modelos avaliados foram estimados a partir do software MINITAB.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Modelagem da secagem do material adsorvente

Na Figura 6.1 são apresentadas as curvas de cinética de secagem das cascas das laranjas cortadas em forma de placas com 1cm^2, obtidas nas temperaturas de 60 e 80 °C. Observa-se que, como esperado, quanto maior a temperatura do ar de secagem, maior o decaimento da umidade na fase inicial do processo, e menor é o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Esse comportamento é relatado por vários autores (MARTINAZZO *et al.*, 2007; TAMER *et al.*, 2016; GOYALDE *et al.*, 2009; ROSA *et al.*, 2015).

Figura 6.1 — Curvas de secagem nas temperaturas de 60 e 80°C.



6.1.1 Avaliação dos modelos de secagem

Os dados obtidos a partir dos experimentos de secagem foram ajustados aos modelos empíricos de Newton, Midili, Page, Henderson e Pabis, logarítmico e exponencial de dois termos.

Observa-se que, com a grande diversidade na secagem de resíduos, frutas, folhas e sementes, diferentes modelos têm apresentado ajustes satisfatórios para a modelagem dos dados experimentais. Nas Figuras 6.2 e 6.3 verifica-se um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo exponencial de dois termos, em ambas temperaturas utilizadas no presente trabalho.

Figura 6.2 — Ajuste do modelo Exponencial de dois termos aos dados experimentais da secagem a 60°C.

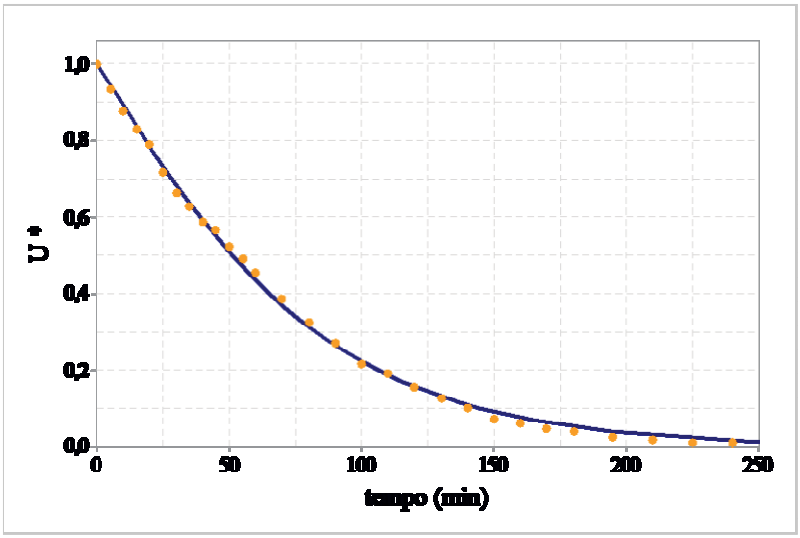
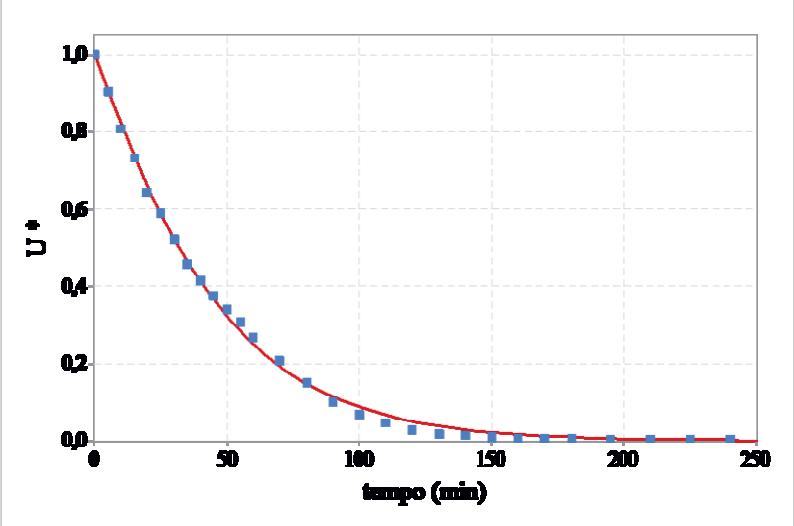


Figura 6.3 — Ajuste do modelo Exponencial de dois termos aos dados experimentais da secagem a 80°C.



Goyalde *et al.* (2009), estudaram a secagem de cana-de-açúcar nas temperaturas de 50 e 60 °C, avaliaram a aplicação dos mesmos modelos, e observaram que, entre os modelos aplicados, o modelo de Midilli obteve melhor ajuste aos dados experimentais. Santos *et al.* (2016), avaliaram a secagem do fruto da palma nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C em estufa de circulação de ar forçada, e o modelo logarítmico obteve o melhor ajuste aos dados experimentais. Phanphanich e Mani (2009), realizaram a secagem da casca de pinheiros florestais, nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 3 80 °C, e, o modelo de Henderson e Pabis apresentaram os melhores ajustes para as temperaturas avaliadas. Rosa *et al.* (2015), avaliaram a secagem de sementes de laranja, nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, e afirmam que o modelo de Henderson e Pabis também obtiveram os melhores ajustes aos dados de secagem.

A análise estatística realizada para este modelo matemático apresentou maiores valores de coeficiente de determinação – R^2 e Teste F, corroborando com o comportamento apresentado do ajuste do modelo exponencial de dois termos aos dados experimentais. Na Tabela 6.1 são mostrados os valores estatísticos do Teste F e R^2, bem como os teores de umidade inicial - U_I e final - U_F para cada modelo analisado. Esses parâmetros foram utilizados como critério de escolha do modelo que melhor represente os dados experimentais. Apesar de todos os modelos terem obtido bons ajustes aos dados experimentais, apresentando coeficiente de determinação acima de 0,99 e F_{cal} maior que o F_{tab}, os modelos de Henderson e Pabis e logarítmico, nos valores preditos de U_I, apresentaram valores maior que 1, valores estes, não aceitáveis. Esse comportamento também foi relatado por Fiorentin *et al.* (2012) com o modelo exponencial de dois termos, na secagem de bagaço de laranja.

Tabela 6.1 — Comparação dos parâmetros estatísticos dos modelos de secagem.

T (°C)	Modelo	U_I	U_F	k(min^{-1})	a(adm)	n(adm)	b(min^{-1})	c	Teste F	R^2
60	Exp. Dois Termos	1	2,46E-12	0,01802	1,66497	-	-	-	3331,56	0,999
	Page	1	8,99E-15	0,00752		1,1505		-	3067,33	0,998
	Midili	0,95046	-0,00428	0,00462	0,950457	1,24822	-2,97E-06	-	1737,36	0,998
	Logarítmico	1,02343	-0,0343	0,01366	1,05773	-	-	-0,0343	1151,78	0,997
	Henderson & Pabis	1,03682	4,75E-10	0,01493	1,03682	-	-	-	872,32	0,995
	Newton	1	1,1098E-09	0,01432	-	-	-	-	2980,45	0,998
T (°C)	Modelo	U_I	U_F	k(min^{-1})	a(adm)	n(adm)	b(min^{-1})	c	Teste F	R^2
80	Exp. Dois Termos	1	3,2748E-18	0,02827	1,57708	-	-	-	2957,80	0,999
	Page	1	9,592E-21	0,01531	-	1,1014	-	-	2667,52	0,998
	Midili	0,95103	0,0033876	0,01037	0,951031	1,18645	2,353E-06	-	1176,64	0,998
	Henderson & Pabis	1,02359	2,9225E-15	0,02326	1,02359	-	-	-	1327,61	0,997
	Newton	1	6,68E-15	0,02267	-	-	-	-	1821,10	0,996
	Logarítmico	1,04888	0,0162448	0,02223	1,0326400	-	-	0,0162	230,01	0,986

De acordo com Barros Neto *et al.* (2001), o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo se $F_{cal} > F_{tab}$ e, preditivo se essa relação for superior a 10. A razão entre o F_{cal} e o F_{tab}, para ambas as temperaturas foi superior a 10, corroborando com o bom ajuste do modelo, sendo o modelo estatisticamente significativo e preditivo ao intervalo de confiança de 95%.

As Tabelas 6.2 e 6.3 trazem a análise de variância para o modelo que obtive o melhor ajuste aos dados experimentais, em ambas temperaturas. Como o Teste F para regressão foi de 3331,56, para a secagem a 60°C e 2957,80 para 80 °C, os modelos podem ser considerados significativos e preditivos, e a porcentagem de variação explicada pelos modelos (R^2) é considerada muito satisfatória, pois, acima de 99,9%, para ambas as temperaturas.

Tabela 6.2 — Análise de variância para o modelo Exponencial de dois termos, para a secagem a 60°C.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
Regressão	3,49006	2	1,745029	11027,5	3,31	3331,56	0,999
Residual	0,00491	31	0,000158				
Total	3,50929	33					

Tabela 6.3 — Análise de variância do modelo Exponencial de dois termos (80°C)

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
Regressão	2,8802	2	1,440079	9849,48	3,33	2957,80	0,999
Residual	0,0042	29	0,000146				
Total	2,9009	31					

Os ajustes dos demais modelos, bem como a análise de variância para ambas temperaturas encontram-se nos apêndices A e B.

Para os ensaios de adsorção, bem como para a caracterização do adsorvente, foi utilizado o material obtido após a secagem a 80 °C, pois o mesmo apresenta menor umidade. Foram realizados testes preliminares, e, os melhores resultados foram obtidos com o adsorvente seco na 80 °C.

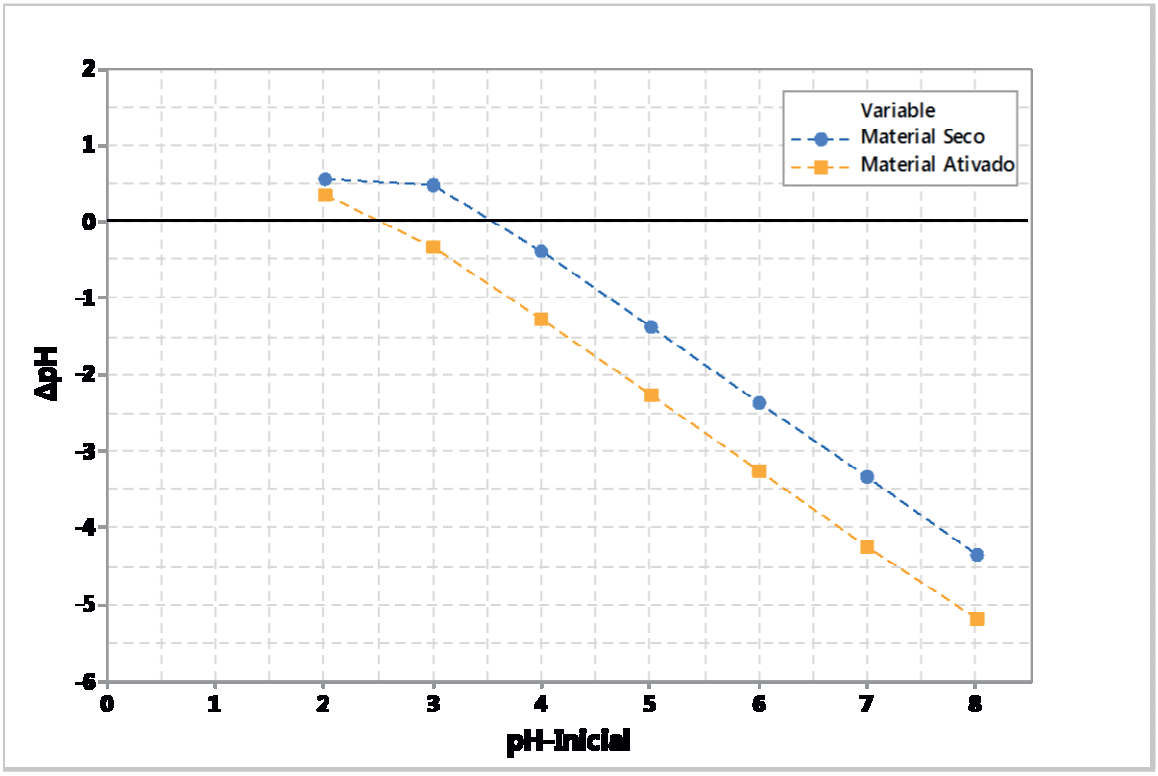
6.2 Caracterização dos materiais adsorventes

A adsorção é um fenômeno essencialmente de superfície, logo, é de grande valor a caracterização da superfície desse adsorvente, para que se possa compreender de que maneira ocorre o fenômeno de adsorção. Várias são as técnicas utilizadas para a caracterização, no presente trabalho utilizou-se as seguintes: Ponto de Carga Zero – PCZ, Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e Espectroscopia no Infravermelho - FTIR (MELO *et al.*, 2014).

6.2.1 Ponto de carga zero - pH_{pcz}

O pH_{pcz}, é um parâmetro que indica o valor do pH no qual a superfície de partículas sólidas tem carga zero, sendo esta, informação muito importante quando se estuda fenômenos de superfície, como a adsorção (GUIZA, 2017). Isso porque, ele fornece noções úteis sobre o comportamento das cargas na superfície do adsorvente em função do pH do meio, sendo o pH_{pcz} o ponto em que, cargas positivas e negativas, se anulam. Na Figura 6.4 é mostrado o gráfico do ΔpH ($pH_{Final} - pH_{Inicial}$) em função do $pH_{Inicial}$, para o material adsorvente com e sem ativação ácida.

Figura 6.4 — Ponto de carga zero dos materiais adsorvente.



Observa-se na Figura 6.4 que, o pH_{pcz} do material adsorvente seco é aproximadamente 3,5 e do material ativado é aproximadamente 2,5. De acordo com Rodrigues (2011), esse dado nos fornece a informação que, em soluções com pH abaixo do pH_{pcz} a superfície do material carregada de íons H^+, favorece a adsorção de corantes com característica aniônica, e, em solução com pH acima do pH_{pcz}, a superfície está carregada de íons OH^-, favorecendo a adsorção de corantes catiônicos.

