



**Universidade Federal do Pampa
Programa de Pós-graduação em Engenharia**

ALINE LEMOS ARIM

**ANÁLISE DA SECAGEM DE SEMENTES DE MAMÃO FORMOSA (*Carica papaya*
L.) UTILIZADAS NA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO DO CONGO**

Bagé
2014

ALINE LEMOS ARIM

**ANÁLISE DA SECAGEM DE SEMENTES DE MAMÃO FORMOSA (*Carica papaya*
L.) UTILIZADAS NA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO DO CONGO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida

Co-orientadora: Profa. Dra. Luciana Machado Rodrigues

Bagé
2014

ALINE LEMOS ARIM

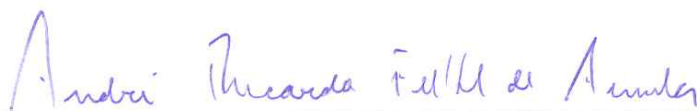
**ANÁLISE DA SECAGEM DE SEMENTES DE MAMÃO FORMOSA (*Carica papaya*
L.) UTILIZADAS NA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO DO CONGO**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação Stricto sensu em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

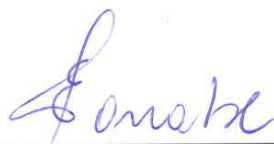
Área de concentração: Fenômenos de Transporte

Dissertação defendida e aprovada em: 09 de maio de 2014.

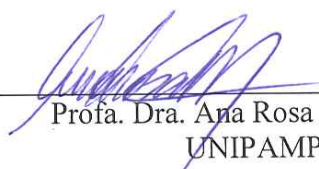
Banca examinadora:



Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida
Orientador
UNIPAMPA



Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe
UFSM



Profa. Dra. Ana Rosa Costa Muniz
UNIPAMPA

Dedico esta dissertação a todos que direta ou indiretamente participaram dessa caminhada e em especial aos meus pais, Ricardo Queison Lopes Arim e Claudete Lemos Arim, maiores incentivadores e fontes inesgotáveis de apoio, amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Antes de mais, gostaria de agradecer aos meus orientadores, Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida e Profa. Dra. Luciana Machado Rodrigues, a possibilidade de ter realizado este trabalho, todo apoio, confiança, encorajamento e disponibilidade total e, acima de tudo, a amizade que sempre me demonstraram.

Ao João Ricardo Ferreira Pinheiro, pela paciência, companheirismo e principalmente por seu amor e pelo seu apoio nas horas de desânimo.

Aos meus pais Ricardo Queison Lopes Arim e Claudete Lemos Arim pela educação, ensinamentos, amor e suporte emocional com que sempre acompanharam a minha formação.

Aos meus irmãos César Lemos Arim e Marlon Lemos Arim pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Marcilio Machado Moraes pelas discussões e ensinamentos.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho, Camila Dariva, Akel Kanaam, Janice Hamm, Vanessa Rosseto e Ricardo Zottis pelo apoio e ajuda no desenvolvimento deste trabalho de mestrado.

Aos meus colegas Marílce Bretanha e Leandro Gonzales pela parceria nas idas e vindas de Alegrete.

“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho”.

Dalai Lama

RESUMO

O efluente líquido industrial, quando liberado em corpos hídricos receptores sem receber tratamento, causa sérios problemas ambientais em função da sua carga de contaminantes. Um típico contaminante da indústria têxtil são os corantes do tipo azo, que são compostos orgânicos sintéticos largamente utilizados. Ao se decompor, sob certas condições, esta classe de corante desenvolve potencial cancerígeno, tornando-se tóxico aos seres humanos e ecossistemas. O processo de adsorção é um dos métodos de tratamento de efluentes mais empregados para este tipo de efluente industrial. Este procedimento visa à remoção de contaminantes de efluentes líquidos através de um material adsorvente. São fatores predominantes para o sucesso da adsorção, a escolha adequada do adsorvente, sua viabilidade econômica e baixa toxidez. Para que biomassas vegetais possam ser utilizadas como meio adsorvente, geralmente, é necessária a aplicação de operações unitárias para o preparo desse material. Dentre as técnicas mais utilizadas para este fim, destacam-se a moagem e a secagem. De acordo com o que foi exposto, o objetivo principal deste trabalho foi analisar a influência do processo de secagem e moagem sobre a eficiência de adsorção do corante Vermelho do Congo por sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.). Na primeira etapa do trabalho, efetuou-se um estudo investigativo da aplicação das sementes de mamão Formosa para a adsorção do corante Vermelho do Congo, onde obteve-se uma eficiência de remoção variando de 6,5 a 43%. Na segunda etapa, realizou-se a caracterização física (distribuição do tamanho médio de partículas, densidade real, densidade *bulk* e porosidade do leito), físico-química (isotermas de dessorção) e inspeção morfológica das sementes (microscopia). Nesta etapa de caracterização as sementes foram analisadas nas conformações físicas inteiras e frescas, inteira e seca e moída e seca. Na terceira etapa realizou-se o estudo da cinética de secagem das sementes em secador de leito fixo com fluxo de ar paralelo, onde foram avaliadas as variáveis de temperatura de secagem (40 e 60 °C), velocidade do ar (1 e 2 m/s), altura da bandeja (5 e 10 mm) e conformação física das sementes (inteira e moída). Na quarta etapa, determinaram-se as condições favoráveis para o processo de adsorção do corante Vermelho do Congo, sendo que tais condições ocorreram em concentração do efluente de 50 mg/L, relação massa de biomassa por volume de efluente de 0,01 g/mL e tempo de contato da

biomassa com o efluente de 30 min. Na quinta etapa, realizou-se o estudo da influência do processo de secagem e moagem sobre a eficiência de adsorção do corante Vermelho do Congo por sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.). Neste estudo as biomassas que apresentaram as maiores eficiências de adsorção, com valores de aproximadamente 58 %, foram as sementes secas na conformação física moída e nas condições de $T = 60$ °C e $v = 1$ m/s. Por fim, determinou-se a capacidade máxima de adsorção do corante Vermelho do Congo, obtendo-se um valor de aproximadamente 15mg de corante Vermelho do Congo adsorvido para cada grama de semente utilizada.

Palavras-chave: Secagem. Adsorção. Semente. Mamão Formosa.

ABSTRACT

The liquid industrial effluent, when released into receiving water bodies without treatment, causes serious environmental problems due to its load of contaminants. A typical contaminant in the textile industry are the azo dyes, which are synthetic organic compounds widely used. To decompose under certain conditions, this class of dye develops carcinogenic potential, becoming toxic to humans and ecosystems. The adsorption process is one of the methods most commonly used wastewater treatment for such industrial waste. This procedure aims at removing contaminants from wastewater through an adsorbent material. Are predominant factors for the success of adsorption, the proper choice of sorbent, its economic viability and low toxicity. For vegetable biomasses can be used as adsorbent means applying unit operations for the preparation of this material is usually required. Among the techniques used for this purpose, we highlight the grinding and drying. According to the foregoing, the main objective of this study was to analyze the influence of drying and grinding on the adsorption efficiency of the dye Congo Red by Formosa papaya seeds (*Carica papaya* L.). In the first stage of work, we performed an investigative study of the application of the seeds of papaya fruit for the adsorption of Congo Red dye, which obtained a removal efficiency ranging from 6.5 to 43%. In the second stage, there was the physical characterization (distribution of average particle size, true density, bulk density and porosity of the bed), physico-chemical (sorption isotherms) and morphological inspection of seeds (microscopy). This characterization step seeds were analyzed in whole and fresh, whole and dry milled and physical conformations and dry. In the third step was conducted to study the kinetics of drying seeds in a fixed-bed dryer with air flow parallel, where the variables drying temperature (40 to 60 ° C), air speed were evaluated (1 and 2 m / s), height of the tray (5 and 10 mm) and physical conformation seeds (whole and ground). In the fourth step, the favorable for the adsorption of Congo Red dye were determined conditions, and such conditions occurred in the effluent concentration of 50 mg / L biomass mass ratio by volume of effluent 0.01 g / ml and contact time with the effluent of the biomass of 30 min. In the fifth step, we carried out the study of the influence of drying and grinding on the adsorption efficiency of Congo Red dye from seeds of papaya fruit (*Carica papaya* L.). In this study the biomass presented the highest adsorption efficiencies, with values of about 58%, dry seeds were ground in physical conformation and conditions of $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $v = 1\text{ m / s}$. Finally, we determined the maximum adsorption

capacity of Congo Red dye, obtaining a value of approximately 15 mg of Congo Red dye adsorbed for each gram of seed used.

Keywords: Drying. Adsorption. Seed. Papaya fruit.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Comparação entre um típico efluente liberado pela indústria têxtil e o padrão a ser seguido quanto a concentração de corante.	4
Figura 2.2- Importações e exportações brasileiras de corantes, pigmentos e branqueadores ópticos de 2006 a 2011 (em milhões US\$ FOB).	6
Figura 2.3- Estrutura molecular do corante Vermelho do Congo.	8
Figura 2.4- Representação esquemática da interface de adsorção, onde A representa o adsorvato e $M_{(sup)}$ representa o adsorvente.	10
Figura 2.5- Sementes de mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.).....	15
Figura 2.6- Esquema do processo de secagem.	16
Figura 2.7- Representação da transferência de calor e de massa que ocorre na secagem.	17
Figura 2.8- Curva de secagem típica em condições constantes de secagem; teor de umidade em função do tempo.	18
Figura 2.9- Curva de taxa de secagem típica em condições constantes de secagem, em função do teor de umidade.	18
Figura 2.10- Histerese das isotermas de sorção.....	24
Figura 2.11- Classificação de Brunauer et al. (1940) das isotermas.	26
Figura 3.1- Moinho de facas.....	27
Figura 3.2- Sementes de mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.) nas conformações físicas inteira (a) e moída (b).	28
Figura 3.3- Fotografia do aparato para determinação da densidade real.....	30
Figura 3.4- Fotografia do aparato empregado para a realização das isotermas.....	32
Figura 3.5- Microscópio ótico biológico binocular (a) e estereomicroscópio (b).	33
Figura 3.6- Secador de bandeja com escoamento paralelo de ar. (1) anemômetro, (2) balança, (3) painel de controle, (4) resistências elétricas, e (5) soprador centrífugo.....	34
Figura 3.7- Fotografia do interior do túnel de secagem com sementes de mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.).	34
Figura 4.1- Fotos das sementes de mamão Formosa utilizadas no estudo investigativo: (a) seca e moída, (b) moída e fresca, (c) moída e seca, (d) inteira e fresca e (e) inteira e seca.	40

Figura 4.2- Curva de calibração para o corante Vermelho do Congo ($\lambda = 500 \text{ nm}$).	41
Figura 4.3- Processo de adsorção do corante Vermelho do Congo: (a) etapa de agitação e (b) detalhe da agitação do efluente com sementes frescas.	41
Figura 4.4- Foto de amostras de efluentes à base do corante Vermelho do Congo tratadas com as biomassas (a) inteira e fresca e (b) moída e seca, antes da etapa de centrifugação.	43
Figura 4.5- Fração ponderal retida em função do diâmetro das partículas das sementes inteira e seca e moída e seca.	45
Figura 4.6- Isotermas de dessorção das sementes de mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.) nas conformações físicas inteira e moída ajustadas pelo modelo de Peleg.	47
Figura 4.7- Micrografias da semente fresca, 40x de aumento. (a) semente inteira e fresca e (b) corte transversal da semente inteira e fresca.	48
Figura 4.8- Micrografias das sementes submetidas a temperatura de 40 °C, 40x de aumento, (a e b) dimensão longitudinal, (c e d) corte transversal, (a e c) atmosfera com umidade relativa de 87,8 % e (b e d) atmosfera com umidade relativa de 4,9 %.	49
Figura 4.9- Micrografias das sementes submetidas a temperatura de 60 °C, 40x de aumento, (a e b) dimensão longitudinal, (c e d) corte transversal, (a e c) atmosfera com umidade relativa de 89,0 % e (b e d) atmosfera com umidade relativa de 6,1 %.	49
Figura 4.10- Taxa de secagem em função da umidade média.	50
Figura 4.11- Adimensional de umidade livre em função do tempo e ajuste pelo modelo da Lei de Fick para semente moída.	53
Figura 4.12- Adimensional de umidade livre em função do tempo e ajuste pelo modelo da Page para semente moída.	53
Figura 4.13- Adimensional de umidade livre em função do tempo e ajuste pelo modelo da Lei de Fick para semente inteira.	54
Figura 4.14- Adimensional de umidade livre em função do tempo e ajuste pelo modelo da Page para semente inteira.	54
Figura 4.15- Diagrama de Pareto para a resposta umidade final em base úmida.	58
Figura 4.16- Semente (a) inteira e fresca e (b) inteira e seca em $T = 60 \text{ °C}$, $v = 2 \text{ m/s}$ e $h = 5 \text{ mm}$	59
Figura 4.17- Anatomia da semente de mamão Formosa, (a) fresca e (b) seca em $T = 60 \text{ °C}$, $v = 2 \text{ m/s}$ e $h = 5 \text{ mm}$	59

Figura 4.18- Camada mucilaginosa da semente seca em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	60
Figura 4.19- Diagrama de Pareto para a análise dos parâmetros da adsorção.....	61
Figura 4.20- Diagrama de Pareto para a análise dos parâmetros da secagem das sementes na conformação física moída sobre a eficiência de remoção do corante Vermelho do Congo.....	63
Figura 4.21- Isoterma de adsorção do corante Vermelho do Congo, ajustada pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Capacidade máxima de adsorção do corante vermelho do Congo por vários adsorventes.	13
Tabela 3.1- Valores de atividade de água para as concentrações de H ₂ SO ₄ nas temperaturas de 40 e 60 °C.	33
Tabela 3.2- Condições experimentais do planejamento experimental fatorial 2 ⁴ usado para avaliar as variáveis envolvidas no processo de secagem.	36
Tabela 3.3- Condições experimentais do planejamento experimental fatorial 2 ³ usado para avaliar as variáveis envolvidas no processo de adsorção.	37
Tabela 3.4- Condições experimentais do planejamento experimental fatorial 2 ³ usado para avaliar o efeito da secagem sobre a resposta eficiência de adsorção.	38
Tabela 4.1- Eficiência de remoção do corante Vermelho do Congo pelas amostras de biomassa vegetal empregadas.	42
Tabela 4.2- Caracterização física da semente de mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.).	43
Tabela 4.3- Valores dos parâmetros calculados a partir do ajuste dos modelos de isotermas de GAB, BET, Oswin, Peleg e Henderson para as sementes na conformação física moída e fresca.	46
Tabela 4.4- Valores dos parâmetros calculados a partir do ajuste dos modelos de isotermas de GAB, BET, Oswin, Peleg e Henderson para as sementes na conformação física inteira e fresca.	46
Tabela 4.5- Parâmetros de ajuste e difusividade efetiva para cada condição de secagem analisada pelos modelos da Lei de Fick e de Page para as sementes moídas.	56
Tabela 4.6- Parâmetros de ajuste e difusividade efetiva para cada condição de secagem analisada pelos modelos da Lei de Fick e de Page para as sementes inteiras.	56
Tabela 4.7- Umidade em base úmida das sementes.	57
Tabela 4.8- Avaliação da eficiência do processo de secagem.	62
Tabela 4.9- Parâmetros das isotermas de adsorção estudadas.	65

LISTA DE SIGLAS

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química
ABIT - Associação Brasileira de Indústrias Têxtil e Confecções
AOAC - Association of Oficial Analytical Chemists
BET - Brunauer, Emmett e Teller
DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO - Demanda Química de Oxigênio
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura
FISPQ - Ficha de Inspeção de Segurança de Produtos Químicos
FOB - Free on board
GAB - Guggenheim-Anderson-de Boer
SINDITÊXTIL - Sindicato das Indústrias Têxteis
UNIPAMPA - Universidade Federal do Pampa

LISTA DE SÍMBOLOS

a, b	metade do valor do diâmetro do elipsoide	[L]
$A, c, X_m, K_3, K_4, n, n_1, n_2$	parâmetros	[-]
a_1, b_1, c_1, K_2, C_t	constantes	[-]
Abs	absorbância	[-]
a_{RP}	constante de Redlich-Peterson	$[M^{+3}M^{-1}]$
a_w	atividade da água	[-]
B, C	parâmetros da função temperatura do ar	[-]
C_e	concentração no equilíbrio	$[ML^{-3}]$
C_{efl}	concentração do efluente	$[ML^{-3}]$
C_f	concentração final do corante	$[ML^{-3}]$
C_i	concentração inicial do corante	$[ML^{-3}]$
C_b, K_2	constantes associadas às entalpias de sorção	[-]
D	diâmetro longitudinal	[L]
d	diâmetro transversal	[L]
d_e	diâmetro equivalente	[L]
D_{ef}	difusividade efetiva	$[L^2T^{-1}]$
D_p	diâmetro de partícula	[L]
d_{pi}	média das aberturas das peneiras	[L]
d_s	diâmetro de Sauter	[L]
E	eficiência	[-]
e_o	espessura de sólidos na bandeja	[L]
H	área superficial exposta ao secador	$[L^2]$
h	altura da bandeja	[L]
h_{conv}	coeficiente de transferência de calor por convecção	$[MT^{-3}\theta^{-1}]$
K	constante de secagem	$[T^{-1}]$
k_1, k_0	coeficientes de secagem	$[T^{-1}]$
K_F	constante de Freundlich	$[M^3M^{-1}]$
K_L	constante de Langmuir	$[M^3M^{-1}]$
K_{RP}	constante de Redlich-Peterson	$[M^3M^{-1}]$
K_s	constante de Sips	$[M^3M^{-1}]$
L_s	massa de sólido seco	[M]
m	massa total	[M]
$M_{(SUP)}$	superfície do adsorvente	[M]
$m_{água}$	massa de água	[M]
m_{as}	massa da amostra seca	[M]
m_{au}	massa da amostra úmida	[M]
M_{bio}/V_{elf}	relação massa de biomassa por volume de efluente	$[ML^{-3}]$
m_{eq}	massa da amostra no equilíbrio	[M]
m_i	massa retida	[M]
N	taxa de secagem	$[MT^{-1}L^2]$

N_c	taxa de secagem constante	$[MT^{-1}L^2]$
P_v	pressão de vapor da água	$[ML^{-1}T^{-2}]$
P_w	pressão parcial de água	$[ML^{-1}T^{-2}]$
q	taxa de transferência de calor	$[ML^2T^{-3}]$
Q_e	capacidade de adsorção	$[MM^{-1}]$
$q_{máx}$	capacidade máxima de adsorção do adsorvente	$[MM^{-1}]$
R_L	fator de separação ou de equilíbrio	$[-]$
t	Tempo	$[T]$
T	temperatura do ar	$[\theta]$
t_1	tempo inicial	$[T]$
t_2	tempo final	$[T]$
T_∞	temperatura do ar	$[\theta]$
t_{cont}	tempo de contato	$[T]$
T_s	temperatura do sólido	$[\theta]$
$U_{(BU)}$	umidade base úmida	$[MM^{-1}]$
UR	umidade relativa	$[-]$
v	velocidade do ar	$[LT^{-1}]$
$V_{elipsoide}$	volume do elipsoide esferoide	$[L^{-3}]$
X	umidade livre	$[MM^{-1}]$
X_1	umidade livre no tempo final	$[MM^{-1}]$
X_c	umidade crítica	$[MM^{-1}]$
X_e	umidade de equilíbrio	$[MM^{-1}]$
x_i	fração ponderal retida	$[-]$
X_m	umidade da monocamada do material	$[MM^{-1}]$
$X_{média}$	umidade média	$[MM^{-1}]$
X_o	umidade livre inicial	$[MM^{-1}]$
X_t	umidade no tempo t	$[MM^{-1}]$
X_{to}	umidade no tempo zero	$[MM^{-1}]$
Z	distância no sólido	$[L]$
β	coeficiente de heterogeneidade	$[-]$
ε	porosidade média	$[-]$
n_S	expoente de Sips	$[-]$
n	parâmetro relacionado com a adsorção	$[-]$
ϕ	Esfericidade	$[-]$
λ	comprimento de onda	$[L]$
ρ_{bulk}	densidade <i>bulk</i>	$[ML^{-3}]$
ρ_{real}	densidade real	$[ML^{-3}]$
π	constante = 3,1416	$[-]$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Indústria Têxtil e Seus Efluentes.....	3
2.2	Corantes.....	4
2.2.1	Classificação dos corantes têxteis quanto à sua fixação	6
2.2.2	Azo corante Vermelho do Congo.....	8
2.3	Processo de Adsorção	9
2.4	Material Adsorvente.....	13
2.5	Mamão Formosa	14
2.6	Secagem	16
2.6.1	Fundamentos de secagem	16
2.6.2	Cinética de Secagem	19
2.6.3	Isotermas de sorção	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1	Sementes e Efluente Sintético	27
3.2	Estudo Investigativo da Aplicação das Sementes de Mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.) para a Adsorção do Corante Vermelho do Congo.....	28
3.3	Caracterização das Sementes de Mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.).....	29
3.3.1	Caracterização física.....	29
3.3.2	Caracterização físico-química	31
3.3.3	Inspeção morfológica.....	33
3.4	Estudo da Cinética de Secagem das Sementes nas Conformações Física Inteira e Moída em Secador de Leito Fixo com Fluxo de Ar Paralelo	34
3.5	Determinação de Condições Favoráveis para o Processo de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Sementes de Mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.).....	36
3.6	Estudo da Influência do Processo de Secagem e Moagem sobre a Eficiência de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Sementes de Mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.)	38

3.7	Estudo da Capacidade de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Semente de Mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.).....	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Estudo Investigativo da Aplicação das Sementes de Mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.) para a Adsorção do Corante Vermelho do Congo.....	40
4.2	Caracterização Física, Físico-química e Morfológica das Sementes de Mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.).....	43
4.3	Estudo da Cinética de Secagem das Sementes nas Conformações Física Inteira e Moída em Secador de Leito Fixo com Fluxo de Ar Paralelo	50
4.4	Determinação de Condições Favoráveis para o Processo de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Sementes de Mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.).....	60
4.5	Estudo da Influência do Processo de Secagem e Moagem sobre a Eficiência de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Sementes de Mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.)	62
4.6	Estudo da Capacidade de Adsorção da Semente de Mamão Formosa (<i>Carica papaya</i> L.)	64
5	CONCLUSÕES	66
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
	APÊNDICE A	76

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental causada por efluentes industriais tem aumentado gradativamente, tornando-se um problema socioambiental. A indústria têxtil, em particular, utiliza grandes quantidades de água em seu processamento, gerando elevados volumes de efluentes. A poluição causada é devida à ação combinada de alta demanda química de oxigênio (DQO), presença de sólidos em suspensão, valor de pH alterado, e elevada toxicidade (ABRAHÃO e SILVA, 2002).

A maior preocupação com relação ao tratamento de efluentes da indústria têxtil está associada à ampla utilização de corantes sintéticos da família dos azo corantes, os quais possuem caráter carcinogênico e mutagênico no seu processo de decomposição, além de elevada resistência à degradação natural como apresentado por Umbuzeiro et al. (2007).

O processo de adsorção é uma das técnicas que vem sendo empregada para a remoção efetiva da cor, sendo o adsorvente mais utilizado neste processo o carvão ativado, como demonstrado por Cunico et al. (2009). Devido ao seu custo e considerando a grande quantidade de efluente produzido pela indústria, pesquisas utilizando adsorventes alternativos, também chamados de adsorventes não convencionais têm ganhado bastante destaque no âmbito científico e acadêmico. O uso de biomassas como adsorventes alternativos reduz o impacto ambiental de duas maneiras: a biomassa residual, que é um poluente, é removida do local onde foi gerada ou depositada, e os efluentes contaminados podem ser tratados com este resíduo, por adsorção espontânea e com adsorventes alternativos.

Para que as biomassas vegetais possam ser utilizadas como meio adsorvente, geralmente, é necessária a aplicação de operações unitárias para o preparo do material. Dentre as técnicas mais utilizadas para este fim, destacam-se a moagem e a secagem. A moagem, que é um processo puramente físico, tem como objetivo a diminuição do tamanho da partícula do material adsorvente e, conseqüentemente, o aumento da área superficial específica no processo de adsorção (BESINELLA et al., 2009). Já a secagem, que é um processo simultâneo de transferência de calor e massa, tem como meta a redução do teor de água do material adsorvente, e, por consequência o aumento da porosidade intrapartícula e dos sítios de adsorção (GEANKOPLIS, 1998).

Este trabalho propõe o uso de sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) como material adsorvente alternativo. A aplicabilidade das sementes de mamão Formosa como

biossorvente se deve ao fato desta matéria-prima possuir todas as características que são desejáveis em um meio adsorvente (MENEZES, 2010).

Em vista disto, esta dissertação tem como objetivo principal analisar a secagem de sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) utilizadas na adsorção do azo corante aniônico Vermelho do Congo. Para alcançar este objetivo foram realizadas as seguintes etapas:

1. estudo investigativo da aplicação das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) para a adsorção do corante Vermelho do Congo;
2. caracterização física das sementes frescas e secas;
3. caracterização físico-química pela análise das isotermas de dessorção para as temperaturas e conformações física das sementes utilizadas nos ensaios de secagem;
4. análise da morfologia das sementes frescas e secas e da influência das condições das isotermas de dessorção sobre a morfologia das sementes na conformação física inteira;
5. estudo da cinética de secagem das sementes nas conformações física inteira e moída em secador de leito fixo com fluxo de ar paralelo;
6. determinação de condições favoráveis para o processo de adsorção do corante Vermelho do Congo por sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.);
7. estudo da influência do processo de secagem e moagem sobre a eficiência de adsorção do corante Vermelho do Congo por sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.), e
8. estudo da capacidade de adsorção do corante Vermelho do Congo por semente de mamão Formosa (*Carica papaya* L.).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico será apresentada a revisão da literatura sobre o tema em estudo, o qual tem a secagem da semente de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) e a adsorção do corante Vermelho do Congo como focos principais. Também serão apresentadas revisões sobre indústria têxtil e seus efluentes têxteis, corantes, materiais adsorventes e mamão Formosa (*Carica papaya* L.).

