

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO**

**SECAGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E ESTUDO DA SUA
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAL PESADO**

GRASIELLI ORSO GRAEBIN

**TOLEDO – PR– BRASIL
Fevereiro de 2014**

GRASIELLI ORSO GRAEBIN

**SECAGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E ESTUDO DA SUA
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAL PESADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Orientadora: Prof^a. Dra. Márcia Teresinha Veit.

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Gracinda Marina Castelo da Silva.

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen.

TOLEDO – PR – BRASIL

Fevereiro de 2014

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

G734s Graebin, Grasielli Orso
Secagem do bagaço de cana-de-açúcar e estudo da sua aplicação na remoção de metal pesado / Grasielli Orso Graebin. -- Toledo, PR : [s. n.], 2014.
xviii ; 113 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Teresinha Veit
Coorientadora: Profa. Dra. Gracinda M. Castelo da Silva
Coorientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Engenharia química – Dissertações 2. Bagaço da cana-de-açúcar – Secagem – Adsorção 3. Metais pesados - Remoção 4. Níquel – Remoção 4. Adsorvente alternativo – Bagaço de cana-de-açúcar I. Veit, Márcia T., Orient. II. Silva, Gracinda M. Castelo da, Orient. III. Klen, Márcia Regina Fagundes, Orient. IV. T

CDD 20. ed. 660.28423

A minha família pelo incentivo e apoio em mais esta etapa da minha vida, em especial a minha mãe por estar me apoiando em todos os momentos e não permitindo que eu desistisse perante as dificuldades.

Eu amo vocês!

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus, por toda graça, força e disposição.

A minha mãe pelo apoio e incentivo.

A Professora Dra. Márcia Teresinha Veit pela orientação, disponibilidade, paciência e ensinamentos.

As Professoras Dra. Gracinda Marina Castelo da Silva e Dra. Márcia Regina Fagundes Klein pela co-orientação.

Aos amigos Sidmara Bedin, Grettya Maria Assunção, Dayse Duarte, Pláudio José Glitz Junior, Rodrigo Morgenstern, Sara Stofela, Aline Roberta de Pauli, Rafael Davis, Jorge Tonel, Guilherme Bazarin, Michelle Igreja e Eduardo Boffopelo apoio, amizade e companheirismo.

A Luiz Carlo Dada e Eder Pacheco pela disponibilidade e ajuda.

A todo o corpo docente do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

A todos os colegas do corpo discente do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e do curso de Engenharia Química.

A Fleusa pela disponibilidade e acompanhamento no Mestrado.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos envolvidos neste trabalho...

Meus Agradecimentos

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIACÕES.....	xii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação do trabalho	2
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1 Secagem	4
2.1.1 Curvas de secagem e da taxa de secagem.....	4
2.1.2 Modelos matemáticos da secagem	7
2.1.3 Coeficiente de difusividade mássica e energia de ativação.....	9
2.2 Adsorção	11
2.2.1 Parâmetros que influenciam no processo de adsorção	13
2.2.2 Cinética de adsorção	13
2.2.2.1 Cinética de pseudo-primeira ordem.....	14
2.2.2.2 Cinética de pseudo-segunda ordem.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Cana-de-açúcar.....	15
3.2 Bagaço de cana-de-açúcar	16
3.2.1 Composição do bagaço de cana-de-açúcar	19
3.3 Aplicações industriais do bagaço de cana-de-açúcar.....	21
3.5 Estudos de secagem e adsorção com bagaço de cana-de-açúcar.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1 Coleta do bagaço de cana-de-açúcar.....	26
4.1.1 Preparo e acondicionamento do bagaço de cana-de-açúcar .	27
4.2 Caracterização do material.....	27

4.2.1 Teor de cinzas.....	28
4.3 Caracterização do adsorvente bagaço de cana-de-açúcar	29
4.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	29
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura e Microanálise elementar por EDS.....	29
4.3.3 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria derivada (DTG)	30
4.3.4 Ponto de carga zero (PCZ)	31
4.4 Ensaio de secagem do bagaço de cana-de-açúcar	31
4.4.1 Umidade - perda por dessecação.....	32
4.4.2 Secagem em estufa com circulação forçada de ar	32
4.4.3 Secagem em secador convectivo	34
4.4.4 Curvas de secagem e taxa de secagem.....	36
4.5 Experimentos de adsorção	38
4.5.1 Adsorvente.....	38
4.5.2 Adsorbato	38
4.5.3 Reflexão de raio-X espectroscopia de fluorescência (TXRF)	39
4.5.4 Influência da dosagem do adsorvente	39
4.5.5 Cinética de adsorção	40
4.5.6 Influência das variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação na adsorção	41
4.6 Tratamento estatístico	41
5. RESULTADOS	44
5.1 Caracterização do material.....	44
5.1.1 Rotina Industrial.....	44
5.2 Teor de cinzas	46
5.3 Caracterização do adsorvente bagaço de cana-de-açúcar	47
5.3.1 Análise por espectroscopia no infravermelho	47
5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura e Microanálise elementar por EDS.....	49
5.3.3 Termogravimetria.....	51
5.3.4 Ponto de carga zero (PCZ)	53
5.4 Secagem em estufa com circulação forçada de ar.....	54
5.4.1 Curvas de secagem.....	54

5.4.2 Taxa de secagem	56
5.5 Secagem em secador convectivo.....	58
5.5.1 Planejamento Experimental Completo	58
5.5.2 Curvas de secagem.....	64
5.5.2 Taxa de secagem	66
5.6 Modelos de Secagem – Tratamento Estatístico	68
5.7 Coeficiente de difusividade mássico e energia de ativação	81
5.8 Adsorção	83
5.8.1 Influência da dosagem do adsorvente	83
5.8.2 Cinética de adsorção	85
5.8.3 Influência das variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação na adsorção - Planejamento experimental fatorial completo	87
6 CONCLUSÕES	94
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
LISTA DE ANEXOS	107
LISTA DE APÊNDICE	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Curva de secagem típica em condições constantes de secagem; teor de umidade em função do tempo.....	5
Figura 2.2 – Curva da taxa de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função do teor de umidade.	6
Figura 3.1 – Fluxograma bloco de extração.....	17
Figura 4.1 – Imagem aérea da usina sucroenergética.	26
Figura 4.2 – Coleta do bagaço de cana-de-açúcar.	26
Figura 4.3 – Acondicionamento do bagaço de cana-de-açúcar.	27
Figura 4.4 – Amostras de bagaço de cana-de-açúcar antes do início do processo de secagem.....	33
Figura 4.5 – Secagem do bagaço de cana-de-açúcar realizada em estufa.	34
Figura 4.6 – Módulo experimental de secagem convectiva. (1) Soprador de ar; (2) Psicrômetro; (3) Sistema de aquecimento; (4) Painel de controle; (5) Sistema de pesagem; (6) Anemômetro.....	35
Figura 4.7 – Visão interna da câmara de secagem do módulo experimental	35
Figura 5.1– Espectro de infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar em pastilhas de KBr.....	47
Figura 5.2– Micrografias do bagaço de cana-de-açúcar antes da adsorção em escala (a) 50x, (b) 200x, (c) 200x e (d) 2.00 KX.....	49
Figura 5.3 – Espectro de energia dispersiva do biossorvente bagaço de cana-de-açúcar.....	50
Figura 5.4 – Curvas termogravimétricas do biossorvente bagaço de cana-de-açúcar sob atmosfera de N ₂	52
Figura 5.5 – Dados experimentais do PCZ para o bagaço de cana-de-açúcar (30°C, 180 rpm, dosagem =1 g L ⁻¹ , 24 horas).....	53
Figura 5.6 – Curva de secagem adimensional para o bagaço de cana-de-açúcar em diferentes temperaturas.	55
Figura 5.7 – Taxa de secagem do bagaço de cana-de-açúcar para as temperaturas de: (a) 60 °C; (b) 70 °C; (c) 80 °C; (d) 90 °C e (e) 100 ± 2 °C.....	57