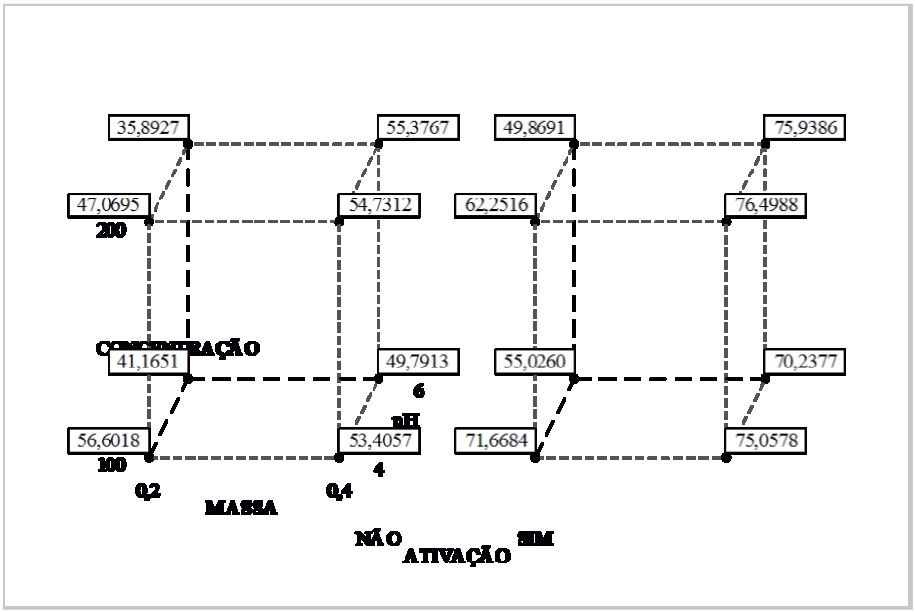
Outros pesquisadores avaliaram o pH_{pcz} do adsorvente seco encontraram valores bem próximos, Guiza (2017) avaliou o ponto de carga zero da casca de laranja pêra, e obteve o pH_{pcz} de 3,85, Nascimento *et al.,* (2013) também estimaram o ponto de carga zero da casca de laranja após a secagem a 60°C, e obtiveram o pH_{pcz} de 3,9.

Em relação ao adsorvente tratado com HCl, Janos *et al.,* (2009) avaliaram o pH_{pcz} de serragem de madeira *in natura* e tratada com HCl 0,5 molar. Os autores observaram comportamento semelhante, onde, o ponto de carga zero no material in natura foi de 5,3 e do material tratado foi de 4,0. Os autores afirmam que o tratamento químico afetou a protonação ou a acessibilidade de alguns grupos funcionais na superfície do adsorvente, o que pode provocar mudanças no comportamento de adsorção. Vidal *et al.,* (2014) avaliaram o ponto de

carga zero do bagaço do coco (BC) e do bagaço de coco modificado com ácido tartárico (BCA) e, notaram comportamento semelhante, onde, o pH_{pcz} do BC foi de 4,5 e do BCA foi de 2,7.

O corante em estudo, é comercializado com algumas informações sobre a composição e a ficha de segurança do produto químico, afirmando que se trata de um corante direto, porém, não há informação da natureza química do corante. Entretanto, com base nos resultados de adsorção e do pH_{pcz}, provavelmente, que trata-se de um corante aniônico, onde a adsorção é favorecida em pH < pH_{pcz}. No gráfico indicado na Figura 6.5, verifica-se os percentuais de remoção da concentração de corante, onde, a adsorção é favorecida em pH 4,0 (meio ácido) para ambos os adsorventes em estudo, todavia, é importante observar que a ativação do adsorvente aumentou de forma expressiva o percentual de remoção dos ensaios realizados em pH 6,0.

Figura 6.5 — Gráfico de cubo de resposta das médias ajustadas para o percentual de redução da concentração de corante

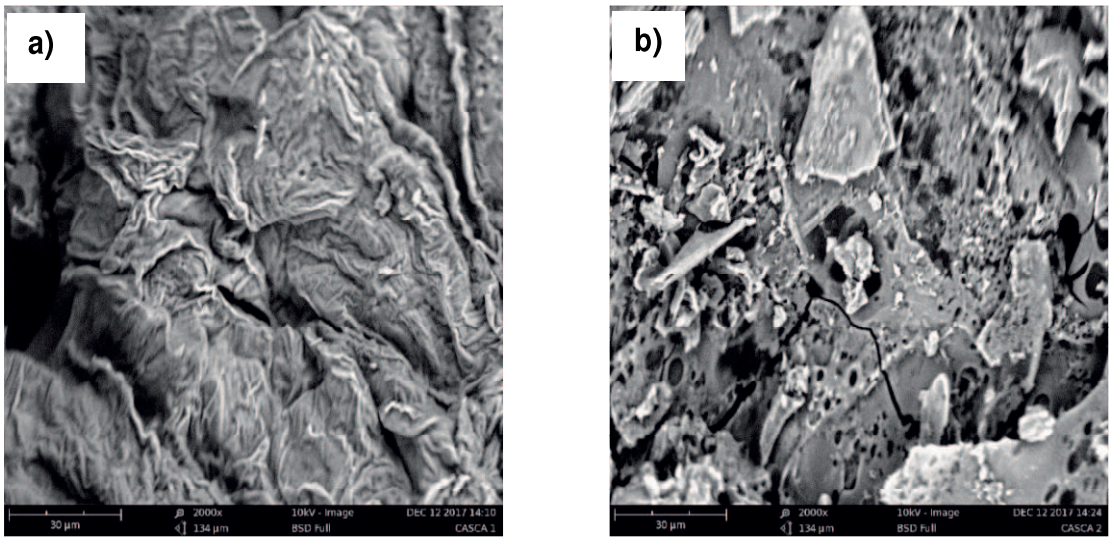


Segundo Rodrigues (2011) e Gil *et al.* (2011), além da atração eletrostática, existem outros processos de interações envolvidas no processo de adsorção, esse fato pode estar associado a eficiência da ativação do material, com a introdução de novos sítios ativos na superfície do adsorvente, que, possivelmente, estão interagindo em outros pontos da estrutura do corante, envolvendo ligações de hidrogênio, isso evidencia o aumento na capacidade de remoção mesmo em pH superior ao pH_{pcz} do adsorvente tratado.

6.2.2 *Micrografia eletrônica de varredura – MEV*

A morfologia das superfícies do adsorvente obtido após a secagem a 80 °C e do adsorvente ativado com HCl foram avaliadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura. As micrografias de ambos materiais são observadas na Figura 6.6.

Figura 6.6 — Micrografia com ampliação de 2000 vezes do material adsorvente a) sem ativação química e b) ativado com HCl

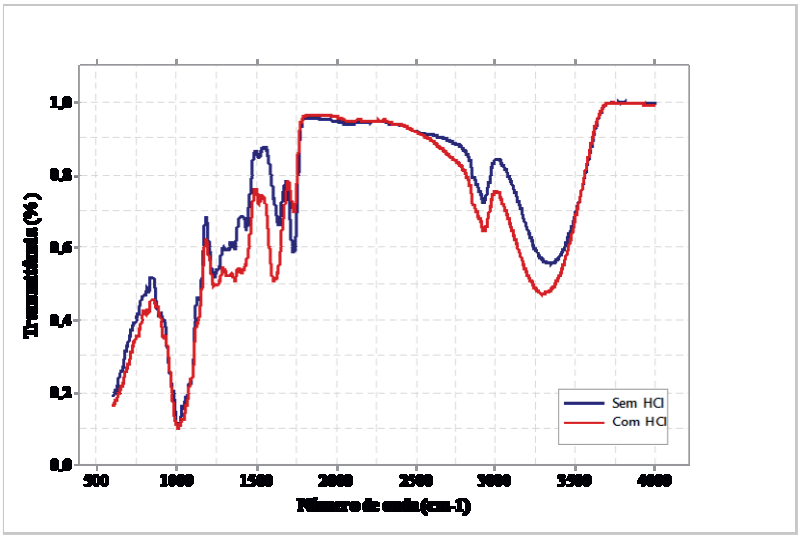


Pelas micrografias, pode-se observar que o material apresenta superfície heterogênea, com mudanças na superfície do adsorvente modificado com HCl (Figura 6.6b) em comparação ao adsorvente sem tratamento químico (Figura 6.6a), apresentando diminuição do tamanho das partículas e aumento de porosidade, e, consequentemente, maior capacidade de adsorção. Mafra *et al.* (2013), afirmam que a casca de laranja apresenta estrutura porosa, e altamente heterogênea, características essas que também foram relatadas por Guiza (2017).

6.2.3 *Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

O espectro FTIR da casca de laranja seca e ativada pode ser observado na Figura 6.7, onde, são apontadas diversas bandas de absorção, que indicam a presença de diferentes tipos de grupos funcionais no material.

Figura 6.7 — FTIR da casca de laranja seca e ativada com HCl



Os espectros FTIR apresentam comportamento semelhante ao observado por Formica *et al.* (2017), Khaled *et al.* (2009a) e Mafra *et al.* (2013), exibindo uma série de bandas de adsorção, indicando a natureza complexa do material.

A extensa absorção da banda em torno de 3350 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento dos grupos O-H devido à interação inter e intra molecular da ligação de hidrogênio, associações macromoleculares, tais como álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, como também em pectina, celulose e lignina (DJILANE *et al.*, 2012). A banda em torno 2900 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de estiramento de carbono-hidrogênio de grupos metilo e metileno. As bandas aproximadas a 1750 cm^{-1} indicam o estiramento referente ao éster carbonilo (C=O), conforme observado por Feng *et al.* (2010).

A banda observada em torno de 1600 cm^{-1} é provavelmente devido ao alongamento da ligação dupla do carbono, que pode ser atribuída à ligação C-C aromática. Os estiramentos em torno de 1430 cm^{-1} são devidos à flexão simétrica de CH_3 (KHALED *et al.*, 2009a). A vibração de grupos ácidos alifáticos em 1200 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação de grupos C=O e ao alongamento de formação de grupos –OH de ácidos carboxílicos e fenóis. As bandas observadas na região de 1095 cm^{-1} podem ser referentes à vibração de alongamento de C-OH de álcoois e ácidos carboxílicos, conforme relatado por Santos e Morais (2015), Feng *et al.* (2010) e Mafra *et al.* (2013).

6.3 Planejamento fatorial - Análise estatística do processo de adsorção

O planejamento experimental fatorial foi aplicado com finalidade de observar à influência das variáveis independentes utilizadas, tendo como respostas as variáveis q_t (quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente) e redução da concentração em percentual (R%). A Tabela 6.4 apresenta o planejamento e as respostas obtidas.

Tabela 6.4 — Planejamento fatorial 2^5 completo e as variáveis respostas.

Experimento	Massa (g)	Concentração ($mg.L^{-1}$)	pH	Tempo (minutos)	Ativação	qt ($mg.g^{-1}$)	R (%)
1	-1	-1	-1	-1	Não	5,20	41,61
2	1	-1	-1	-1	Não	3,11	49,71
3	-1	1	-1	-1	Não	10,70	42,81
4	1	1	-1	-1	Não	6,03	48,27
5	-1	-1	1	-1	Não	4,63	37,03
6	1	-1	1	-1	Não	2,91	46,54
7	-1	1	1	-1	Não	6,92	27,67
8	1	1	1	-1	Não	6,03	48,27
9	-1	-1	-1	1	Não	7,93	63,45
10	1	-1	-1	1	Não	3,64	58,16
11	-1	1	-1	1	Não	14,18	56,72
12	1	1	-1	1	Não	7,86	62,88
13	-1	-1	1	1	Não	6,39	51,12
14	1	-1	1	1	Não	3,39	54,29
15	-1	1	1	1	Não	10,26	41,05
16	1	1	1	1	Não	7,31	58,48
17	-1	-1	-1	-1	Sim	9,30	74,43
18	1	-1	-1	-1	Sim	4,48	71,63
19	-1	1	-1	-1	Sim	10,69	42,74
20	1	1	-1	-1	Sim	8,63	69,01
21	-1	-1	1	-1	Sim	5,58	44,67
22	1	-1	1	-1	Sim	4,04	64,63
23	-1	1	1	-1	Sim	9,24	36,97
24	1	1	1	-1	Sim	9,33	74,61
25	-1	-1	-1	1	Sim	9,65	77,23
26	1	-1	-1	1	Sim	4,83	77,23
27	-1	1	-1	1	Sim	19,05	76,19
28	1	1	-1	1	Sim	10,31	82,49
29	-1	-1	1	1	Sim	7,42	59,37
30	1	-1	1	1	Sim	4,67	74,78
31	-1	1	1	1	Sim	16,51	66,03
32	1	1	1	1	Sim	10,14	81,09

Observa-se que os experimentos 14 e 27 obtiveram as maiores respostas em relação a qt. Coincidentemente, ambos experimentos apresentam os mesmos valores de massa, concentração, pH e tempo, diferindo apenas na modificação do adsorvente, evidenciando que a

ativação ácida aumentou à capacidade adsortiva, porém, não influenciou na interação das demais variáveis. Esse comportamento também foi observado para as menores respostas (experimentos 6 e 22).

Por meio dos gráficos de Pareto, indicado nas Figura 6.8 e 6.9, são apresentadas as influências das variáveis independentes (massa, concentração, pH, tempo de contato e ativação) nas variáveis reposta qt e redução, respectivamente.

Figura 6.8 — Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta qt.