2.1 Indústria Têxtil e Seus Efluentes

O setor têxtil possui uma grande importância no cenário econômico brasileiro, com investimentos de US\$ 2 bilhões em 2010 e US\$ 2,4 bilhões em 2011. São 30 mil empresas em todo o país (formais), sendo a segunda maior empregadora da indústria de transformação, perdendo apenas para indústrias de alimentos e bebidas (juntas). Estima-se que emprega 1,7 milhões de trabalhadores diretos e 8 milhões adicionando-se os indiretos (SINDITÊXTIL, 2012). Segundo a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecções - ABIT, existem no Brasil 23 empresas de fibras, 4.725 indústrias têxteis e 26.175 confecções. Desta forma, estas indústrias constituem um setor de grande importância na economia brasileira, que encontra-se em constante crescimento.

As indústrias têxteis recebem e preparam as fibras, convertem os fios e os tingem para posterior transformação em vestuários, artigos domésticos e bens industriais. Esta indústria é significativa consumidora de produtos químicos, pois além de preparar os tecidos para o tingimento, melhoram a qualidade do produto final (OLIVEIRA, 2005).

O processamento têxtil causa relevante impacto na qualidade da água, devido ao grande volume de efluente gerado (ABRAHÃO e SILVA, 2002). Este fato associado ao baixo reaproveitamento de insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, entre outros), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e presença de corantes (KUNZ e ZAMORA, 2002).

Grande parte dos efluentes têxteis é proveniente dos processos de tinturaria e lavagem, principais fontes de poluição ambiental (CALVETE, 2011). Estima-se que sejam necessários 80 litros de água para cada 1 quilograma de tecido processado, onde cerca de 80 % torna-se efluente. As indústrias têxteis geram em média 50 m³ de resíduo por hora de produção, podendo atingir 300 m³/h, em uma empresa de grande porte (RESENDE, 2012).

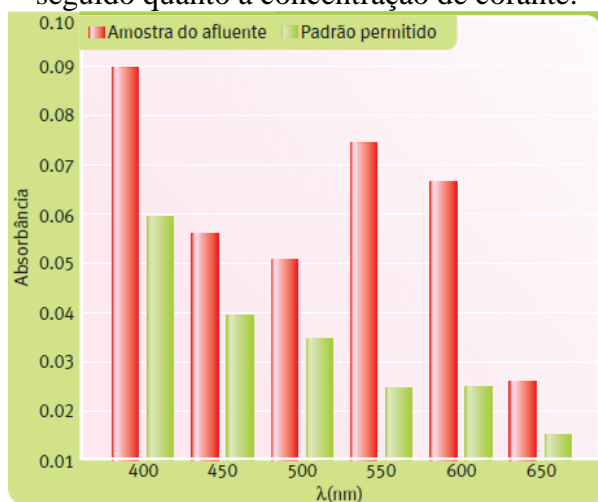
Esses efluentes caracterizam-se por possuir altas cargas de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), elevada presença de sólidos totais (ST), faixa de pH não constante e considerável quantidade de metais pesados (ex.: Cr, Ni ou Cu), compostos orgânicos clorados e surfactantes (CISNEROS et al., 2002).

Segundo Zanoni (2001), a complexidade dos efluentes têxteis é atribuída principalmente ao alto conteúdo de corantes, surfactantes e aditivos, que na maioria das vezes, são compostos orgânicos de estruturas complexas e estão presentes em elevadas concentrações. A presença destas espécies na água reduz a penetração da luz, interferindo nos processos de fotossíntese da flora aquática, além de causar um impacto visual e organoléptico (PAVAN et al., 2008). É fundamental considerar o alto poder de coloração desses compostos uma vez que sejam detectáveis pelo olho humano em concentrações de 1 mg/L (GUARATINI e ZANONI, 2000).

2.2 Corantes

Segundo Lee et al. (1999), os corantes são identificados como os compostos mais problemáticos em efluentes têxteis devido a difícil remoção, alta solubilidade e baixa biodegradabilidade. Conforme Zanoni e Carneiro (2001), os governos costumam estipular padrões para poluentes – limite máximo permitido de corantes lançados em efluentes. Na Figura 2.1 observa-se um exemplo comparativo entre o padrão a ser seguido e uma amostra coletada de um efluente típico de uma indústria têxtil aprovado para o descarte, quanto à concentração de corantes.

Figura 2.1- Comparação entre um típico efluente liberado pela indústria têxtil e o padrão a ser seguido quanto a concentração de corante.



Fonte: ZANONI, 2001.

Estima-se que 2.000 tipos de corantes estejam disponíveis para a indústria têxtil (RESENDE, 2012). Esta diversidade é justificada uma vez que cada tipo de fibra a ser tingida requer corantes com características próprias e bem definidas (GUARATINI e ZANONI, 2000; ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Segundo Yang et al. (2008) a quantidade de corante que efetivamente encontra-se dissolvido no efluente industrial está relacionada com as fibras utilizadas para elaborar os tecidos crus. No entanto, pode-se afirmar que teores significativos estão sempre presentes nas águas residuárias.

Para Zanoni e Carneiro (2001) a indústria tem procurado tratar seus rejeitos no fim do processo de tingimento a fim de atender aos padrões ambientais estabelecidos pela legislação. Entretanto, a contínua degradação do meio ambiente é prova de que esta conduta não é eficiente, sobretudo ao supor que os ecossistemas podem tolerar certa quantidade de poluentes. A remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil.

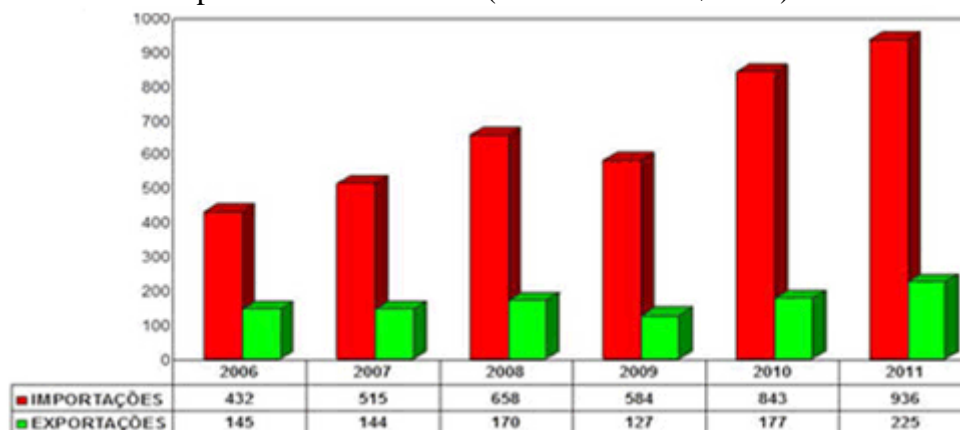
São substâncias intensamente coloridas que quando aplicadas a um material ficam retidas através dos processos de adsorção física, formação de soluções, sais ou complexos com metais, retenção mecânica ou por ligações químicas iônicas ou covalentes. São utilizados em diferentes indústrias, como têxteis, de plásticos, borrachas, couro, cosméticos e papel (ROSOLEN et al., 2004).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química - ABIQUIM (2012), os corantes são substâncias com pigmentos que são empregados para a coloração de vários produtos, dentre os quais se destacam os alimentos, os cosméticos, os plásticos e os materiais têxteis. Já para Rosalen et al. (2004), em sentido mais amplo, o termo corante designa toda e qualquer substância que dá cor, colore, tingem ou pinta. Segundo Guaratini e Zanoni (2000) uma infinidade de corantes pode ser utilizada pelas diversas indústrias.

Corantes são compostos complexos que muitas vezes é difícil representá-los por uma fórmula química. Alguns são misturas de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida (ABIQUIM, 2012).

O consumo mundial de corantes é estimado em 200 mil toneladas por ano, onde 60 mil são destinados à indústria têxtil (ABIQUIM, 2012). No Brasil, a utilização de corantes, pigmentos e branqueadores vem crescendo, conforme observado pelos dados de importações e exportações de corantes apresentados na Figura 2.2.

Figura 2.2- Importações e exportações brasileiras de corantes, pigmentos e branqueadores ópticos de 2006 a 2011 (em milhões US\$ FOB).



Fonte: ABIQUIM, 2012.

2.2.1 Classificação dos corantes têxteis quanto à sua fixação

A classificação dos corantes pode ser feita de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Pela fixação, os principais grupos de corantes são classificados nas categorias básicos, ácidos, diretos, mordentes, de enxofre, azoicos, dispersos, reativos, a cuba e branqueadores (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996).

a) Corantes básicos - são corantes de baixa solubilidade em água. Ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos nas fibras. Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas, as quais são do tipo azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina.

b) Corantes ácidos - são também chamados de corantes aniônicos, portadores de um a três grupos sulfônicos.

c) Corantes diretos - também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas, através das interações de Van der Waals.

d) Mordentes - no grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica.

e) Corantes de enxofre - uma característica principal desta classe é a presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, sendo aplicados após terem sido reduzidos com hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor.

f) Corantes azóicos - são compostos coloridos, muito solúveis em solventes orgânicos. São sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Podem ser aplicadas em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida.

g) Corantes dispersos - são denominados corantes não iônicos. São aplicados em fibra de celulose e em outras fibras hidrofóbicas através de suspensões.

h) Corantes reativos - possuem grupos eletrofilicos capazes de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, como o grupo amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas, e também, com grupos amino das poliamidas.

i) Corantes a cuba - são praticamente insolúveis em água, portanto, no processo de tingimento eles são reduzidos com ditonito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel. Como a produção de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ao meio ambiente, o custo desta classe de corantes é muito elevado.

j) Corantes a branqueadores - substâncias que quando aplicadas em tecidos brancos proporcionam alta reflexão de luz, inclusive de comprimento de onda não visíveis, que são transformados em visíveis por excitação e retorno de elétrons aos níveis normais.

Os corantes englobam dois grupos principais: o grupo cromóforo que inclui os grupos azo, azoxi, nitro, nitroso e quinona e são responsáveis pela cor que absorve a luz solar; e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras de tecido. Os grupos cromóforos mais largamente utilizados no tingimento da fibra têxtil são os do tipo azo corantes (DURAN et al., 2000 e ZANONI e CARNEIRO, 2001). Esses corantes representam 50 % dos corantes comerciais utilizados em indústrias têxteis, celulose, alimentos e cosméticos. Os corantes do tipo azo constituem a maior e mais importante classe de corantes orgânicos sintéticos usados na indústria têxtil. São corantes de difícil biodegradabilidade e alguns destes são altamente perigosos (ZHU et al., 2000).

Estimativas indicam que entre 10 e 20 % dos corantes usados no processamento fabril são perdidos durante as etapas de beneficiamento têxtil (LEVIN e PAPINUTTI, 2004).

Kunz e Zamora (2002) consideram corantes um tipo de poluente no ambiente aquático, pois conferem coloração indesejada à água, além de reduzir a penetração da luz e a fotossíntese.

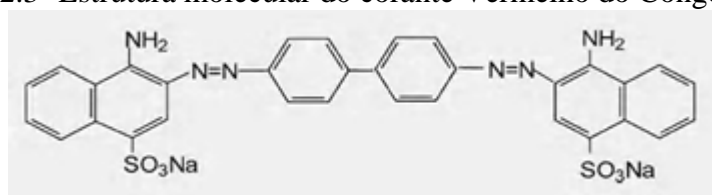
Zanoni e Carneiro (2001) apresentam que a remoção desses compostos dos rejeitos industriais, considerando que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, é um processo complexo. A remoção de corantes envolve diferentes grupos funcionais, grande variação de reatividade, de solubilidade, de volatilidade, de estabilidade, requerendo métodos específicos para identificação, quantificação e degradação. É muito

difícil remover adequadamente qualquer tipo de corante adotando apenas um procedimento padrão e, além disso, o uso rotineiro de aditivos químicos, antiespumantes, dispersantes, ajustadores de pH, adicionados durante o banho de tintura, dificulta o processo posterior de remoção do corante do efluente.

2.2.2 Azo corante Vermelho do Congo

Os corantes do tipo azo são compostos aromáticos onde anéis benzênicos encontram-se ligados a um ou mais grupos $-N=N-$ (grupo azo). A reação do ácido nitroso (HONO) com uma anilina $Ar-NH_2$ origina o $Ar-N=N^+$ (íon diazônio), que rapidamente reage com outra anilina ou fenol, originando a formação de compostos azóicos. Na Figura 2.3 é apresentada a estrutura molecular de um típico corante azo aniônico, o Vermelho do Congo, o qual contém dois grupos sulfônicos.

Figura 2.3- Estrutura molecular do corante Vermelho do Congo.



Fonte: Smaranda et al., 2011.

De acordo com Afkhami (2010) e Axelson et al. (2008) Vermelho do Congo ou Vermelho Congo é o sal sódico do ácido benzidinodiazobis-1-naftilamina-4-sulfônico, cuja fórmula molecular é $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$, com massa molar de 696,66 g/mol e estrutura molecular (Figura 2.3) bastante complexa, contendo anéis aromáticos que dificultam a sua degradação química. Trata-se de um corante altamente resistente à degradação microbiana (BHAUMIK et al. 2013), classificado como diazo secundário por apresentar dois grupos de ligações estáveis azo ($-N=N-$). O Vermelho do Congo é um corante solúvel em água, produzindo uma solução vermelha, sendo sua solubilidade aumentada em solventes orgânicos como o álcool etílico (etanol). Pode ser usado como indicador de pH, devido à mudança da cor de azul em pH abaixo de 3,0 para vermelho em pH acima de 5,2.

Vermelho do Congo é usado no tingimento de fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida, pois apresenta alto padrão de fixação e resistência contra a luz e umidade (UMBUZEIRO et al., 2007). Tais características tornam a sua aplicação muito atraente no

segmento têxtil. Entretanto, o descarte do efluente contendo este composto torna-se um problema ambiental, pela sua toxicidade e suspeitas de ação cancerígena e mutagênica (AXELSON et al., 2008).

A maior preocupação com relação ao tratamento de efluentes da indústria têxtil está associada à ampla utilização de corantes sintéticos da família de azo corantes, os quais possuem caráter carcinogênico e mutagênico, além de elevada resistência à degradação natural, como apresentado por Umbuzeiro et al. (2007).

A remoção desses corantes sintéticos que contêm grupos azo aromáticos é extremamente relevante do ponto de vista ambiental, pois a maioria destes corantes é tóxica, de difícil degradação química e resistente à degradação microbiana, além de possuir caráter mutagênico e cancerígeno (AFKHAMI, 2010 e UMBUZEIRO et al., 2007).

Dentre os processos de tratamento de efluentes aplicados na indústria, a adsorção constitui um dos mais comumente utilizados pelo fato de ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas. Dependendo do material que é utilizado como adsorvente, pode se tornar um método de baixo custo para o tratamento de efluentes (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Diversos materiais já foram investigados como adsorventes para a remoção do corante Vermelho do Congo de águas. Dentre esses, dá-se destaque ao carvão ativado (NAGARETHINAM e MEENAKSHISUNDARAM, 2002; PURKAIT et al., 2007), as argilas (VIMONSES et al., 2009; LIAN et al., 2009), os polímeros (DEBRASSI et al., 2011; CHATTERJEE et al., 2009; PAVAN et al., 2006) e os resíduos agrícolas (ZHANG et al., 2011; REDDY et al., 2012; NAMASIVAYAM et al., 1996; ANNADURAI et al., 2002; MITTAL et al., 2009; MALL et al., 2005). Na análise destes trabalhos é verificado que embora o carvão ativado tenha apresentado uma boa remoção desse corante, a sua aplicação encarece muito o processo de adsorção devido as grandes quantidades de efluentes que precisam ser tratados. Com isso, os estudos de adsorção com o uso de materiais alternativos, caso das argilas, dos polímeros, e dos resíduos agrícolas, vêm ganhando um destaque especial dentro do contexto científico e tecnológico.

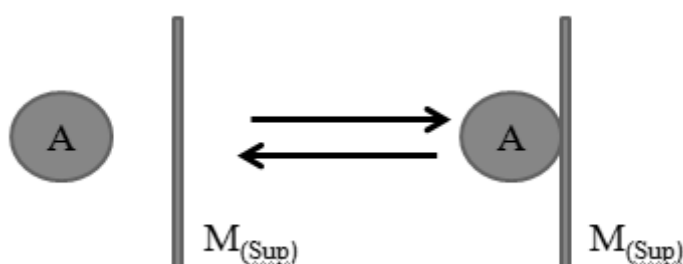
2.3 Processo de Adsorção

Conforme Gomide (1988) adsorção é o termo empregado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido (gasoso ou líquido), concentram-se sobre

uma superfície sólida. A adsorção é o resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido que atraem as moléculas do fluido em contato.

O fenômeno da adsorção é um processo de desequilíbrio entre duas fases, na qual a superfície onde ocorre a adsorção chama-se adsorvente e a substância que é adsorvida é denominada adsorvato (ADAMSON e GAST, 1997). A tendência de aumento de concentração e acúmulo de uma substância (adsorvato) sobre a superfície do adsorvente é o que caracteriza o processo de adsorção. Na Figura 2.4 é apresentado um esquema demonstrativo do processo de adsorção.

Figura 2.4- Representação esquemática da interface de adsorção, onde A representa o adsorvato e $M_{(sup)}$ representa o adsorvente.



Fonte: Autor, 2014.

A adsorção explora a capacidade de certos materiais em concentrar em sua superfície determinados componentes existentes em um fluido, o que permite separar certos constituintes desse fluido (GOMIDE, 1988). Quando diversos componentes puderem ser adsorvidos, geralmente o sólido é seletivo, o que torna possível fracionar o fluido. A quantidade adsorvida normalmente varia entre 5 e 30 % da massa do sólido adsorvente, podendo chegar a 50 %. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se na superfície externa do sólido, quanto maior a área superficial real por unidade de massa do sólido, mais favorável será a adsorção. Por esta razão, os adsorventes são geralmente sólidos do tipo partículas porosas.

O diâmetro da molécula de adsorvato também é muito importante na adsorção. Caso os poros do adsorvente sejam pequenos, moléculas grandes de adsorvato não alcançarão os sítios de adsorção no interior dos sólidos, diminuindo assim a capacidade de adsorção (GEANKOPLIS, 1998).

O fenômeno de adsorção é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que passa a apresentar insaturações. A intensidade dessas forças depende da natureza do sólido (principalmente das

características da superfície) e do tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na fabricação do adsorvente. A atração do sólido por certos tipos de moléculas é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturar os pontos ativos ou até que as condições da superfície sejam alteradas com a temperatura de modo a reduzir as forças de atração. Em algumas condições o fenômeno é irreversível (GOMIDE, 1988).

Segundo Atkins e De Paula (2008) dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvedor, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção, a adsorção física (fisiossorção) e a adsorção química (quimiossorção).

a) Adsorção física - é causada por forças de interação molecular que envolve dipolos permanentes e dipolos induzidos, causando assim uma atração superficial que abrange fenômenos de condensação ou de atração, por forças de Van der Waals, comportamento semelhante à condensação de um vapor ou ainda, à liquefação de um gás. A adsorção física apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimiossorção, sendo de caráter reversível. Os baixos valores de entalpia para esse tipo de adsorção é insuficiente para proporcionar uma quebra nas ligações químicas do adsorvato, o que acarreta na manutenção da identidade das espécies fisiossorvidas (ADAMSON e GAST, 1997).

b) Adsorção química - ocorre quando há adsorção na superfície de um sólido com a formação de ligações químicas entre as espécies de valência livres do sólido e do adsorvato. Este processo ocorre pelo rearranjo de forças e é restrito à primeira camada superficial do adsorvente, sendo chamado de adsorção química ou quimiossorção. Este comportamento é característico de adsorção localizada, com as moléculas adsorvidas fixas na superfície do material adsorvente. Usualmente, se constitui em um processo irreversível, com calor de adsorção bem maior do que na fisiossorção. A natureza das espécies envolvidas é o que definirá a ocorrência da ligação química. Portanto, a adsorção química se torna específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução (ADAMSON e GAST, 1997).

Foust et al. (1982) citam algumas aplicações para o processo de adsorção, tais como o descoramento de materiais alimentares, como óleos vegetais e concentrados açucarados, a secagem de gasolina, e a purificação de rejeitos líquidos, para o controle da poluição das águas.

Para a adsorção, os dados de equilíbrio são apresentados, usualmente, na forma de isotermas de adsorção, onde se tem a quantidade de adsorvato no adsorvente em função de

sua pressão (se gás) ou concentração (se líquido) a uma determinada temperatura (FOUST et al., 1982).

Conforme McCabe (1985), as isotermas de adsorção são úteis para selecionar o mais adequado adsorvente e também para prever o desempenho de adsorção do sistema. Uma isoterma de adsorção relaciona a quantidade de adsorvato na interface com a concentração de equilíbrio na fase aquosa a uma temperatura constante. Os modelos de isotermas de adsorção mais comumente empregados são os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

a) Modelo de Langmuir – este modelo teórico assume que um adsorvente possui um número de sítios definidos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção, e prevê o recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada pode ser representada pela Equação 2.1 (ZHANG et al., 2010):

$$Q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

onde Q_e é a capacidade de adsorção, C_e é concentração de equilíbrio, $q_{m\acute{a}x}$ é a máxima capacidade de adsorção e K_L é a constante de Langmuir. Outra característica essencial do modelo de isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação ou fator de equilíbrio R_L , representado pela Equação 2.2.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (2.2)$$

Na Equação 2.2, valores de $K_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $K_L = 1$ indicam uma isoterma linear, $0 < K_L < 1$ indicam que o processo é favorável e $K_L = 0$ indica que o processo é irreversível (ANNADURAI et al., 2008).

b) Modelo de Freundlich – este modelo empírico assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta infinitivamente com a concentração do adsorvato. Esse comportamento é amplamente aplicado a sistemas heterogêneos, bem como na adsorção em múltiplas camadas. O modelo segue um comportamento exponencial dado pela equação 2.3:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

onde K_F é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção e n é relacionada à intensidade de adsorção em que valores de $n > 1$ indicando adsorção favorável.

c) Modelo de Sips – este modelo empírico é uma combinação matemática dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo de Sips é dado pela Equação 2.4:

$$Q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_s C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + K_s C_e^{\frac{1}{n_s}}} \quad (2.4)$$

onde K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips, n_s é o expoente de Sips. Em baixas concentrações de adsorvato esse modelo assume a forma de Freundlich, enquanto que em altas concentrações assume a forma de adsorção de Langmuir em monocamadas.

d) Modelo de Redlich-Peterson – este modelo empírico incorpora três parâmetros em uma isoterma, combina elementos do modelo de Langmuir e Freundlich, e o mecanismo de adsorção é de um híbrido e não segue adsorção de monocamada ideal. O modelo de Redlich-Peterson é apresentado na Equação 2.5 (GASOLA, 2004):

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (2.5)$$

onde K_{RP} e a_{RP} são constantes de Redlich-Peterson e β é o coeficiente de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1.

Na tabela 2.1 é apresentado um estado da arte da capacidade máxima de adsorção do corante aniônico Vermelho do Congo por vários adsorventes.

Tabela 2.1- Capacidade máxima de adsorção do corante vermelho do Congo por vários adsorventes.

Tipo de Adsorvente	$q_{m\acute{a}x}$ [mg/g]	Referência
casca de laranja	22,44	NAMASIVAYAM, 1996
resíduo do bagaço de caldeiras	11,89	MALL et al., 2005
carvão ativado (grau de laboratório)	1,89	MALL et al., 2005
lama vermelha ativada	7,08	TOR e CENGELÖGLU, 2006
xerogel anilinepropylsilica	22,62	PAVAN, 2006
bagaço de cana moída	38,2	ZHANG, 2011
Sementes de jujube (<i>Zizyphus marurritiana</i>)	55,56	REDDY, 2012

Fonte: Autor, 2014.

2.4 Material Adsorvente

Os materiais adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, cujo acesso às superfícies internas dos seus poros passa a depender de uma seleção natural que ocorrerá entre o sólido e os componentes de um fluido. Um adsorvente deve reunir uma série de

características favoráveis, dentre as quais se tem o baixo poder de aglomeração, inércia química, não ser tóxico, apresentar baixo custo, porém, a propriedade mais importante é a área interfacial, abrangendo a área externa mais a área dos poros (MENEZES, 2010).

Dentre os diversos adsorventes utilizados industrialmente, destacam-se o carvão ativado, a alumina ativada, a sílica gel, as peneiras moleculares, e algumas argilas ativadas.

O carvão ativado é o adsorvente mais empregado para remoção de corante devido à elevada capacidade de adsorção ou eficiência de remoção do contaminante, características associadas principalmente à sua estrutura porosa, a qual confere ao adsorvente uma grande área superficial e um volume médio de poros apropriado. Contudo, o carvão ativado apresenta desvantagens, como o custo, a ineficiência na adsorção de alguns corantes e dificuldades no processo de regeneração (ROYER, 2008).