Figura 5.8 – Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental para a variável temperatura e velocidade do ar secante na resposta tempo para atingir a umidade de equilíbrio com nível de significância de 5%.....	60
Figura 5.9 – (a) Valores preditos x resíduos; (b) Diagrama de dispersão.....	62
Figura 5.10 – (a); (b) Superfície de resposta e curva de nível do tempo necessário para atingir a umidade de equilíbrio em função da temperatura e velocidade do ar secante	63
Figura 5.11 – Curva de secagem convectiva adimensional para o bagaço de cana-de-açúcar em diferentes velocidades de fluxo gasoso e diferentes temperaturas.....	65
Figura 5.12 – Taxa de secagem convectiva do bagaço de cana para diferentes velocidades do ar de secagem e diferentes temperaturas: (a) 1,5 m s ⁻¹ e 60 °C; (b) 2,5 m s ⁻¹ e 60 °C; (c) 1,5 m s ⁻¹ e 100 °C; (d) 2,5 m s ⁻¹ e 100 °C; (e) 2,0±0,2 m s ⁻¹ e 80±2 °C.....	66
Figura 5.13 – Modelos matemáticos de secagem do bagaço de cana em estufa para diferentes temperaturas de secagem: (a) 60 °C; (b) 70 °C; (c) 80 °C; (d) 90 °C e (e) 100±2 °C	74
Figura 5.14 – Modelos matemáticos de secagem do bagaço de cana para diferentes velocidades do ar de secagem: (a) 1,5 m s ⁻¹ e 60 °C; (b) 2,5 m s ⁻¹ e 60 °C; (c) 1,5 m s ⁻¹ e 100 °C; (d) 2,5 m s ⁻¹ e 100 °C; (e) 2,0±0,2 m s ⁻¹ e 80±2 °C.....	80
Figura 5.15 – (a) Efeito da dosagem do adsorvente bagaço de cana-de-açúcar na adsorção do metal níquel (b) % de remoção (C ₀ = 8,2±0,05 meq L ⁻¹ ; 75 rpm, 25°C, pH 4,0, 180 minutos).....	83
Figura 5.16 – Cinética de adsorção do íon níquel (T=25°C, pH= 4,0, 75 rpm, massa de bagaço 0,1 g).....	85
Figura 5. 17 – Dados experimentais e modelagem cinética da adsorção do metal níquel pelo bagaço de cana-de-açúcar durante 120 minutos.....	87

Figura 5.18 – Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental fatorial completo para as variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação na resposta quantidade de metal removida com nível de significância de 5%.....	89
Figura 5.19 – (a) Valores preditos x resíduos; (b) Diagrama de dispersão.....	91
Figura 5.20 – (a); (b) Superfície de resposta e curva de nível do processo de adsorção.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Modelos matemáticos utilizados na secagem de produtos agrícolas.	9
Tabela 3.1 - Produção e destinação de cana-de-açúcar por região (mil toneladas)	16
Tabela 3.2 - Composição média característica do bagaço de cana-de-açúcar....	19
Tabela 3.3 - Diferentes condições experimentais para secagem do bagaço de cana-de-açúcar e seu emprego na adsorção.....	25
Tabela 4.1 - Intervalo utilizado para construir o Planejamento experimental fatorial completo para a secagem do bagaço de cana-de-açúcar.....	43
Tabela 4.2 - Intervalo utilizado para construíro Planejamento experimental fatorial completo para o processo de adsorção com o bagaço de cana-de-açúcar.....	43
Tabela 5.1 - Valores estimados (cana picada-composta) e valores obtidos no processo industrial (extrato-bagaço).	45
Tabela 5.2 - Atribuições dos comprimentos de onda e faixas de adsorção para o bagaço de cana-de-açúcar.....	48
Tabela 5.3 - Composição quantitativa do bagaço de cana-de-açúcar (método ZAF 2 repetições).....	51
Tabela 5.4 - Matriz do planejamento experimental com quadruplicata no ponto central em seus valores codificados e reais para a secagem do bagaço de cana-de-çúcar.....	59
Tabela 5.5 - Tabela de coeficientes para a resposta tempo para atingir a umidade de equilíbrio.....	60
Tabela 5.6 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo com nível de confiança de 95%.....	61
Tabela 5.7 - Parâmetros obtidos dos modelos de secagem do bagaço em estufa em diferentes temperaturas e secador convectivo em diferentes temperaturas e velocidades do ar de secagem.....	69

Tabela 5.8 - Análise de variância (ANOVA) e coeficiente de determinação para a secagem do bagaço de cana-de-açúcar em estufa nas diferentes temperaturas com nível de significância de 5%.	70
Tabela 5.9 - Análise de variância (ANOVA) e coeficiente de determinação para a secagem de bagaço de cana-de-açúcar em secador convectivo a temperaturas e velocidades do ar de secagem diferentes para um nível de significância de 5%. 76	
Tabela 5.10 – Difusividade efetiva para o modelo placa plana de 5 termos em diferentes temperaturas e velocidade do ar de secagem do bagaço de cana-de-açúcar	82
Tabela 5.11 – Constantes cinéticas de adsorção do níquel, q_e estimado, e coeficientes de determinação para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda do bagaço de cana de açúcar.....	86
Tabela 5.12 – Matriz do planejamento experimental fatorial completo, seus valores codificados e reais para a adsorção do bagaço de cana-de-açúcar.....	88
Tabela 5.13 – Tabela de coeficientes para a resposta quantidade de metal removida.....	89
Tabela 5.14 – Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência da velocidade de agitação e temperatura na remoção do metal níquel utilizando bagaço de cana-de-açúcar com nível de confiança de 95%.....	91

LISTA DE ABREVIATÖES

FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MEV e EDS	Microscopia eletrônica de varredura e microanálise elementar
TGA e DTG	Termogravimetria e termogravimetria derivativa
A	Área da superfície exposta a secagem (m ²)
ANOVA	Análise de variância
B	Coefficiente linear
BRIX	Teor de sólidos solúveis
C _e	Concentração de equilíbrio dos metais na solução (mg L ⁻¹)
i	Números na série Placa plana
D ₀	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (m ² s ⁻¹)
D _{ef}	Difusividade efetiva (m ² s ⁻¹)
E _a	Energia de ativação (KJ mol ⁻¹)
GL	Graus de liberdade
R	Constante universal dos gases (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
k ₁	Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (min ⁻¹)
k ₂	Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g mg ⁻¹ min ⁻¹)

L	Espessura da amostra (m)
L_0	Espessura inicial da amostra (m)
M	Massa de adsorvente (g), base seca
MQ	Média quadrática dos resíduos
M_{umida}	Massa da amostra úmida (g) a cada intervalo de tempo
M_{seca} ou M_s	Massa da amostra seca (g) obtida em estufa
N	Conteúdo de cinzas (g)
P	Erro médio relativo
P_1	Massa da cápsula + amostra incinerada (g)
P_2	Massa da cápsula (g)
P_3	Massa da amostra + cápsula (g)
PCZ	Ponto de carga zero
q_e	Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
q_t	Quantidade de metais adsorvida em um tempo (min) (mg g^{-1})
dX/dt	Velocidade ou taxa de secagem (g de H_2O ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$))
RM	Erro médio quadrático
R^2	Coefficiente de determinação
SQ	Soma quadrática
T	Tempo(s) e/ou (min)

X	Teor de umidade da amostra (Kg água (Kg matéria seca) ⁻¹)
X ₀	Teor de umidade inicial (Kg água (Kg matéria seca) ⁻¹)
X _{bs}	Umidade da amostra em base seca (g de H ₂ O (g de sólido seco) ⁻¹)
X _e	Teor de umidade de equilíbrio (Kg água (Kg matéria seca) ⁻¹)
Z	Direção na qual ocorre a transferência de massa (m)

SECAGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E ESTUDO DA SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAL PESADO

AUTORA: GRASIELLI ORSO GRAEBIN

ORIENTADORA: PROF. DR. MÁRCIA TERESINHA VEIT

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP:85.903-000 – Toledo – PR, Brasil, defendida em 28 de fevereiro de 2014, 113 p.