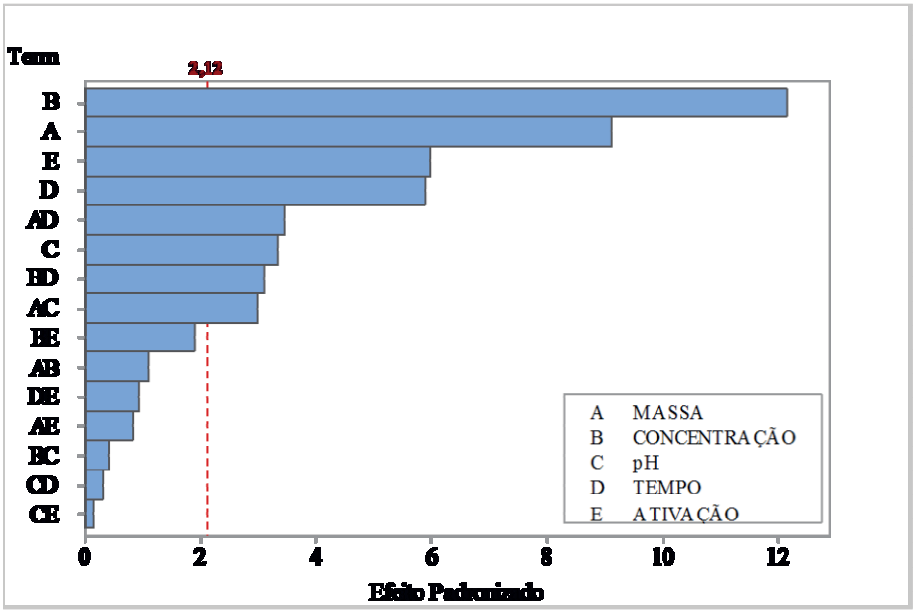
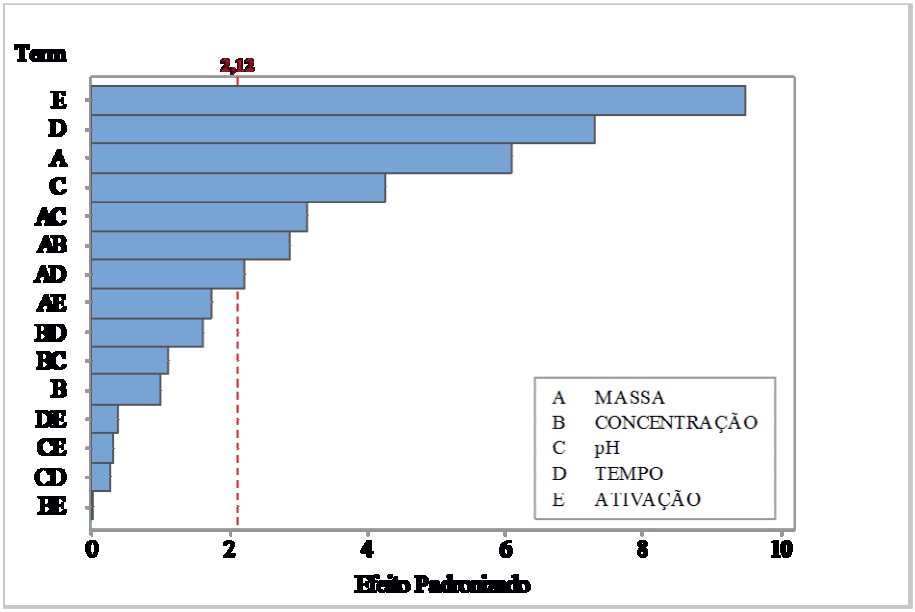


Figura 6.9 — Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta redução.



Observa-se que, todas as variáveis independentes e as interações massa-tempo, concentração-tempo e massa-pH são estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95% para a variável resposta qt. Já para a variável resposta redução, a variável concentração não apresentou relevância do ponto de vista estatístico, sendo as variáveis ativação química, tempo, massa e pH e as interações massa-pH, massa-concentração e massa-tempo, estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95%. Nas Tabelas 6.5 e 6.6 são apresentados os efeitos das variáveis independentes para as variáveis resposta qt e redução, respectivamente.

Tabela 6.5 — Efeitos das variáveis independentes na variável resposta qt.

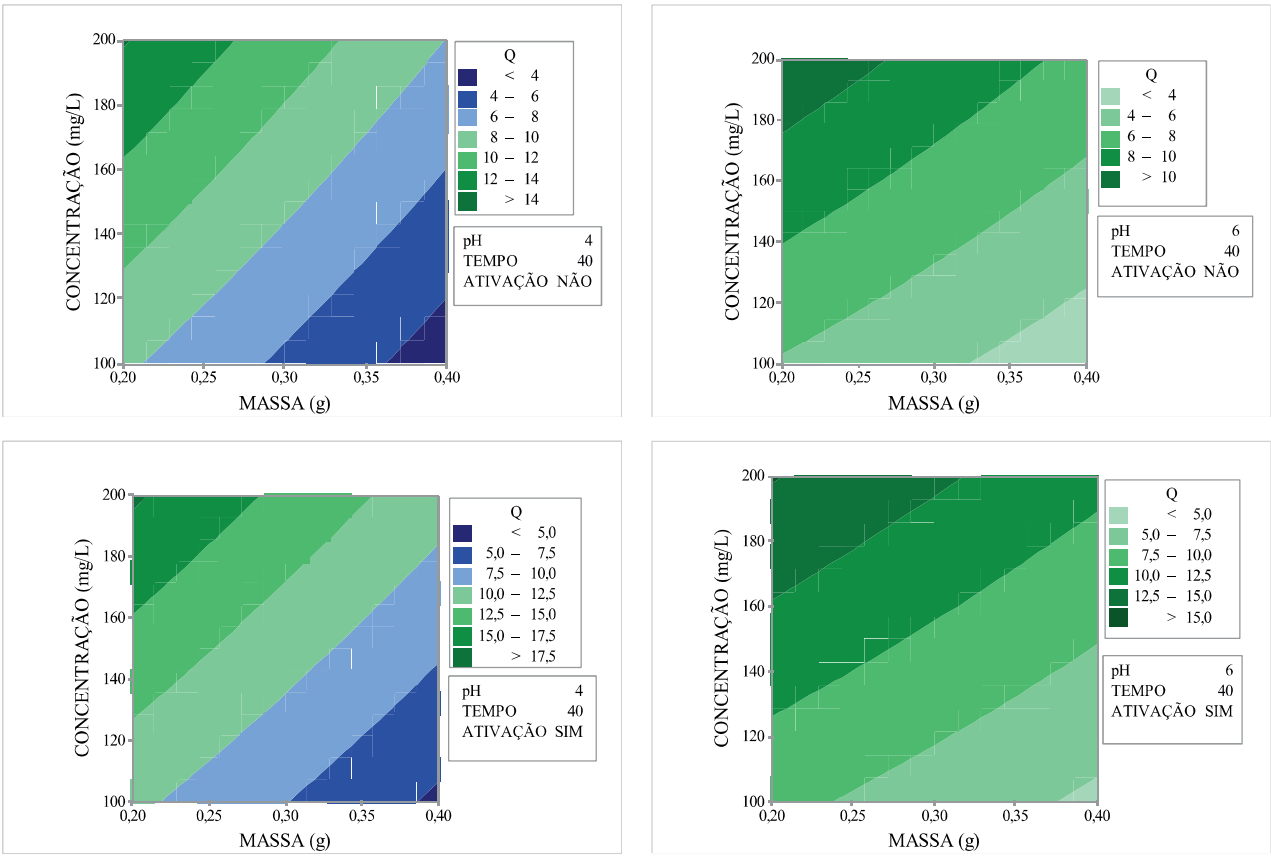
Termo	Efeito	Coeficiente	EP do Coeficiente	Valor-T	Valor-P
Constante		7,824	0,196	39,99	0,000
Massa	-3,56	-1,78	0,196	-9,1	0,000
Concentração	4,75	2,375	0,196	12,14	0,000
pH	-1,301	-0,650	0,196	-3,32	0,004
Tempo	2,295	1,148	0,196	5,87	0,000
Ativação	2,335	1,168	0,196	5,97	0,000

Tabela 6.6 – Efeitos das variáveis independentes na variável resposta redução.

Termo	Efeito	Coeficiente	EP do Coeficiente	Valor-T	Valor-P
Constante		58,161	0,940	61,86	0,000
Massa	11,437	5,718	0,940	6,08	0,000
Concentração	-1,916	-0,958	0,940	-1,02	0,324
pH	-7,998	-3,999	0,940	-4,25	0,001
Tempo	13,749	6,874	0,940	7,31	0,000
Ativação	17,814	8,907	0,940	9,47	0,000

A variável concentração inicial obteve efeito positivo para a variável resposta qt, evidenciando que, com o aumento da concentração da solução, aumenta a quantidade de corante adsorvido, essa condição se dá devido à saturação da solução de corante que facilita o processo de adsorção. Esse comportamento pode ser observado nos gráficos de contorno indicados na Figura 6.10. Safa e Bhatti (2011) avaliaram a adsorção dos corantes diretos, vermelho-31 e amarelo-26, em casca de arroz, e observaram que, com o aumento da concentração inicial elevou-se a quantidade adsorvida de 11,19 para 65,56 $mg.g^{-1}$, para o corante vermelho-31, e de 10,16 para 44,58 $mg.g^{-1}$ para o corante amarelo-26. Khaled *et al.* (2009), estudaram a adsorção do corante direto N azul-106 em carbono ativado oriundo da casca de laranja, e avaliaram o efeito da concentração inicial na quantidade adsorvida. Os experimentos foram realizados em três doses adsorvente (0,2, 0,4 e 0,6 g/100 ml), e observou-se que com o aumento da concentração de inicial de 50 para 150 $mg.L^{-1}$ a quantidade adsorvida aumentou de 20,42 para 54,39, 11,36 para 28,34 e 7,9 para 23,09 $mg.g^{-1}$ respectivamente.

Figura 6.10 — Gráficos de contorno para a variável resposta qt, analisando as interações entre as variáveis massa e concentração com a variação do pH e ativação química.



A variável massa apresentou efeito negativo para a resposta qt, indicando que no menor nível dessa variável, a quantidade adsorvida foi maior, pois, com o aumento da massa de 0,2 g para 0,4 g, houve uma diminuição de 44,56% na quantidade adsorvida, ou seja, um subaproveitamento do material adsorvente, tendo em vista que a quantidade adsorvida é expressa em função da massa de adsorvente utilizada. Nascimento *et al* (2013), avaliaram a adsorção do corante reativo cinza BF-2R em casca de laranja, e, com a aplicação do planejamento experimental, obtiveram resultados semelhantes, onde, a variável massa também apresentou um efeito negativo, e, aumentando a massa de 0,25g para 0,75g ocorreu uma redução na capacidade de adsorção de 50,7%. No estudo da adsorção do corante direto N azul-106 em carvão ativado produzido a partir da casca de laranja desenvolvido por Khaled *et al* (2009), observou-se que o experimento com menor massa de adsorvente apresentou maior qt. Os experimentos foram realizados em três doses adsorvente (0,2, 0,4 e 0,6 g/100 ml), e observou-se que a quantidade adsorvida foi de 20,42, 11,36 e 7,9 $mg.g^{-1}$ respectivamente.

Já para a resposta redução, a variável massa apresentou efeito positivo, indicando que a redução da concentração da solução corante é proporcional ao nível dessa variável. O

incremento da massa de adsorvente, aumenta a quantidade de sítios ativos no meio, e, consequentemente, faz com que haja maior redução da concentração de corante. Rehman *et al* (2012), estudaram a remoção do corante azul de metileno com arroz como adsorvente, e observaram um comportamento semelhante, onde, a massa de adsorvente também apresentou efeito positivo. Nemr *et al* (2009) avaliaram a adsorção do corante direto azul-86 em carbono ativado oriundo de casca de laranja, e, na análise do efeito da massa de adsorvente, obtiveram resultados análogos, onde, alterando a quantidade de adsorvente (0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 g/100 mL) na solução, mantendo a concentração inicial de 125 mg/L, a remoção aumentou de 64% para 100%, uma vez que a massa de adsorvente aumentou de 0,2 g para 1,0 g/100 mL. Os autores afirmam que a maior redução pode ser atribuída ao aumento da área superficial e à disponibilidade de mais sítios ativos.