Nos últimos anos, em decorrência destes inconvenientes encontrados no uso do carvão ativado, as pesquisas se intensificaram na busca de adsorventes alternativos para substituir o carvão ativado. A atenção tem sido direcionada para vários materiais sólidos naturais que são capazes de remover poluentes de águas e efluentes contaminados, a um baixo custo. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se este requerer pouco processamento, for abundante na natureza, se for um subproduto ou um resíduo de outra indústria (BAILEY, 1999; GUPTA e SUHAS, 2009).

Alguns resíduos agrícolas têm sido usados como adsorventes. Estes materiais estão disponíveis em grande quantidade, apresentam um elevado potencial de adsorção, devido às suas características físico-químicas, e representam baixo custo. Entre esses materiais tem-se o bagaço de laranja (CAVICHIOLO, 2011), o bagaço de maracujá (MENEZES, 2010), a casca de pinhão (CALVETE, 2011; PINTO, 2012), o talo de açaí e a casca de cupuaçu (CARDOSO, 2012), o bagaço de cana (OLIVEIRA e SILVA, 2012), e outros resíduos orgânicos.

2.5 Mamão Formosa

A cultura do mamoeiro (*Carica papaya* L.) é de relevante importância econômica, com grande aceitação nos mercados nacionais e internacionais, sendo uma das quatro frutas tropicais mais produzidas no mundo, junto com a manga, o abacaxi e o abacate (FAO, 2010). A produção mundial de mamão em 2011 foi de 11.838.651 t, sendo a Índia a maior produtora, responsável por 4.180.080 t, seguida pelo Brasil com 1.854.340 t, (EMBRAPA, 2013).

A fruticultura é uma das principais atividades socioeconômicas da agricultura e, dentre as frutas mais consumidas no Brasil, destaca-se o mamão (EMBRAPA, 2013).

A fruta é consumida fresca, como também processada na forma de geleia, doces e polpa, e com isso, uma porcentagem de resíduo é gerada (MELO, 2010; VENTURINI et al., 2012). Cerca de um percentual de 30 % do total produzido é perdido, devido à alta perecibilidade do mamão (PAUL et al., 1997).

As sementes, que constituem em média 14 % do peso bruto do fruto, são geralmente materiais de descarte, tanto na indústria de alimentos quanto no consumo doméstico. Entretanto, poderiam ter uma finalidade mais útil ao homem e ao meio ambiente, segundo Martin (1989) *apud* Menezes (2010), podendo, por exemplo, ser utilizadas no tratamento de efluentes industriais.

A implantação de um sistema para a reciclagem do resíduo sólido, gerado pela indústria de processamento de frutas, é pertinente, pois agrega valor econômico à fruta. Uma fotografia ilustrativa das sementes de mamão Formosa é apresentada na Figura 2.5.

Figura 2.5- Sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.).



Fonte: Autor, 2014.

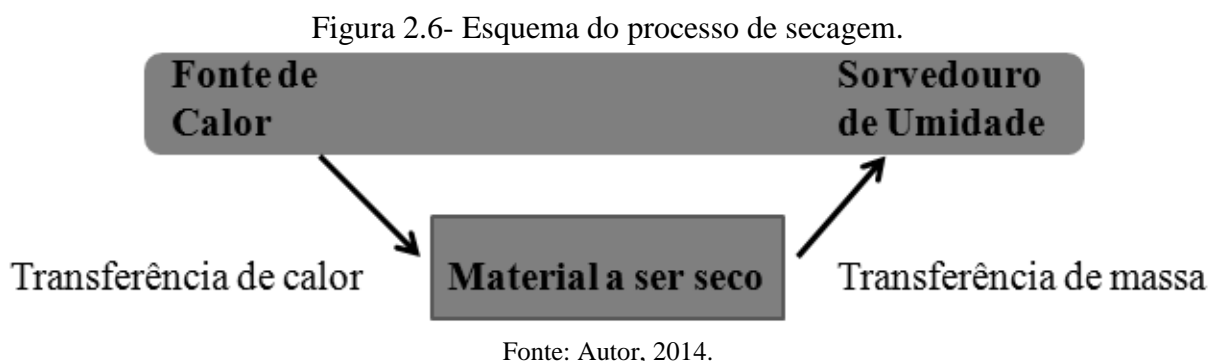
O uso dessa biomassa reduz o impacto ambiental de duas maneiras, a biomassa residual, que é um poluente, é removida do local onde foi gerada ou depositada, e efluentes contaminados podem ser tratados com este resíduo. Para melhorar o poder adsorvente de alguns materiais podem-se utilizar algumas técnicas de preparo da biomassa, como o processo de secagem e moagem (BESINELLA et al., 2009).

2.6 Secagem

2.6.1 Fundamentos de secagem

A secagem de sólidos é uma das mais antigas e usuais operações unitárias encontradas em diversos processos usados em indústrias agrícolas, cerâmicas, químicas, alimentícias, farmacêuticas, de papel e celulose, mineradoras, de polímeros, entre outras. É também uma das operações mais complexas e menos entendida, devido à dificuldade e deficiência na descrição matemática dos fenômenos de transferência simultânea de calor e de massa e quantidade de movimento no sólido (GEANKOPLIS, 1998).

Durante a secagem é necessário um fornecimento de calor, para evaporar a umidade do material, e também deve haver um sorvedouro de umidade, para remover o vapor de água formado a partir da superfície do material a ser seco. Um esquema ilustrativo do processo de secagem é mostrado na Figura 2.6.



Conforme ilustrado na Figura 2.6, o fornecimento de calor da fonte quente para o material úmido promove a evaporação da água do material e simultaneamente o transporte do ar de secagem arrastará o vapor formado. A retirada do vapor de água formado na superfície do material é analisada do ponto de vista de movimento do fluido. Dois fenômenos ocorrem simultaneamente quando um sólido úmido é submetido à secagem, a transferência de calor e a transferência de massa (PARK et al., 2007).

a) Transferência de calor (energia) do ambiente para evaporar a umidade superficial - esta transferência depende de condições externas de temperatura, umidade do ar, fluxo e direção de ar, área de exposição do sólido (forma física) e pressão.

b) Transferência de massa (umidade) do interior para a superfície do material e sua consequente evaporação devido ao primeiro processo - o movimento interno da umidade

no material sólido é função da natureza física do sólido, da sua temperatura e do conteúdo de umidade.

Conforme Strumillo e Kudra (1986) nos processos de secagem o material úmido está em contato com o ar não saturado, resultando na diminuição do conteúdo de umidade deste material e a umidificação do ar. Assim dois estágios definem o processo de secagem, o aquecimento do material até atingir a temperatura do ar de secagem e a evaporação de umidade, até atingir a umidade de equilíbrio.

A umidade de equilíbrio de um material é o menor teor de umidade que pode ser atingido em todo o processo de secagem (FOUST et al., 1982). Esta umidade corresponde ao equilíbrio entre as pressões de vapor da água no material e no meio, portanto, o teor de umidade depende da temperatura e da umidade relativa do ar (FUMAGALLI, 2007).

Segundo Park et al. (2007) a migração de umidade do interior do material até à superfície é analisada pelos mecanismos de transferência de massa, a qual indicará o grau de dificuldade de secagem nos materiais. Durante a secagem, para que haja a evaporação de água da superfície do material ao ambiente, a água deve ser transportada do interior do sólido até à superfície, como representado na Figura 2.7.

Figura 2.7- Representação da transferência de calor e de massa que ocorre na secagem.



Fonte: Autor, 2014.

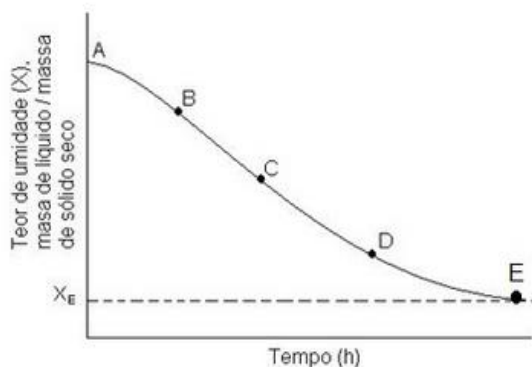
Para Geankoplis (1998) os mecanismos de migração de umidade mais importantes são a difusão líquida, que ocorre devido à existência do gradiente de concentração, a difusão de vapor, que ocorre devido ao gradiente de pressão de vapor causado pelo gradiente de temperatura, e o escoamento de líquido e de vapor, que ocorre devido à diferença de pressão externa, de concentração, capilaridade e alta temperatura.

As características específicas de cada produto, associada às características do ar de secagem e a forma como se faz o contato ar-produto, determinam diversas condições de

secagem. Porém, a transferência simultânea de calor e de massa no decorrer da operação de secagem faz com que esta seja dividida em três períodos característicos (PARK et al., 2007).

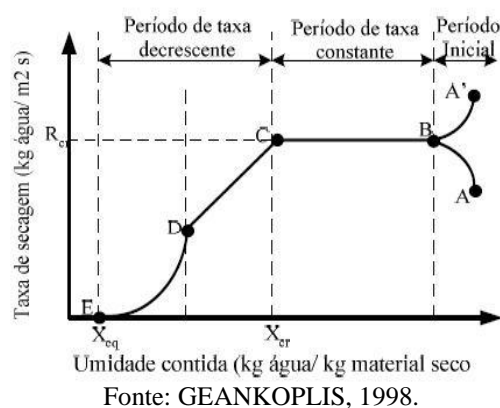
Nas Figuras 2.8 e 2.9 são mostradas as curvas de redução do teor de umidade livre do produto em função do tempo e a velocidade de secagem (dX/dt) em função da umidade média, também chamada de curva da taxa de secagem.

Figura 2.8- Curva de secagem típica em condições constantes de secagem; teor de umidade em função do tempo.



Fonte: FOUST et al., 1982.

Figura 2.9- Curva de taxa de secagem típica em condições constantes de secagem, em função do teor de umidade.



Fonte: GEANKOPLIS, 1998.

A Figura 2.8 representa a umidade livre em função do tempo de secagem e é obtida pela variação de massa do produto durante a secagem, sob certa condição. A Figura 2.9 representa a velocidade (taxa) de secagem do produto (variação do conteúdo de umidade livre do produto pelo tempo, dX/dt) em função da sua umidade média, sendo mais descritiva do processo de secagem.

Conforme Cavariani (1996) a taxa de secagem está relacionada com a movimentação da água do interior para a superfície do sólido, da temperatura, da umidade relativa do fluxo forçado de ar e do método de secagem. No caso da secagem de sementes, a taxa de secagem é influenciada também pelo genótipo, estágio de maturação, teor de água, permeabilidade da camada protetora e composição física da semente.

O período inicial AB das Figuras 2.8 e 2.9 representa o início da secagem, onde a taxa de evaporação é crescente, devido à elevação na temperatura do produto e da pressão de vapor de água, até o ponto em que a transferência de calor seja equivalente à transferência de massa (ponto B). Por outro lado, se o sólido estiver mais quente do que o ar de secagem, a taxa de secagem pode iniciar em um ponto A' (Figura 2.9) (GEANKOPLIS, 1998).

No período de taxa constante de BC (Figuras 2.8 e 2.9) as transferências de calor e de massa são equivalentes, portanto, a velocidade de secagem é constante. A temperatura do

sólido permanece constante e a taxa de secagem apresenta-se como uma reta. A água evaporada é a água livre e a secagem ocorre como se fosse a evaporação de uma massa de líquido, sem haver influência direta do sólido na taxa de secagem. O regime de secagem continua enquanto a migração de água do interior até a superfície do produto seja suficiente para acompanhar a perda por evaporação de água na superfície. Segundo Foust et al. (1982) esse mecanismo de deslocamento do líquido varia acentuadamente com a própria estrutura do sólido.

Pela Figura 2.9, o ponto C caracteriza o fim do período de taxa constante onde o teor de umidade do sólido é mínimo para suprir a totalidade da superfície. Este ponto corresponde ao conteúdo crítico de umidade livre (X_c), a taxa evaporativa diminui e ocorre o aumento da temperatura do sólido (FOUST et al., 1982). A umidade crítica depende de vários fatores, tais como a profundidade do leito ou a espessura da amostra, a taxa de secagem e a porosidade do material ou do leito. O teor de umidade crítica depende da facilidade com que a umidade se desloca do interior do sólido até a superfície, dependendo, portanto, da estrutura porosa do sólido (SILVA, 2008).

No período de taxa decrescente CE (Figura 2.9) a transferência de massa é menor, devido a menor quantidade de água na superfície do sólido. O fator limitante nessa fase é a redução da migração de umidade do interior para a superfície do sólido, acarretando o aumento da temperatura do sólido até atingir a temperatura do ar de secagem. O processo de secagem acaba quando o sólido atinge a umidade de equilíbrio (X_e) com o ar de secagem. Este período é quase sempre o único observado para secagem de produtos agrícolas e alimentares (OLIVEIRA et al., 2006; PARK et al., 2006).

Conforme Park et al. (2006) a taxa decrescente corresponde à migração interna de água que fixa a cinética de secagem. Os principais mecanismos que descrevem os movimentos da água são o escoamento capilar (período CD), a difusão líquida (período DE) e a difusão de vapor, visualizados na Figura 2.9.

A complexidade dos fenômenos de secagem conduz os pesquisadores a proporem numerosas teorias e múltiplas fórmulas empíricas para predizerem a cinética de secagem.

2.6.2 Cinética de Secagem

O estudo da cinética de secagem é de fundamental importância para a modelagem dos fenômenos de transferência de calor e de massa e é indispensável para o projeto de secadores.

É por meio deste estudo que se estabelecem as equações da umidade em função do tempo de secagem para os diferentes períodos de taxa de secagem, conforme ilustração mostrada na Figura 2.9. De acordo com os estudos de Cavariani (1996) a taxa de secagem expressa o conteúdo de umidade retirado em função do tempo de secagem e está relacionada com a movimentação da água do interior para superfície do produto. A Equação 2.6 representa a equação da taxa de secagem em coordenadas cartesianas na direção do eixo z:

$$N = -\frac{L_S}{H} \frac{dX}{dt} \quad (2.6)$$

na qual L_S é a massa total de sólido seco e H é a área superficial exposta para secagem.

A Equação 2.6, pode ser reordenada e integrada com respeito ao intervalo de tempo para secar desde X_0 a $t_1 = 0$ até X_1 a $t_2 = t$, conforme a Equação 2.7:

$$\int_{t_1=0}^{t_2=t} dt = -\frac{L_S}{H} \int_{X_0}^{X_1} \frac{dX}{N} \quad (2.7)$$

na qual X_0 é a umidade livre inicial no tempo zero e X_1 é a umidade livre no tempo final.

Se a secagem está dentro do período de taxa constante, de maneira que tanto X_0 como X_1 são maiores que o conteúdo de umidade crítica X_c , então, a taxa de secagem é constante ($N = N_c$). A integral da Equação 2.2, para o período de taxa constante, é expressa na Equação 2.8:

$$t = \frac{L_S}{HN_c} (X_0 - X_1) \quad (2.8)$$

Conforme Park (2006) as teorias para explicar o comportamento de secagem no período decrescente podem ser resumidas como sendo derivadas de duas teorias, a teoria difusional e a teoria capilar.

Para Foust et al. (1982) em um sólido relativamente homogêneo, como os sólidos orgânicos fibrosos, as substâncias gelatinosas e as tortas porosas, a umidade movimenta-se, provavelmente, para a superfície em virtude da difusão molecular.

A teoria difusional se apoia exclusivamente na segunda Lei de Fick, que expressa que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água. A velocidade do movimento da umidade é então expressa na forma unidimensional, pela Equação 2.9:

$$\frac{dX}{dt} = D_{ef} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (2.9)$$

na qual D_{ef} é o coeficiente de difusão efetiva aplicável ao movimento através do sólido, X é a umidade livre e o z é espessura ou a distância da massa sólida.

Pela segunda Lei de Fick, a taxa decrescente de secagem é função do tempo de secagem, espessura da massa sólida e da difusividade. Pode-se entender a difusividade como a facilidade com que a água é removida do material, conforme Oliveira et al. (2006).

A integração da equação 2.9 requer que as condições iniciais e de contorno sejam conhecidas e que as características da D_{ef} sejam especificadas. No caso mais simples D_{ef} pode ser considerada constante, com a secagem nas faces superior e inferior do sólido, utilizando as condições iniciais e de contorno como $X = X_o$ em $t = 0$, $X = X_e$ em $z = \frac{e_o}{2}$ e $-\frac{e_o}{2}$ e admitindo que no estado inicial a umidade esteja uniformemente distribuída na placa, a solução obtida, usando o método de expansão em série de Taylor, é dada pela Equação 2.10:

$$\frac{X_t - X_e}{X_{to} - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n + 1)^2} \exp \left[- (2n + 1)^2 \frac{\pi^2 D_{ef}}{e_o^2} t \right] \quad (2.10)$$

na qual X_t é a umidade no tempo t , X_e é a umidade de equilíbrio, X_{to} é a umidade no tempo zero e e_o é a espessura de sólidos na bandeja.

Para elevados tempos de secagem, o único termo da série da Equação 2.10 que tem significância no seu valor numérico é o primeiro, portanto, a expressão pode ser simplificada para a Equação 2.11 (GEANKOPLIS, 1998).

$$\frac{X_t - X_e}{X_{to} - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \exp \left[- \left(\frac{\pi}{e_o} \right)^2 D_{ef} t \right] \quad (2.11)$$

A teoria difusional em alguns casos não é adequada para representar o comportamento da taxa de secagem, devido a interferência do efeito de resistência interna do material. Para essas situações, podem-se aplicar alguns modelos empíricos e/ou semi-empíricos. Exemplos desses são os modelos empíricos Thompson (1968), semi-empíricos de Lewis (1921), Page (1949), Henderson (1968) e Midilli (2002).

Os métodos empíricos são métodos de abordagem com base em dados experimentais e na análise adimensional. Apresentam uma relação direta entre o conteúdo médio de umidade e o tempo de secagem, omitem os fundamentos do processo de secagem e seus parâmetros não tem significado físico. Por isto não oferecem uma visão apurada dos processos importantes que ocorrem durante o fenômeno, embora descrevam as curvas de secagem para determinadas condições experimentais (MARTINAZZO et al., 2007).

Os modelos semi-empíricos baseiam-se, geralmente, na lei de resfriamento de Newton aplicada à transferência de massa, presumindo-se que, durante a secagem, as condições sejam isotérmicas e que a transferência de umidade se restrinja à superfície do produto (SYARIEF et al., 1984).

Conforme Martinazzo et al. (2007) a movimentação da umidade no interior do sólido vai depender do tipo de material que está sendo submetido à secagem, e que conforme o produto e as condições do processo de secagem, diferentes modelos se ajustam a cada situação específica.

Conforme Júnior et al. (1999) o método de Lewis sugere que, durante o processo de secagem de materiais higroscópicos porosos no período de taxa de secagem decrescente, a mudança da umidade é proporcional à diferença instantânea entre o teor de umidade do material, quando em condições de equilíbrio com o ar de secagem, conforme a Equação 2.12.

$$\frac{X_t - X_e}{X_{t_0} - X_e} = -k(X - X_e) \quad (2.12)$$

Segundo Oliveira et al. (2006) em algumas situações como, quando há uma elevada interferência da resistência interna do material no processo de secagem, o modelo de Page (1949), representado pela Equação 2.13, pode ser aplicado:

$$\frac{X_t - X_e}{X_{t_0} - X_e} = \exp(-kt^n) \quad (2.13)$$

na qual n é um parâmetro de ajuste do modelo.

De acordo com Carlesso et al. (2007) o modelo de Henderson (1961) contribui para mostrar que os coeficientes genéricos de secagem não são constantes e sim dependentes da temperatura do ar e dos mecanismos de difusão de água ou vapor d'água no interior das sementes. Este modelo é expresso pela Equação 2.14:

$$\frac{X_t - X_e}{X_{t_0} - X_e} = a_1 \cdot \exp(-k \cdot t) + b_1 \cdot \exp(-k_0 \cdot t) + c_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (2.14)$$

na qual a_1 , b_1 e c_1 são constantes dos modelos e k_0 , k_1 coeficientes de secagem, s^{-1} .

Thompson et al. (1968) desenvolveu um modelo de simulação para secagem de grãos em camada estacionária, propondo a Equação 2.15 para o processo de secagem em camada fina, sendo esta totalmente empírica:

$$\frac{X_t - X_e}{X_{t_0} - X_e} = C \cdot \ln(e^{-kt^n}) + B_1 \cdot [\ln(e^{-kt^n})]^2 \quad (2.15)$$

na qual os parâmetros C e B_1 são funções da temperatura do ar.

2.6.3 Isotermas de sorção

Para Park et al. (2008) uma isoterma de sorção pode ser de adsorção ou de dessorção. Tem-se a isoterma de adsorção quando um material mais seco é colocado em várias

atmosferas, aumentando a umidade relativa e medindo o aumento de peso devido ao ganho de água. A isoterma de dessorção é quando o material inicialmente úmido é colocado sob as mesmas condições ambientais utilizadas na adsorção, sendo medida a perda de peso, devido à saída de água.

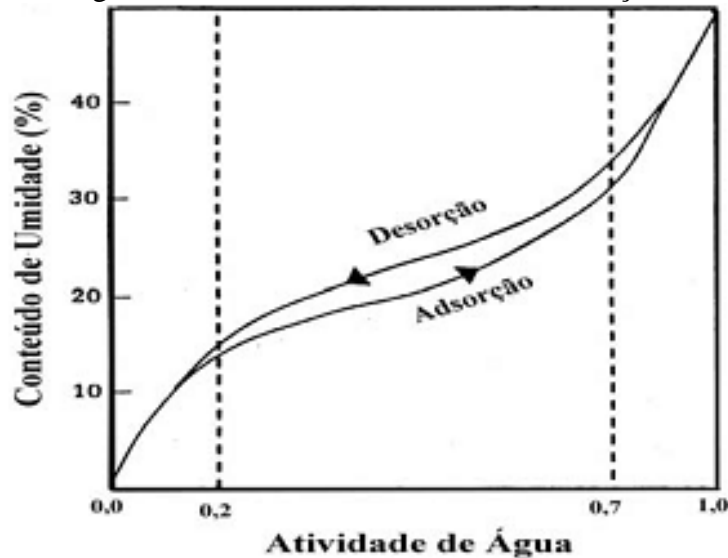
O conhecimento das isotermas de dessorção se faz importante na análise de processos de secagem. A determinação da umidade de equilíbrio é útil para a cinética de transferência de calor e de massa durante os processos de secagem. Ao final do processo de secagem, a umidade do produto atinge um valor que corresponde ao equilíbrio com a atmosfera ambiente, sendo este o equilíbrio termodinâmico, caracterizado pelas isotermas de equilíbrio (KOUHILA et al., 2001).

De acordo com Kurozawa et al. (2005), as isotermas de equilíbrio são uma relação entre a umidade do material e a atividade da água (a_w) correspondente em uma determinada temperatura. Elas são importantes na análise e controle de vários processos na indústria, tais como na preservação, na secagem, na definição de embalagem e em misturas.

As isotermas de sorção podem ser usadas para prever as mudanças na estabilidade de materiais, para selecionar o material da embalagem e para definir os ingredientes apropriados para a formulação de um produto alimentício.

A isoterma de dessorção possui valores de umidade de equilíbrio superiores aos da isoterma de adsorção, a um determinado valor de atividade de água. As curvas de adsorção e dessorção não coincidem, e esta diferença entre as isotermas é conhecida como o fenômeno de histerese, conforme apresentado na Figura 2.10. Este fenômeno pode ocorrer devido a diversos fatores, tais como a condensação capilar, as mudanças na estrutura física do material, as impurezas na superfície e a mudança de fase (PARK et al., 2007).

Figura 2.10- Histerese das isotermas de sorção.



Fonte: PARK e NOGUEIRA, 1992 apud PARK et al., 2008.

Labuza (1968) apud Park et al. (2008), classificam as três regiões mostradas na Figura 2.10, como monocamada (a_w até 0,2), policamada (a_w entre 0,2 a 0,7) e condensação seguida da dissolução de materiais solúveis (a_w acima de 0,7).

No equilíbrio, a atividade de água (a_w) está relacionada com a umidade relativa (UR) do ambiente através da Equação 2.16:

$$a_w = \frac{P_w}{P_v} = \frac{UR}{100} \quad (2.16)$$

na qual P_w é a pressão parcial de água contida no produto e P_v é a pressão de vapor da água pura a mesma temperatura.

A umidade de equilíbrio (X_e) pode ser determinada pela Equação 2.17:

$$X_e = \frac{m_{eq} - m_{as}}{m_{as}} \quad (2.17)$$

na qual m_{eq} é a massa da amostra no equilíbrio e m_{as} é a massa seca da amostra.

Conforme Mortola et al. (2003), as isotermas de equilíbrio podem ser determinadas através dos métodos gravimétrico e higrométrico. No método higrométrico, a umidade do material é mantida constante até que o ar circundante atinja um valor constante de umidade de equilíbrio. Já no método gravimétrico, a temperatura do ar e a atividade de água são mantidas constantes até que a umidade da amostra atinja o valor de equilíbrio. A circulação do ar pode estar ativa ou estagnada. O método estático possui as vantagens de se obter condições termodinâmicas constantes com maior facilidade e permite uso de soluções ácidas ou soluções salinas saturadas (MOREIRA, 2000).

De acordo com Park et al. (2008), existem muitas equações empíricas que correlacionam os dados experimentais das isotermas de sorção de materiais biológicos. Para o caso das isotermas de grãos, as equações usuais são os polinômios de variados graus, sendo que para a maioria das isotermas, os polinômios de segundo grau têm demonstrado bons resultados. Nos parágrafos que se seguem são citados alguns dos modelos mais utilizados.