RESUMO

O crescimento do setor sucroalcooleiro tem potencializado a geração de grandes quantidades de resíduos como o bagaço de cana-de-açúcar, fato que tem incentivado a pesquisa de novas alternativas para sua aplicação. Este trabalho teve como objetivo a secagem em estufa e em secador convectivo do bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na remoção do metal níquel. Os espectros de fluorescência de raios-X detectaram a presença de C, O e Si no biossorvente, além de uma estrutura fibrosa e fragmentada aparentemente. A análise térmica demonstrou que o bagaço possui estabilidade térmica até 80 °C e quatro estágios de perda de massa e decomposição de seus componentes. O ponto de carga zero (PCZ) do bagaço de cana-de-açúcar foi de 5,38. A secagem em estufa apresentou a temperatura de 80 °C como mais apropriada para estabelecer o equilíbrio ao final do processo de secagem do bagaço de cana em 140 minutos. Na secagem convectiva os melhores resultados obtidos pelo planejamento experimental 2^2 com 4 pontos centrais foram a temperatura de 80 °C e velocidade do ar de secagem de $2,0 \text{ m s}^{-1}$ atingindo a umidade de equilíbrio (X_e) em $85 \pm 8,66$ minutos. O modelo de Page representou melhor a cinética de secagem do bagaço de cana com coeficiente de determinação de 0,9948. O coeficiente de difusividade e a energia de ativação para as melhores condições de secagem investigadas foram de $1,4340 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e 0,58

KJ mol⁻¹. No processo de adsorção de níquel as variáveis otimizadas pelo Planejamento Experimental Completo 2³ foram pH de 5,0, temperatura de 25 °C e velocidade de agitação de 150 rpm. A cinética de adsorção do níquel pelo bagaço de cana foi de $1,43 \pm 0,024$ meq g⁻¹ para um tempo de equilíbrio de 120 minutos. O bagaço de cana-de-açúcar por ser um subproduto agroindustrial de baixo custo, renovável e biodegradável, demonstra ser um adsorvente potencial para a remoção do metal níquel.

Palavras-chave: secagem, adsorção, bagaço de cana-de-açúcar.

DRYING BAGASSE FROM SUGAR CANE AND STUDY OF ITS APPLICATION IN REMOVING HEAVY METAL

AUTHOR: GRASIELLI ORSO GRAEBIN

SUPERVISOR: PROF. DR. MÁRCIA TERESINHA VEIT

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP:85.903-000 – Toledo – PR, Brazil, presented on February, 28th 2014, 113 p.

ABSTRACT

The growth of the sugarcane sector has enhanced the generation of large amounts of waste such as bagasse from sugar cane, a fact that has encouraged the search for new alternatives of its use. This study aimed to kiln drying and convective dryer bagasse sugarcane and its application in the removal of metal nickel. Fluorescence spectra of X-rays detected the presence of C, O and Si in the biosorbents, and a fibrous structure and apparently fragmented. Thermal analysis has demonstrated that the bagasse has thermal stability up to 80 °C and four stages of weight loss and decomposition of its components. The point of zero charge was 5,38. The ash content of 4,4%. The kiln drying showed the best results obtained by the experimental design 2^2 with 4 center points were showed the temperature of 80 °C as more suitable for balancing the end of the drying process of sugar cane bagasse in 140 minutes. In convective drying the best results were at a temperature of 80 °C and the drying air speed of 2,0 m s⁻¹ reaching the equilibrium moisture content (X_e) in 85±8,66 minutes. Page's model represented better the kinetics, with R^2 of 0,9948. The coefficient of diffusivity and activation energy for the best drying conditions investigated were 1,4340 x 10⁻¹² m² s⁻¹ and 0,58 kJ mol⁻¹. In the adsorption process optimized variables by Experimental Design Full 2^3 values showed the following: pH = 5,0, temperature = 25°C, agitation rate = 75 rpm and adsorbent mass of 0,1 g. The adsorption kinetics of bagasse presented a q_{eq} of 1,43 ± 0,024 mg g⁻¹ in a time of 120

minutes. The sugar cane bagasse being a low cost, renewable and biodegradable agroindustrial by product, proves to be a potential adsorbent for the removal of nickel metal.

Keywords: drying, adsorption, sugarcane bagasse.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, com produção de mais de 490 milhões de toneladas por ano (safra 2011/2012). É também o primeiro produtor mundial de açúcar, responsável por 25% da produção e 50% das exportações. Como segundo produtor mundial de etanol é responsável por 20% da produção e 20% das exportações (UNICA, 2012).

Estima-se que até 2020 cerca de 90 novas unidades de indústrias sucroenergéticas devem ser implantadas em diferentes regiões do país para suprir a expectativa de crescimento do setor (UNICA, 2012).

Sendo assim, a cana-de-açúcar ganha mundialmente espaço nas mais diversas áreas, de formas inovadoras e para variados fins. Aliado ao desenvolvimento científico e tecnológico está a preocupação com o impacto ambiental, a globalização da produção e do mercado que exige uma produção em larga escala em todos os setores da indústria, gerando uma grande diversidade de resíduos que devem receber destinação adequada (SUN *et al.*, 2004).

O bagaço resultante da moagem da matéria prima é considerado atualmente o maior resíduo da agricultura brasileira (CONAB, 2012). A principal finalidade desse bagaço é para a cogeração de energia, que é pouco utilizada no Brasil, tendo em vista que em 2011 apenas 30% das usinas estavam ligadas a rede elétrica como geradoras de energia (UNICA, 2012). O restante do resíduo é utilizado para os mais diversos fins como na produção de ração animal, bioplásticos, papel, cimento, cosméticos e adsorventes.

Segundo ANJOS (2009) e SUN *et al.* (2004), a cada safra toneladas de bagaço de cana são descartados inadequadamente.

Sendo assim, este trabalho tem por objetivo estudar a cinética de secagem do bagaço de cana-de-açúcar em estufa e em secador convectivo, no intuito de aplicar o bagaço como material adsorvente de metal pesado em sistema batelada. Este objetivo geral apresenta-se dividido nos seguintes objetivos específicos:

- Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar cedido pela usina;

- Obtenção das curvas da cinética de secagem do bagaço de cana-de-açúcar em estufa com circulação e renovação de ar, variando a temperatura do ar de secagem;
- Obtenção das curvas da cinética de secagem do bagaço de cana-de-açúcar em um secador convectivo de túnel de vento empregando um planejamento experimental e análise estatística;
- Ajuste dos dados experimentais de secagem aos modelos matemáticos disponíveis na literatura;
- Determinação dos valores dos coeficientes de difusão mássico e de energia de ativação para secagem em estufa e secador convectivo;
- Obtenção da curva cinética de adsorção do metal níquel;
- Avaliação da dosagem do material adsorvente na capacidade de adsorção do metal níquel;
- Ajuste dos dados cinéticos experimentais de adsorção aos modelos matemáticos obtidos na literatura;
- Estudo do efeito do pH da solução, da velocidade de agitação e da temperatura do sistema no processo de adsorção do níquel em sistema batelada utilizando planejamento experimental e análise estatística;

1.1 Motivação do trabalho

Dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2012) estimam um processamento de cana-de-açúcar na safra de 2012/2013 de aproximadamente 596,63 milhões de toneladas. Este fato associado ao crescimento do setor sucroalcooleiro vem, portanto potencializar a geração de grandes quantidades de resíduos como o bagaço de cana-de-açúcar avaliado em aproximadamente 180 milhões de toneladas na safra 2012/2013 (CONAB, 2012).