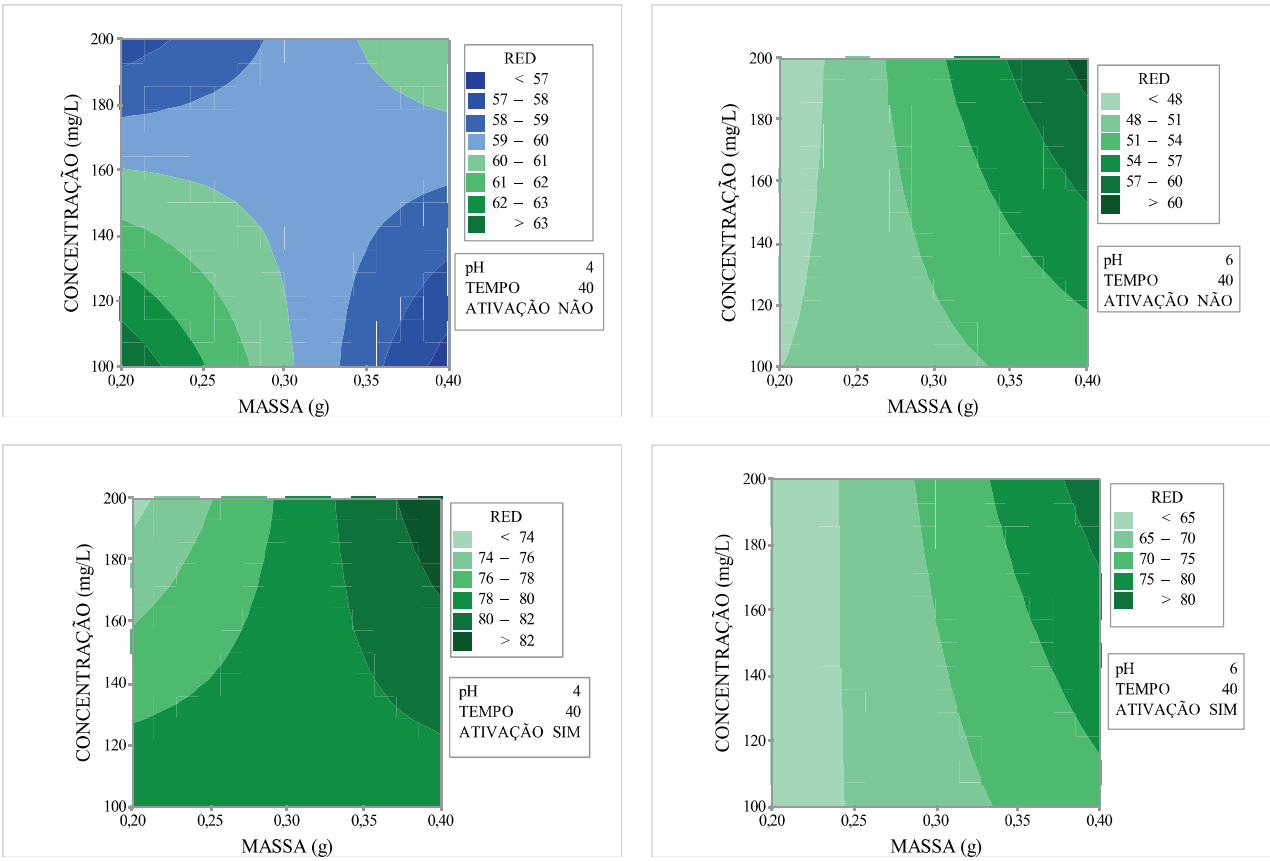
A variável ativação ácida, apresentou efeito positivo para ambas as respostas avaliadas, indicando que com o tratamento químico da superfície do adsorvente, tanto a quantidade adsorvida quanto o percentual de redução foram favorecidas, como pode ser observado nos gráficos de contorno presentes nas Figuras 6.10 e 6.11. Esse comportamento também pode ser justificado com base nas micrografias indicadas nas Figuras 6.6a e 6.6b, evidenciando mudanças na superfície do material, onde, o adsorvente tratado com HCl apresenta superfície mais heterogênea e visualmente pode-se afirmar que o material apresenta maior porosidade. Dawood e Sen (2012), estudaram as cascas de pinheiros como material adsorvente para remoção do corante aniônico vermelho congo. O adsorvente foi usado de duas formas, a primeira após a secagem a 80°C e trituração, e a segunda, foi acrescentado o tratamento químico com HCl 0,1 molar, e foi observado que a ativação aumentou a capacidade adsortiva do material de 32,65 $mg.g^{-1}$(material sem modificação) para 40,19 $mg.g^{-1}$ (material ativado), com um pH de 3,55 e concentração inicial de 20 ppm.

O tempo de contato também apresentou efeito positivo, logo, a medida que se eleva o tempo de contato entre a fase líquida e a fase sólida, maior é a quantidade adsorvida. Pavam *et al* (2007) avaliaram a remoção do corante azul de metileno utilizando casca de maracujá amarelo e casca de mandarim (fruta semelhante a tangerina, comum na China), aplicando um planejamento experimental 2^3 para cada tipo de adsorvente, e obtiveram resultados semelhantes, onde, a variável tempo também apresentou efeito positivo na redução da concentração do corante.

A variável pH apresentou efeito negativo para ambas as respostas avaliadas, indicando que, em condições de maior concentração de íons H^+, ocorre um aumento na capacidade adsortiva. O pH é um parâmetro de grande importância no estudo da adsorção de corantes, pois afeta a carga superficial do adsorvente, logo, a mudança de pH da solução, afeta o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais nos sítios ativos da superfície adsorvente. Asfaram *et al* (2014), estudaram a adsorção do corante direto vermelho-12B em casca de alho, na avaliação da influência do potencial hidrogeniônico, variou-se os valores de 2 a 10 e obtiveram resultados semelhantes, onde, a capacidade de adsorção foi elevada em soluções com menor pH. Ajeboree *et al* (2017), avaliaram a adsorção de corantes têxteis em carvão ativado oriundo de coco, e, obtiveram resultados semelhantes, onde, os maiores valores de qt foram encontrados e soluções com pH 3.

Os gráficos de contorno indicados nas Figuras 6.10 e 6.11 relacionam a influência das variáveis concentração, massa, pH e ativação ácida, no tempo fixo de 40 minutos, para as respostas qt e redução, respectivamente. Observa-se que, para a resposta qt, quanto maior a massa de adsorvente menor é a quantidade adsorvida, e, que, a adsorção foi favorecida em meio ácido, pois maiores valores de qt foram observados em pH 4. Analisando a influência da ativação química do adsorvente, pode-se afirmar que o tratamento com HCl aumentou a capacidade adsortiva do adsorvente, nos dois pHs avaliados. Para a resposta redução, pode-se afirmar que os maiores percentuais de remoção também foram obtidos em pH 4, e que, a ativação proporcionou um incremento de 30% na redução da concentração de corante.

Figura 6.11 — Gráficos de contorno para a variável resposta redução, analisando as interações entre as variáveis massa e concentração com a variação do pH e ativação química.



Nas Tabelas 6.7 e 6.8 apresenta-se as análises de variância e os coeficientes de determinação do planejamento fatorial para ambas as variáveis respostas avaliadas. Observa-se que os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais, apresentando coeficientes de determinação bastante expressivo, onde, mais de 90% das variações nas respostas podem ser explicadas pelos modelos. De acordo com Barros Neto *et al.* (2001), o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo se $F_{cal} > F_{tab}$ e preditivo se essa relação for superior a 10. A razão entre o F_{cal} e o F_{tab}, para ambas as respostas foi superior a 1, corroborando com o bom ajuste do modelo, sendo o modelo estatisticamente significativo ao intervalo de confiança de 95%.

Tabela 6.7 — Análise de variância e coeficiente de determinação (R^2) do planejamento fatorial com as variáveis independente massa, concentração, pH, tempo de contato e ativação com a variável resposta qt.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
Regressão	426,392	15	28,426	23,21	2,35	9,88	0,956
Residual	19,598	16	1,225				
Total	445,990	31					

Tabela 6.8 — Análise de variância do planejamento fatorial com as variáveis independente massa, concentração, pH, tempo de contato e ativação com a variável resposta redução.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
Regressão	6499,85	15	433,32	15,32	2,35	6,52	0,934
Residual	452,65	16	28,29				
Total	6952,5	31					

As Equações 6.1 e 6.2 apresentam os modelos matemáticos, com parâmetros descodificados, que, simulam a influência das variáveis independentes na quantidade adsorvida e na redução respectivamente.

$$q_t = 9{,}96 - 20{,}4X_1 + 0{,}0322X_2 - 1{,}98X_3 + 0{,}165X_4 - 0{,}14X_5 - 0{,}0428X_1X_2 + 5{,}84X_1X_3 - 0{,}673X_1X_4 - 1{,}59X_1X_5 - 0{,}00163X_2X_3 + 0{,}001211X_2X_4 + 0{,}00737X_2X_5 + 0{,}025X_3X_5 + 0{,}0183X_4X_5 \quad (6.1)$$

$$R_{\%} = 119{,}2 - 109{,}7X_1 - 0{,}381X_2 - 15{,}28X_3 + 0{,}979X_4 + 4{,}31X_5 + 0{,}543X_1X_2 + 29{,}56X_1X_3 - 2{,}078X_1X_4 + 16{,}46X_1X_5 + 0{,}0213X_2X_3 + 0{,}00308X_2X_4 + 0{,}0006X_2X_5 - 0{,}0260X_3X_4 - 0{,}301X_3X_5 + 0{,}0359X_4X_5 \quad (6.2)$$

Onde:

X_1: Massa

X_2: Concentração Inicial

X_3: pH

X_4: Tempo de contato

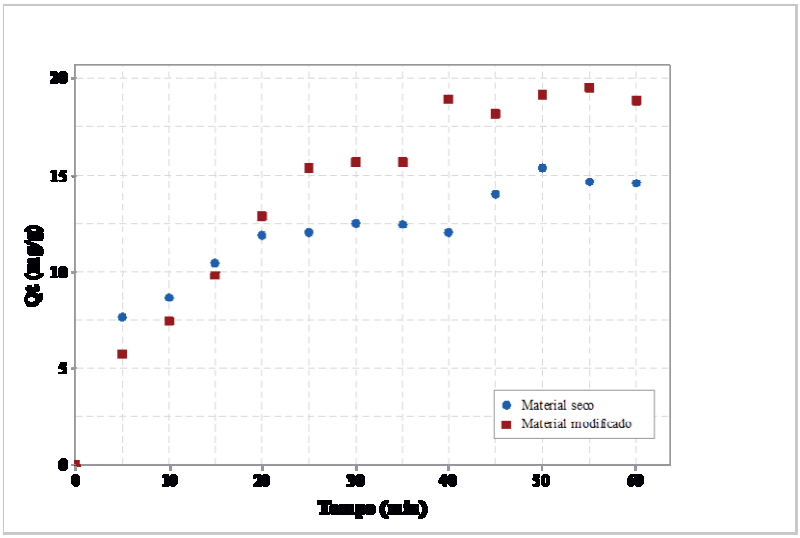
X_5: Ativação ácida

6.4 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi desenvolvido a partir dos resultados obtidos no planejamento experimental, onde, foi utilizada a condição que obteve maior valor de qt, tanto para o adsorvente seco quanto para o adsorvente ativado. Coincidentemente, a melhor condição foi semelhante para ambos adsorventes em estudo, sendo: a massa de 0,20 g, a concentração de 200 $mg.L^{-1}$, o pH 4,0.

Na figura 6.12 observa-se que, para ambos os adsorventes estudados, a quantidade adsorvida aumentou com o tempo, porém, o processo de adsorção foi mais rápido no início e mais lento quando o sistema se aproximou ao equilíbrio. Esse comportamento pode ser justificado pela diminuição na quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície dos materiais adsorventes com o tempo, pois, no início do processo, todos os sítios estão disponíveis, logo, a adsorção ocorre de forma mais rápida.

Figura 6.12 — Gráfico da quantidade adsorvida no tempo para ambos materiais adsorventes.

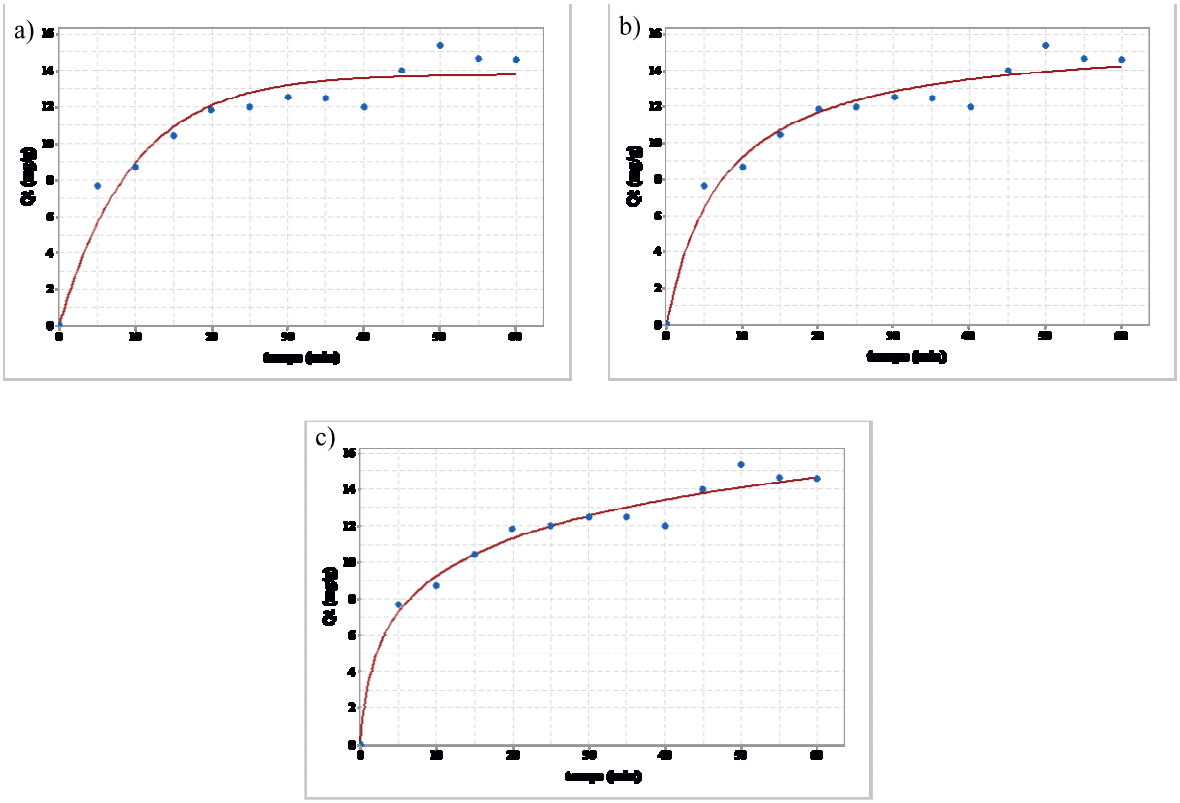


Nunes (2014) observou comportamento semelhante no estudo da remoção de corantes orgânicos com casca de amendoim, onde, na fase inicial a adsorção ocorreu de forma rápida e na fase final de forma mais lenta. Khaled *et al.*, (2009a) no estudo da remoção de corante direto amarelo-12 com carvão ativado originado a partir de casca de laranja, obtiveram resultados semelhantes, onde, nos primeiros 10 minutos ocorreu a adsorção de 75% do corante presente na solução, e após esse período a adsorção ocorreu de forma lenta até atingir o equilíbrio por volta de 2 horas. Os autores também justificam esse comportamento devido a diminuição da quantidade de sítios ativos disponíveis. Dawood e Sen (2012) também relataram comportamento semelhante no estudo da adsorção do corante vermelho congo em pinheiro in natura e tratado com HCl 0,1 molar.