Segundo Moraes et al. (2007) o modelo de Henderson é um dos modelos empíricos mais usados para a predição de isotermas, conforme a Equação 2.18:

$$X_e = \left[-\frac{\ln(1 - a_w)}{a_1} \right]^{1/b_1} \quad (2.18)$$

na qual a e b são constantes.

Para Mulet et al. (2002) o modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) tem sido usado para ajustar os dados de produtos alimentícios com resultados bastante satisfatórios. Através deste modelo também é possível obter valores da umidade e do calor de sorção da monocamada. O modelo de GAB é expresso pela Equação 2.19:

$$X_e = \frac{X_m \cdot Ct \cdot K_2 \cdot a_w}{(1 - K_2 \cdot a_w) \cdot (1 - k \cdot a_w + C \cdot K_2 \cdot a_w)} \quad (2.19)$$

na qual X_m é a umidade na monocamada do material em kg_{H_2O}/kg_{ss} e Ct e K_2 são constantes

associadas às entalpias de sorção da monocamada e multicamada, respectivamente.

Para Alcântara e Daltin (2008), o modelo de Peleg é empírico de quatro parâmetros. Esse modelo é expresso pela Equação 2.20:

$$X_e = K_3 \cdot a_w^{n_1} + K_4 \cdot a_w^{n_2} \quad (2.20)$$

na qual k_3, k_4, n_1, n_2 são constantes da equação.

De acordo com Kurozawa et al. (2005), o modelo de BET (Brunauer, Emmett e Teller) é amplamente usado para fornecer uma estimativa da umidade na monocamada adsorvida na superfície do alimento. O modelo de BET é expresso pela Equação 2.21:

$$X_e = \left[\frac{(X_m \cdot c \cdot e^{b/T} \cdot a_w) \cdot [1 - (n + 1) \cdot a_w^n + n \cdot a_w^{n+1}]}{(1 - a_w) \cdot [1 + (e^{b/T} - 1) \cdot a_w - e^{b/T} \cdot a_w^{n+1}]} \right] \quad (2.21)$$

Esta equação não representa a isoterma de sorção para toda a faixa de umidade relativa do ar dos alimentos, mas apresenta um bom ajuste aos dados provenientes de vários alimentos dentro da região 0,05 e 0,45 e permite calcular o teor de umidade monocamada de um alimento.

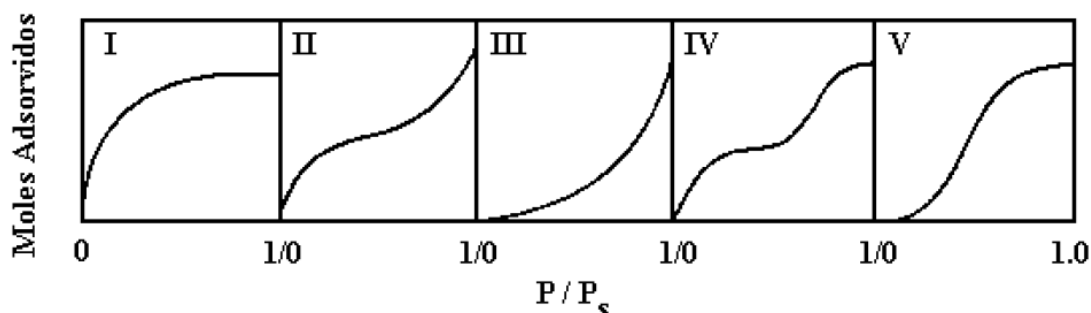
Por fim, segundo Gomes et al. (2002), o modelo de Oswin, empírico, baseia-se na expansão matemática para curvas de formato sigmoidal. Apresenta algumas vantagens sobre

os modelos cinéticos de BET e de GAB, tendo somente duas constantes de fácil linearização. Ele é definido pela Equação 2.22:

$$X_e = A. \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B \quad (2.22)$$

Para Porpino (2009) existem diversos tipos de isotermas, contudo, a maioria destas isotermas pode ser agrupada em cinco classes, enquadrada nos tipos de I a V da classificação proposta por Brunauer et al. (1940). Na Figura 2.11 é apresentado um esboço destes tipos de isotermas.

Figura 2.11- Classificação de Brunauer et al. (1940) das isotermas.



Fonte: Schwanke (2003).

De acordo com Porpino (2009) as isotermas do tipo I podem ser limitadas a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. Segundo Schwanke (2003) as isotermas dos tipos II e III resultam de adsorventes nos quais há uma extensa variação de tamanhos de poros. Esta variação permite ao adsorvente a capacidade de avançar de forma contínua de uma adsorção monocamada para multicamada, seguida de condensação capilar.

Isotermas do tipo IV são obtidas com adsorventes mesoporos. Esta isoterma, na maioria dos casos, exibe uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente (AMGARTEN, 2006).

Por fim, as isotermas do tipo V ocorrem quando os efeitos da atração intermolecular são grandes, ou seja, as atrações entre as moléculas adsorvidas são mais fortes que as interações sorbato-superfície.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na parte experimental e a metodologia adotada para o desenvolvimento deste trabalho de mestrado.

3.1 Sementes e Efluente Sintético

Para a realização deste trabalho foram utilizadas sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.). O fruto foi adquirido no mercado local para a retirada das sementes. No preparo das amostras, as sementes foram lavadas com água destilada e mantidas em repouso por aproximadamente 15 min para a retirada do excesso da água de limpeza. Neste trabalho as sementes que passaram somente pelo processo de limpeza são nomeadas como sementes “frescas”.

Em uma parte da amostra foi realizada a moagem, por 30 segundos em um moinho de facas da marca MULTITEC e modelo A11 B S32, conforme ilustração da Figura 3.1.

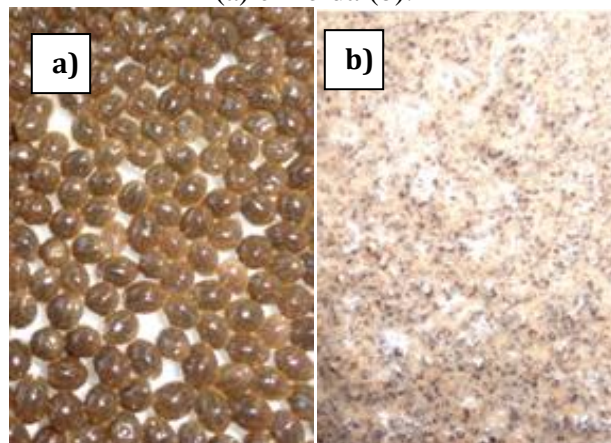
Figura 3.1- Moinho de facas.



Fonte: Autor, 2014.

As sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.), nas conformações físicas inteira e moída, são apresentadas na fotografia ilustrativa da Figura 3.2.

Figura 3.2- Sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) nas conformações físicas inteira (a) e moída (b).



Fonte: Autor, 2014.

O efluente líquido foi sintetizado em laboratório, sendo composto apenas pelo corante aniônico Vermelho do Congo (C.I 22120) da marca MERCK e água destilada.

3.2 Estudo Investigativo da Aplicação das Sementes de Mamão Formosa (*Carica papaya* L.) para a Adsorção do Corante Vermelho do Congo

As análises investigativas da aplicação das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) para a adsorção do corante Vermelho do Congo foram realizadas com o efluente sintetizado nas concentrações variando de 1 a 50 mg/L. Pela técnica da espectrofotometria na região do UV-Vis (160 à 780nm) e com o uso de um espectrofotômetro, marca EQUILAM, modelo UV 755B, o efluente foi analisado no comprimento de onda do corante aniônico Vermelho do Congo equivalente a 500 nm. Com o uso deste equipamento, foi construída a curva de calibração do corante Vermelho do Congo para as diferentes concentrações e gerada uma equação da reta, para posterior determinação da concentração de corante no efluente sintético.

Na investigação, a biomassa foi analisada estando sob cinco diferentes formas: inteira e fresca, inteira e seca, moída e fresca, moída e seca e seca e moída. Para a etapa da preparação da biomassa foram utilizados os equipamentos de moinho de facas por 30 segundos. Para o estudo investigativo a secagem foi realizada em estufa com circulação de ar forçada a 60 °C durante 24h.

O tratamento do efluente sintético foi realizado através de etapas de mistura do efluente/biomassa, por um agitador mecânico da marca GEHAKA, modelo IKA RW20 digital

a cerca de 200 rpm; decantação da biomassa por 10 min e centrifugação a 3400 rpm por 15 min. em uma centrífuga microprocessada da marca QUIMIS, modelo Q222TM216, com controle digital e cronômetro. A determinação da concentração remanescente de corante no efluente sintético, após a adsorção, foi realizada com base em leituras de absorbância obtidas por espectrofotometria na região do UV-Vis.

Para o cálculo da eficiência de remoção do corante Vermelho do Congo foi utilizada a equação 3.1:

$$E = 100 \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \quad (3.1)$$

onde C_i é a concentração inicial de corante e C_f é a concentração final de corante.

3.3 Caracterização das Sementes de Mamão Formosa (*Carica papaya* L.)

3.3.1 Caracterização física

Determinou-se o teor de umidade das sementes pelo método gravimétrico recomendado pela Association of Official Analytical Chemists - AOAC (1997). Esta análise foi realizada em duplicata e o método consistiu em manter as amostras em estufa da marca Nova Ética e modelo 400-5 ND, a 105 °C durante 24 h. Para a pesagem das amostras utilizou-se uma balança analítica da marca SHIMADZU e modelo AU220.

O cálculo da umidade das sementes em base úmida foi realizado pela Equação 3.2:

$$U_{(BU)} = 100 \frac{m_{\acute{a}gua}}{m_{\acute{a}gua} + m_{as}} \quad (3.2)$$

na qual $U_{(BU)}$ é a umidade em base úmida, $m_{\acute{a}gua}$ é a massa de água e m_{as} é a massa da amostra seca. A massa de água foi obtida através da Equação 3.3:

$$m_{\acute{a}gua} = m_{au} - m_{as} \quad (3.3)$$

na qual m_{au} é a massa da amostra úmida.

As sementes secas em estufa com circulação de ar forçada a 60 °C por 24 h, tanto na conformação física inteira quanto moída, foram caracterizadas quanto a distribuição do tamanho médio de partículas, densidade real, densidade *bulk* e porosidade do leito. Também foi determinada a esfericidade das sementes secas na conformação física inteira. As técnicas e procedimentos de análises utilizados para a determinação destas propriedades são descritos nos itens que se seguem.

Distribuição do tamanho médio de partículas - utilizando-se um conjunto de peneiras da série Tyler (4, 6, 8, 9, 10, 12, 14, 24, 60, 80) e um agitador de peneiras, ambos da marca Bertel Indústria Metalúrgica Ltda., determinou-se as curvas da distribuição granulométrica diferencial e o diâmetro médio de Sauter (\bar{d}_s) para as sementes nas conformações físicas inteira e moída. O cálculo do diâmetro médio de Sauter foi realizado pela Equação 3.4:

$$\bar{d}_s = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{d_{pi}} \right)} \quad (3.4)$$

na qual x_i é a fração ponderal retida na peneira (i) e d_{pi} é a média das aberturas das peneiras passante ($i-1$) e retida. A fração ponderal retida foi calculada através da Equação 3.5:

$$x_i = \frac{m_i}{m} \quad (3.5)$$

onde m_i é a massa retida na peneira (i) e m é a massa total da amostra.

Densidade real das partículas - a densidade real (ρ_{real}) das sementes foi determinada por picnometria gasosa em um picnômetro da marca Quantachrome Instruments, ultrafoam1000e, modelo UPY-30F e balança analítica da marca SHIMADZU, modelo AUY220, conforme ilustra a fotografia da Figura 3.3. O gás inerte utilizado no experimento foi o hélio com índice de pureza de 6,0 %.

Figura 3.3- Fotografia do aparato para determinação da densidade real.



Fonte: Autor, 2014.

Este equipamento foi ajustado para realizar dez medidas sucessivas de densidade em uma pressão de operação de 19 psi e na temperatura de aproximadamente 19 °C. A partir dos resultados obtidos, calculou-se a média e o desvio padrão dos valores da densidade.

Densidade *bulk* - a densidade *bulk* (ρ_{bulk}) das sementes foi determinada por ensaios de proveta, na qual uma proveta da marca Astral Científica de 50 ml foi preenchida com as sementes e a sua massa determinada com o auxílio da balança analítica.

Porosidade média do leito estático - a porosidade média do leito estático de sementes foi determinada pela relação entre a densidade *bulk* e a densidade real das sementes, conforme a Equação 3.6:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{real}} \quad (3.6)$$

Esfericidade - a esfericidade (ϕ) das sementes secas inteiras foi calculada através de 20 medidas dos comprimentos longitudinais e transversais obtidos em ensaios de paquimetria. O paquímetro digital utilizado foi da marca King Tools (0–150 mm) com precisão de ± 0.01 mm. Como a semente de mamão Formosa apresenta duas dimensões bem definidas com geometria semelhante a de uma elipsoide esferoide, os cálculos da esfericidade foram feitos segundo a Equação 3.7:

$$\phi = \frac{\text{área da superfície da esfera de igual volume}}{\text{área da superfície da partícula}} = \frac{\pi \cdot [d]^2}{2 \cdot \pi \cdot b \cdot \left[b + \frac{a^2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \arcsen \left(\frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a} \right) \right]} \quad (3.7)$$

na qual a e b são a metade do valor do diâmetro do elipsoide. O diâmetro equivalente (d_e) foi determinado pela Equação 3.8:

$$d_e = \left[\left(\frac{6}{\pi} \cdot V_{elipsoide} \right) \right]^{1/3} \quad (3.8)$$

na qual o volume do elipsoide esferoide ($V_{elipsoide}$) é determinado através da Equação 3.9.

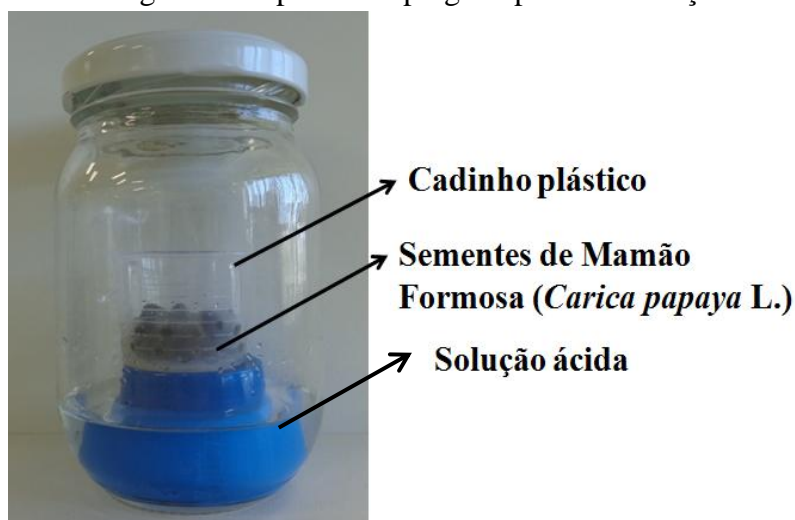
$$V_{elipsoide} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a \cdot b \cdot b \quad (3.9)$$

3.3.2 Caracterização físico-química

A caracterização físico-química consistiu na obtenção das isotermas de dessorção das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.). Para tal, baseou-se no método gravimétrico estático utilizando-se soluções de ácido sulfúrico em onze diferentes concentrações que garantiram a variação da umidade relativa de 5 a 89 % ou atividade de água de 0,05 a 0,89. Os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 40 e 60 °C. Cada análise foi realizada

em triplicata, utilizando-se recipientes de vidro hermeticamente fechados, suporte e cadinho de plástico, conforme ilustra a fotografia da Figura 3.4.

Figura 3.4- Fotografia do aparato empregado para a realização das isotermas.



Fonte: Autor, 2014.

No interior de cada recipiente de vidro foram colocados 30 mL das soluções de ácido sulfúrico. Também foi inserido em cada cadinho de plástico aproximadamente 3,5 g de sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) nas conformações físicas inteira ou moída. Os recipientes de vidros hermeticamente fechados foram colocados em estufa de circulação forçada, sendo realizadas pesagens do cadinho plástico no primeiro, sétimo, décimo, décimo quarto dia e até atingir o equilíbrio mássico. Essas pesagens foram realizadas com o objetivo de verificar o equilíbrio mássico para cada atmosfera estudada. As pesagens foram realizadas na mesma balança analítica utilizada nas análises anteriores.

Os resultados obtidos nas isotermas foram analisados através do ajuste dos dados experimentais aos modelos de BET, GAB, Oswin, Peleg e Hederson.

Na Tabela 3.1 são apresentados os valores da atividade de água para cada concentração de ácido sulfúrico nas temperaturas de 40 e 60 °C.

Com o equilíbrio mássico alcançado, o teor de umidade de equilíbrio (em base seca) foi determinado pelo método gravimétrico recomendado pela AOAC (1997), utilizando-se a Equação 2.13.

Para cada uma das onze atmosferas estudadas nas isotermas de dessorção das sementes na conformação física inteira, também foi analisada a morfologia, pela técnica de microscopia.

Tabela 3.1- Valores de atividade de água para as concentrações de H₂SO₄ nas temperaturas de 40 e 60 °C.

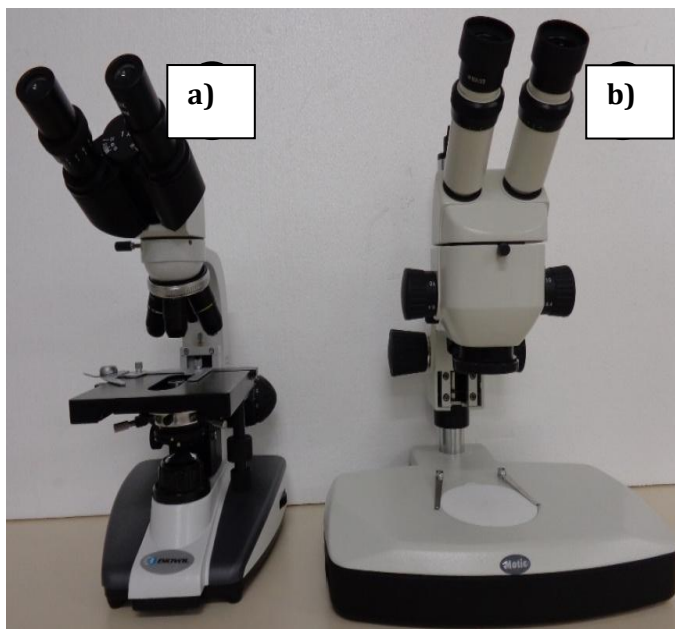
Concentração de H ₂ SO ₄	a _w 40 °C	a _w 60 °C
20 %	0,878	0,890
25 %	0,824	0,830
30 %	0,753	0,776
35 %	0,674	0,682
40 %	0,574	0,584
45 %	0,470	0,488
50 %	0,366	0,388
55 %	0,267	0,287
60 %	0,178	0,199
65 %	0,102	0,124
70 %	0,049	0,061

Fonte: Perry e Green, 1997.

3.3.3 Inspeção morfológica

A inspeção visual da superfície das sementes nas conformações físicas inteira e fresca e inteira e seca foram realizadas utilizando-se microscópio ótico biológico binocular da marca BIOVAL e estereomicroscópio marca MOTIC k series, mostrados na fotografia da Figura 3.5. Para o tratamento das imagens utilizou-se o *software* livre *ImageJ*.

Figura 3.5- Microscópio ótico biológico binocular (a) e estereomicroscópio (b).

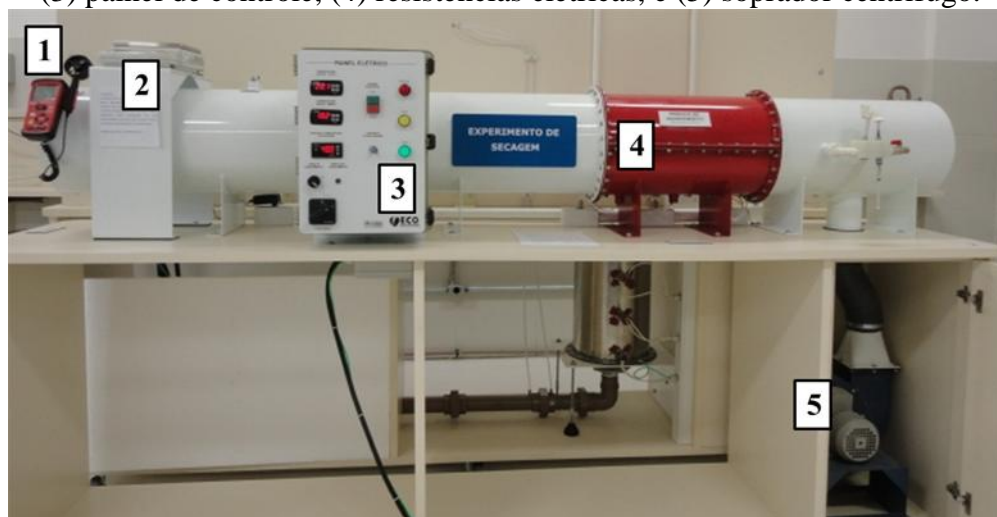


Fonte: Autor, 20143.

3.4 Estudo da Cinética de Secagem das Sementes nas Conformações Física Inteira e Moída em Secador de Leito Fixo com Fluxo de Ar Paralelo

Para o estudo da cinética de secagem das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) utilizou-se um secador de bandeja com escoamento paralelo de ar, da marca ECO Educacional, existente no Laboratório de Fenômenos de Transporte do curso de Engenharia Química, na Universidade Federal do Pampa/Campus Bagé. Fotografias ilustrativas do secador e de seus componentes periféricos são apresentadas nas fotografias das Figuras 3.6 e 3.7, respectivamente.

Figura 3.6- Secador de bandeja com escoamento paralelo de ar. (1) anemômetro, (2) balança, (3) painel de controle, (4) resistências elétricas, e (5) soprador centrífugo.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 3.7- Fotografia do interior do túnel de secagem com sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.).



Fonte: Autor, 2014.

O secador apresentado na Figura 3.6 é composto por componentes periféricos de fornecimento de ar, ajuste da vazão de ar, medidas de temperatura, aquecimento do ar,

controle da temperatura e balança para a determinação da perda de massa. Nos itens que se seguem são descritos os detalhes dos periféricos que compõem o sistema de secagem.

Ajuste da vazão do ar - o ajuste da vazão do ar de secagem foi realizado por meio de um sistema de controle do secador (Figura 3.6 (3)), o qual é constituído por um inversor de frequência acoplado ao soprador. Para a determinação da velocidade do escoamento do ar no túnel de secagem, utilizou-se um anemômetro do tipo ventoinha da marca Instrutherm TAD-500 com precisão de $\pm 3\%$, conforme mostrado na Figura 3.6 (1).

Determinação da massa - a massa da bandeja de secagem, constituída por bandejas cilíndricas de fundo telado com 0,5 e 1 cm de altura e 9,5 cm de diâmetro, foi determinada por uma balança da marca Marte Balanças e Aparelhos de Precisão Ltda. com carga máxima de $4200 \pm 0,01$ g, conforme apresenta a Figura 3.6 (2).

Medidas de temperatura - as temperaturas de bulbo seco e bulbo úmido do ar na entrada do secador e a temperatura do ar de secagem, pós aquecimento, foram obtidas pelo uso de termopares do tipo PT100, onde as leituras foram realizadas diretamente no painel de controle mostrado na Figura 3.6 (3).

Aquecimento do ar - o ar de secagem foi aquecido por quatro resistências elétricas de 800 W cada. Tais resistências elétricas foram inseridas no secador entre o sistema de fornecimento do ar e câmara de secagem, conforme ilustra a Figura 3.6 (4).

Fornecimento de ar - o ar de secagem foi fornecido por um soprador centrífugo (Figura 3.6 (5)) modelo Facitar com 1 CV.

Para a realização dos ensaios de secagem em camada delgada, utilizaram-se parâmetros pré-determinados. A organização dos experimentos seguiu um planejamento experimental fatorial 2^4 . As variáveis estudadas no processo foram a altura da bandeja (h), velocidade do ar (v), temperatura do ar de secagem (T) e a conformação física das sementes (inteira e moída).

Para cada condição de secagem estudada, o sistema foi monitorado de 5 em 5 min para os primeiros 30 min da secagem e de 10 em 10 min, para o intervalo de 30 à 90 min da secagem e de 20 em 20 min até o sistema atingir o equilíbrio mássico. As variáveis medidas durante os experimentos foram as temperaturas de bulbo seco e bulbo úmido do ar na entrada do túnel de secagem, a temperatura do ar de secagem e a massa na bandeja. Com os valores das temperaturas de bulbo seco e bulbo úmido na entrada do secador e com o valor da temperatura do ar de secagem, determinaram-se a umidade relativa e a umidade absoluta antes e após o aquecimento do ar de secagem. Esta determinação foi feita através do *software* livre Catt2, que é específico para cálculos psicrométricos.

Com o uso do planejamento experimental fatorial 2^4 avaliaram-se os efeitos principais e interações dos fatores temperatura do ar de secagem (40 e 60 °C), velocidade do ar de secagem (1,0 e 2,0 m/s), altura de bandeja (5 e 10 mm) e conformação da semente (inteira e moída) sobre a resposta índice de umidade final em base úmida.

Na Tabela 3.2 são apresentadas as condições de secagem do planejamento experimental fatorial 2^4 usado para avaliar as variáveis envolvidas no processo de secagem.

Tabela 3.2- Condições experimentais do planejamento experimental fatorial 2^4 usado para avaliar as variáveis envolvidas no processo de secagem.