A busca por alternativas para o uso deste bagaço vem sendo cada vez mais explorada tanto por setores acadêmicos quanto industriais. Dentre os diversos processos desenvolvidos, a secagem do bagaço de cana-de-açúcar vem

ganhando espaço no campo das pesquisas, mostrando-se eficiente principalmente em relação à retirada da umidade excessiva e a diminuição do volume de armazenagem, evitando assim a decomposição do bagaço ao longo do tempo. O bagaço de cana seco apresenta potencial de aplicação no tratamento de efluentes contaminados, pois se trata de um material adsorvente de baixo custo, renovável, biodegradável e conforme estudos com alta capacidade de adsorção (ALBERTINI *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2011).

Desta forma, o presente estudo visa avaliar o resíduo bagaço de cana-de-açúcar no processo de secagem seguido pelo processo de adsorção de metal, proporcionando uma nova alternativa para a aplicação do bagaço de cana.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Secagem

A secagem é definida como sendo a remoção de uma substância volátil (comumente, mas não exclusivamente, a água) agregada a um sólido para uma fase gasosa insaturada através da vaporização térmica (FOUST *et al.*, 1982). O processo tem por objetivo remover o excesso de água dos produtos *in natura* significativamente, até atingir um nível de umidade ideal, aumentando o tempo de conservação e a vida útil do produto e facilitando seu transporte, manuseio e armazenamento. Também promove estabilidade dos componentes químicos à temperatura ambiente por longos períodos de tempo e oferece proteção contra degradação enzimática e oxidativa (PARK *et al.*, 2001).

O tipo de secagem a ser utilizada depende, dentre outros fatores, do produto a ser desidratado (forma, estrutura e dimensão), sua constituição química, das características físicas do produto final desejado, juntamente com as propriedades do ar de secagem, limites de temperatura e o meio de transferência de calor adotado, determinados em função da sensibilidade dos compostos químicos e suas estruturas armazenadoras, procurando evitar a perda ou degradação desses compostos (PARK *et al.*, 2006; FIORENTIN *et al.*, 2010; VENSKUTONIS, 1997; LEWINSOHN *et al.*, 1998). Se realizada de maneira inadequada, a secagem poderá reduzir a qualidade do produto, antes mesmo da armazenagem ou acelerar seu processo de degradação (BIAGI *et al.*, 2002).

2.1.1 Curvas de secagem e da taxa de secagem

Na secagem de um sólido com altos teores de umidade, mediante um gás a uma temperatura e umidade fixas, imediatamente depois do contato entre a amostra e o meio secante, a temperatura do sólido ajusta-se até atingir um regime permanente (FOUST *et al.*, 1982). Se o sólido é poroso, boa parte da água é evaporada a uma taxa constante de secagem. Esse período continua enquanto a

água do interior do sólido pode movimentar-se rapidamente até a superfície do mesmo, de modo a repor a água evaporada. Durante esse período, a temperatura do sólido iguala-se a temperatura de bulbo úmido (GEANKOPLIS, 1993).

Uma vez que as temperaturas do sólido tenham atingido a temperatura de bulbo úmido do gás, elas permanecem bastante estáveis, sendo que a concordância entre elas é imperfeita, em virtude das defasagens entre o movimento de massa e de calor, e a taxa de secagem também permanece constante. O período termina quando o sólido atinge um teor de umidade crítico, o qual depende fortemente das condições de secagem. Além deste ponto, a temperatura da superfície eleva-se e a taxa de secagem cai rapidamente. O período de taxa decrescente pode ser bem mais dilatado que o período de taxa constante, embora a remoção de umidade seja muito menor (FOUST *et al.*, 1982). A velocidade de secagem cessa quando a umidade do sólido possui uma pressão de vapor igual à pressão de vapor d'água do ar. O teor de umidade de equilíbrio resultante (que é o menor teor de umidade atingível no processo de secagem) para um dado sólido é uma função da temperatura e da umidade relativa do ar (BENNETT, 1978). A Figura 2.1 mostra uma curva típica de secagem obtida experimentalmente, para um sólido úmido mediante um fluxo gasoso a uma determinada temperatura, apresentando sempre o mesmo comportamento. A Figura 2.2 representa o gráfico da velocidade ou taxa de secagem em função do teor de umidade, obtida a partir de derivação dos dados (FOUST *et al.*, 1982).

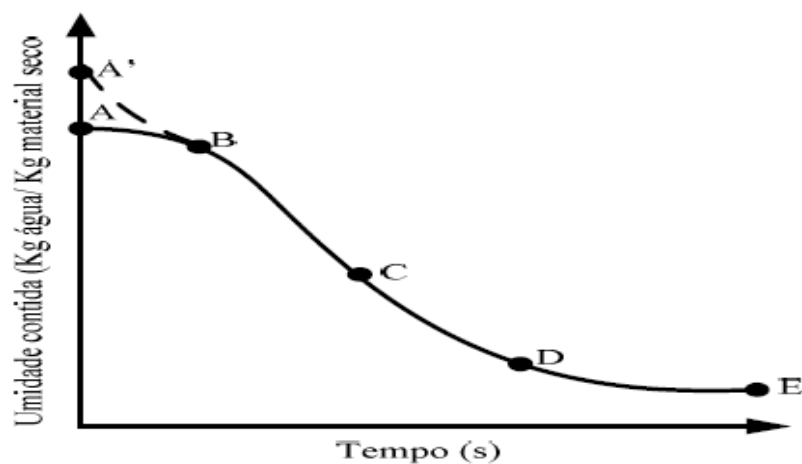


Figura 2. 1 - Curva de secagem típica em condições constantes de secagem; teor de umidade do sólido em função do tempo (GEANKOPLIS, 1993).

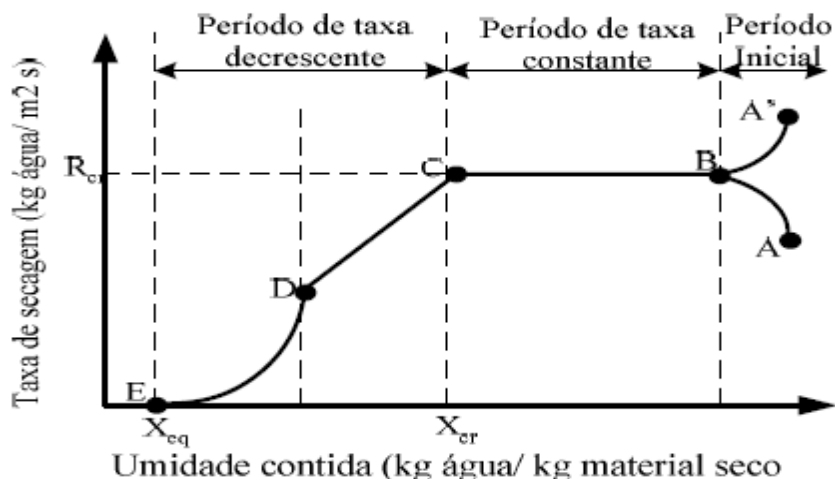


Figura 2. 2 -Curva da taxa de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função do teor de umidade (GEANKOPLIS, 1993).

O período de secagem representado pelo segmento AB e/ou A'B das curvas da Figura 2.1 e da Figura 2.2 corresponde ao período de regime não permanente ou período de acondicionamento do material. Nesse momento, o sólido e o meio secante tendem a atingir o equilíbrio entre suas temperaturas. No segmento A'B, pode-se observar a ocorrência de uma velocidade decrescente, comumente encontrada. O meio secante encontra-se a uma temperatura mais baixa que a do sólido, absorvendo o calor sensível deste. No entanto, A'B pode ocorrer com uma velocidade crescente em alguns casos (FERRARI, 2009; FOUST *et al.*, 1982; MENEZES, 2010).