6.4.1 Modelagem Cinética de Adsorção

Com o intuito de investigar os mecanismos que controlam cinética de adsorção, como transferência de massa da solução e reação química (VIDAL *et al.*, 2014), foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e a equação de Elovich para modelagem dos dados experimentais. Observa-se, na Figura 6.13 os ajustes dos modelos aos dados experimentais sem ativação química.

Figura 6.13 — Ajuste dos modelos a) pseudo-primeira ordem, b) pseudo-segunda ordem, c) equação de Elovich aos dados cinéticos experimentais com material sem modificação.



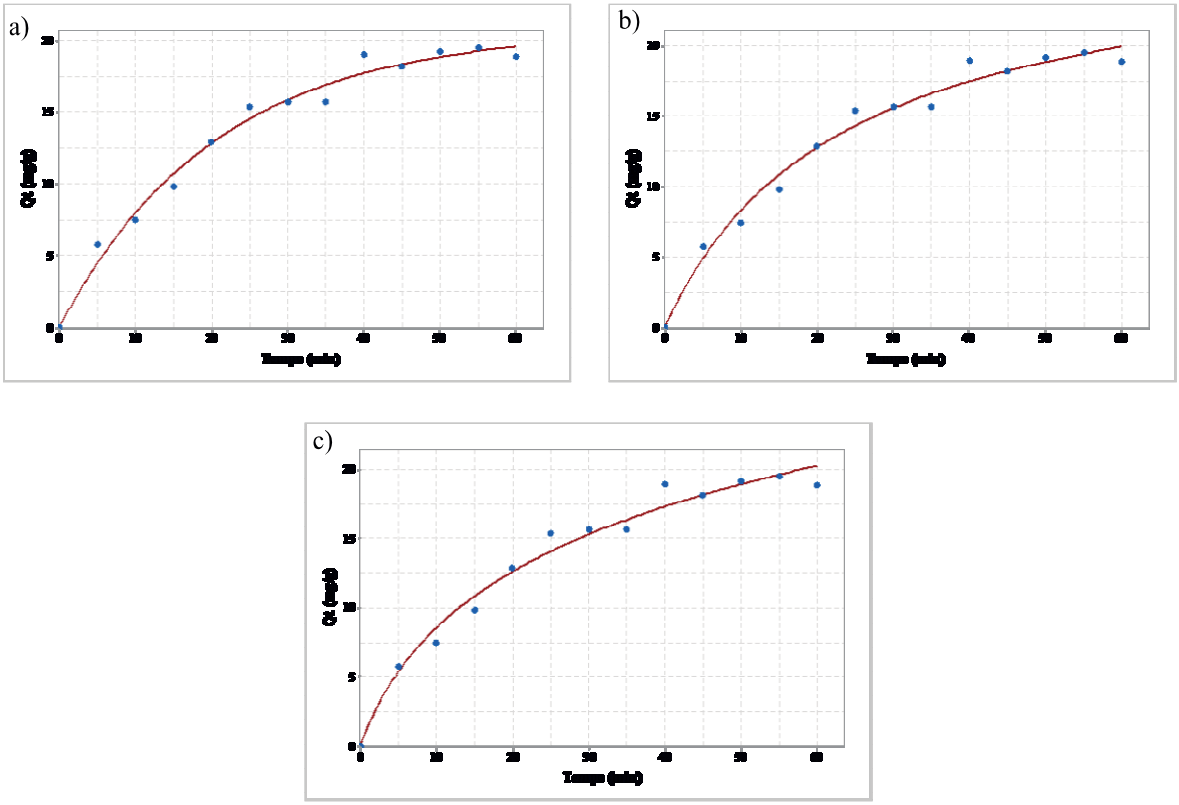
A equação de Elovich e o modelo de pseudo-segunda ordem obtiveram os maiores valores de R^2 e teste F, apontando que os modelos descrevem de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais, apontando que, a adsorção do corante bordô-16 no adsorvente em estudo, ocorre através da quimissorção

Glitz Júnior *et al.*, (2013) relataram resultados semelhantes, onde, tanto a equação de Elovich quanto o modelo de pseudo-segunda ordem obtiveram bons ajustes aos dados experimentais da cinética de adsorção do corante direto preto - KJR em carvão ativado de ossos. De acordo com Zhang *et al.* (2012), essa informação aponta que, o controle da velocidade está atribuído a um mecanismo de quimissorção. Esse mecanismo indica que a velocidade de adsorção do corante é dependente da concentração de íons no adsorvente, ou seja, é dependente da interação adsorvente-adsorvato. Aljeboree *et al.* (2017), afirmam que a equação e Elovich descreve bem os processos de quimissorção, e é aplicada a sistemas em que a superfície do adsorvente é heterogênea.

Os dados experimentais obtidos a partir dos ensaios cinético com o adsorvente modificado com HCl foram ajustados aos mesmos modelos citados anteriormente, como pode ser observado na Figura 6.14, entretanto, o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou

valores ligeiramente maiores de R^2 e teste F, e qe_{cal} mais próximo do qe_{exp}. Esse fato sugere que o processo de adsorção entre o corante e o adsorvente modificado seja através da fisissorção. Segundo Aksu (2011), o modelo de pseudo-primeira ordem considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente.

Figura 6.14 — Ajuste dos modelos a) pseudo-segunda ordem, b) pseudo-segunda ordem, c) equação de Elovich e d) Weber e Morris aos dados cinéticos experimentais com material modificado com HCl.



Nas Tabelas 6.9 e 6.10 pode ser observado os valores experimentais e estimados pelos modelos avaliados, para os materiais seco e modificado.

Tabela 6.9 — Parâmetros estimados pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem			
Adsorvente	**qe_{exp} (mg.g^{-1})**	**qe_{cal} (mg.g^{-1})**	**K_1 (min^{-1})**
Material seco	13,77	14,58	0,1043
Material Modificado com HCl	18,8712	20,6485	0,0486
Modelo cinético de pseudo-segunda ordem			
Adsorvente	**qe_{exp} (mg.g^{-1})**	**qe_{cal} (mg.g^{-1})**	**K_1 (g.mg^{-1}.min^{-1})**
Material seco	13,77	15,957	0,009
Material Modificado com HCl	18,8712	27,669	0,0015

Tabela 6.10 — Parâmetros estimados pela equação de Elovich.

Equação de Elovich			
Adsorvente	**qe_{exp} (mg.g^{-1})**	**α (mg.g^{-1}.min^{-1})**	**β (mg.g^{-1})**
Material seco	13,77	13,187	0,14
Material Modificado com HCl	18,8712	3,48696	0,0536081

Nas Tabelas 6.11 e 6.12 são apresentados os dados das análises de variância e os coeficientes de determinação, bem como o teste F para todos os modelos avaliados, para ambos os adsorventes em estudo. Todos os modelos apresentaram R^2 acima de 0,90 e F_{cal} maior que o F_{tab}, sendo considerados estatisticamente significativos dentro do intervalo de confiança de 95%.

Tabela 6.11 — Análise de variância para os modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção com o material seco.

Material seco								
Modelo Cinético de Pseudo-primeira ordem	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
	Regressão	204,9254	2	102,4627	76,23	4,1	18,59	0,932
	Residual	13,4420	10	1,3442				
	Total	218,3674	12					
Modelo Cinético de Pseudo-segunda ordem	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
	Regressão	196,5327	2	98,2664	131,82	4,1	32,15	0,962
	Residual	7,4544	10	0,7454				
	Total	203,9872	12					
Equação de Elovich	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
	Regressão	193,6693	2	96,8346	198,98	4,1	48,53	0,975
	Residual	4,8665	10	0,4866				
	Total	198,5358	12					

Tabela 6.12 — Análise de variância para os modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção com o material modificado com HCl.

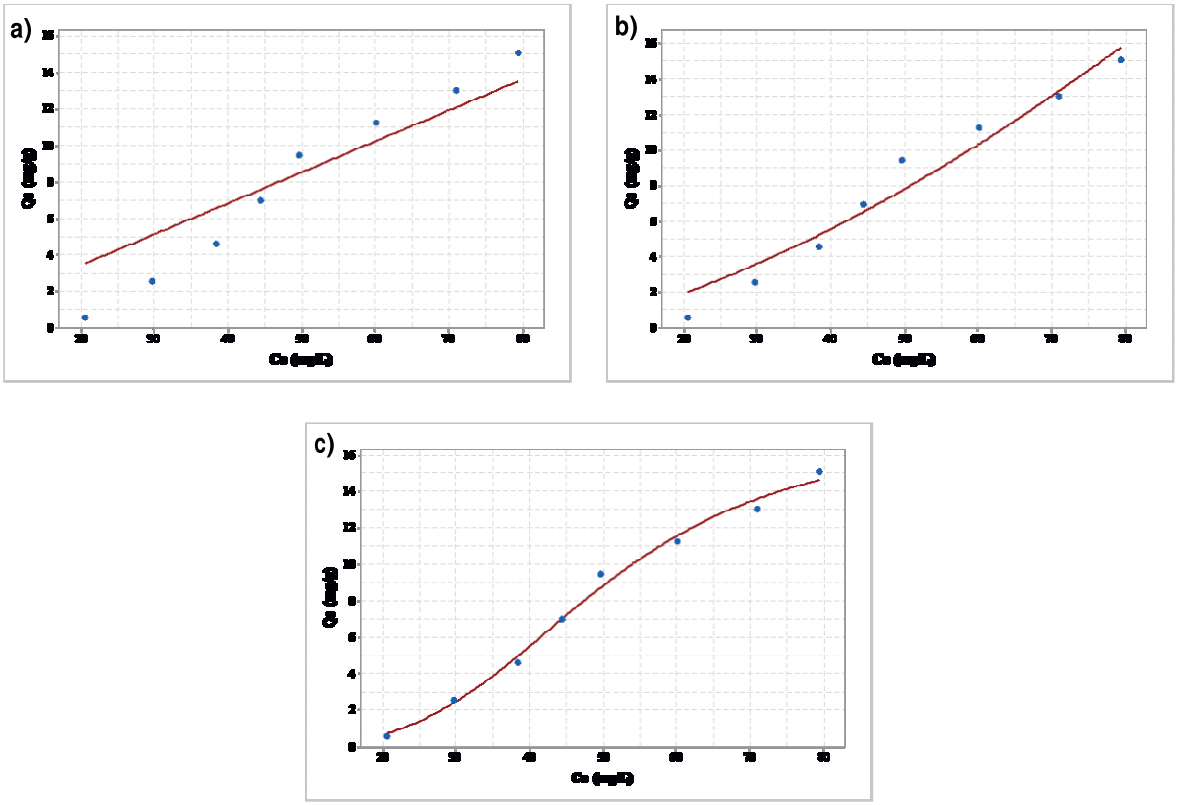
Material modificado com HCl								
Modelo Cinético de Pseudo-primeira ordem	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
	Regressão	459,5829	2	229,7914	322,67	4,1	78,701	0,984
	Residual	7,1215	10	0,7121				
	Total	466,7044	12					
Modelo Cinético de Pseudo-segunda ordem	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
	Regressão	448,7860	2	224,3930	283,89	4,1	69,242	0,983
	Residual	7,9041	10	0,7904				
	Total	456,6902	12					
Equação de Elovich	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
	Regressão	442,0935	2	221,0467	231,78	4,1	56,531	0,979
	Residual	9,5370	10	0,9537				
	Total	451,6304954	12					

6.5 Modelagem das Isotermas de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio descrevem como o adsorvato interage com o adsorvente, bem como a correlação dos resultados experimentais com o modelo de adsorção pode ajudar a explicar o mecanismo de adsorção e a heterogeneidade da superfície adsorvente (GIL *et al.*, 2011). Os dados experimentais, obtidos com ambos adsorventes, foram ajustadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. Os ajustes dos dados, obtidos com adsorvente sem modificação química são apresentados na Figura 6.15.

A análises de variância, para os ensaios com o adsorvente sem ativação, é apresentada na Tabela 6.13. Pode ser observado que a isoterma de Sips obteve melhor ajuste aos dados experimentais, apresentando os maiores valores de Teste F e coeficientes de determinação, como pode ser observado na Tabela 6.13. Ho *et al.* (2001), afirmam que sendo, a isoterma de Sips, uma combinação das isotermas de Langmuir de Freundlich, o modelo deriva do comportamento limitante da equação, onde, com baixas concentrações de adsorvato, o modelo se reduz efetivamente a uma isoterma de Freundlich e, portanto, não obedece à lei de Henry, e, em altas concentrações prevê uma capacidade de sorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir.

Figura 6.15 — Ajuste das isotermas de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Sips aos dados experimentais com adsorvente sem modificação química.