Nº de ensaios	T (°C)	v (m/s)	h (mm)	Conformação da semente
1	40	1,0	5	Inteira
2	60	1,0	5	Inteira
3	40	2,0	5	Inteira
4	60	2,0	5	Inteira
5	40	1,0	10	Inteira
6	60	1,0	10	Inteira
7	40	2,0	10	Inteira
8	60	2,0	10	Inteira
9	40	1,0	5	Moída
10	60	1,0	5	Moída
11	40	2,0	5	Moída
12	60	2,0	5	Moída
13	40	1,0	10	Moída
14	60	1,0	10	Moída
15	40	2,0	10	Moída
16	60	2,0	10	Moída

Fonte: Autor, 2014.

Além da análise da resposta do planejamento experimental fatorial 2^4 , foram analisadas neste trabalho as curvas da taxa de secagem em função da umidade média e do adimensional de umidade livre em função do tempo. A partir dos dados do adimensional de umidade livre em função do tempo determinaram-se as difusividades efetiva de cada processo de secagem pelo ajuste das curvas aos modelos da Lei de Fick e de Page. Também se efetuou uma análise morfológica das sementes inteiras para verificar possíveis mudanças na estrutura das sementes secas nas diferentes condições do planejamento experimental fatorial 2^4 .

3.5 Determinação de Condições Favoráveis para o Processo de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Sementes de Mamão Formosa (*Carica papaya* L.)

Para a determinação de condições favoráveis que pudessem ser aplicadas na análise do processo de adsorção do corante Vermelho Congo pelas sementes secas nas diferentes

condições experimentais do item 3.4, efetuou-se um planejamento experimental fatorial 2^3 em duplicata para a otimização das variáveis envolvidas no processo de adsorção. Nessa análise, a otimização do processo foi feita usando amostras de sementes moídas e secas em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

Nesse planejamento experimental fatorial 2^3 objetivou-se avaliar os efeitos principais e interações dos fatores relação massa de biomassa por volume de efluente (0,01 e 0,02 g/mL), tempo de contato da biomassa no efluente (15 e 30 min) e concentração de efluente (25 e 50 mg/L) sobre a resposta eficiência de remoção do corante Vermelho do Congo. Na Tabela 3.3 são apresentadas as condições experimentais do planejamento experimental fatorial 2^3 usado para avaliar as variáveis envolvidas no processo de adsorção.

Tabela 3.3- Condições experimentais do planejamento experimental fatorial 2^3 usado para avaliar as variáveis envolvidas no processo de adsorção.

Nº de ensaios	Concentração de efluente (mg/L)	Relação massa de biomassa por volume de efluente (g/mL)	Tempo de contato da biomassa no efluente (min)
1	25	0,01	15
2	50	0,01	15
3	25	0,02	15
4	50	0,02	15
5	25	0,01	30
6	50	0,01	30
7	25	0,02	30
8	50	0,02	30

Fonte: Autor, 2014.

O estudo da determinação das condições favoráveis para o processo de adsorção foi realizado através das etapas de mistura do efluente/biomassa em mesa agitadora da marca Nova Ética e modelo 109-1 a cerca de 200 rpm, centrifugação a 3400 rpm por 30 min em uma centrífuga microprocessada da marca QUIMIS, modelo Q222TM216, com controle digital. A determinação da concentração remanescente de corante no efluente sintético, após a adsorção foi realizada com base em leituras de absorvância obtidas por espectrofotometria na região do UV-Vis, sendo analisado no comprimento de onda do corante aniônico Vermelho do Congo, equivalente a 500 nm. Para o cálculo da eficiência de remoção do corante Vermelho do Congo foi utilizada novamente a Equação 3.1.

3.6 Estudo da Influência do Processo de Secagem e Moagem sobre a Eficiência de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Sementes de Mamão Formosa (*Carica papaya* L.)

Tendo como base as respostas do planejamento experimental fatorial 2^3 do item 3.5, foi possível realizar a última etapa do desenvolvimento deste trabalho, a qual consistiu no estudo da influência do processo de secagem e moagem sobre a eficiência de adsorção do corante Vermelho do Congo por sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.).

Para a análise da influência do processo de secagem, efetuou-se um novo planejamento experimental fatorial 2^3 visando avaliar os efeitos principais e interações dos fatores temperatura do ar de secagem (40 e 60 °C), velocidade do ar de secagem (1,0 e 2,0 m/s) e altura de bandeja (5 e 10 mm) sobre a resposta eficiência de remoção do corante Vermelho do Congo. Na Tabela 3.4 são apresentadas as condições experimentais do planejamento experimental fatorial 2^3 usado para avaliar o efeito da secagem sobre a resposta eficiência de adsorção.

Tabela 3.4- Condições experimentais do planejamento experimental fatorial 2^3 usado para avaliar o efeito da secagem sobre a resposta eficiência de adsorção.

Nº de ensaios	T (°C)	v (m/s)	h (mm)
1	40	1,0	5
2	60	1,0	5
3	40	2,0	5
4	60	2,0	5
5	40	1,0	10
6	60	1,0	10
7	40	2,0	10
8	60	2,0	10

Fonte: Autor, 2014.

Para o processo de moagem, a sua influência foi avaliada por comparação direta dos valores de eficiência de adsorção obtidos para as sementes na conformação física inteira e na conformação física moída.

3.7 Estudo da Capacidade de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Semente de Mamão Formosa (*Carica papaya* L.)

O estudo da capacidade de adsorção do corante Vermelho do Congo por semente de mamão Formosa foi realizado usando a relação otimizada da massa de biomassa por volume de efluente e tempo de contato da biomassa no efluente determinados pelo item 3.5. Nesse estudo, feito em duplicata e sob temperatura ambiente de 17 °C, variou-se a concentração de efluente de 10 a 150 mg/L. Como amostras, utilizou-se as sementes na conformação física moída e seca na condição de secagem com maior eficiência de adsorção, determinada pelo estudo do item 3.6. O tratamento foi feito através das etapas de mistura do efluente/biomassa, em mesa agitadora da marca Nova Ética e modelo 109-1 a cerca de 200 rpm, e centrifugação a 3400 rpm por 30 min em uma centrífuga microprocessada da marca QUIMIS modelo Q222TM216 com controle digital. A determinação da concentração final de corante no efluente sintético, após a adsorção, foi realizada com base em leituras de absorvância obtidas por espectrofotometria na região do UV-Vis, sendo analisado no comprimento de onda do corante aniônico Vermelho do Congo. A quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente foi calculada através da Equação 3.10:

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{m} \cdot V \quad (3.10)$$

onde q é a quantidade de corante absorvido, m é a massa de adsorvente e V é o volume de efluente colocado em contacto com o adsorvente.

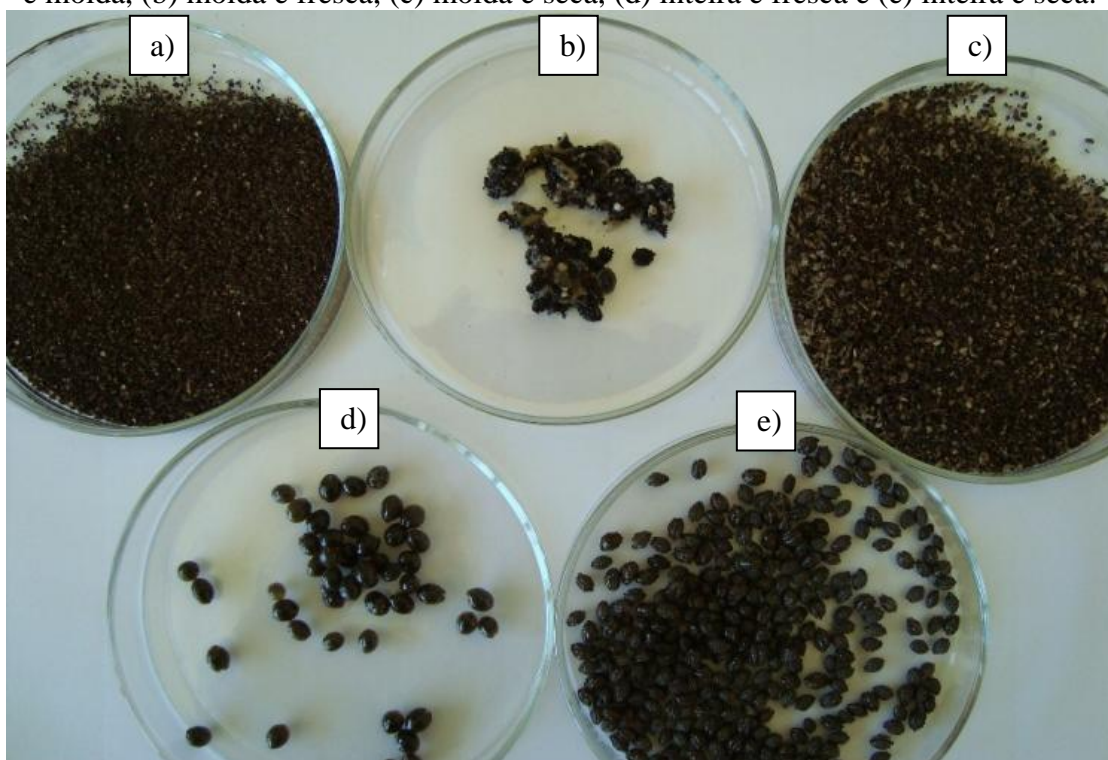
A análise dos dados da quantidade de corante absorvido em função concentração final de corante no efluente sintético foi feita através dos ajustes dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo Investigativo da Aplicação das Sementes de Mamão Formosa (*Carica papaya* L.) para a Adsorção do Corante Vermelho do Congo

Na Figura 4.1 são apresentadas fotografias ilustrativas de 5 g das cinco diferentes formas da biomassa de semente de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) que foram empregadas para o estudo investigativo da sua aplicação para a adsorção do corante Vermelho do Congo. Observa-se nessa figura, que para uma mesma massa existe uma diferença significativa no volume ocupado pelo leito de sólidos das cinco diferentes biomassas de semente de mamão Formosa. Isso indica que as biomassas testadas apresentam porosidades do leito de sólidos e áreas superficiais específicas diferentes, o que pode influenciar diretamente no processo de adsorção.

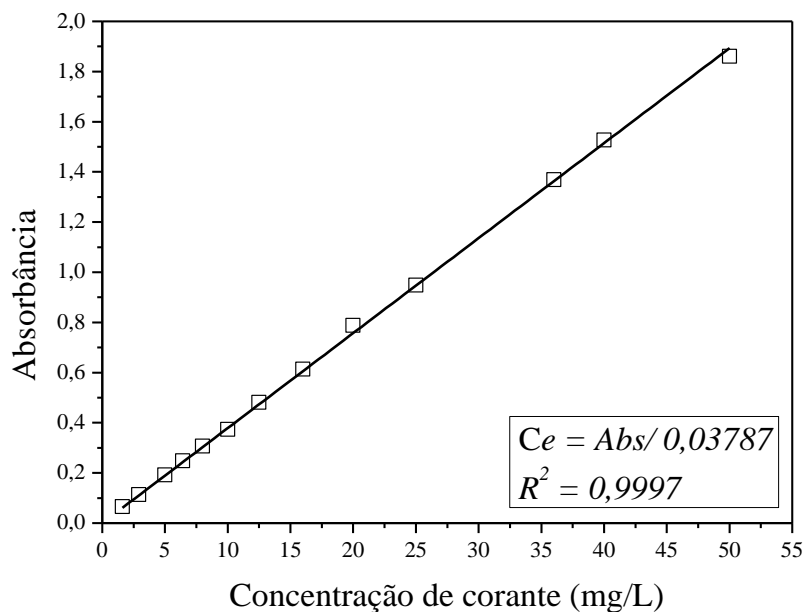
Figura 4.1- Fotos das sementes de mamão Formosa utilizadas no estudo investigativo: (a) seca e moída, (b) moída e fresca, (c) moída e seca, (d) inteira e fresca e (e) inteira e seca.



Fonte: Autor, 2014.

Na Figura 4.2 é mostrada a curva de calibração para o corante Vermelho do Congo no comprimento de onda do corante, equivalente a 500 nm.

Figura 4.2- Curva de calibração para o corante Vermelho do Congo ($\lambda = 500$ nm).



Fonte: Autor, 2014.

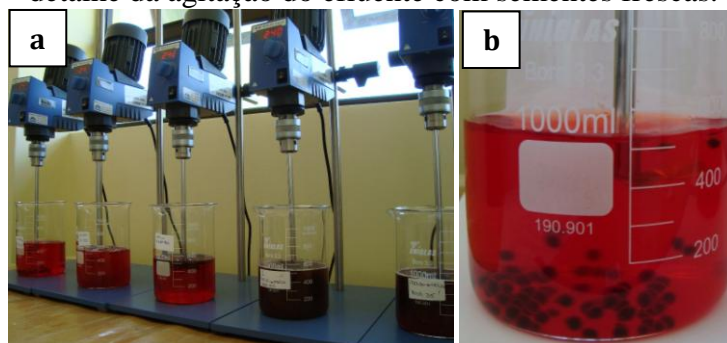
A partir da curva de calibração da Figura 4.2 obteve-se a equação de reta a qual proporcionou a determinação da concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção. A equação da reta gerada pela curva de calibração é mostrada pela Equação 4.1:

$$C_e = Abs/0,03797 \quad (4.1)$$

na qual Abs é a absorbância do corante medida no espectrofotômetro e C_e é a concentração de equilíbrio do corante na fase fluida (mg/L).

Para o estudo investigativo da adsorção foram aplicadas as condições de processo de dosagem da semente de mamão Formosa equivalente a 5 g considerando 500 mL de solução e de tempo de agitação de 30 min. A Figura 4.3 mostra uma fotografia ilustrativa do experimento de adsorção com as cinco formas da biomassa testadas no estudo investigativo (inteira e fresca, inteira e seca, moída e fresca, seca e moída e moída e seca).

Figura 4.3- Processo de adsorção do corante Vermelho do Congo: (a) etapa de agitação e (b) detalhe da agitação do efluente com sementes frescas.



Fonte: Autor, 2014.

Após as etapas de agitação, decantação, centrifugação e medidas de absorvância foi determinada a eficiência de remoção do corante Vermelho do Congo pelas formas da biomassa empregadas. A Tabela 4.1 apresenta os resultados para a eficiência de remoção do corante Vermelho do Congo.

Tabela 4.1- Eficiência de remoção do corante Vermelho do Congo pelas amostras de biomassa vegetal empregadas.

Amostra de biomassa	Eficiência de remoção do corante (%)
Inteira e fresca	6,5
Inteira e seca	13,6
Moída e fresca	21,8
Seca e moída	40,0
Moída e seca	43,0

Fonte: Autor, 2014.

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 mostram que as sementes de mamão Formosa são uma alternativa de biomassa atrativa para o processo de adsorção do corante sintético Vermelho do Congo, visto que para todos os testes realizados as amostras apresentaram eficiência de remoção variando entre 6,5 % a 43,0 %. Essa tabela também indica que tanto a moagem quanto a secagem influenciam a eficiência de remoção do corante, aumentando a eficiência para as sementes moídas e para as sementes secas. No que se refere à moagem, este comportamento está relacionado ao fato de a redução no tamanho da partícula promover um aumento da área de contato da biomassa com o corante, aumentando assim a área para o processo de transferência de massa. Na secagem, a retirada da umidade dos poros da semente, promove um aumento na área superficial específica do material, disponibilizando assim novos espaços vazios para o contato do corante com a biomassa no processo de transferência de massa.

Na Figura 4.4 é apresentada uma fotografia ilustrativa da eficiência de remoção do corante Vermelho do Congo em solução aquosa, sendo apresentadas as amostras tratadas com a biomassa de maior eficiência na remoção do corante (moída e seca) e de menor eficiência na remoção do corante (inteira e fresca).

Figura 4.4- Foto de amostras de efluentes à base do corante Vermelho do Congo tratadas com as biomassas (a) inteira e fresca e (b) moída e seca, antes da etapa de centrifugação.



Fonte: Autor, 2014.

4.2 Caracterização Física, Físico-química e Morfológica das Sementes de Mamão Formosa (*Carica papaya* L.)

Na Tabela 4.2 são apresentados os dados da caracterização física das sementes inteira e fresca, inteira e seca e moídas e seca, sendo as duas últimas secas em estufa a 60 °C por 24 h.

Tabela 4.2- Caracterização física da semente de mamão Formosa (*Carica papaya* L.).

Amostra	U_{BU} (%)	ρ_{real} (kg/m ³)	ρ_{bulk} (kg/m ³)	ε (-)	Dimensão (mm)		ϕ (-)	\bar{d}_s (mm)
					D	d		
Inteira e fresca	84,00 ±1,17	1083,76 ±4,65	672,95 ±15,20	0,38 ±0,01	6,27 ±0,23	5,07 ±0,20	0,992 ±0,002	
Inteira e seca	-	862,5 ±0,03	217,5 ±0,005	0,75 ±0,01	5,28 ±0,28	3,44 ±0,24	0,970 ±0,006	3,62
Moída e seca	-	900,8 ±0,01	195,2 ±0,008	0,78 ±0,01	-	-	-	0,74

Fonte: Autor, 2014.

Observa-se na Tabela 4.2 que a umidade em base úmida (U_{BU}) das sementes inteiras e frescas é de aproximadamente 84 %. Para a densidade real (ρ_{real}) é observado na Tabela 4.2 que o valor encontrado para as sementes inteira e frescas é aproximadamente 221 kg/m³ maior que o encontrado para as sementes inteiras e secas. Do mesmo modo, o valor da densidade *bulk* (ρ_{bulk}) obtido para as sementes inteiras e frescas é aproximadamente 455 kg/m³ maior que os obtidos para as sementes inteiras e secas. Também se verifica na Tabela 4.1 que o valor do ρ_{real} das sementes inteiras e frescas é próximo ao da água a 4 °C (1000 kg/m³). Este

resultado está de acordo com o esperado, visto que nas sementes inteiras e frescas a maior parte da sua composição, demonstrada no valor de U_{BU} , é de água. Os resultados da análise da picnometria gasosa encontram-se no Apêndice A.

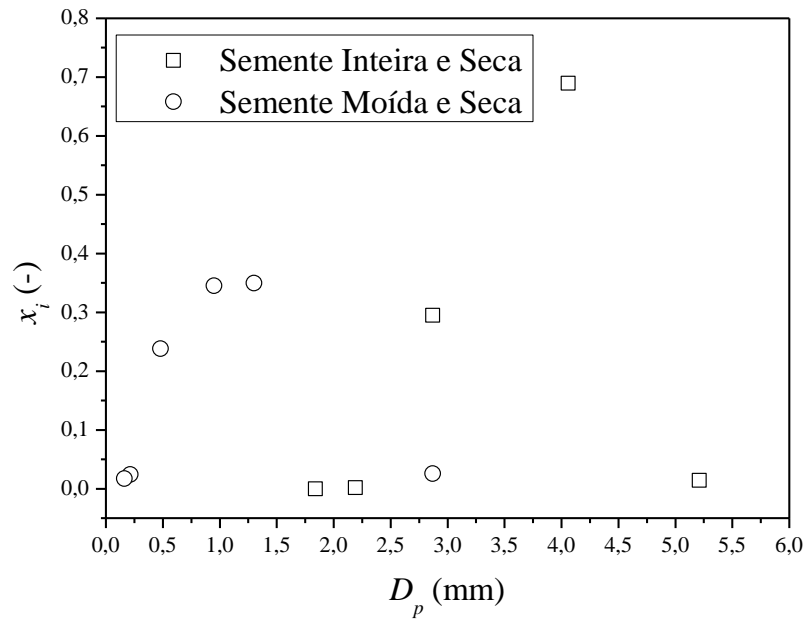
Nos resultados da porosidade do leito de partículas (ε) é verificado na Tabela 4.2 que o leito constituído por partículas de sementes inteiras e frescas possui uma ε inferior à encontrada para o leito de partículas inteiras e secas e secas e moídas. Este comportamento da ε , que é uma propriedade calculada a partir da Equação 3.6, demonstra que o leito constituído por partículas de sementes inteiras e frescas possui menos espaços vazios que os leitos constituídos por partículas inteiras e secas e moídas e secas. Este fato poderá influenciar, no futuro, a adsorção de corante, visto que quanto maior for a ε de um leito de partículas maior será os espaços para o processo de transferência de massa.

Para as dimensões características das sementes de mamão Formosa, representadas pelos comprimentos característicos da dimensão longitudinal (D) e dimensão transversal (d), é verificado que tanto o D como o d das sementes inteiras e frescas são superiores aos encontrados para as sementes inteiras e secas. Esse resultado mostra que o processo de secagem promoveu um encolhimento nas partículas de sementes de mamão Formosa, sendo esse encolhimento mais significativo na dimensão transversal (d) com um índice de 32,1 %.

No que se refere à esfericidade (ϕ) é constatado na Tabela 4.2 que as partículas de sementes inteiras e frescas possuem um valor superior ao encontrado para as sementes inteiras e secas. Esta diminuição no valor da ϕ das sementes submetidas ao processo de secagem está diretamente relacionada ao encolhimento que foi observado nos valores das dimensões características D e d .

Ainda na Tabela 4.2 é constatado que o diâmetro médio de Sauter (\bar{d}_s) das sementes inteira e seca é superior ao das sementes moídas e secas, com um índice de 79,56 %. Esse fato está relacionado com o processo de moagem aplicado no preparo do material. Para uma visualização dessa diferença são apresentadas na Figura 4.5 as curvas da distribuição granulométrica diferencial das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) nas conformações físicas inteira e seca e moída e seca.

Figura 4.5- Fração ponderal retida em função do diâmetro das partículas das sementes inteira e seca e moída e seca.



Fonte: Autor, 2014.

Observa-se na Figura 4.5 que ambas as conformações físicas inteira e seca e moída e seca apresentam um comportamento típico de distribuição granulométrica diferencial, com formato de curva de distribuição normal (FOUST et al. 1982). Na conformação física inteira e seca aproximadamente 70 % das sementes apresentaram um diâmetro de partícula de 4,0 mm, enquanto na conformação física moída e seca aproximadamente 38 % dos sólidos ficaram compreendidos no diâmetro de 0,7 e 1,2 mm.

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 são apresentados os dados da caracterização físico-química através dos valores dos parâmetros calculados a partir do ajuste dos modelos de isotermas de GAB, BET, Oswin, Peleg e Henderson com os seus coeficientes de determinação (R^2), para as sementes moída e fresca e inteira e fresca, respectivamente.

Analisando-se as Tabelas 4.3 e 4.4, para o coeficiente de determinação, percebe-se que o modelo de Peleg foi o que descreveu melhor as isotermas de dessecção das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) nas conformações físicas moída e fresca e inteira e fresca e nas temperaturas de 40 e 60 °C. Para este modelo, os coeficientes de determinação (R^2) foram todos superiores a 0,990.

Tabela 4.3- Valores dos parâmetros calculados a partir do ajuste dos modelos de isotermas de GAB, BET, Oswin, Peleg e Henderson para as sementes na conformação física moída e fresca.

Modelo	Parâmetro	Valor a 40 °C	R^2
BET	X_m	0,05852	0,931
	c	1,28E ⁺⁴²	
	n	15,0779	
GAB	X_m	0,07001	0,967
	Ct	98,95132	
	K_2	0,90389	
Oswin	A	0,14219	0,952
	B	0,41447	
	K_3	0,18527	
Peleg	n_1	0,42865	0,999
	K_4	0,7681	
	n_2	11,15314	
Henderson	a_1	14,99659	0,895
	b_1	1,63541	
Modelo	Parâmetro	Valor a 60 °C	R^2
BET	X_m	0,048	0,973
	c	355,87	
	n	15,083	
GAB	X_m	0,057	0,991
	Ct	49,965	
	K_2	0,9057	
Oswin	A	0,1093	0,9836
	B	0,4576	
	K_3	0,1481	
Peleg	n_1	0,4919	0,992
	K_4	0,3987	
	n_2	8,01	
Henderson	a_1	13,424	0,939
	b_1	1,3669	

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 4.4- Valores dos parâmetros calculados a partir do ajuste dos modelos de isotermas de GAB, BET, Oswin, Peleg e Henderson para as sementes na conformação física inteira e fresca.

Modelo	Parâmetro	Valor a 40 °C	R^2
BET	X_m	0,08283	0,869
	c	-1,7592	
	n	28646,4	
GAB	X_m	0,0562	0,978
	Ct	218,235	
	K_2	1,09432	
Oswin	A	0,9076	0,907
	B	0,1333	
	K_3	0,22444	
Peleg	n_1	0,62305	0,993
	K_4	6,26898	
	n_2	14,4703	
Henderson	a_1	2,74542	0,857
	b_1	0,67237	

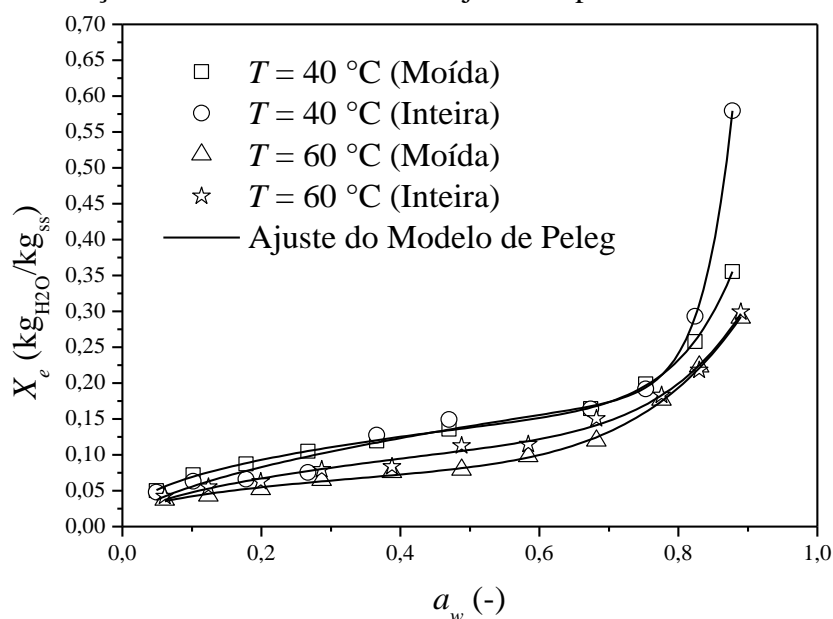
Tabela 4.4- continuação.