Uma vez que as temperaturas do interior do sólido tenham atingido a temperatura de bulbo úmido do meio secante, elas permanecem bastante estáveis e a taxa de secagem permanece constante. Esse período é o período de secagem a taxa constante mostrado no segmento BC de ambas as figuras, onde toda a superfície exposta do sólido está saturada de água (FOUST *et al.*, 1982).

O mecanismo do deslocamento do líquido, e por isso a velocidade deste movimento varia acentuadamente com a própria estrutura do sólido. Nos sólidos que têm espaços vazios (poros) relativamente grandes, o movimento será, possivelmente, controlado pela tensão superficial e pelas forças de gravidade no interior do sólido. Para os sólidos com estruturas fibrosas ou amorfas, o movimento do líquido ocorre por difusão através do sólido. Desde que as taxas de difusão sejam menores que o escoamento por gravidade ou por capilaridade, os

sólidos nos quais a difusão controla o movimento do líquido tendem a ter períodos com taxas constantes mais curtos, ou mesmo secarem sem que haja um período de taxa constante perceptível. O período termina quando o sólido atinge o teor de umidade crítico no ponto C, indicados nas Figuras 2.1 e 2.2, neste momento o teor de umidade é mínimo para suprir a evaporação superficial (FOUST *et al.*, 1982; MENEZES, 2010).

Além deste ponto, a temperatura da superfície eleva-se e a taxa de secagem cai rapidamente. O período de taxa decrescente pode ser bem maior que o período de taxa constante, embora a perda de umidade seja muito menor. Entre os pontos C e D, denominado o “primeiro período de secagem a taxa decrescente” a superfície fica gradativamente mais pobre em líquido, pois a velocidade do movimento do líquido para a superfície é menor que a velocidade com que a massa é transferida da superfície, a umidade continua diminuindo até que a superfície fique sem água livre no ponto D, denominado teor de umidade de equilíbrio, neste momento não há na superfície, qualquer área significativamente saturada no líquido (FOUST *et al.*, 1982; GEANKOPLIS, 1993).

Nos teores de umidade mais baixos do que os do ponto D da Figura 2.2, toda a evaporação ocorre a partir do interior do sólido. À medida que o teor de umidade continua a cair à distância a ser coberta na difusão do calor e da massa aumenta até chegar ao ponto E (X_E), onde o teor de umidade de equilíbrio é atingido, ou seja, teor máximo de secagem. Este período é denominado o segundo período de taxa decrescente (FOUST *et al.*, 1982; FERRARI, 2009).

2.1.2 Modelos matemáticos da secagem

Os modelos matemáticos são ferramentas úteis utilizadas na estimativa do tempo necessário para redução do teor de água do produto, sob diferentes condições de secagem, auxiliando nas tomadas de decisão e contribuindo na melhoria da eficiência do processo (ANDRADE *et al.*, 2003). Também apresentam relevância no momento de se projetar corretamente os equipamentos. O ajuste de diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais é de indispensável importância e para a escolha de um sistema adequado de secagem devem-se

analisar vários fatores, como tempo, energia e propriedades do produto (PARK *et al.*, 2001).

Na literatura são citados vários modelos para se analisar a secagem de produtos agrícolas (teóricos, empíricos e semi-empíricos).

Os modelos teóricos levam em consideração apenas a resistência à transferência da água (difusividade efetiva), descrevem a taxa decrescente de secagem de um sólido e consideram geralmente como mecanismo principal, a difusão baseada na segunda Lei de Fick (BROOKER *et al.*, 1992; PANCHARIYA *et al.*, 2002). Para os modelos empíricos a abordagem é com base em dados experimentais e análises adimensionais. Derivam uma relação direta entre o conteúdo médio de água e o tempo de secagem. Eles negligenciam os fundamentos do processo de secagem e seus parâmetros não têm nenhum significado físico. No entanto, apesar de não darem uma visão clara e precisa dos fenômenos que acontecem durante a secagem, eles podem descrever a curva de secagem, para as condições em que foi realizado o estudo (PANCHARIYA *et al.*, 2002; KEEY, 1972; BROOKER *et al.*, 1992). Os modelos semi-empíricos oferecem um compromisso entre a teoria e a aplicação. Tais modelos baseiam-se geralmente na Lei de Newton para resfriamento aplicado a transferência de massa, presumindo-se que as condições sejam isotérmicas e que a resistência à transferência de umidade se restrinja apenas a superfície do produto (SYARIEF *et al.*, 1984; BROOKER *et al.*, 1992).

Embora várias teorias tenham sido propostas para descrever a evolução do processo da secagem de produtos agrícolas, na maioria das vezes, as relações empíricas e semi-empíricas têm-se mostrado como melhores opções para prever esse processo. A validade dessas teorias restringe-se às condições sob as quais os dados experimentais foram obtidos (BROOKER *et al.*, 1992). Segundo BARROZO *et al.* (1998), a utilização de equações semi-empíricas para representar a cinética de secagem de produtos agrícolas visa buscar uma forma de representar o comportamento da secagem que se ajuste melhor aos dados experimentais.

Na Tabela 2.1 são apresentados alguns modelos amplamente utilizados na secagem de produtos agrícolas.

Tabela 2. 1 - Modelos matemáticos utilizados na secagem de produtos agrícolas.

Modelo		Equação
Page (1949)	Empírico	$Y = e^{(-K t^n)}$ (2.1)
Henderson e Pabis (1961)	Empírico	$Y = ae^{-Kt}$ (2.2)
Newton O'Callaghan (1971)	Semi-empírico	$Y = e^{(-Kt)}$ (2.3)
Logarítmico	Semi-empírico	$Y = ae^{-Kt} + c$ (2.4)
Placa Plana - Crank (1975)	Teórico Difusional	$Y = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} e^{\left[-(2i+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4L_0^2}\right]}$ (2.5)
Midilli <i>et al.</i> (2002)	Semi-empírico	$Y = ae^{-Kt^n} + bt$ (2.6)

Em que:

Y razão da umidade do produto adimensional;

t tempo de secagem (s);

K constantes de secagem (h^{-1});

a, b, c e n coeficientes dos modelos;

i número de termos na série;

D_{ef} difusividade mássica efetiva ($m^2 s^{-1}$);

L_0 Metade da espessura da amostra (m).

2.1.3 Coeficiente de difusividade mássica e energia de ativação

A teoria difusional se fundamenta na Lei de Fick (CRANK, 1975), a qual expressa que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração da água. Assim, pode-se utilizar o modelo da difusão com a 2ª Lei de Fick para descrever os dados de secagem e determinar o coeficiente de difusividade. Para secagem em sistemas de coordenadas cartesianas,

unidirecional, a 2ª Lei de Fick da Difusão é dada pela Equação (2.7) (BENDLIN, 2003).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \right) \quad (2.7)$$

Em que:

D_{ef} coeficiente de difusividade mássica efetiva da água na amostra ($m^2 s^{-1}$);

X teor de umidade da amostra ($kg \text{ água } kg \text{ matéria seca}^{-1}$);

t tempo de secagem (s);

z direção na qual ocorre a transferência de massa (m).

Segundo BENDLIN (2003) e DOYMAZ (2007) as condições iniciais e de contorno para uma placa semi-infinita são:

$$\text{C.I.: } t = 0, X(z,0) = X_0 \quad (2.8)$$

$$\text{C.C.: } z = L_0, X(L,t) = X_e \text{ (na superfície)} \quad (2.9)$$

$$z = 0, \frac{\partial X}{\partial z} = 0 \text{ (umidade máxima no centro)} \quad (2.10)$$

Em que:

X_0 Teor de umidade inicial ($kg \text{ água } kg \text{ matéria seca}^{-1}$);

X_e Teor de umidade de equilíbrio ($kg \text{ água } kg \text{ matéria seca}^{-1}$);

L Espessura da amostra (m);

L_0 Espessura inicial da amostra (m).