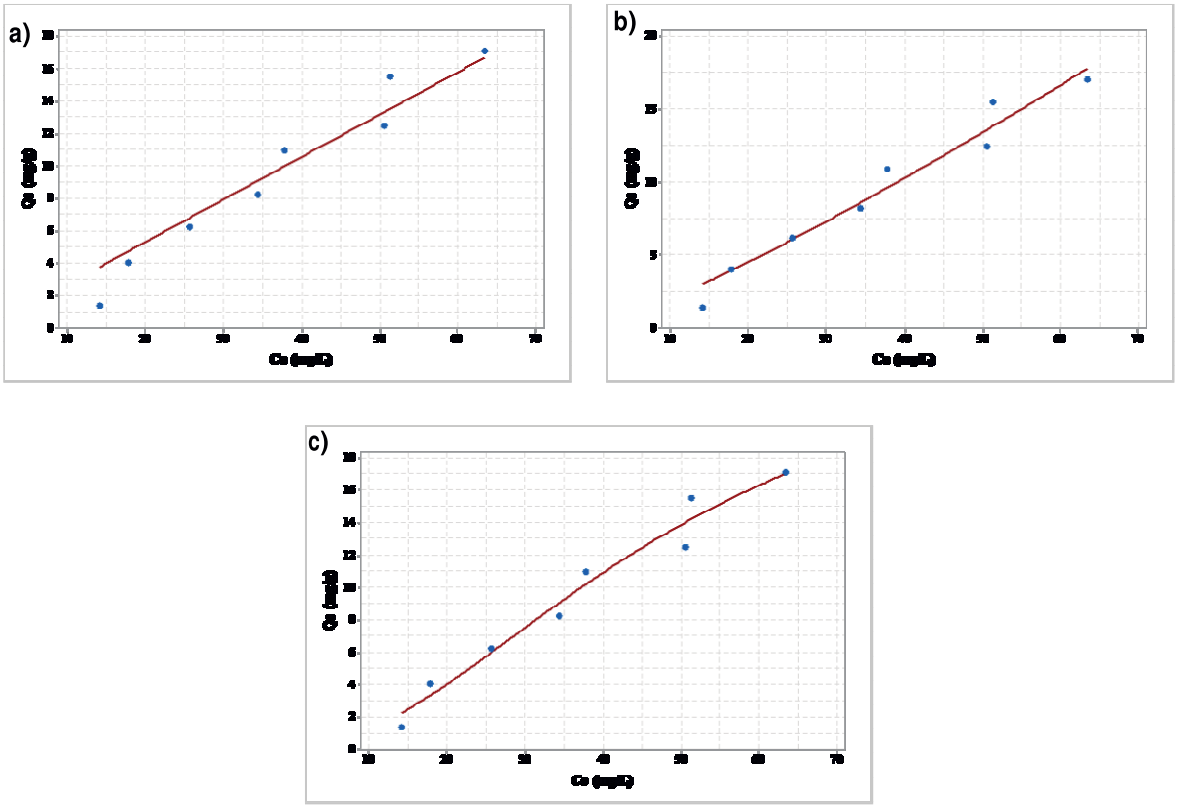
Todos os modelos obtiveram bons ajustes, onde, o F_{cal} foi maior que o F_{tab} e os coeficientes de determinação foram superior a 0,86, dentro do intervalo de confiança de 95%. Porém, a isoterma de Sips obteve os maiores valores de Teste F e coeficiente de determinação, sendo assim, o modelo mais adequado para descrever as interações entre a fase líquida e a fase sólida.

Tabela 6.13 — Análise de variância para os modelos das isotermas de adsorção com o adsorvente sem ativação.

Modelo	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
Langmuir	Regressão	83,72	2	41,86	8,45	5,79	1,46	0,867
	Residual	24,77	5	4,95				
	Total	185,90	7					
Freundlich	Regressão	160,32	2	80,16	49,61	5,79	8,57	0,957
	Residual	8,08	5	1,62				
	Total	185,90	7					
Sips	Regressão	182,61	3	60,87	175,19	6,59	26,58	0,993
	Residual	1,39	4	0,35				
	Total	185,90	7					

Para o ensaio com material ativado com HCl, os ajustes são apresentados na Figura 6.16. As isotermas apresentam comportamento linear, e de acordo com Melo *et al* (2014) esta isoterma nos diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

Figura 6.16 — Ajuste das isotermas de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Sips aos dados experimentais com adsorvente modificado com HCl.



A Tabela 6.14, traz a análise de variância para os modelos ajustados aos dados obtidos com o adsorvente ativado.

Tabela 6.14 — Análise de variância para os modelos das isotermas de adsorção com o adsorvente modificado com HCl

Modelo	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
Langmuir	Regressão	145,72	2	72,86	27,98	5,79	4,833	0,939
	Residual	13,02	5	2,60				
	Total	212,68	7					
Freundlich	Regressão	191,21	2	95,60	52,26	5,79	9,026	0,957
	Residual	9,15	5	1,83				
	Total	212,68	7					
Sips	Regressão	203,25	3	67,75	40,77	6,59	6,186	0,969
	Residual	6,65	4	1,66				
	Total	212,68	7					

Pode ser observado que a isoterma de Freundlich apresentou maior valor do Test F, sendo o mesmo, um teste de hipótese, pode-se afirmar que o modelo descreve de maneira satisfatória os dados experimentais, sendo considerado um modelo estatisticamente significativo ao intervalo de confiança de 95%.

A isoterma de Freundlich admite adsorção infinita do soluto sobre a superfície do adsorvente. De acordo com Rodrigues (2011), essa isoterma é particularmente aplicada em casos de adsorção em multicamadas, considerando a possível interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do adsorvente heterogênea. Os parâmetros estimados pelos modelos, das isotermas em estudo, são apresentados na Tabela 6.15.

De acordo com Gil *et al.* (2011), a constante n (constante de Freundlich) dá uma indicação do grau de heterogeneidade na distribuição de centros energéticos e está relacionada à magnitude da força motriz de adsorção. O ajuste da isoterma de Freundlich aos dados experimentais, com o adsorvente ativado, apresentou n igual a 0,019, um baixo valor. Valores elevados de n para isotermas, indicam uniformidade relativa na superfície, enquanto valores baixos sugerem alta adsorção em baixas concentrações em solução. Além disso, valores baixos de n indicam a existência de uma maior proporção de sites ativos com alta energia.

Tabela 6.15 — Parâmetros estimados pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips.

Isoterma de Langmuir			
Adsorvente	**Q_{max} (mg.g^{-1})**	**K (L.mg^{-1})**	
Seco	7438,92	2,29191E-05	
Ativado com HCl	5501,04	4,78754E-05	
Isoterma de Freundlich			
Adsorvente	**n**	**K (mg$^{1-(1/n)}$. g^{-1}.L$^{1/n}$)**	
Seco	0,655284	2,29191E-05	
Ativado com HCl	0,0199355	4,78754E-05	
Isoterma de Sips			
Adsorvente	**Q_{max} (mg.g^{-1})**	**n**	**K**
Seco	17,251	3,60345	0,0202386
Ativado com HCl	27,8494	1,93755	0,0198697

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No estudo da secagem da casca de laranja, pode-se afirmar que, ambas as temperaturas avaliadas são indicadas para o processo de secagem, porém, a 80 °C a umidade de equilíbrio é atingida em menor tempo, consequentemente, é a temperatura mais indicada para obtenção do adsorvente. Dentre os modelos avaliados para descrever a cinética de secagem, o modelo exponencial de dois termos foi o que obteve melhor ajuste e maiores valores de R^2 e Teste F, para ambas as temperaturas.

Os dados de caracterização do adsorvente seco e ativado com HCl apontam pequenas mudanças na superfície do material, entretanto, a eficiência na remoção de corante com o adsorvente ativado confirma-se pelo aumento na quantidade adsorvida em relação ao material sem modificação química. O pH_{pcz} do adsorvente seco foi de 3,5 e do modificado foi 2,5, essa redução é um indicativo das alterações químicas da superfície do material.

O planejamento experimental 2^5 avaliou os efeitos das variáveis massa, concentração inicial, pH, tempo de contato e ativação ácida, nas respostas qt e redução, onde todas as variáveis foram estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95% para qt. Para a redução, apenas a concentração inicial não apresentou significância estatística. Os maiores valores de quantidade adsorvida foram obtidos nos experimentos com menor massa, maior concentração inicial, pH 4,0 e maior tempo de contato. Essa condição também se repete para os experimentos com o adsorvente modificado, sendo, a quantidade adsorvida consideravelmente maior nesse caso.

Os bons valores de R^2 e Teste F sugerem que o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado para descrever os dados cinéticos obtidos com adsorvente seco, evidenciando o que ocorre a quimissorção na adsorção do corante bordô -16. Para os dados cinéticos obtidos com o adsorvente modificado, o modelo de pseudo-primeira ordem obteve valores de coeficiente de determinação e Teste F ligeiramente superiores aos de pseudo-segunda ordem.

No estudo do equilíbrio, as isotermas obtidas com o material seco foram melhor descritas pelo modelo de Sips, enquanto que as obtidas com o material ativado, o modelo de Freundlich obteve os maiores valores de R^2 e Teste F, caracterizando adsorção em multicamadas.

A casca de laranja é um rejeito abundante das industrias de sucos brasileiras, sendo o adsorvente oriundo dessa biomassa uma alternativa eficiente para tratamento de efluentes com

elevada carga de corante. A capacidade adsortiva desse material pode ser otimizada com tratamentos químicos, aumentando consideravelmente adsorção de corantes, podendo chegar a mais de 80% de remoção em 40 minutos.

REFERÊNCIAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Cartilha Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira. Brasília. 2013.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, n.21, p. 285-294, 2001.

ALEXANDRE, H. V.; SILVA, F. L. H.; GOMES, J. P.; SILVA, O. S.; CARVALHO, J. P. D.; LIMA, E. E. Cinética da secagem do resíduo do abacaxi enriquecido. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 6, p. 640-646, 2013.

ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry,** v. 10, n. 1, p. 3381-3393, 2017.

ASFARAM, A.; FATHI, M. R.; KHODADOUST, S.; NARAKI, M. Removal of direct red 12B by garlic peel ass a cheap adsorbent: Kinetics, thermodynamic and equilibrium isotherms study of removal. **Spectrochimica Acta Part: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,** n. 127, p. 415-421, 2014.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Unicamp, 2001, 401p.

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

BRASIL. Ministério da Agricultura. Cultura Citrus. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/citrus. Acesso: 13/05/2016.

CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. 120 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS, 2012.

CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MARTINAZZO, A. P.; GONELI, A. L. D.; BOTELHO,F. M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*phaseolus vulgaris* l.) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola,** v.27, n.2, p.501-510, 2007.

COSTA JUNIOR, S. S. **Carvão ativado produzido a partir do coco baía (Coccus Nucifera) aplicado no tratamento de efluente têxtil.** 117p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, UFPB, 2014.

DAL PIVA, J. A. L.; SANTOS, O.; ANDRADE, C. M. G. Determinação e análise de isotermas de adsorção do corante azul 5G em leito fixo de carvão ativado. **Acta Scientiarum Technology**, v.33, n.4, p.435-438, 2011.

DAWOOD, S; SEN, T. K. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Research,** n. 46, p. 1933-1946, 2012.

DJILANI, C.; ZAGHDOUDI, R.; MODARRESSI, A.; ROGALSKI, M.; DJAZI, F.; LALLAM, A. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 189, p. 203–212, 2012.

DURÁN-JIMÉNEZ, G.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; MONTES-MORÁN, M. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; RANGEL-VÁZQUES, N. A. Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 199, p. 99-107, 2014.

FARIAS, R. P. Secagem de banana em estufa: efeitos térmicos e geométricos. 136 p. **Tese de Doutorado.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, UFCG, 2011.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S. Enhanced Cu (Ċ) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China,** v. 20, p. 146-152, 2010.

FERNANDEZ, M. A.; NUNELL, G. V.; BONELLI, P. R.; CUKIEMAN, A. L. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 437-445, 2014.

FIORENTIN, L. D.; MENON, B. T.; ALVES, J. A.; BARROS, S. T. D.; PEREIRA, N. C.; LIMA, O. C. M.; MODENES, A. N. Análise da secagem do bagaço de laranja em camada fina utilizando modelos semi-teóricos e empíricos. **Engevista,** v.14, n.1, p.22-33, 2012.

FIORENTIN, L. D.; MENON, B. T.; ALVES, J. A.; BARROS, S. T. D.; PEREIRA, N. C.; MÓDENES, A. N. Determinação da cinética e das isotermas de secagem do bagaço da laranja. **Acta Scientiarum. Technology,** v.32, n.2, p.147-152, 2010a.

FIORENTIN, L. D.; MENON, B. T.; BARROS, S. T. D.; PEREIRA, N. C.; LIMA, O. C. M.; MODENES, A. N. Isotermas de sorção do resíduo agroindustrial bagaço de laranja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental,** v.14, n.6, p.653-659, 2010b.

FIORENTIN, L. D. F. Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja. 142 p. **Tese de Doutorado.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UEM, 2009.

FORMICA, C. F.; BRUDZINSKI, P. B.; CARVALHO, K. Q.; FLORIANO, J. B.; PASSIG, F. H.; LIZ, M. V. Caracterização e avaliação das propriedades adsortivas da casca de laranja na remoção do corante direct blue 86. **Revista virtual de Química,** n. 2, v. 9, p. 608-625, 2017.

FUJITA, R. M. L; JORENTE, M. J. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Revista Moda, Palavra e-Periódico**, v.8, n.15, 2015.

GIL, A.; ASSIS, F. C. C.; ALBENIZ, S.; KORILI, S. A. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 1032–1040, 2011.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society,** p. 3973-3993, 1969.

GLITZ JÚNIOR, C. J.; SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N. Cinética e equilíbrio da sorção de corante direto preto krom - KJR em carvão ativado de ossos. In: III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência, 2013, Toledo. *Anais...* Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2013, p. 39-44.

GOYALDE, N. A.; MELO, E. C.; ROCHA, R. P.; GONELI, A. L. D.; ARAÚJO, F. L. Mathematical modeling of the drying kinetics of sugarcane slices. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 11, n. 2, p.117-121, 2009.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v.23, n.1, p.71-78, 1999.

GUIZA, S. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. **Ecological Engineering,** n. 99, p. 134-140. 2017.

HELLMEISTER, C. F. L. P. Boas práticas de fabricação (bpf) aplicadas nas etapas de beneficiamento de um packing house de laranjas: estudo de caso. 104 p. **Tese de Doutorado.** Programa de Pós-Graduação em Ciências Agronômicas, UNESP, 2012.

HOLANDA, C. A.; SOUZA, J. L.; SANTOS, C. C.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; COSTA, M. C. P.; SCHULTZ, S.; BEZERRA, C. W. B. Remoção do Corante Têxtil Turquesa de Remazol Empregando Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como Adsorvente. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v.7, n.2, p.141-154, 2015.