Modelo	Parâmetro	Valor a 60 °C	R ²
BET	X_m	0,04075	0,995
	c	188,56	
	n	21,2741	
GAB	X_m	0,04594	0,995
	Ct	50,649	
	K_2	0,94892	
Oswin	A	0,09092	0,978
	B	0,5468	
	K_3	0,1	
Peleg	n_1	0,37645	0,998
	K_4	0,40499	
	n_2	6,21689	
Henderson	a_1	9,03126	0,937
	b_1	1,07672	

Fonte: Autor, 2014.

Na Figura 4.6 são apresentadas as curvas experimentais de isotermas de dessorção das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) nas conformações físicas inteira e fresca e moída e fresca e nas temperaturas de 40 e 60 °C, ajustadas pelo modelo de Peleg.

Figura 4.6- Isotermas de dessorção das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) nas conformações físicas inteira e moída ajustadas pelo modelo de Peleg.



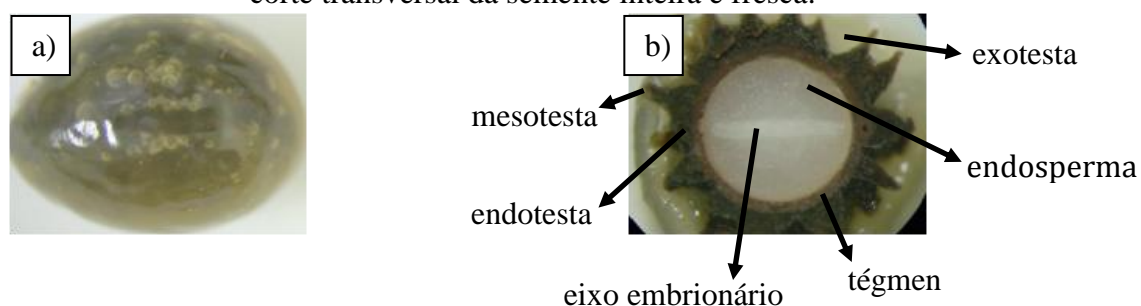
Fonte: Autor, 2014.

Observando-se as isotermas de dessorção das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) nas conformações físicas inteira e fresca e moída e fresca é possível perceber que as curvas são do tipo II da classificação de Brunauer et al. (1940). A forma sigmoideal da classificação do tipo II é característica de isotermas de produtos orgânicos. Este tipo de

isoterma resulta de adsorventes nos quais existe uma extensa variação de tamanhos de poros. Esta variação permite ao adsorvente a capacidade de avançar de forma contínua de uma adsorção monocamada para multicamada, seguida de condensação capilar (SCHWANKE, 2003).

Na Figura 4.7 observa-se a inspeção morfológica obtida pelas micrografias das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) na conformação física inteira e fresca. O objetivo desta figura é uma comparação das sementes na conformação física inteira e fresca com as sementes que passaram pela análise de isoterma de dessorção.

Figura 4.7- Micrografias da semente fresca, 40x de aumento. (a) semente inteira e fresca e (b) corte transversal da semente inteira e fresca.

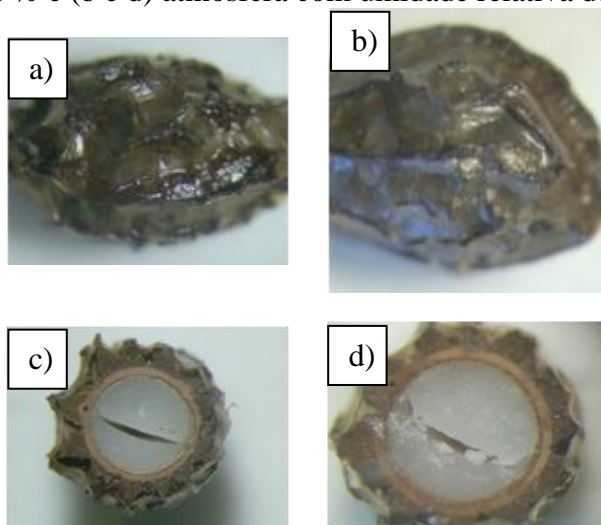


Fonte: Autor, 2014.

Na Figura 4.7 (a) e (b) é possível observar a anatomia das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.). Mais precisamente na Figura 4.7 (b) são visualizadas protuberâncias de coloração marrom escuro, constituindo o mesotesta. Na sequência, encontra-se o endotesta caracterizado por camada marrom claro. Abaixo do endotesta observa-se o tégmen, caracterizado por uma camada de tonalidade bege. As camadas mesotesta, endotesta e tégmen constituem a estrutura tegumento que reveste o endosperma, onde no interior deste desenvolve-se o eixo embrionário. As diferentes regiões observadas nas imagens da Figura 4.7 concordam com o que foi descrito por Santos et al. (2009).

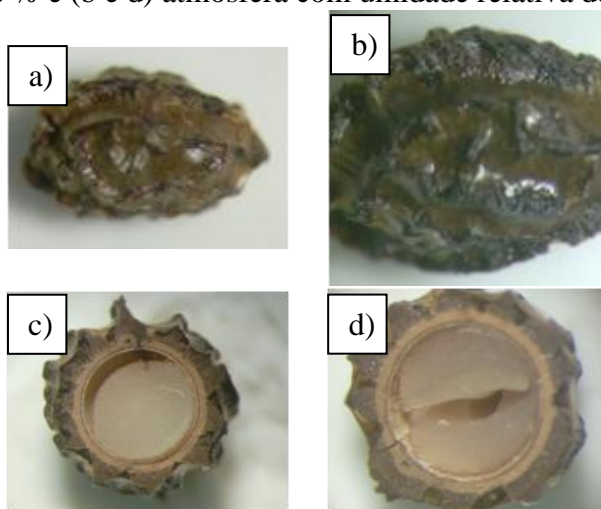
As Figuras 4.8 e 4.9 mostram a caracterização morfológica das sementes na conformação física inteira e fresca submetidas a análises de isoterma. Nessas figuras, através das dimensões mensuradas pelo uso do *software* livre de imagens *ImageJ*, foi observado o tipo de encolhimento sofrido pelas sementes em cada condição de temperatura e umidade relativa estudada nas análises de isoterma.

Figura 4.8- Micrografias das sementes submetidas a temperatura de 40 °C, 40x de aumento, (a e b) dimensão longitudinal, (c e d) corte transversal, (a e c) atmosfera com umidade relativa de 87,8 % e (b e d) atmosfera com umidade relativa de 4,9 %.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 4.9- Micrografias das sementes submetidas a temperatura de 60 °C, 40x de aumento, (a e b) dimensão longitudinal, (c e d) corte transversal, (a e c) atmosfera com umidade relativa de 89,0 % e (b e d) atmosfera com umidade relativa de 6,1 %.



Fonte: Autor, 2014.

Para as isotermas conduzidas à temperatura de 60 °C as sementes apresentaram um maior encolhimento na dimensão longitudinal da partícula, do que o encolhimento ocorrido nas sementes submetidas às isotermas conduzidas na temperatura de 40 °C. O encolhimento máximo no comprimento longitudinal para a temperatura de 60 °C foi de 33 % quando comparado com a semente inteira e fresca (Figura 4.7(a)). Para a temperatura de 40 °C esse encolhimento máximo, no comprimento longitudinal, foi de 18 %. Na dimensão transversal

foi observado que o encolhimento não variou significativamente com a modificação na temperatura da isoterma. O encolhimento máximo na dimensão transversal foi de 25 %, para ambas as temperaturas de isoterma, 40 e 60 °C. Observou-se também que, para uma mesma temperatura, o aumento da umidade relativa do ambiente em que a isoterma foi conduzida gerou uma tendência maior de redução, tanto longitudinal como transversalmente.

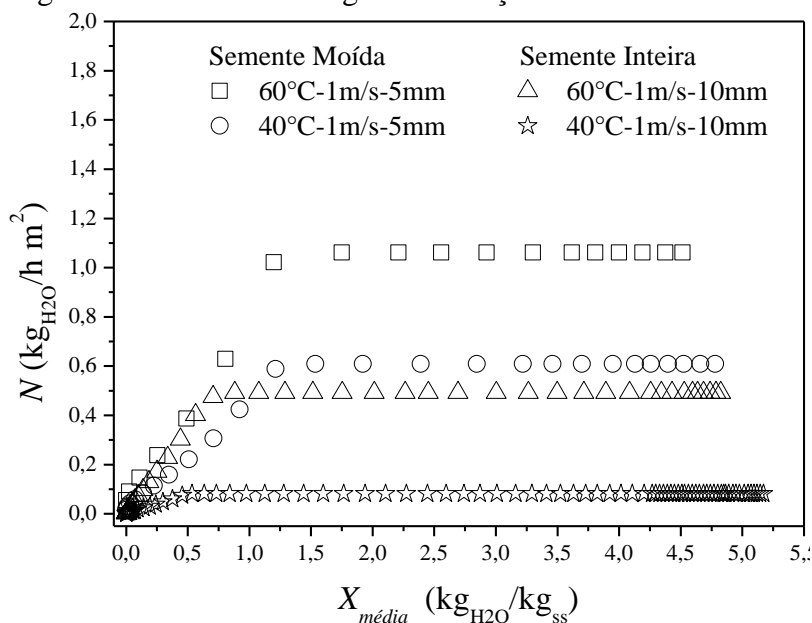
Outro aspecto observado nas imagens das Figuras 4.8 e 4.9, para os cortes transversais, foi uma ruptura na parte interna da semente, no endosperma, sobre o eixo embrionário.

De um modo geral, as imagens apresentadas nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 demonstram que as diferentes atmosferas (umidades relativas) nas quais as sementes foram expostas podem modificar significativamente a estrutura das mesmas. Este fato pode influenciar diretamente na aplicabilidade das sementes secas como material adsorvente de corantes.

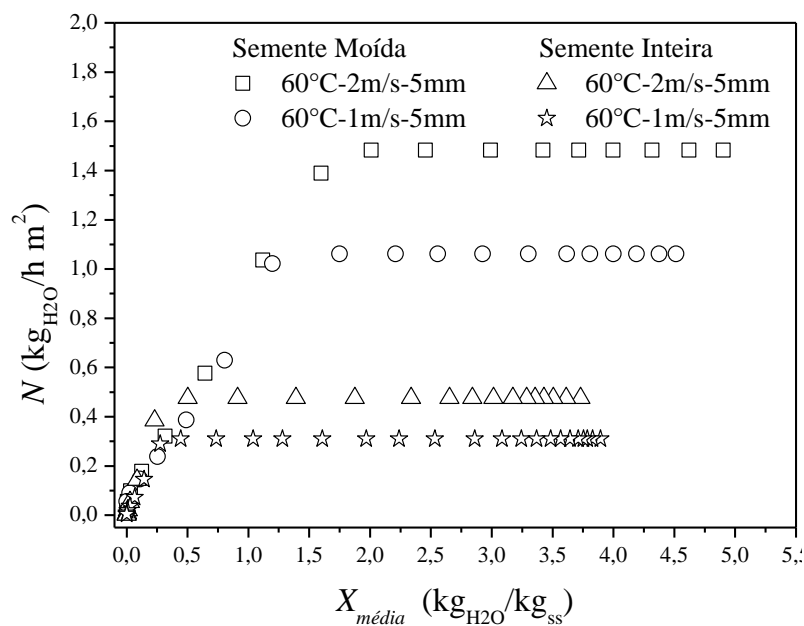
4.3 Estudo da Cinética de Secagem das Sementes nas Conformações Física Inteira e Moída em Secador de Leito Fixo com Fluxo de Ar Paralelo

Na Figura 4.10 (a - c) são apresentadas curvas da taxa de secagem em função da umidade média.

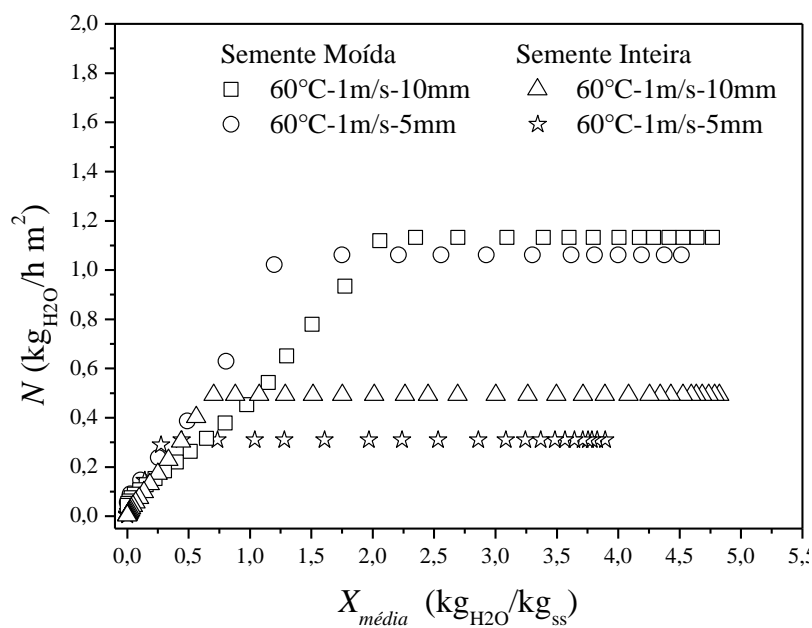
Figura 4.10- Taxa de secagem em função da umidade média.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor, 2014.

Observa-se na Figura 4.10 (a - c) que as cinéticas de secagem das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) apresentaram um comportamento típico de secagem com os períodos de taxa constante e decrescente (GEANKOPLIS, 1998). Analisando-se a Figura 4.10 (a - c) para o período de taxa constante, é observado que o seu índice, para condições experimentais de temperatura, velocidade do ar e altura de bandeja idênticas, foi maior para as sementes na conformação física moída do que para as sementes na conformação física inteira.

Este comportamento está de acordo com o esperado fisicamente, visto que a redução no tamanho da partícula e a quebra da estrutura interna causa uma exposição da água livre contida no interior da semente, aumentando assim a evaporação da massa de líquido sem a influência direta do sólido na taxa de secagem.

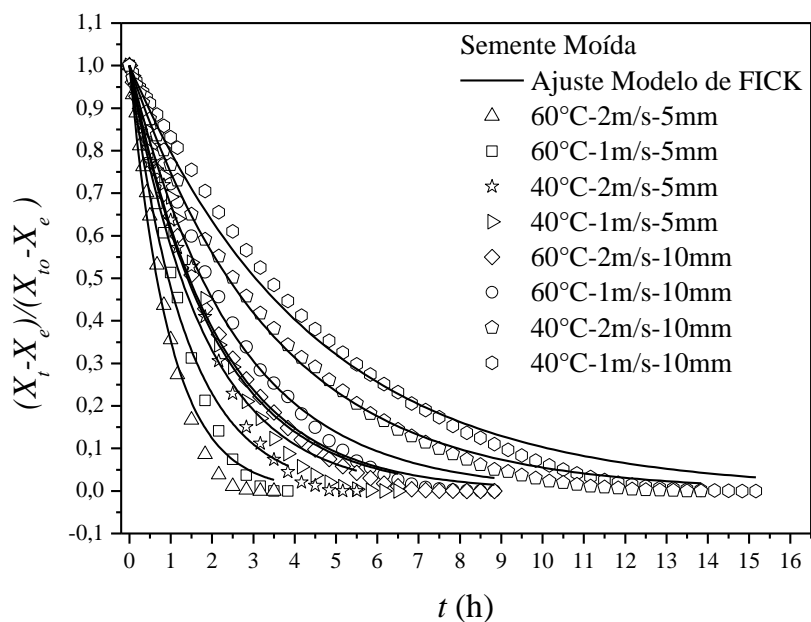
Para a taxa decrescente é observado na Figura 4.10 (a - c) que todas as condições experimentais analisadas tiveram quedas no índice da taxa representadas pelos mecanismos da capilaridade e da difusão, sendo o mecanismo da difusão o predominante. A queda nos índices da taxa de secagem para o período de taxa decrescente é explicada por dois fatores: o primeiro é que nessa etapa a taxa de transferência de massa é reduzida gradativamente por conta da diminuição da quantidade de água na superfície do sólido. Já o segundo se refere à migração de umidade do interior para a superfície do sólido, que é efetuada, no caso das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.), pelos mecanismos de transferência de massa da capilaridade e da difusão. A predominância do mecanismo da difusão está de acordo com a literatura (GEANKOPLIS, 1998; PARK et al., 2007), que diz que esse mecanismo é característico de sólidos orgânicos.

Na Figura 4.10 (a), analisando-se o comportamento das curvas em relação à mudança de temperatura, foi constatado que a modificação no valor de 40 °C para 60 °C causou um aumento na taxa de secagem para o período de taxa constante. Isto é explicado pela física do processo. Uma vez que a secagem para esse período está intimamente ligada com a transferência convectiva de calor e de massa na superfície do material sólido, era esperado que a elevação na temperatura causasse um aumento na força motriz de secagem, aumentando assim a transferência de calor e de massa do sistema. Para a Figura 4.10 (b), ao se analisar o comportamento das curvas em relação à mudança na velocidade do ar de secagem, foi verificado que a modificação no valor de 1,0 m/s para 2,0 m/s causou também um aumento na taxa de secagem para o período de taxa constante. Este comportamento também é explicado pelo processo convectivo na superfície do material sólido para o período de taxa constante, onde o aumento na velocidade do ar de secagem causa um aumento na força motriz de secagem. Por fim, na Figura 4.10 (c), ao se analisar o comportamento das curvas em relação à mudança na altura de bandeja, foi observado que a modificação no valor de 5 mm para 10 mm causou um aumento na taxa de secagem para o período de taxa constante. Isto ocorre devido ao aumento na altura da bandeja proporcionar uma massa maior de material na bandeja, disponibilizando assim uma quantidade maior de água livre para o processo evaporativo.

Nas Figuras 4.11 a 4.14 são apresentadas as curvas do adimensional de umidade livre em função do tempo juntamente com os ajustes dos modelos da Lei de Fick e de Page para as

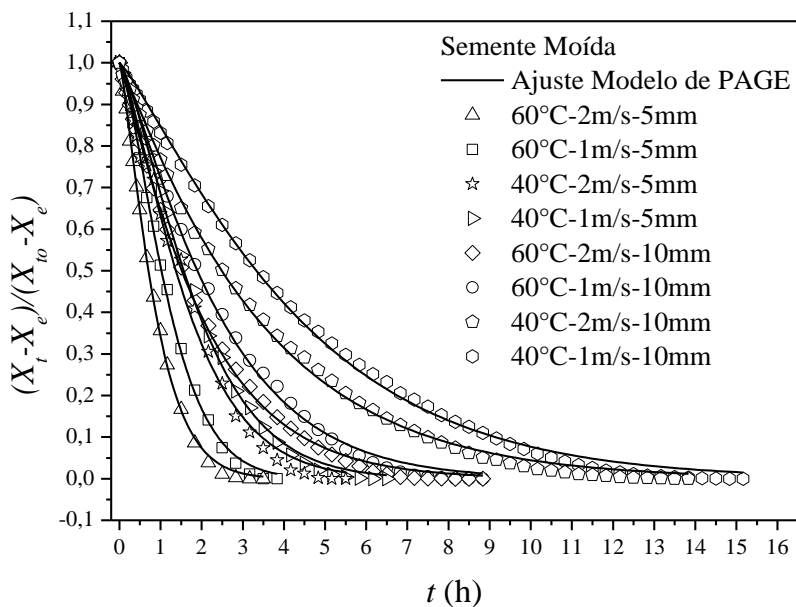
sementes secas nas conformações físicas moída e inteira.

Figura 4.11- Adimensional de umidade livre em função do tempo e ajuste pelo modelo da Lei de Fick para semente moída.



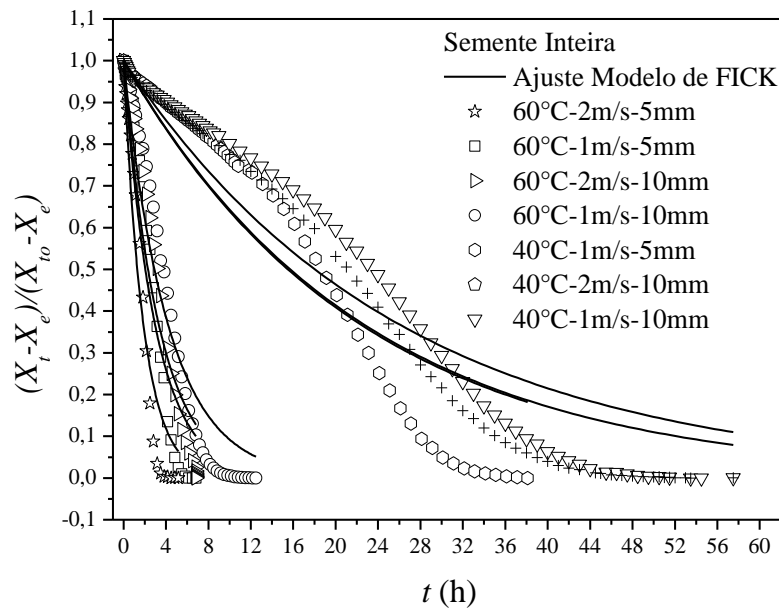
Fonte: Autor, 2014.

Figura 4.12- Adimensional de umidade livre em função do tempo e ajuste pelo modelo da Page para semente moída.



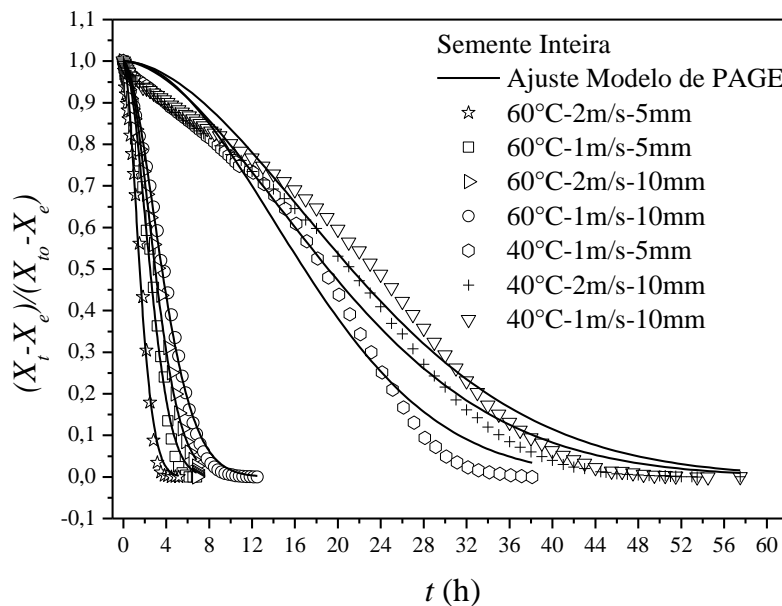
Fonte: Autor, 2014.

Figura 4.13- Adimensional de umidade livre em função do tempo e ajuste pelo modelo da Lei de Fick para semente inteira.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 4.14- Adimensional de umidade livre em função do tempo e ajuste pelo modelo da Page para semente inteira.



Fonte: Autor, 2014.

Nas curvas das Figuras 4.11 a 4.14 é observado que dentre as secagens, a que teve maior temperatura (60 °C), maior velocidade do ar ($v = 2$ m/s) e menor altura de bandeja ($h = 5$ mm) foi a que apresentou o menor tempo de secagem, com o equilíbrio mássico alcançado em aproximadamente 3,5 h para a semente na conformação física moída e 5,2 h para a semente na conformação física inteira. Já a amostra seca na menor temperatura (40 °C),

menor velocidade do ar ($v = 1 \text{ m/s}$) e na maior altura de bandeja ($h = 10 \text{ mm}$) foi a que apresentou o maior tempo de secagem, com o equilíbrio mássico sendo atingido em aproximadamente 15,1 h para a semente na conformação física moída e 54,5 h para a semente na conformação física inteira. Este resultado condiz com a física do processo. Como a secagem é uma operação que envolve a transferência simultânea de calor e de massa, é esperado que modificações na temperatura do ar, na velocidade do ar e altura da bandeja ocasionem mudanças nos valores das parcelas condutiva e convectiva dos balanços dos fenômenos de transferência para o regime não permanente da secagem. No caso da parcela condutiva, o aumento no valor da temperatura do ar promove uma diminuição na umidade relativa do ar de secagem. Esse fato ocasiona um aumento na diferença de concentração de umidade existente entre o ar de secagem e o material sólido, aumentando assim a força motriz do processo de transferência de massa e uma diminuição no tempo de secagem. Para a parcela convectiva, as mudanças que ocorrem quando a temperatura e a velocidade do ar são alterados podem ser explicadas com base na lei de Newton do resfriamento [$\dot{q}'' = h_{conv}(T_{\infty} - T_S)$]. O aumento na temperatura do ar promove um aumento na diferença de temperatura existente entre o ar de secagem (T_{∞}) e o material sólido (T_S), aumentando assim a taxa de transferência de calor por convecção (\dot{q}''). Já o aumento na velocidade do ar ocasiona uma elevação no valor do coeficiente de transferência de calor por convecção (h), aumentando também a taxa de transferência de calor por convecção (\dot{q}''). Esse aumento na taxa de transferência de calor por convecção promove um aumento na força motriz do processo e uma diminuição no tempo de secagem. Para a altura da bandeja, o seu aumento provoca uma resistência maior ao processo de secagem, o que dificulta as transferências de calor e de massa do sistema e provoca um aumento no tempo de secagem.