Supondo que na placa plana a umidade se distribui uniformemente, e que a resistência externa seja desprezível, a solução analítica da Lei de Fick é dada na

forma de uma série infinita (CRANK, 1975), representada pela Equação (2.5) (BENDLIN, 2003; DOYMAZ, 2007).

O coeficiente de difusão é obtido pelo ajuste das curvas cinéticas experimentais de secagem, sendo também denominado de difusividade mássica efetiva (D_{ef}), pois envolve os efeitos de todos os fenômenos que podem intervir sobre a migração da água, sendo dependente da temperatura, como mostra a equação de Arrhenius (DOYMAZ, 2007).

$$D_{ef} = D_0 e^{\left(-\frac{E_a}{R(T)}\right)} \quad (2.11)$$

Em que:

- D_0 fator pré-exponencial da equação de Arrhenius ($m^2 s^{-1}$);
- R constante universal dos gases ($8,314 \text{ j mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);
- T temperatura absoluta (K);
- E_a energia de ativação (KJ mol^{-1}).

2.2 Adsorção

O processo de adsorção é baseado na separação de componentes de uma mistura através do fenômeno físico de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual um componente da fase fluida, denominado adsorbato, é transferido para a superfície de um sólido, denominado adsorvente. Essa transferência acontece até que ocorra o equilíbrio entre as concentrações do adsorbato na solução e no adsorvente. Devido a essa diferença de concentração, forma e polaridade, o adsorbato desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido/sólido, ao atingir à superfície, difunde-se através dos poros do adsorvente e é adsorvido nos sítios ativos (McCABE *et al.*, 2001; FOUST *et al.*, 1982).

Em relação às forças intermoleculares responsáveis pelo processo, a adsorção pode ocorrer de duas maneiras:

- Adsorção física, ou fisissorção: É um processo rápido, envolve apenas forças físicas em especial a de Van der Waals, facilmente reversível permite a recuperação do adsorbato e regeneração do adsorvente para posterior reutilização através do processo inverso (dessorção), por diminuição da pressão ou aumento da temperatura do sistema, pois as forças de atração envolvidas são mais fracas que as ligações químicas. A molécula adsorvida não reage com o adsorvente e nem se dissolve no seu interior, não ocorre nenhuma alteração em sua natureza química, o que faz com que permaneça inteiramente sobre a superfície do poro (MAGDALENA, 2010; ALVES, 2007).

- Adsorção química, ou quimissorção: É resultado de uma interação muito mais intensa do que a adsorção física. São formadas ligações químicas entre as moléculas da superfície do adsorvente e adsorbato, ocorrendo transferência de elétrons em forma de monocamada. O processo é praticamente irreversível, a substância quimissorvida não pode retornar a condição inicial pela dessorção, seja pelo aumento da temperatura ou pela diminuição da pressão do sistema devido às alterações na natureza química do adsorbato. Pode ser precedida de adsorção física, o calor envolvido é semelhante aos calores de reação e a variação de entalpia é positiva, desta forma, temperaturas mais elevadas favorecem a adsorção (DABROWSKI, 2001).

EL-NABARAWY *et al.* (1997) e Alves (2007) comentam que várias são as técnicas com princípios químicos, físicos e biológicos usadas no tratamento dos mais variados tipos de poluentes. A escolha da técnica mais adequada depende principalmente das características físico-químicas do poluente e das condições nas quais o tratamento ocorrerá.

Dentre estas técnicas, a adsorção pode ser utilizada em diversas situações e, se caracteriza por ser eficiente mesmo quando a concentração do poluente é muito baixa (ALVES, 2007). O processo mostra-se uma alternativa atraente para o uso de materiais naturais que estão disponíveis em grandes quantidades, ou resíduos de certas operações industriais e agrícolas, como o bagaço de cana-de-açúcar que possui baixo custo e um potencial adsorvente para diferentes contaminantes aquáticos tanto na escala laboratorial como industrial (FERNANDEZ *et al.*, 2012 ; ALBERTINI *et al.*, 2007; SANTOS, 2008).

2.2.1 Parâmetros que influenciam no processo de adsorção

AKSU (2005) e FU & VIRARAGHAVAN (2001) apresentaram em seus estudos os parâmetros, pH (pode afetar não só a capacidade de adsorção, mas também a solubilidade de alguns adsorventes), temperatura (importante parâmetro de projeto que pode afetar a capacidade de adsorção na aplicação real do adsorvente), concentração do efluente, tamanho de partícula (diretamente relacionado a capacidade de adsorção) e velocidade de agitação (importante para superar a resistência na transferência de massa externa) como os principais fatores que influenciam no processo de adsorção de metais pesados.

Segundo NOLL *et al.* (1992), além da necessidade do conhecimento dos parâmetros de natureza química e física do sistema, é necessário também o conhecimento dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio, além da taxa de adsorção suportada pelo adsorvente, sendo estas informações determinadas geralmente em experimentos em escala laboratorial.

2.2.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é o primeiro passo para a investigação sobre a possibilidade de uso de um adsorvente em determinado processo de separação, sendo fundamental para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes, pois permite obter a velocidade de adsorção, variação da concentração da espécie química da fase fluída, bem como o tempo de equilíbrio do processo (ROYER, 2008; HO *et al.*, 2002). Depende das características físico-químicas do adsorbato (natureza, peso molecular, solubilidade, etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros), da solução (pH, temperatura e concentração) e do sistema experimental (ALVES, 2007).

Para avaliar os mecanismos que controlam o processo de adsorção como reação química, difusão ou transferência de massa, vários modelos cinéticos podem ser utilizados, com destaque para os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

2.2.2.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

A equação da taxa de Lagergren é uma das equações mais utilizadas para a adsorção de um soluto de uma solução aquosa (DOGAN *et al.*, 2009). A representação da equação de pseudo-primeira ordem é dada por (ROYER, 2008):

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2.12)$$

Em que:

- q_t é a quantidade de metal adsorvido em um tempo t (min) (mg g^{-1});
- q_e é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1});
- K_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});
- t é o tempo (min).

2.2.2.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

A cinética de adsorção também pode ser dada por uma reação de pseudo-segunda ordem (DOGAN *et al.*, 2009). Esse modelo pode ser representado por (ROYER, 2008):

$$q_t = q_e \frac{q_e K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (2.13)$$

Em que:

- K_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g min}^{-1}\text{mg}^{-1}$).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma gramínea perene pertencente à classe *Liliopsida* da família *Poaceae*, tribo *Andropogoneae* e gênero *Saccharum* proveniente do Sul e Sudoeste Asiático. É cultivada em climas tropicais e subtropicais, sendo que sua utilização pelo homem data de épocas desde nossa colonização (CRONQUIST, 1981).

As gramíneas possuem folhas envoltivas e caule em geral oco. Vêm passando por mudanças ao longo do tempo, o que resultou em várias espécies, as quais diferem entre si principalmente quanto ao conteúdo de fibras e açúcares. Há alguns anos a maior parte da cana-de-açúcar cultivada é resultado de um híbrido da planta original com outras espécies da mesma família (RABELO, 2007).

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB (2012) a expectativa para a safra 2012/2013 da cana-de-açúcar para área plantada é em torno de 8.527,8 mil hectares. O Estado de São Paulo se destaca como o maior produtor com 51,82% (4.419,46 mil hectares), seguido por Goiás com 8,69% (741,38 mil hectares), Minas Gerais com 8,46% (721,86 mil hectares), Paraná com 7,13% (608,38 mil hectares), Mato Grosso do Sul com 6,50% (554,29 mil hectares), Alagoas com 5,26% (448,86 mil hectares) e Pernambuco com 3,63% (309,74 mil hectares), nos demais estados produtores as áreas plantadas são menores, e correspondem a aproximadamente 3%.