IREM, S.; KHAN, Q. M.; ISLAM, E.; HASHMAT, A. J.; HAQ, M. A. U.; AFZAL, M.; MUSTAFA, T. Enhanced removal of reactive navy blue dye using powdered orange waste. **Ecological Engineering**, v. 58, p. 399-405, 2013.

JANOS, P.; COSKUN, S.; PILAROVÁ, V.; REJNEK, J. Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. **Bioresource Technology,** n. 100, p. 1450-1453, 2009.

JESUS, C. P. C. **Caracterização da lama vermelha e sua aplicabilidade na adsorção do corante têxtil reativo azul 19.** 114 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, UNESP, 2011.

KHALED, A.; NEMR, A. E.; EL-SIKAILY, A; ABDELWAHAB, O. Removal of direct N blue-106 from artificial textile dye effluent using carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, **Journal of Hazardous Materials,** n. 165, p. 100-110, 2009.

KHALED, A; NEMR, A. E; EL-SIKAILY, A; ABDELWAHAB, O. Treatment of artificial textile dye effluent containing direct yellow 12 by orange peel carbon, **Desalination,** n. 238, p. 210-232, 2009a.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LEAL, P. V. B.; GREGÓRIO, A. M.; OTONI, E.; SILVA, P. R.; KRAUSER, M. O.; HOLZBACH, J. C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v.3, n.4, p. 166-171, 2012.

MAFRA, M. R.; IGARASHI-MAFRA, L.; ZUIM, D. R.; VASQUES, E. C.; FERREIRA, M. A. Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, n. 3, v. 30, p. 657-665, 2013.

MANE, R. S.; BHUSARI, V. N. Removal of Colour (dyes) from textile effluent by adsorption using Orange and Banana peel. **International Journal of Engineering Research and Applications,** v. 2, n. 3, p. 1997-2004, 2012.

MARTINAZZO, A. P.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MELO, E. C. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 3, p. 301-306, 2007.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; MOITA NETO, J. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H_2O_2 no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.16, n.3, p.261-270, 2011.

MATTOS JUNIOR, D. et al. CITROS: principais informações e recomendações de cultivo. **Instituto Agronômico, 2005.**

MELO, D.Q.; LIMA, A. C. A.; BARROS, A. L.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. Equilíbrio de adsorção. In: Adsorção: aspectos teóricos e ambientais. Fortaleza: Imprensa universitária, 2014, p. 23-50a.

MELO, D.Q.; SOUSA NETO, V. O.; NASCIMENTO, R. F. Adsorventes loignocelulósicos. In: Nascimento, *et al. Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos.* Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, p. 55-87.

MENDES, C. R; DILARRI, G.; PELEGRINI, R. T. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorvato/adsorvente. **Revista Matéria**, v.20, n.4, p.898-908, 2015.

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

MITTER, E. K. Utilização de Saccharomyces cerevisiae imobilizada em bagaço de cana-de-açúcar para biossorção e biodegradação do corante acid black 48. 121 p. **Dissertação de Mestrado.** Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas, UEP, 2012.

MUNAGAPATI V. S.; KIM, D. S. Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 540-548, 2016.

NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, M. M. M. B.; CAMPOS, N. F.; ROCHA, O.R. S.; SILVA, V. L. Adsorption of azo dyes using peanut hull and orange peel: a comparative study. **Environmental Technology**, v.35, n.11, p.1436-1453, 2014.

NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, M. M. M. B.; CAMPOS, N. F.; BARBOSA, C. M. B. M.; SILVA, V. L. Adsorption of the reactive gray BF-2R dye on orange pell: kinetics and equilibrium studies. **Desalination and Water Treatment,** v. 1, n. 11, p. 1-11, 2013.

NASCIMENTO, R. F. et al. *Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEMR, A. E.; OLA, A.; EL-SIKAILY, A.; KHALED, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution bay new activated carbon developed from orange peel. **Journal of Hazardous Materials,** n. 161, p. 102-110, 2009.

NUNES, A. S. **Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando a aplicação na remoção de corantes orgânicos**. 65p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, UESB, 2014.

PADILHA, C. K. Cultura de inovação e desempenho em inovação de produtos e processos: estudo na indústria têxtil. In: SIMPÓSIO DE ADMINISTRAÇÃO DA PRODUÇÃO, LOGÍSTICA E OPERAÇÕES INTERNACIONAIS, São Paulo. Anais...2015.

PARK, K. J. B.; PARK, K. J.; ALONSO, L. F. T.; CORNEJO, F. E. P.; DAL FABBRO, I. M. Secagem: Fundamentos e equações**. Revista Brasileira de Produtos agroindustriais**, v. 16, n. 1, p. 93-127, 2014.

PATIAS, S. G. O.; SÁVIO, J.; COSTELLI, M. C.; SILVA, A.; CANCELIER, A.; LOPES, T. J. Obtenção de carvão adsorvente oriundo da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*) e sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil através do processo de adsorção. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 2, p. 1482-1492, 2015.

PAVAN, F. A.; GUSHIKEM, Y.; MAZZOCATO, A. C.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch condition to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels. **Dyes and Pigments,** n. 72, p. 256-266, 2007.

PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. *Remoção da cor em efluentes da indústria têxtil por adsorção em carvões ativados modificados*. Porto: Cyted, 2004. 208p.

PHANPHANICH, M.; MANI, S. Drying characteristics of pine forest residues. **Bio Resources**, n. 5, v. 1, p. 108-121, 2009.

REHMAN, M. S. U.; KIM, I.; HAN, J. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. **Carbohydrate Polymers,** n. 90, p. 1314-1322, 2012.

RODRIGUES, N. F. M. Adsorção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol pelo pseudocaule da bananeira (Musa ssp.) 98 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, UFMA, 2011.

ROSA, D. P. **Resíduo de laranja – estudo da cinética de secagem das sementes e influência da temperatura na qualidade do óleo**. 147 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, UNESP, 2013.

ROSA, D. P.; CANTÚ-LOZANO, D.; LUNA-SOLANO, G.; POLACHINI, T. C.; TELES-ROMERO, J. Mathematical modeling of Orange seed drying kinetics. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 39, n. 3, p. 291-300, 2015.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando a casca de semente de *Araucaria angustifólia* como biossorvente.** 68 p. Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS, 2008.

SAFA, Y.; BHATTI, N. Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of direct red-31 and direct orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. **Desalination,** n. 272, p. 313-322, 2011.

SANTOS, A. E.; MARTINS, G. M. V.; CANUTO, M. F. C. S.; VIEIRA SEGUNDO, E. D.; ALMEIDA, R. D. Modelagem matemática para a descrição da cinética de secagem do fruto da palma (*Opuntia fícus indica*). **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável,** v. 11, n. 1, p. 01-06, 2016.

SANTOS, C. M.; MORAIS, L. C. Parâmetros termodinâmicos da casca de laranja desidratada. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 488-492, 2015.

SANTOS, E. M. A.; NASCIMENTO, A. T. P.; PAULINO, T. R. S.; BARROSO, B. C. S.; AGUIAR, C. R. Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.22, n.2, p. 285-292, 2017.

SAROJ, S.; SINGH, S. V.; MOHAN, D. Removal of colour (Direct Blue 199) from carpet industry wastewater using different biosorbents (maize cob, citrus peel and rice husk). Arabian Journal for Science and Engineering, v.40, n.6, p.11553-1564, 2015.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M.; OLIVEIRA, E. H. C.; BRANDER JÚNIOR, W. estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. Química Nova, v. 31, n. 5, p. 985-989, 2008.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil azul de remazol r por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). **Caderno de Pesquisa**, v.13, n.3, p.71-77, 2010.

SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; TORRES, J. A.; AMORIM, M. T. S. P. Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestre*). **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 889-894, 2012.

SILVA, M. C.; OLIVEIRA, R. C.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Obtenção de membrana cerâmica para tratamento de efluente da indústria têxtil. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.9, n. 2, p. 81-85, 2014.

SOUSA NETO, V. O. et al. Modelagem da Adsorção. In: NASCIMENTO *et al.* Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 91-124.

SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; COSTA, L. M. Cinética de secagem do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). **Revista Ciência agronômica,** v. 42, n. 4, p. 883-892, 2011.

SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNKI, D. C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.33, n.1, p.03-16, 2012.

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

TAMER, C.; ISCI, A.; KUTLU, N.; SAKIYAN, O.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Effect of drying on porous characteristics of orange peel. **International Journal of Food Engineering**, v. 12, n. 9, p. 921-928, 2016.

TWARDOKUS, R. G. REUSO DE ÁGUA NO PROCESSO DE TINGIMENTO DA INDÚSTRIA TÊXTIL. 136 p. **Dissertação de Mestrado.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2004.

VIDAL *et al.* Cinética de Adsorção. In: NASCIMENTO *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 51-65.

ZHANG, W.; LI, H.; KAN, X.; DONG, L.; YAN, H.; JIANG, Z.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. **Bioresource Technology,** n. 117, p. 40-47, 2012.

APÊNDICE A – Umidade adimensional prevista pelos modelos avaliados, bem como os gráficos de ajuste dos modelos e as tabelas com a análise de variância, para os dados experimentais obtidos na secagem a 60°C.

Tabela A1 — Valores de umidade adimensional estimados pelos modelos matemáticos avaliados para a secagem a 60°C.

T = 60°C		VALORES ESTIMADOS PELOS MODELOS					
Tempo	**Dados Experimentais**	**Exponencial de 2 termos**	**Page**	**Midilli**	**Logarítmico**	**Henderson & Pabis**	**Newton**
0	1	1	1	0,95046	1,02343	1,03682	1
5	0,933444537	0,94662713	0,95324	0,91824	0,95358657	0,962221	0,93091
10	0,877175424	0,89269774	0,89915	0,8757	0,888355	0,8929893	0,86659
15	0,829190992	0,83904502	0,84409	0,8297	0,82743076	0,8287389	0,80672
20	0,790436475	0,78631286	0,78978	0,7824	0,77052944	0,7691112	0,75098
25	0,718376425	0,73498963	0,73707	0,73499	0,7173854	0,7137738	0,69909
30	0,66205171	0,6854363	0,68642	0,68826	0,66775053	0,6624179	0,65079
35	0,626355296	0,63791018	0,63808	0,6427	0,62139312	0,614757	0,60583
40	0,588935224	0,59258457	0,59221	0,59866	0,57809677	0,5705254	0,56397
45	0,565360022	0,54956523	0,54885	0,5564	0,53765933	0,5294761	0,52501
50	0,522768974	0,50890402	0,50802	0,51605	0,49989203	0,4913804	0,48873
55	0,490019461	0,47061023	0,46967	0,47772	0,46461856	0,4560257	0,45497
60	0,45471226	0,43465996	0,43375	0,44146	0,43167425	0,4232147	0,42353
70	0,386043925	0,36957323	0,36885	0,37515	0,37216807	0,3645051	0,36703
80	0,325715874	0,31304873	0,31255	0,31691	0,32026099	0,3139399	0,31806
90	0,270391993	0,26432831	0,26401	0,26627	0,27498259	0,2703893	0,27563
100	0,218070614	0,22259058	0,22237	0,22263	0,23548636	0,2328801	0,23886
110	0,191604115	0,18701424	0,18682	0,18528	0,20103391	0,2005743	0,20699
120	0,15557409	0,15681626	0,15657	0,15354	0,17098113	0,17275	0,17938
130	0,127884348	0,13127323	0,13092	0,12671	0,14476617	0,1487856	0,15545
140	0,099249374	0,1097314	0,10925	0,10416	0,12189893	0,1281457	0,13471
150	0,073783709	0,09160957	0,09099	0,08531	0,1019519	0,1103689	0,11674
160	0,062718932	0,07639741	0,07564	0,06961	0,08455216	0,0950582	0,10116
170	0,04854045	0,06365117	0,06277	0,05659	0,06937442	0,0818715	0,08767
180	0,038698916	0,05298798	0,052	0,04584	0,05613491	0,070514	0,07597
195	0,025799277	0,04019421	0,0391	0,03318	0,03937716	0,0563624	0,06129
210	0,016791771	0,03044932	0,0293	0,02381	0,02572465	0,045051	0,04944
225	0,012232416	0,02304221	0,02189	0,01691	0,01460198	0,0360096	0,03989
240	0,009452321	0,01742156	0,0163	0,01186	0,00554036	0,0287828	0,03218
255	0,007728663	0,01316241	0,01211	0,00819	-0,0018421	0,0230063	0,02596
270	0,006839033	0,00993859	0,00897	0,00554	-0,0078566	0,0183891	0,02094
285	0,005782597	0,00750068	0,00663	0,00362	-0,0127566	0,0146986	0,01689
300	0,005393383	0,0056585	0,00489	0,00224	-0,0167487	0,0117487	0,01363
1440	0	2,4594E-12	9E-15	-0,0043	-0,0343	4,745E-10	1,1E-09

Tabela A2 — Análise de variância para o modelo de Midilli.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
Regressão	3,42634	4	0,856584	4690,88	2,7	1737,36	0,998
Residual	0,00530	29	0,000183				
Total	3,50929	33					

Tabela A3 — Análise de variância para o modelo de Henderson & Pabis.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
Regressão	3,34178	2	1,670889	2887,38	3,31	872,32	0,995
Residual	0,01794	31	0,000579				
Total	3,50929	33					

Tabela A4 — Análise de variância para o modelo Exponencial de dois termos.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
Regressão	3,49006	2	1,745029	11027,5	3,31	3331,56	0,999
Residual	0,00491	31	0,000158				
Total	3,50929	33					

Tabela A5 — Análise de variância para o modelo Logarítmico.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
Regressão	3,49890	3	1,166301	3363,20	2,92	1151,78	0,997
Residual	0,01040	30	0,000347				
Total	3,50929	33					