Os parâmetros dos ajustes das curvas das Figuras 4.11 a 4.14 e os valores de difusividade efetiva para cada condição de secagem ajustadas pelos modelos da Lei de Fick e de Page são apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6.

É observado, tanto nas curvas das Figuras 4.11 a 4.14 como nas Tabelas 4.5 e 4.6, que o modelo de Page apresentou melhores ajustes em relação ao modelo da Lei de Fick, revelado pelos valores do coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,99, tanto para as sementes na conformação física moída quanto para as sementes na conformação física inteira. Isso é explicado pelo fato de que em algumas situações a teoria difusional, representada pela Lei de Fick, não é adequada para ajustar o comportamento da taxa de secagem devido às

interferências no efeito da resistência interna do material (OLIVEIRA, 2006; PARK et al., 2007; CASTIGLIONI et al., 2013).

Tabela 4.5- Parâmetros de ajuste e difusividade efetiva para cada condição de secagem analisada pelos modelos da Lei de Fick e de Page para as sementes moídas.

Ajuste do Modelo da Lei de Fick				
Condição de secagem	k (h^{-1})		R^2	D_{ef} (m^2/h)
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	1,04298±0,04337		0,98524	2,642x10 ⁻⁶
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	0,73671±0,04205		0,97075	1,866x10 ⁻⁶
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	0,55289±0,02501		0,97771	5,602x10 ⁻⁶
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	0,49308±0,02142		0,97856	4,996 x10 ⁻⁶
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,47848±0,0078		0,99641	1,212x10 ⁻⁶
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,39547±0,00976		0,99097	1,002 x10 ⁻⁶
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,28994±0,00327		0,99718	2,938x10 ⁻⁶
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,22718±0,00406		0,99155	2,302 x10 ⁻⁶
Ajuste do Modelo de Page				
Condição de secagem	k (h^{-1})	n	R^2	D_{ef} (m^2/h)
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	1,07647±0,01522	1,27584±0,02396	0,99876	2,642x10 ⁻⁶
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	0,67119±0,00941	1,41011±0,02438	0,99887	1,700x10 ⁻⁶
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	0,45907±0,01765	1,29843±0,04689	0,99343	4,651x10 ⁻⁶
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	0,37822±0,00895	1,35332±0,02613	0,99814	3,832 x10 ⁻⁶
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,43657±0,00623	1,11097±0,01377	0,99893	1,105x10 ⁻⁶
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,32285±0,00731	1,1954±0,01936	0,99819	8,177 x10 ⁻⁷
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,25894±0,00511	1,07991±0,01298	0,99852	2,623x10 ⁻⁶
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,16576±0,00453	1,18962±0,01594	0,99812	1,679 x10 ⁻⁶

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 4.6- Parâmetros de ajuste e difusividade efetiva para cada condição de secagem analisada pelos modelos da Lei de Fick e de Page para as sementes inteiras.

Ajuste do Modelo da Lei de Fick				
Condição de secagem	k (h^{-1})		R^2	D_{ef} (m^2/h)
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	0,53293±0,04368		0,93688	1,350x10 ⁻⁶
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	0,33708±0,02551		0,92651	8,588x10 ⁻⁷
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	-		-	-
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	0,04471±0,00244		0,88369	1,133 x10 ⁻⁷
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,30096±0,01977		0,93137	3,049x10 ⁻⁶
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,2384±0,01205		0,94992	2,415 x10 ⁻⁶
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,04413±0,00184		0,94107	4,471x10 ⁻⁷
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,03843±0,00169		0,9228	3,894 x10 ⁻⁷
Ajuste do Modelo de Page				
Condição de secagem	k (h^{-1})	n	R^2	D_{ef} (m^2/h)
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	0,32813±0,02093	1,76127±0,008698	0,99189	8,311x10 ⁻⁷
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	0,12492±0,01139	1,87552±0,07793	0,99310	3,1642x10 ⁻⁷
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	-	-	-	-
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	0,00285±0,0006	1,94358±0,07157	0,981334	7,2191 x10 ⁻⁹
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,09396±0,00852	1,8349±0,06444	0,99349	9,520x10 ⁻⁷
$T= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,7485±0,00473	1,73705±0,04042	0,99690	7,5838 x10 ⁻⁷
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,00419±0,00076	1,73171±0,05756	0,98874	4,2453x10 ⁻⁸
$T= 40\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	0,00282±0,00059	1,80047±0,06447	0,98463	2,8572 x10 ⁻⁸

Fonte: Autor, 2014.

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores da umidade em base úmida (U_{BU}) das sementes frescas nas conformações físicas moída e inteira e os valores da umidade em base úmida (U_{BU}) das sementes que passaram pelo processo de secagem nas diferentes condições experimentais estudadas.

Tabela 4.7- Umidade em base úmida das sementes.

Conformação física	Condição	U_{BU} (%)
Moída	Fresca	83,97± 0,56
Inteira	Fresca	84,00±1,17
Moída	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	2,82± 0,17
Moída	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	3,87± 0,11
Moída	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	5,21± 0,18
Moída	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	6,73± 0,60
Moída	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	3,58± 0,13
Moída	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	3,90± 0,10
Moída	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	6,29± 0,42
Moída	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	7,81± 1,21
Inteira	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	4,25± 0,39
Inteira	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	5,38± 0,33
Inteira	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	6,22± 0,53
Inteira	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	6,42± 0,80
Inteira	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	3,77± 0,13
Inteira	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	3,79± 0,01
Inteira	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	4,53± 0,25
Inteira	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	5,10± 0,86

Fonte: Autor, 2014.

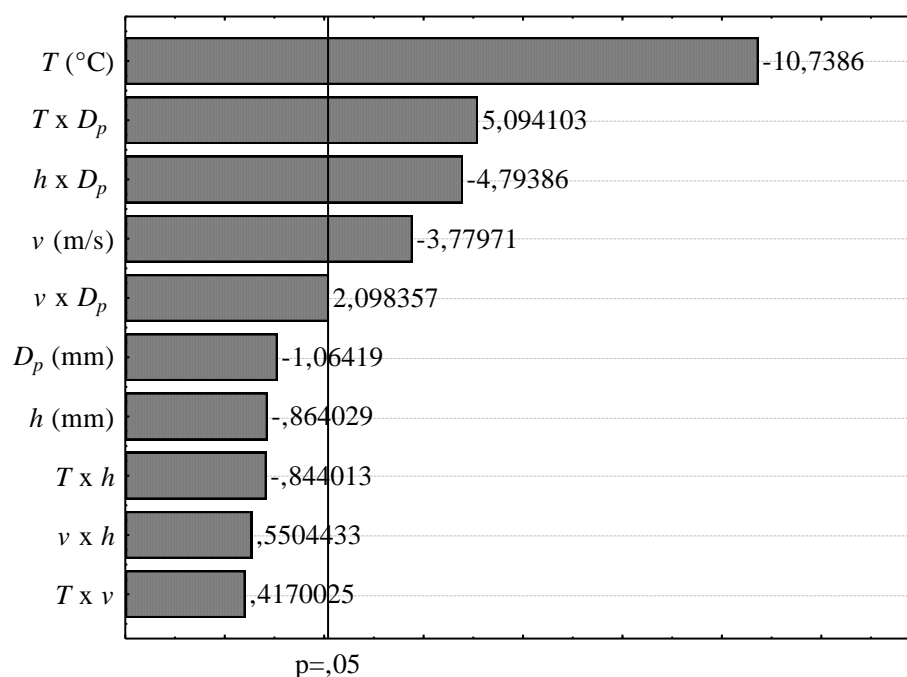
Observa-se na Tabela 4.7 que o aumento no valor da temperatura de 40 °C para 60 °C causou uma diminuição no valor da umidade final em base úmida das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L). Este resultado está de acordo com a física do processo. Na teoria da secagem, a retirada de umidade ocorre por conta da busca pelo equilíbrio termodinâmico entre o ar circundante e o material sólido. Como modificações na temperatura do ar de secagem causam mudanças na umidade relativa do sistema (atividade de água), é esperado que em temperaturas mais elevadas, onde a atividade de água é menor, o valor da umidade do produto final seja inferior ao encontrado em temperaturas mais baixas. Esse fato fica marcante quando se analisam as isotermas de dessorção da Figura 4.6, onde as curvas de temperatura de 60 °C foram as que apresentaram os menores valores de atividade de água (a_w) e umidade de equilíbrio (X_e).

Em relação à conformação física das sementes, velocidade do ar de secagem e altura da bandeja foi verificado na Tabela 4.7 que as modificações nessas variáveis não causaram

mudanças significativas nos valores da umidade final em base úmida das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L). Estes resultados novamente condizem com a física do processo, visto que essas variáveis não interferem no equilíbrio termodinâmico do sistema. As pequenas variações que existem nos valores podem ter sido causadas por diferenças nas condições climáticas do ar ambiente entre as secagens.

Para uma melhor compreensão da discussão que foi efetuada na análise da umidade final em base úmida das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L), é apresentado na Figura 4.15 o diagrama de Pareto do planejando experimental fatorial 2⁴. A magnitude da influência dos efeitos sobre a resposta umidade final em base úmida é apresentada pelas colunas, enquanto que a linha transversal à coluna representa a magnitude dos efeitos com significado estatístico para $p=0,05$, ou seja, os fatores que são estatisticamente significativos ao nível de 95 % de confiança.

Figura 4.15- Diagrama de Pareto para a resposta umidade final em base úmida.



Fonte: Autor, 2014.

Analisando-se a Figura 4.15 observa-se que a temperatura foi o fator que mais influenciou a resposta umidade final em base úmida das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L). O sinal negativo indica que o aumento na temperatura promoveu uma diminuição no valor da resposta umidade final em base úmida.

Na Figura 4.16 é apresentada a morfologia da semente inteira e fresca e inteira e seca sob condições de $T = 60$ °C, $v = 2$ m/s e $h = 5$ mm. Nessa figura é possível visualizar o

encolhimento que ocorreu na partícula durante o processo de secagem. Tal comportamento foi observado para todas as secagens realizadas neste trabalho.

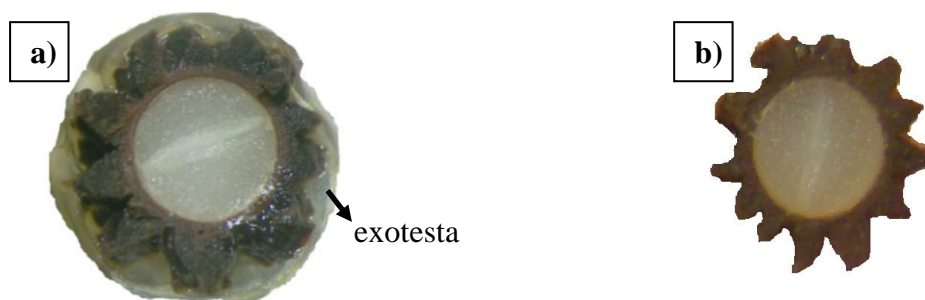
Figura 4.16- Semente (a) inteira e fresca e (b) inteira e seca em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$.



Fonte: Autor, 2014.

Na Figura 4.17 é apresentada a anatomia da semente de mamão Formosa obtida por microscopia de corte transversal da semente inteira e fresca e inteira e seca sob condições de $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$.

Figura 4.17- Anatomia da semente de mamão Formosa, (a) fresca e (b) seca em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$.

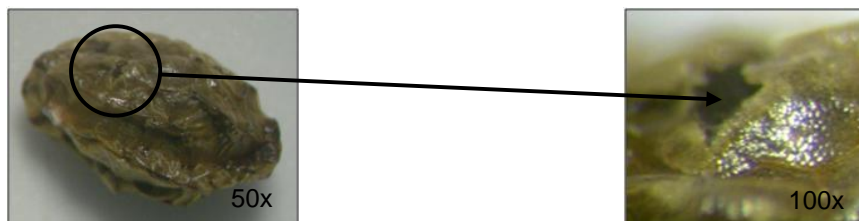


Fonte: Autor, 2014.

Na semente fresca, Figura 4.17 (a), visualiza-se a película externa denominada de exotesta ou camada mucilaginosa, a qual é rica em água. Ao comparar a Figura 4.17 (a) com a Figura 4.17 (b) é verificado que esta camada desidrata-se totalmente após a secagem. Novamente, esse comportamento também foi observado para todas as secagens realizadas neste trabalho.

Na Figura 4.18 é apresentada uma fotografia com detalhes da camada externa mucilaginosa que recobre a semente seca sob condições de $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$.

Figura 4.18- Camada mucilaginosa da semente seca em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$.



Fonte: Autor, 2014.

Para a semente seca em $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$ visualiza-se, no detalhe da Figura 4.18, que esta condição de secagem provoca, além da desidratação da exotesta, pontos de ruptura nesta camada. Este fenômeno poderá influenciar, no futuro, o processo de adsorção de corante pela partícula seca. Ressalta-se que este fato não foi observado nas sementes secas a uma altura de bandeja de 10 mm.

4.4 Determinação de Condições Favoráveis para o Processo de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Sementes de Mamão Formosa (*Carica papaya* L.)

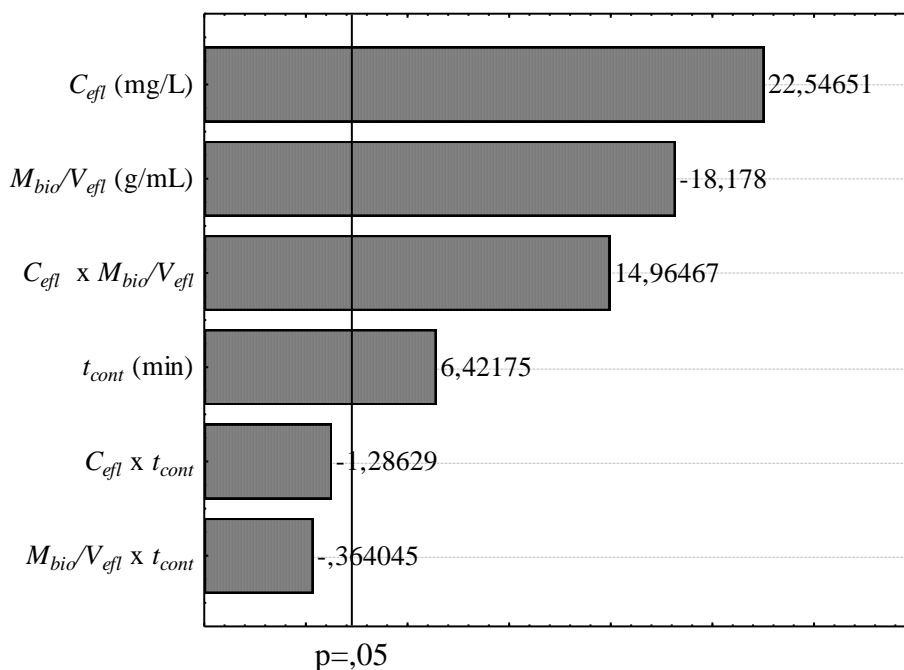
Conforme descrito no item de materiais e métodos deste trabalho, foi efetuado, para a determinação de condições favoráveis que pudessem ser aplicadas na análise do processo de adsorção do corante Vermelho Congo pelas sementes secas nas diferentes condições experimentais, um planejamento experimental fatorial 2^3 em duplicata para a otimização das variáveis envolvidas no processo de adsorção. Nessa análise, a otimização do processo foi feita usando amostras de sementes moídas e secas em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h.

Na Figura 4.19 é apresentado o diagrama de Pareto do planejando experimental fatorial 2^3 que foi efetuado para a análise dos fatores envolvidos no processo de adsorção do corante Vermelho Congo pelas sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.). A resposta obtida nesta análise foi a eficiência de adsorção do processo.

Observa-se na Figura 4.19 que a magnitude dos efeitos, com significado estatístico para $p=0,05$, que tiveram maiores influências sobre a resposta eficiência de adsorção foram a concentração do efluente (C_{efl} em mg/L), a relação massa de biomassa por volume de efluente (M_{bio}/V_{efl} em g/mL) e o tempo de contato (t_{cont} em min). Para a concentração do efluente, é verificado que o seu aumento promove uma melhor eficiência de adsorção. Este fato está relacionado com a força motriz do processo de adsorção, onde o maior gradiente de concentração gera uma maior transferência de massa. No caso da relação massa de biomassa

por volume de efluente é constatado que o seu aumento teve uma magnitude de efeito negativo, isto é, quando se modificou o valor da relação de 0,01g/mL para 0,02g/mL ocorreu uma diminuição na eficiência de adsorção. Observações visuais do experimento mostraram que quando se aumentava a massa de biomassa para um mesmo volume de efluente ocorriam aglomerações nos sólidos. Estas aglomerações podem ter causado uma diminuição da área de contato entre a biomassa e o efluente, diminuindo assim a eficiência do processo. Já para tempo de contato foi obtida uma magnitude de efeito positivo, onde o aumento no tempo de contato de 15 para 30 min aumentou o valor da resposta eficiência de adsorção do processo. Isto está de acordo com o esperado, visto que o aumento no tempo do processo permite que o meio sólido adsorva mais massa da fase fluida.

Figura 4.19- Diagrama de Pareto para a análise dos parâmetros da adsorção.



Fonte: Autor, 2014.

Com base nos resultados obtidos no planejamento experimental fatorial 2^3 , determinou-se que as condições favoráveis para o processo de adsorção ocorrem em concentração do efluente de 50 mg/L, relação massa de biomassa por volume de efluente de 0,01 g/mL e tempo de contato da biomassa com o efluente de 30 min.

4.5 Estudo da Influência do Processo de Secagem e Moagem sobre a Eficiência de Adsorção do Corante Vermelho do Congo por Sementes de Mamão Formosa (*Carica papaya* L.)

Na Tabela 4.8 são mostrados os valores das eficiências de adsorção (%) obtidas para as sementes moída e fresca e inteira e fresca e para as sementes que passaram pelo processo de secagem nas diferentes condições experimentais estudadas.

Tabela 4.8- Avaliação da eficiência do processo de secagem.

Conformação	Condição	Eficiência de adsorção (%)
Moída	Fresca	12,691± 1,120
Inteira	Fresca	8,096± 1,269
Moída	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	57,513± 0,485
Moída	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	57,750± 0,224
Moída	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	50,092± 0,149
Moída	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	57,143± 0,261
Moída	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	50,621± 0,298
Moída	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	58,437± 0,672
Moída	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	48,086± 0,074
Moída	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	55,667± 0,485
Inteira	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	10,077± 0,261
Inteira	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	7,357± 0,149
Inteira	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	9,416± 0,373
Inteira	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 5\text{ mm}$	8,598± 0,261
Inteira	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	7,938± 0,112
Inteira	$T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	9,496± 0,112
Inteira	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	9,575± 0,522
Inteira	$T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1\text{ m/s}$ e $h = 10\text{ mm}$	7,858± 0,261

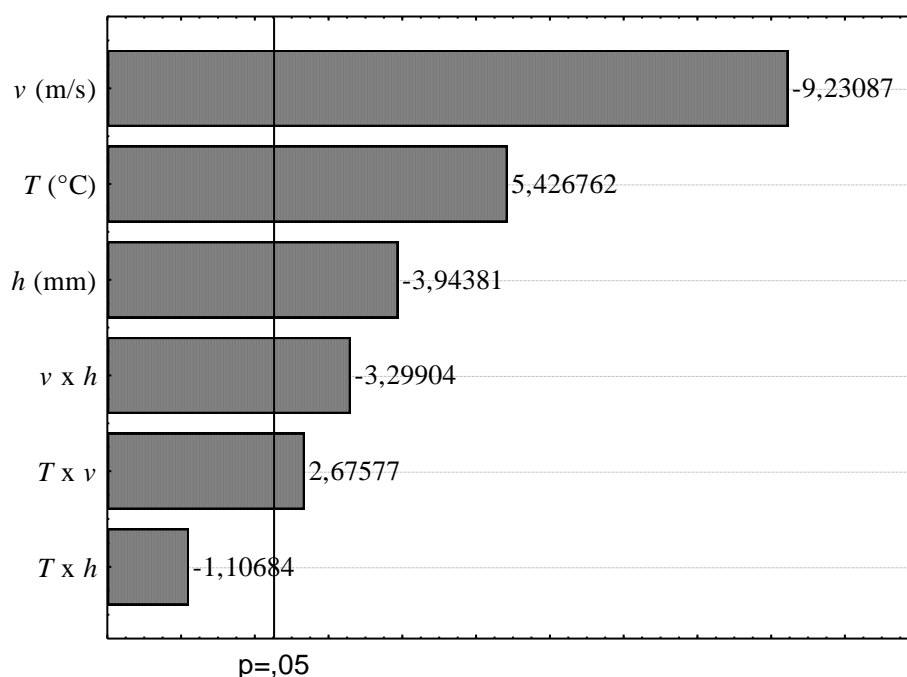
Fonte: Autor, 2014.

Observa-se na Tabela 4.8 que todas as biomassas na conformação física moída apresentaram valores de eficiência de adsorção do corante Vermelho do Congo superiores aos encontrados para biomassas na conformação física inteira. A explicação para isso está no fato de que a redução do tamanho das partículas promove tanto um aumento da área superficial específica da biomassa como também coloca a solução do corante em contato direto com todas as partes que compõem as sementes (exotesta, mesotesta, endotesta, tégmen, endosperma e eixo embrionário). Esse fato não ocorre na biomassa na conformação física inteira, onde a área superficial específica é menor e o contato da solução do corante com a biomassa ocorre somente nas partes mais externas das sementes (exotesta e mesotesta). Também se verifica na Tabela 4.8 que o processo de secagem promoveu um aumento nos

valores de eficiência de adsorção do corante Vermelho do Congo. Esse fato fica evidente quando se analisa as sementes na conformação física moída, onde a eficiência de adsorção mudou de aproximadamente 12,7 % para valores superiores a 48 %.

Para uma melhor compreensão da influência da secagem sobre a eficiência de adsorção do corante Vermelho do Congo, é apresentado na Figura 4.20 o diagrama de Pareto do planejamento experimental fatorial 2^3 que foi efetuado para a análise da influência das variáveis envolvidas (T em $^{\circ}\text{C}$, v em m/s e h em mm) na desidratação das sementes na conformação física moída. Nessa figura a magnitude da influência dos efeitos sobre a resposta eficiência de adsorção é apresentada pelas colunas, enquanto que a linha transversal à coluna representa a magnitude dos efeitos com significado estatístico para $p=0,05$, ou seja, os fatores que são estatisticamente significativos ao nível de 95 % de confiança.

Figura 4.20- Diagrama de Pareto para a análise dos parâmetros da secagem das sementes na conformação física moída sobre a eficiência de remoção do corante Vermelho do Congo.



Fonte: Autor, 2014.

Observa-se na Figura 4.20 que a magnitude dos efeitos, com significado estatístico para $p=0,05$, que tiveram maiores influências sobre a resposta eficiência de adsorção foram a velocidade do ar (v em m/s), a temperatura de secagem (T em $^{\circ}\text{C}$) e a altura de bandeja (h em mm). Para a velocidade do ar, é verificado que o seu aumento promove uma diminuição na eficiência de adsorção. No caso da temperatura é constatado que o seu aumento teve uma magnitude de efeito positivo, isto é, quando se modificou o valor de 40°C para 60°C ocorreu

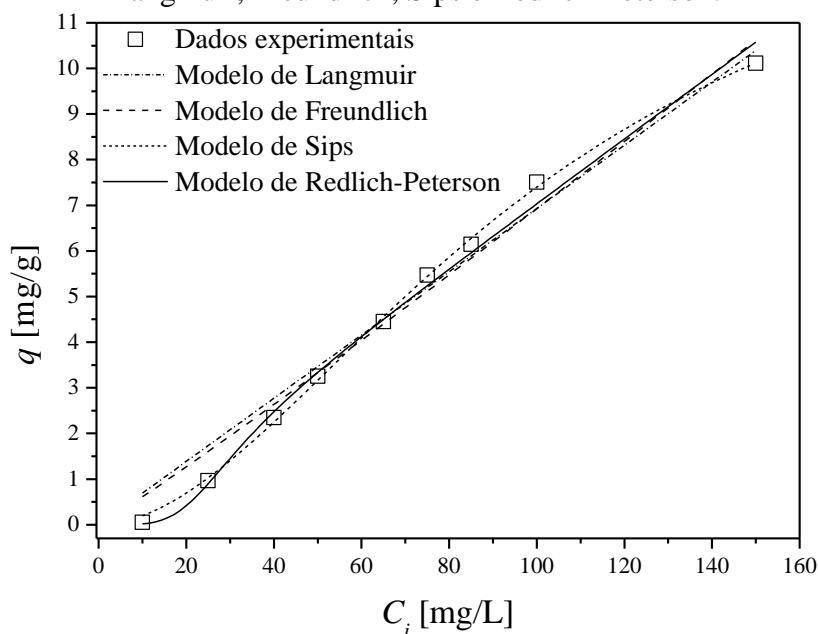
um aumento na eficiência de adsorção. Já para a altura da bandeja foi obtida uma magnitude de efeito negativo, onde o aumento de 5 mm para 10 mm diminuiu o valor da resposta eficiência de adsorção do processo.