A previsão do total de cana moída para a safra 2012/2013 é de aproximadamente 596,63 milhões de toneladas, das quais 50,42% (300,82 milhões de toneladas) serão destinadas a produção de açúcar, produzindo um total de 38,99 milhões de toneladas do produto (CONAB, 2012). O restante 49,58% (295,81 milhões de toneladas), serão destinadas a produção de Etanol, produzindo 23,49 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2012). A Tabela 3.1

apresenta a estimativa por região para a produção e destinação da cana-de-açúcar para a safra 2012/2013, destacando-se as regiões Sudeste e Centro-oeste, as quais se estimam que juntas representem cerca de 80%.

Tabela 3. 1- Produção e destinação de cana-de-açúcar por região (mil toneladas) (CONAB – Acompanhamento de Safra Brasileira - cana-de-açúcar safra 2012/2013). Adaptado

Estimativa da Produção e Destinação – Safra 2012/2013			
Região	Indústria Sucroalcooleira		
	Total	Açúcar	Etanol
Norte	3.116,80	441,80	2.675,0
Nordeste	62.978,10	38.031,20	24.946,90
Centro-oeste	107.124,50	33.797,70	73.326,80
Sudeste	382.386,40	204.497,70	177.888,70
Sul	41.024,00	24.049,00	16.975,00
Total no Brasil	596.629,80	300.817,30	295.812,50

O setor sucroalcooleiro possui uma estrutura produtiva com 430 unidades produtoras, sendo a maioria localizada nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. Este setor conta com aproximadamente 70 mil produtores de cana-de-açúcar, 1,2 milhão de empregos diretos, US\$ 48 bilhões no PIB setorial e US\$ 15 bilhões em exportações (ANUÁRIO DA CANA, 2013; UNICA, 2013).

3.2 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana tem sido produzido em quantidades cada vez maiores devido ao aumento da área plantada e da industrialização da cana-de-açúcar, decorrentes principalmente de investimentos públicos e privados na produção alcooleira (SILVA *et al.*, 2007).

O bagaço de cana-de-açúcar é considerado o maior resíduo da agricultura brasileira. Este resíduo é gerado durante as várias etapas que compõe o processo de extração do caldo, representando de 26 a 33%, em massa, do total de cana moída (MOREIRA & GOLDEMBERG, 1999; CORTEZ *et al.*, 1992). Assim, com base na produção da safra 2012/2013 tem-se um quantitativo estimado na ordem de aproximadamente 180 milhões de toneladas de bagaço de cana, volume este que requer uma destinação apropriada ao término do processamento da cana (CONAB, 2012).

Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma do processo de extração do caldo de cana-de-açúcar.

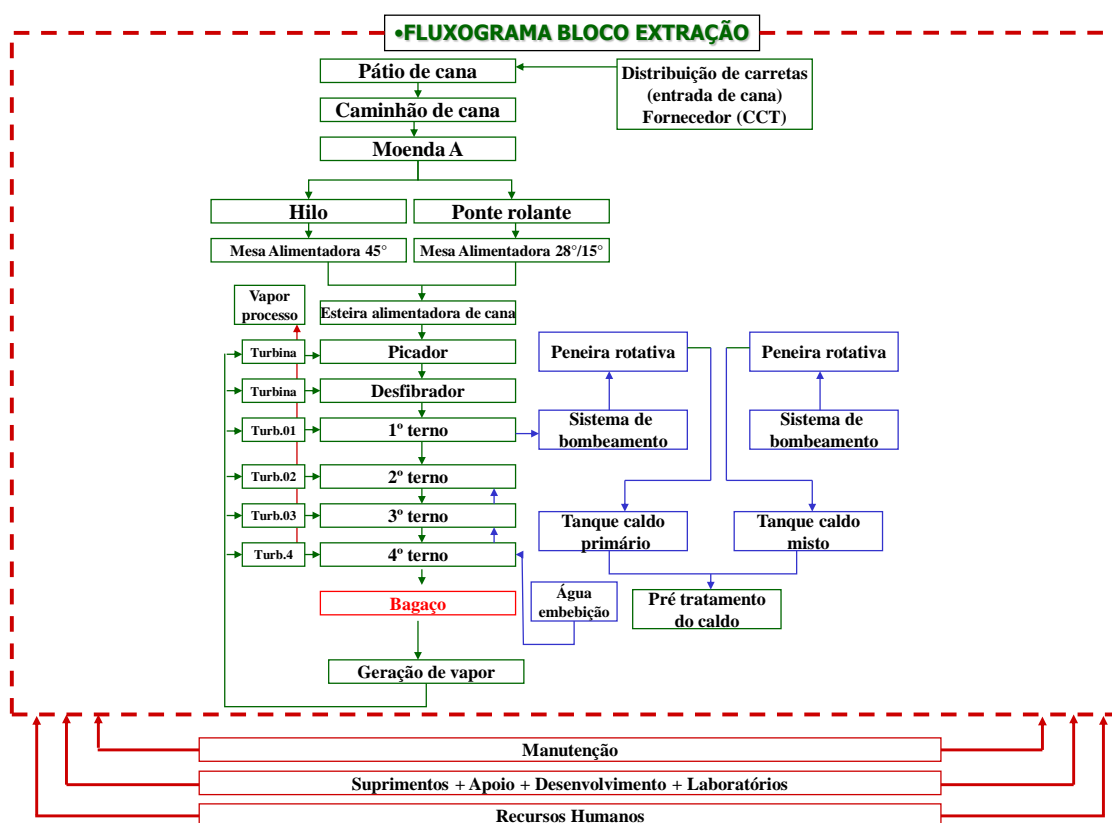


Figura 3. 1 - Fluxograma bloco de extração (usina sucroenergética, 2013).Adaptado.

Conforme fluxograma, o processo de extração inicia-se com a chegada dos caminhões combinados com reboques de diferentes configurações, via rodoviária, sendo realizada a pesagem, identificação da carga e amostragem da cana-de-açúcar. A descarga é realizada pelo Hilo, um guincho composto de uma estrutura tubular com altura variando entre 13 e 15 m, o qual sustenta um sistema de cabos

com polias que movimentam uma viga horizontal no sentido ascendente e descendente. O caminhão a ser descarregado é estacionado entre o hilo e a mesa, ou entre o hilo e a rampa de descarga. A cana-de-açúcar é disposta em mesas alimentadoras. A condução da cana das mesas até a extração é realizada por esteiras metálicas, devendo ser a alimentação da cana no processo de forma contínua e uniforme. A cana para ser encaminhada ao 1º terno passa por um picador e um desfibrador. O picador tem como objetivo romper a estrutura dura da cana desagregando os tecidos fibrosos, transformando-os em partículas com granulometria mais ou menos uniformes. O desfibrador busca abrir e romper o maior número de células possíveis, sem, no entanto extrair sacarose, aumentando a densidade da cana e mantendo pedaços de fibra com comprimento suficiente para promover a alimentação da moenda. Estas etapas permitem obter um material homogêneo que facilita o controle e uniformidade de alimentação das moendas.

Nas fases seguintes de processamento da cana, o objetivo principal é extrair ao máximo o açúcar contido na cana através da remoção de seu caldo. Esta remoção é conseguida por meio de sucessivos esmagamentos da camada de bagaço à medida que esta cana passa pelos ternos de moenda.