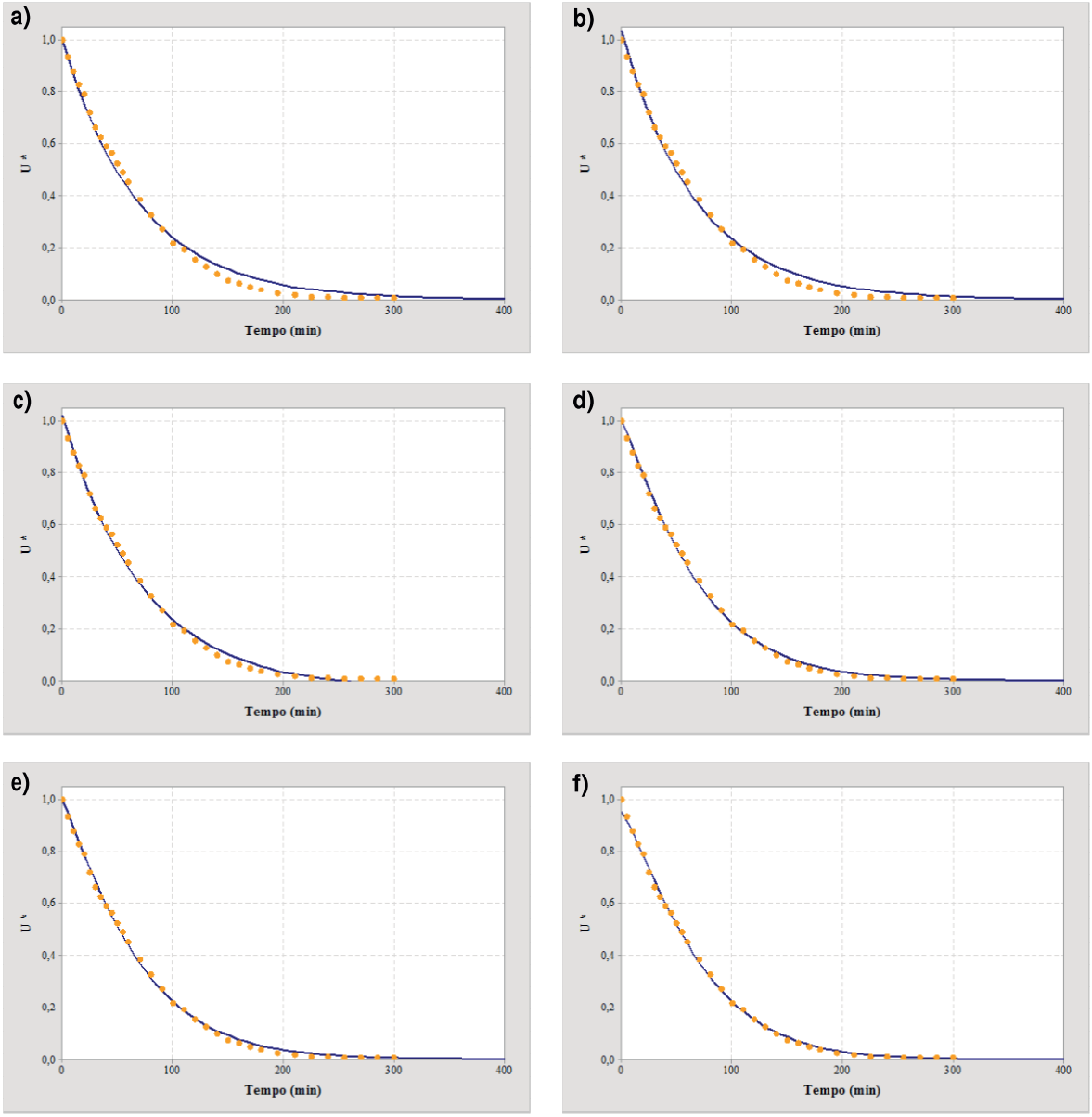
Tabela A6 — Análise de variância para o modelo de Newton.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
Regressão	3,11946	1	3,119462	4343,07	4,17	1041,50	0,993
Residual	0,02298	32	0,000718				
Total	3,50929	33					

Tabela A7 — Análise de variância para o modelo de Page.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F	R^2
Regressão	3,52245	2	1,761226	9865,30543	3,31	2980,45	0,998
Residual	0,00553	31	0,000179				
Total	3,50929	33					

Figura A — Ajuste dos modelos de a) Newton, b) Henderson & Pabis, c) logarítmico, d) Page, e) Exponencial de dois termos e f) Midilli ao dados de secagem da casca de laranja a 60 °C



APÊNDICE B - Umidade adimensional prevista pelos modelos avaliados, bem como os gráficos de ajuste dos modelos e as tabelas com a análise de variância, para os dados experimentais obtidos na secagem a 80°C.

Tabela B1 — Valores de umidade adimensional estimados pelos modelos matemáticos avaliados para a secagem a 80°C.

T = 80°C		VALORES PREVISTOS PELOS MODELOS					
Tempo	**Dados experimentais**	**Exponencial de 2 termos**	**Page**	**Midilli**	**Logarítmico**	**Henderson & Pabis**	**Newton**
0	1	1	1	0,95103	1,0488848	1,02359	1
5	0,904620311	0,907415019	0,91381	0,88677	0,940259434	0,91122317	0,89286
10	0,806495883	0,81919168	0,82417	0,81103	0,843060576	0,81119165	0,79719
15	0,731301464	0,736322679	0,73915	0,73505	0,756086252	0,72214131	0,71178
20	0,64186871	0,659356528	0,66039	0,66191	0,678260922	0,64286666	0,63551
25	0,589375572	0,588518728	0,58829	0,59306	0,608622186	0,57229457	0,56742
30	0,523158737	0,52380446	0,52282	0,52914	0,546308882	0,50946968	0,50662
35	0,455626715	0,465049033	0,4637	0,47042	0,490550433	0,45354153	0,45234
40	0,414913083	0,411981042	0,41054	0,41688	0,440657321	0,40375301	0,40388
45	0,375686185	0,364262103	0,36291	0,36838	0,39601256	0,35943014	0,3606
50	0,340061757	0,321516218	0,32036	0,32469	0,356064067	0,31997291	0,32197
55	0,305752516	0,283351168	0,28243	0,28551	0,320317832	0,28484718	0,28747
60	0,267955169	0,2493738	0,24871	0,2505	0,288331811	0,25357746	0,25667
70	0,205397987	0,192465185	0,19225	0,1917	0,234099845	0,20095929	0,20461
80	0,148559012	0,147950148	0,14805	0,14566	0,190677311	0,15925956	0,16312
90	0,100068618	0,113359979	0,11363	0,10998	0,15590969	0,12621267	0,13003
100	0,067932296	0,086623989	0,08695	0,08258	0,128071898	0,10002312	0,10366
110	0,046946478	0,066047033	0,06635	0,06169	0,105782692	0,07926799	0,08264
120	0,029448765	0,050265384	0,05051	0,04589	0,087936136	0,06281961	0,06588
130	0,019155993	0,038196077	0,03836	0,034	0,073646729	0,04978433	0,05252
140	0,013780878	0,028987586	0,02907	0,02512	0,062205464	0,03945392	0,04187
150	0,010978957	0,021975522	0,02199	0,01851	0,053044655	0,0312671	0,03338
160	0,008920403	0,016644661	0,0166	0,01363	0,045709764	0,02477907	0,02661
170	0,007090576	0,012597418	0,01251	0,01004	0,039836853	0,01963733	0,02121
180	0,005661025	0,0095282	0,00941	0,00741	0,035134521	0,01556252	0,01691
195	0,00497484	0,006261493	0,00612	0,00474	0,02977846	0,01097933	0,01204
210	0,003888381	0,004110884	0,00397	0,0031	0,025941076	0,00774591	0,00857
225	0,003145014	0,002696957	0,00256	0,0021	0,023191758	0,00546473	0,0061
240	0,003202196	0,001768335	0,00165	0,00151	0,021221992	0,00385536	0,00434
255	0,002172919	0,001158943	0,00106	0,00116	0,019810741	0,00271995	0,00309
270	0,002630375	0,000759291	0,00068	0,00097	0,018799641	0,00191892	0,0022
1440	0	3,27478E-18	9,6E-21	0,00339	0,0162448	2,9225E-15	6,7E-15

Tabela B2 — Análise de variância para o modelo de Newton.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	$F_{(calculado)}$	$F_{(tabelado)}$	Teste F	R^2
Regressão	2,6995	1	2,699516	7594,01835	4,17	1821,1075	0,9963
Residual	0,0107	30	0,000355				
Total	2,9009	31					

Tabela B3 — Análise de variância para o modelo de Page.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	$F_{(calculado)}$	$F_{(tabelado)}$	Teste F	R^2
Regressão	2,8956	2	1,447803	8882,84664	3,33	2667,5215	0,9984
Residual	0,0047	29	0,000163				
Total	2,9009	31					

Tabela B4 — Análise de variância para o modelo Exponencial de dois termos.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	$F_{(calculado)}$	$F_{(tabelado)}$	Teste F	R^2
Regressão	2,8802	2	1,440079	9849,48	3,33	2957,80	0,999
Residual	0,0042	29	0,000146				
Total	2,9009	31					

Tabela B5 — Análise de variância para o modelo de Midilli.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	$F_{(calculado)}$	$F_{(tabelado)}$	Teste F	R^2
Regressão	2,8007	4	0,700168	3212,24	2,73	1176,6431	0,9980
Residual	0,0059	27	0,000218				
Total	2,9009	31					

Tabela B6 — Análise de variância para o modelo Logarítmico.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	$F_{(calculado)}$	$F_{(tabelado)}$	Teste F	R^2
Regressão	2,9282	3	0,976060	678,5117	2,95	230,0040	0,9861
Residual	0,0403	28	0,001439				
Total	2,9009	31					

Tabela B7 — Análise de variância para o modelo de Henderson & Pabis.

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	$F_{(calculado)}$	$F_{(tabelado)}$	Teste F	R^2
Regressão	2,8068	2	1,403393	4420,9513	3,33	1327,6130	0,9968
Residual	0,0092	29	0,000317				
Total	2,9009	31					

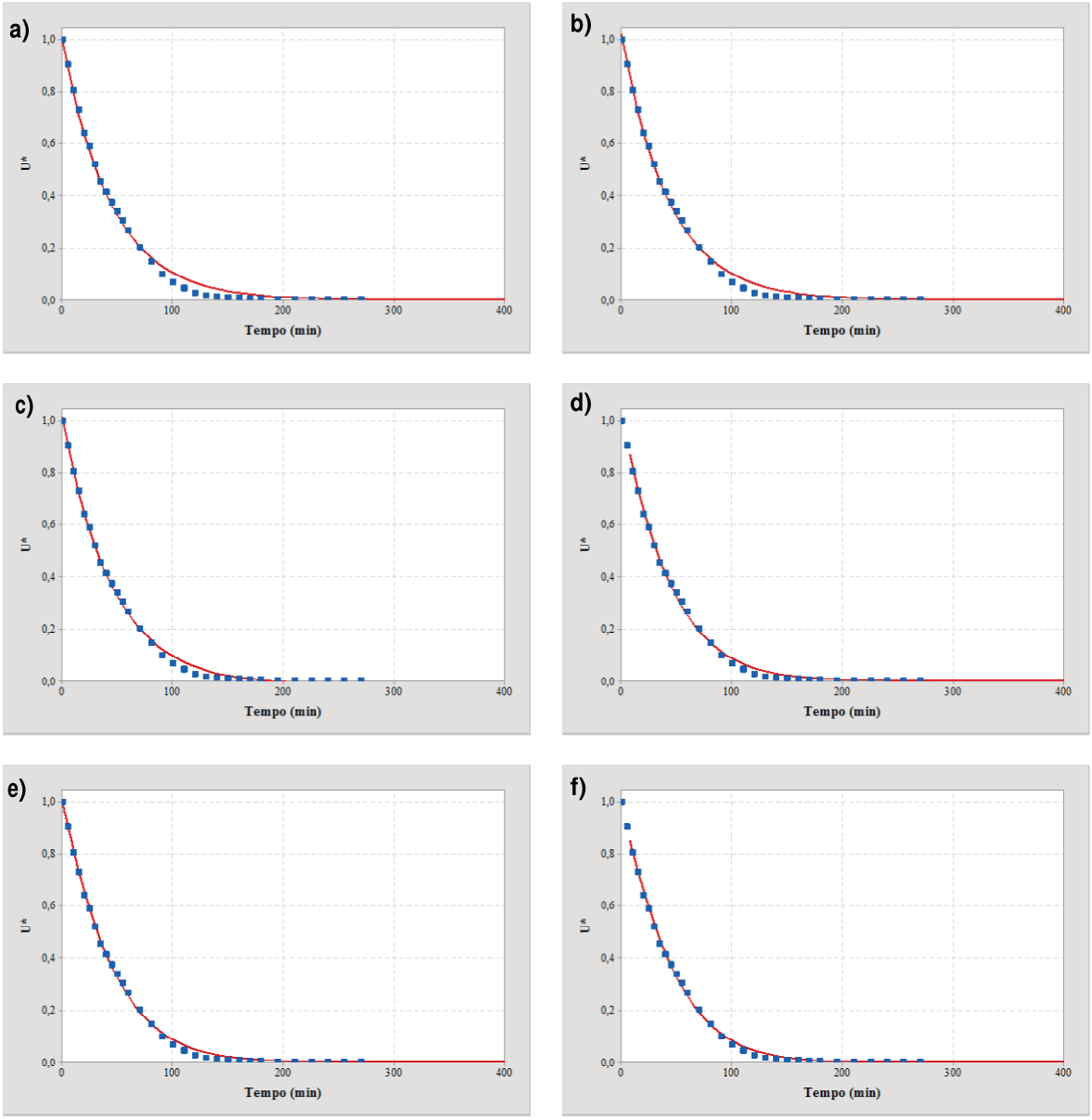



Figura B1 — Ajuste dos modelos de a) Newton, b) Henderson & Pabis, c) logarítmico, d) Page, e) Exponencial de dois termos e f) Midilli aos dados de secagem da casca de laranja a 80 °C.