Os dados contidos na Tabela 4.8 e na Figura 4.20 mostram que as operações unitárias moagem e secagem, empregadas no preparo do meio adsorvente, podem influenciar significativamente a eficiência de adsorção do corante Vermelho do Congo por sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.). Para as condições experimentais estudadas neste trabalho, as biomassas que apresentaram as maiores eficiências de adsorção, com valores de aproximadamente 58 %, foram as sementes secas na conformação física moída e nas condições de $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 1\text{ m/s}$.

4.6 Estudo da Capacidade de Adsorção da Semente de Mamão Formosa (*Carica papaya* L.)

Na Figura 4.21 são apresentados os dados experimentais da isoterma de adsorção do corante Vermelho do Congo, obtida a 17°C e pH 7,0, ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. Na sequência, são apresentados na Tabela 4.9 os valores obtidos para os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

Figura 4.21- Isotherma de adsorção do corante Vermelho do Congo, ajustada pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.



Fonte: Autor, 2014.

Tabela 4.9- Parâmetros das isotermas de adsorção estudadas.

Modelo de Isoterma	Parâmetro
Langmuir	K_L [L/g] = $2,60227 \times 10^{-6}$
	$q_{m\acute{a}x}$ [mg/g] = 26640,56
	R^2 = 0,9753
Freundlich	K_F [L/g] = 0,0539
	n = 0,9483
	R^2 = 0,9774
Sips	K_S [L/g] = $1,8258 \times 10^{-4}$
	$q_{m\acute{a}x}$ [mg/g] = 15,0146
	n_S = 1,8629
Redlich-Peterson	R^2 = 0,9986
	K_{RP} [L/g] = 0,0705
	a_{RP} [L/mg] = 501736,2
	β = -4,0891
	R^2 = 0,991

Fonte: Autor, 2014.

Observando os dados da Figura 4.21 e analisando-se a Tabela 4.9 para o coeficiente de determinação (R^2), percebe-se que o modelo Sips foi o que descreveu melhor as isotermas de adsorção do corante Vermelho do Congo. Para esse modelo, a capacidade máxima de adsorção obtida foi de aproximadamente 15 mg de corante por grama de semente de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) moída e seca em secador de leito fixo com fluxo de ar paralelo. Este resultado está de acordo com o encontrado na literatura para adsorção do corante Vermelho do Congo. Namasivayam (1996) encontrou um valor de capacidade máxima de adsorção 22,44 mg/g para a biomassa de casca de laranja, Mall et al. (2005) encontrou um valor de capacidade máxima de adsorção 11,89 mg/g para a biomassa de resíduo de bagaço de caldeira e Pavan (2006) encontrou um valor de capacidade máxima de adsorção 22,62 mg/g para a biomassa de e xerogel anilinepropylsilica. Estes resultados demonstram que a biomassa estudada neste trabalho pode ser uma alternativa atraente para o tratamento de efluentes que contenham o azo corante aniônico Vermelho do Congo.

5 CONCLUSÕES

Neste item são apresentadas as conclusões deste trabalho com respeito aos objetivos propostos para esta dissertação de mestrado.

No estudo investigativo da aplicação das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.), para a adsorção do corante Vermelho do Congo, foi constatada que a biomassa semente de mamão Formosa é uma alternativa viável para o processo de tratamento de efluentes à base do azo corante aniônico Vermelho do Congo.

Na caracterização física das sementes inteira e fresca foi possível obter um valor de densidade real de $1083,76 \pm 4,65$ kg/m³, de densidade *bulk* de $672,95 \pm 15,20$ kg/m³, de porosidade média do leito estático de $0,38 \pm 0,01$ e de esfericidade de $0,992 \pm 0,002$. Já a caracterização física das sementes inteiras e secas foi possível obter um valor de densidade real de $862,5 \pm 0,03$ kg/m³, de densidade *bulk* de $217,5 \pm 0,005$ kg/m³, de porosidade média do leito estático de $0,75 \pm 0,01$, de esfericidade de $0,970 \pm 0,006$ e de diâmetro médio de Sauter de 3,62 mm. Para a caracterização física das sementes moída e secas foi possível obter um valor de densidade real de $900,8 \pm 0,01$ kg/m³, de densidade *bulk* de $195,2 \pm 0,008$ kg/m³, de porosidade média do leito estático de $0,78 \pm 0,01$ e de diâmetro médio de Sauter de 0,74 mm.

Na caracterização físico-química, realizada pela análise das isotermas de dessorção, pode-se concluir que a forma da isoterma que as sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.), nas conformações físicas inteiras e moídas, seguem é a do tipo II da classificação de Brunauer et al.(1940). O modelo matemático que melhor representou as isotermas de dessorção nas conformações físicas inteira e moída e nas temperaturas de 40 e 60 °C foi o modelo de Peleg, com um coeficiente de determinação acima de 0,99. Na avaliação da influência das isotermas de dessorção sobre a morfologia das sementes, na conformação física inteira, conclui-se que as diferentes atmosferas nas quais as sementes foram expostas modificaram significativamente a estrutura do material.

No estudo da cinética de secagem das sementes nas conformações físicas inteira e moída, em secador de leito fixo com fluxo de ar paralelo, pode-se concluir que as cinéticas de secagem das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) tiveram um comportamento típico de secagem com períodos de taxa constante e decrescente. Na avaliação das curvas do adimensional de umidade em função do tempo pode-se concluir que os aumentos na temperatura e na velocidade do ar de secagem promoveram um aumento na força de secagem, diminuindo o tempo de processo. Para a altura da bandeja, pode-se concluir que o aumento da

mesma, dificulta o processo de transferência de massa, aumentando assim o tempo de secagem. Conclui-se também que, dos modelos matemáticos testados, o que melhor representou a cinética do processo de secagem de sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) foi o modelo de Page, com coeficientes de determinação acima de 0,99. Para a análise de umidade final, conclui-se que a temperatura foi o fator que mais influenciou a resposta umidade final em base úmida das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.).

Na determinação de condições favoráveis para o processo de adsorção do corante Vermelho do Congo por sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.), conclui-se que as condições favoráveis ocorrem em concentração do efluente de 50 mg/L, relação massa de biomassa por volume de efluente de 0,01 g/mL e tempo de contato de 30 min.

No estudo da influência do processo de secagem e moagem sobre a eficiência de adsorção do corante Vermelho do Congo por sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.), conclui-se que as operações unitárias moagem e secagem, usadas no preparo do meio adsorvente, influenciam significativamente a eficiência de adsorção do corante Vermelho do Congo por sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.). Para as condições experimentais estudadas neste trabalho, as biomassas que apresentaram as maiores eficiências de adsorção, com valores de aproximadamente 58 %, foram as sementes secas na conformação física moída e nas condições de $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 1\text{ m/s}$.

Na análise da isoterma de adsorção do corante Vermelho do Congo foi verificado que o modelo Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Para esse modelo, a capacidade máxima de adsorção obtida foi de aproximadamente 15 mg de corante por grama de semente de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) moída e seca em secador de leito fixo com fluxo de ar paralelo

Finalmente, concluiu-se que o estudo que foi desenvolvido nesta dissertação de mestrado proporcionou contribuições importantes para o desenvolvimento de tecnologias voltadas para o aproveitamento de uma biomassa vegetal, as sementes de mamão Formosa (*Carica Papaya* L.), como meio adsorvente alternativo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que em trabalhos futuros sobre este tema sejam abordados os seguintes itens:

- ✓ Estudar a secagem das sementes de mamão Formosa (*Carica papaya* L.) em condições de maiores temperaturas e velocidades do ar de secagem.
- ✓ Realizar o estudo das isotermas de sorção em outros níveis de temperatura;
- ✓ Analisar outros modelos matemáticos empíricos e também modelos mecanísticos para descrever a cinética de secagem;
- ✓ Desenvolver estudos semelhantes aos que foram efetuados neste trabalho utilizando outros tipos de secadores;
- ✓ Investigar a área superficial específica das sementes secas por BET.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM Disponível em <http://abiquim.org.br>. Acessado em 20/09/2013.

ABRAHÃO, J. A.; SILVA, G. A. *Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil*. Química Têxtil, v. 67, p. 8-34, 2002.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical chemistry of surfaces*. 6^o Edição. New York: John Wiley & Sons, 1997.

AFKHAMI, A.; MOOSAVI, R. *Adsorptive removal of Congo red, a arcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles*. Journal of Hazardous Materials, v. 174, p. 398-404, 2010.

AFONSO JUNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C. *Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 3, n^o 3, p. 349-353, 1999.

AKSU, Z. *Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling*. Biochemical Engineering Journal, v. 7, p. 79–84, 2001.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. *A química do processamento têxtil*. Química Nova. v. 19, p. 320-330, 1996.

AMGARTEN, D. R. *Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

ANNADURAI, G.; JUANG, R.; LEE, D. *Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials, v. B92, p. 263-274, 2002.

ANNADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J. F. *Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis*. Journal of Colloid and Interface Science. v. 286, p. 36-42, 2008.

AOAC, Association of Oficial Analytical Chemists. *Official methods of analysis*. 16^o Edição. Washington D.C.: AOAC, v. 2, 1997.

ATKINS, P; DE PAULA, J; *Físico – Química*. 8^a Edição, LTC, 2008.

AXELSON, G. K.; GIORGADZE, T.; YOUNGBERG, G. A. *Evaluation of the use of Congo red staining in the differential diagnosis of Candida vs. various other yeast-form fungal organisms*. Journal of Cutaneous Pathology, v. 35, p.27-30, 2008.

BAILEY, S. E. *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water Research, v. 33, p. 2469-2479, 1999.

- BESINELLA, E. Jr., E.; MATSUO, M. S.; WALZ, M.; SILVA, A. F.; SILVA, C. F. *Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado*. Acta Scientiarum Technology, v. 31, n° 2, p. 185-193, 2009.
- BHAUMIK, M.; MCCRINDLE, R.; MAITY, A. *Efficient removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole–polyaniline nanofibres*. Chemical Engineering Journal, v. 228, p. 506-515, 2013.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E.; *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases J. Amer. Chem. Soc.*,v. 62, 1723-1732, 1940.
- CALVETE, T. *Casca de pinhão fresca e carvão ativo-adsorvente para remoção de corantes em efluentes aquosas*. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.
- CARDOSO, N. F. *Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.
- CARLESSO, V. O.; BERBERT, P. A.; SILVA, R. F.; DETMANN, E. *Avaliação de modelos de secagem em camada fina de sementes de maracujá amarelo*. Revista Brasileira de Sementes, v. 29, n° 2, p. 28-37, 2007.
- CASTIGLIONI, G. L.; SILVA, F. A.; CALIARI, M.; JÚNIOR, M. S. S. *Modelagem matemática do processo de secagem da massa fibrosa de mandioca*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 17, n° 9, p. 987-994, 2013.
- CAVARIANI, C. *Secagem estacionária de sementes de milho com distribuição radial do fluxo de ar*. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo. São Paulo, 1996.
- CAVICHIOLO, J. R. *Secagem do bagaço de laranja em secador tipo flash*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.
- CHATTERJEE, S.; LEE, D. S.; LEE, M. W.; WOO, S. H. *Enhanced adsorption of congo red from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads impregnated with cetyl trimethyl ammonium bromide*. Bioresource Technology, v. 100, p. 2803-2809, 2009.
- CHEUNG, W.H.; SZETO, Y.S.; MCKAY, G. *Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles*. Bioresource Technology. v.100(3) p. 1143-1148, 2009.
- CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I.; *Photodegradation of an azo dye of the textile industry*. Chemosphere, v. 48, p 393-399, 2002.
- CUNICO, P.; MAGDALENA, C. P.; CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A. *Adsorção de corante reativo preto 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão*. International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2009.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. *Adsorção do corante Vermelho do Congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificada*. Química Nova, v. 34, p. 764-770, 2011.

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

EMBRAPA Disponível em <http://www.embrapa.br/>. Acesso em: 01/10/2013.

FAO Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em: 01/10/2013.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das Operações Unitárias*. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FUMAGALLI, F. *Estuda da transferência de calor e massa na secagem das sementes de brachiária brizantha*. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

GASOLA, F.C. *Construção de isotermas a partir da troca iônica dinâmica de cromo em colunas de leito fixo de zeólitas NaX e NaY*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2004.

GEANKOPLIS, C. J. *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. 3º Edição, México: CECOSA, 1998.

GOMES, P. M. A.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. *Caracterização e isotermas de adsorção de umidade da polpa de acerola em pó*. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v. 4, nº 02, p. 157-165, 2002.

GOMIDE, R. *Operações Unitárias*, 1º Edição, v. 4, Editora do autor, São Paulo, 1998.

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

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

JÚNIOR, P. C. A.; CORRÊA, P. C. *Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 3, nº 3, p.349-353, 1999.

KOUHILA, M. *Experimental determination of the sorption isotherms of and herms of Mint (Mentha viridis), Sage (Salvia officinalis) and Verbena (Lippia citriodora)*. Jornal of Food Engineering, v. 47, p. 281-287, 2001.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. Química Nova, v. 25, nº 1, p. 78-82, 2002.

KUROZAWA, L. E.; EL-AOUAR, A. A.; MURR, F. E. X. *Obtenção de isotermas de dessorção de cogumelo fresca e desidratado osmoticamente*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, p. 828-834, 2005.

LABUZA, T. P. *Sorption phenomena in foods*. In: Food Technol. [s.n.], v. 22, n° 3, p. 15-24, 1968. In: PARK, K. J. B.; PARK, K. J.; CORNEJO, F. E. P.; FABBRO, I. M. D. *Considerações termodinâmicas das isotermas*. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v. 10, n° 1, p. 83-94, 2008.

LEE, B.; LIAW, W.; LOU J. *Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO₂ suspension*. Environmental Engineer Science. n°3 v. 16. p 165-175, 1999.

LEVIN, L.; PAPINUTTI, L., FORCHIASSIN., F. *Evaluation of Argentinean white rot fungi for their ability to produce lignin-modifying enzymes and decolorize industrial dyes*. Bioresource Technology, Argentina, v. 94, n° 2, p. 169-176, 2004.

LIAN, L.; GUO, L.; GUO, C. *Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite*. Journal of Hazardous Materials, v. 161, p. 126-131, 2009.

MALL, D.; SRIVASTAVA V. C.; AGARWAL, N. K.; MISHRA, I. M. *Removal of Congo red aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses*. Chemosphere, v. 4, p. 492-501, 2005.

MARTIN, A. J. et al. *Processamento: produtos, características e utilização*. In: INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. Mamão: cultura, matéria prima, processamento e aspectos econômicos. 2° Edição. Campinas, 1989. p. 255-334. In: MENEZES, M. L. *Remoção do corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2010.

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.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, 1985.

MELO, M. L. S. *Caracterização, estabilidade oxidativa e determinação do potencial energético do biodiesel derivado do mamão (Carica papaya L.): uma fonte não convencional*. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Paraíba. João Pessoa, 2010.

MENEZES, M. L. *Remoção do corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2010.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; GUPTA, V. K. *Adsorptive removal of hazardous anionic dye "Congo red" from wastewater using waste materials and recovery by desorption*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 340, p. 16-26, 2009.

- MORAES, M.; ROSA, G. S.; PINTO, L. A. A. *Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of apple Fuji and garlic*. International Journal of Food Science and Technology, vol. 43, p. 1824–1831, 2008.
- MOREIRA, M. F. P. *Secagem de Gel Agar*. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), 2000.
- MORTOLA, V. B.; MEILI, L.; PINTO, L. A. A. *Determinação das isotermas de equilíbrio para cebola, gelatina e farinha de pescado: análise dos modelos de GAB, BET e Henderson*. Revista Vetor, v. 13, n° 2, p. 79-91, 2003.
- MULET, A.; GARCIA-PASCUAL, P.; SANJÚAN, N.; GARCIA-REVERTER, J. *Equilibrium isotherms and isosteric heat of morel*. Journal of Food Engineering, n° 53, p. 75-81, 2002.
- NAGARETHINAM, K.; MEENAKSHISUNDARAM, M. *Adsorption of Congo red on various activated carbons*. Water, Air, and Soil Pollution, v. 138, n° 1-4, p. 289-305, 2002.
- NAMASIVAYAM, C.; MUNIASAMY, N.; GAYATRI, K.; RANI, M.; RANGANATHAN, K. *Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel*. Bioresource Technology, v. 57, p. 37-43, 1996.
- OLIVEIRA, D. P. *Corantes como importante classe de contaminantes ambientais-um estudo de caso*. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Toxicologia e Análises Toxicológicas. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.
- OLIVEIRA, R. A.; OLIVEIRA, W. P. D.; PARK, K. J. *Determinação da difusividade efetiva de raiz de chicória*. Engenharia Agrícola Jaboticabal, v. 26, n° 1, p.181-189, 2006.
- OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L. *Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas*. Scientia Plena, v. 8, n° 9, p. 1-8, 2012.
- PAGE, G. E. *Factor influencing the maximum rates of air drying. shelled corn in thin layers*. Thesis (MSc), Purdue University, Indiana, 1949.
- PARK, K. J.; ANTONIO, G. C.; OLIVEIRA, R. A.; PARK, K. J. B. *Conceitos de processo e equipamentos de secagem*. Campinas, 2007.
- PARK, K. J.; NOGUEIRA, R. I. *Modelos de ajuste de isotermas de sorção de alimentos*. In: Engenharia Rural, Piracicaba: ESALQ/USP, v. 3, n° 1, p.81-86, 1992. In: PARK, K. J. B.; PARK, K. J.; CORNEJO, F. E. P.; FABBRO, I. M. D. *Considerações termodinâmicas das isotermas*. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais. v. 10, n° 1, p. 83-94, Campina Grande, 2008.
- PARK, K. J.; CORNEJO, F. E. P.; FABBRO, I. M. D. *Considerações termodinâmicas das isotermas*. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais. v. 10, n° 1, p. 83-94, Campina Grande, 2008.

- PAUL, R. E.; NISHIJIMA, W.; REYES, M.; CAVALETTO, C. C. *Postharvest handling and losse during marketing of papaya (Carica papaya L.)* Postharvest Biology and Technology, Amsterdam, v. 11, p 165-179, 1997.
- PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C.; Benvenuti, E. V. *Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel.* Dyes and Pigments, v. 76, p. 64-69, 2006.
- PAVAN, F. A.; MAZZOCATO, A. C.; GUSHIKEM, Y. *Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent.* Bioresource Technology, v. 99, p. 3162-3165, 2008.
- PINTO, R., B., *Remoção do corante têxtil preto de Remazol B de soluções aquosas usando adsorventes a base de casca de pinhão.* Dissertação de Mestrado Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- PORPINO, K. K. P. *Biossorção de ferro (ii) por casca de caranguejocides cordatus.* Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- PURKAIT, M. K.; MAITI, A.; DASGUPTA, S.; DE, S. *Removal of congo red using activated carbon and its regeneration.* Journal of Hazardous Materials. v. 145, p. 287-295, 2007.
- REEDY, M. C.; SIVARAMAKRISHNA, L.; REDDY, A. V. *The use an agricultural waste material, jujube seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium.* Journal of hazardous materials. v. 203, p. 118-127, 2012.
- RESENDE, L. P. *Reúso na indústria têxtil e lavanderias.* Hydra. p. 14-19, 2012.
- ROSOLEN, L. A; MONTEIRO, R. T. R.; DELLAMATRICE, P. M; KAMIDA, H. M. *Biodegradação de efluente têxtil e nove corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos.* Química Têxtil. v. 73, p. 831, 2004.
- ROYER, B. *Remoção de corantes têxteis utilizando casca de sementes de Araucaria angustifolia.* Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- SANTOS, S. A; SILVA, R. F.; PEREIRA, M. G.; ALVES, E.; MACHADO, J. C.; BORÉM, F. M.; GUIMARÃES, R. M.; MARQUES, E. R. *Estudos morfo-anatômicos de sementes de dois genótipos de mamão (Carica papaya L.).* Revista Brasileira de Sementes, v. 31, n° 2, p. 116-122, 2009.
- SCHWANKE, R, O. *Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas y por métodos cromatográficos.* Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.
- SILVA, A., S. *Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial composto central.* Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2008.

SINDITÊXTEL Disponível em: <http://www.sinditextilce.org.br/>. Acessado em 16/08/2013.

SMARANDA, C.; GAVRILESCU, M.; BULGARIU, D. *Studies on sorption of Congo red from aqueous solution onto soil*. Int. J. Environ. Res., v. 5, n° 1, p. 177-188, 2011.

STRUMILLO, C. Z.; KUDRA, T. *Drying: principles, applications and design*. In: HUGHES, R. *Topics in chemical engineering*. UK: Gordon and Breach Science Publisher, v. 3, 1986.

SYARIEF, A. M.; MOREY, R. V.; GUSTAFSON, R. J. *Thin-layer drying rate of sunflower seed*. Transaction of the ASAE, St. Joseph, v. 27, n° 1, p. 195-200, 1984.

THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. *Mathematical simulation of corn drying- A new model*. Transaction of the ASAE, v. 11, n° 4, p. 582-586, 1968.

TOR, A.; CELGELOGLU, Y. *Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud*. Journal Hazard Materials. V. B138, p. 409-415, 2006.

TWARDOKUS, R. G.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. *Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil*. Química Têxtil, n° 79, p. 32, 2005.

UMBUZEIRO, G. A.; OLIVEIRA, D. P.; RECH, C. M.; SALVADORI, D. M. F.; BAZO, A. P.; LIMA, R. O. A. *Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source*. ScienceDirect, / Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis. v. 626 p. 53-60, 2007.

VENTURINI, T.; BENCHIMOL, L. R.; BERTUOL, D. A.; ROSA, M. B.; MEILI, L. *Estudo da secagem e extração de sementes de mamão (Cariaca Papaya L.)*. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, n° 5, p. 950-959, 2012.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. *Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials*. Chemical Engineering Journal. v. 48, p. 354-364, 2009.

YANG, Q.; TAO, L.; YANG, M.; ZHANG, H. *Effects of glucose on the decolorization of Reactive Black 5 by yeast isolates*. Journal of Environmental Sciences, China, v. 20, n° 1, p. 105-108, 2008.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. *O descarte dos corantes têxteis*. Ciência Hoje. V. 29, n 174, p. 61-71, 2001.

ZHANG, Z.; MOGHADDAM, L.; O'HARA, I. M.; DOHERTY, W. O. S. *Congo red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse*. Chemical Engineering Journal. v. 178, p. 122-128, 2011.

ZHANG, L.; GUO, S. *Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis*. Applied Surface Science. v. 256, p. 2569-2576, 2010.

ZHU, C.; WANG L.; KONG L.; YANG X.; WANG L.; ZHENG S.; CHEN F.; MAIZHI F.; ZONG, H. *Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ +UV in aqueous solution*. Chemosphere. v. 4 p. 303-309, 2000.

APÊNDICE A

Resultados encontrados para a ρ_{real} da semente moída, através da picnômetria gasosa.

QUANTACHROME CORPORATION
Ultrapyc 1200e V4.01
Analysis Report

Fri Mar 22 11:37:30 2013

User ID: QA

Sample Parameters

Sample ID: MAMAO

Weight: 1.7279 g

Analysis Parameters

Cell Size - Small

V Added - Small: 12.6799 cc

V Cell: 19.0307 cc

Analysis Temperature: 18.8 C

Target Pressure: 19.0 psig

Type of gas used: DryHelium

Equilibration Time: Auto

Flow Purge: 3.0 min.

Maximum Runs: 10

Number Of Runs Averaged: 3

Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 1.4002 %

Average Volume: 1.9182 cc

Volume Std. Dev.: 0.0312 cc

Average Density: 0.9008 g/cc

Density Std. Dev.: 0.0147 g/cc

Coefficient of Variation: 1.6277 %

----- Run Data -----		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)

1	1.9104	0.9045
2	1.9116	0.9039
3	1.8731	0.9225
4	1.8878	0.9153
5	1.9390	0.8911
6	1.9187	0.9006
7	1.9358	0.8926
8	1.8779	0.9201
9	1.9540	0.8843
10	1.9227	0.8987

Fonte: Autor, 2014.

Resultados encontrados para a ρ_{real} da semente inteira, através da picnômetria gasosa.

QUANTACHROME CORPORATION
Ultrapyc 1200e V4.01
Analysis Report

Fri Mar 22 11:07:15 2013
User ID: QA

Sample Parameters

Sample ID: MAMAO
Weight: 10.1345 g

Analysis Parameters

Cell Size - Medium
V Added - Large: 80.7206 cc
V Cell: 58.2468 cc
Analysis Temperature: 18.4 C
Target Pressure: 19.0 psig
Type of gas used: DryHelium
Equilibration Time: Auto
Flow Purge: 1.0 min.
Maximum Runs: 10
Number Of Runs Averaged: 3
Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 3.1291 %
Average Volume: 11.7508 cc
Volume Std. Dev.: 0.4123 cc
Average Density: 0.8625 g/cc
Density Std. Dev.: 0.0299 g/cc
Coefficient of Variation: 3.5089 %

----- Run Data -----		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)

1	9.9962	1.0138
2	10.7613	0.9417
3	11.4359	0.8862
4	11.7516	0.8624
5	11.1961	0.9052
6	11.4907	0.8820
7	11.5096	0.8805
8	11.6389	0.8707
9	11.3111	0.8960
10	12.3023	0.8238

Fonte: Autor, 2014.