É de fundamental importância o trabalho realizado pelo 1º terno, pois deste dependerá em grande parte o desempenho da extração, capacidade de moagem, uniformidade do processo, eficiência da embebição. No 1º terno busca-se extrair o máximo de sacarose ao mesmo tempo mantendo-se uma elevada capacidade de moagem, também se deve manter uma uniformidade e constância da alimentação deste terno para que o restante dos ternos se processe no mesmo ritmo. Quando se extrai o máximo possível de sacarose no 1º terno, a embebição se torna mais eficiente nos restantes dos ternos e em consequência melhora a extração.

A adição de água ou caldo de embebição ocorre a partir do 2º terno de moenda, visando à diluição do açúcar existente na cana.

Outro objetivo da moagem é a produção de um bagaço final em condições de umidade favoráveis a uma queima eficiente nas caldeiras, em torno de 50% (COPERSUCAR, 1999).

3.2.1 Composição do bagaço de cana-de-açúcar

A composição média característica do bagaço de cana-de-açúcar é apresentada na Tabela 3.2.

O bagaço recém-moído possui cerca de 50% de umidade, 46% de fibras lignocelulósicas, 2% de sólidos solúveis (Brix) e 2% de impurezas minerais. É um material complexo, constituído principalmente de celulose (40 a 50%), hemiceluloses (xilose, galactose, glicose e manose que podem variar de 25 a 35%) e lignina (30%), que são as responsáveis pelo seu elevado conteúdo energético (HAMELINCK *et al.*, 2005; SUN *et al.*, 2004).

Tabela 3. 2 - Composição média característica do bagaço de cana-de-açúcar (Hamelinck *et al.*, 2005; Sun *et al.*, 2004). Adaptado.

Propriedades Físico-Químicas	
Umidade	50%
Fibra	46%
Brix	2%
Impurezas minerais	2%

Composição média da fibra do bagaço	
Celulose	40% - 50%
Hemiceluloses	25% - 35%
Lignina	30%

É de grande importância, que durante o processo de secagem do bagaço o comportamento térmico seja conhecido, para que as propriedades do mesmo sejam mantidas, podendo evitar sua degradação e propiciar seu melhor aproveitamento (SANTOS *et al.*, 2011).

SANTOS *et al.* (2011) analisaram amostras de bagaço de cana-de-açúcar recém-moído pela técnica de análise termogravimétrica (TGA), evidenciando a ocorrência de quatro estágios de perda de massa relativos à umidade, hemicelulose, celulose e lignina. O primeiro estágio, endotérmico, representou uma perda de massa de aproximadamente 55,5% que foi atribuída à umidade da amostra, com temperatura máxima de 59 °C. O segundo e o terceiro estágios,

exotérmicos com temperaturas máximas em 298 e 323 °C, com perda em torno de 30% da massa, relacionando-se com a decomposição da hemicelulose e celulose, respectivamente. O quarto estágio, também exotérmico, com temperatura máxima de 433 °C e perda aproximada de 13,5% em massa, foi relacionado com a degradação da lignina.

SEYE *et al.* (2009) estudaram a decomposição de quatro tipos de biomassa (bagaço e palha de cana-de-açúcar, resíduos de madeira e capim elefante) demonstrando sua relação com o tipo de biomassa e com a taxa de aquecimento do processo. Os resultados obtidos evidenciaram três zonas de perda de massa, sendo a primeira, em torno de 100 °C atribuída à eliminação da água, enquanto que a segunda (200 - 350 °C) e a terceira (350 - 500 °C) são devidas aos processos de degradação da matéria orgânica. SILVA (2006) submeteu o bagaço de cana-de-açúcar a uma análise térmica (TG), verificando a partir da curva de decomposição do bagaço de cana que a 60 °C ocorre o patamar de secagem, acima desta temperatura ocorre a perda de água livre e em torno de 100 °C o início de reações que podem modificar as propriedades do bagaço. Por volta de 125 °C há perda de água por decomposição e desta temperatura até 170 °C o chamado intervalo de trabalho quente, ou seja, decomposição das estruturas do bagaço.

A composição e qualidade da cana-de-açúcar e conseqüentemente do bagaço engloba a avaliação das características físico-químicas e microbiológicas, as quais podem afetar significativamente a qualidade do produto final. Segundo a Agência Embrapa de Informações Tecnológicas – AGEITEC (2012) dois tipos de fatores afetam a qualidade da matéria-prima destinada à indústria:

- Fatores intrínsecos: relacionados à composição da cana (teores de sacarose, açúcares redutores, fibras, pureza, compostos fenólicos, amido e minerais), sendo estes afetados de acordo com a variedade da cana, variações de clima (temperatura, umidade relativa do ar, chuva), solo e tratos culturais (queimada, inteira sem queimar e picada sem queimar);

- Fatores extrínsecos: relacionados a materiais estranhos ao colmo (terra, pedra, restos de cultura, plantas invasoras) ou compostos produzidos por microrganismos devido à sua ação sobre os açúcares do colmo.

3.3 Aplicações industriais do bagaço de cana-de-açúcar

A indústria sucroenergética se desenvolve com grande velocidade no Brasil, conseqüentemente a produção de resíduos aumenta proporcionalmente a este crescimento industrial. Nos últimos anos, tem havido uma crescente tendência em se utilizar de maneira mais eficiente esses resíduos como matéria prima para aplicações industriais.

Segundo SUN *et al.* (2004), o bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo produzido em grandes quantidades pelas indústrias de açúcar e álcool, sendo utilizado principalmente como fonte de energia para a própria indústria. Apesar de sua importância econômica como matriz energética, o restante deste bagaço continua sendo uma ameaça para o meio ambiente. A estocagem do bagaço de cana não possui nenhuma técnica ou planejamento, o que acaba gerando o envelhecimento do estoque nas pilhas, já que é depositado aleatoriamente sem nenhum controle do tempo de armazenagem. Além disso, durante esta estocagem a fermentação faz com que o interior da pilha atinja temperaturas elevadas, em torno de 60 °C, contribuindo para a decomposição (SANTOS *et al.*, 2011).

Um importante objetivo a ser alcançado é a utilização adequada dessa biomassa. Atualmente vários processos vêm sendo desenvolvidos em distintas áreas buscando um melhor aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar como matéria prima, tais como:

- Cogeração de Energia: Segundo a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA, 2012) a cogeração de energia, feita a partir da biomassa proveniente dos resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) vêm sendo empregada desde a revolução industrial na produção de vapor e energia elétrica para a fabricação de açúcar e etanol, garantindo a auto-suficiência energética. Por utilizar resíduos

agroindustriais, a bioeletricidade pode ser considerada uma fonte de energia limpa, renovável, eficiente e sustentável. Além de atender as necessidades de energia das usinas, os resíduos agroindustriais têm permitido a geração de excedentes de energia elétrica que são fornecidos para o sistema elétrico brasileiro. Atualmente cerca de 80% da bioeletricidade provém dos resíduos de cana-de-açúcar.

No entanto, o aproveitamento de todo potencial energético do bagaço está longe do ideal, por conta de problemas como: baixa densidade energética, alta umidade quando *in natura*, armazenamento difícil, transporte caro, decomposição ao longo do tempo. O bagaço quando armazenado sofre decomposição, pois o açúcar residual aliado ao teor de umidade e à ação microbiana estimula uma fermentação exotérmica o que afeta as características do material, deteriorando-o e muitas vezes, provocando uma combustão espontânea não desejável (CORTEZ *et al.*, 1992).

- Bioplásticos: Os plásticos convencionais são produzidos, principalmente, a partir de matérias-primas não renováveis provenientes do petróleo que podem levar de 100 a 400 anos para se decompor (TELLES *et al.*, 2011).

Em meio a esse contexto tem-se como alternativa o bioplástico, que é um material produzido a partir de matéria-prima 100% renovável e em geral, quando descartado em condições favoráveis, integra-se mais rápido à natureza do que os plásticos convencionais. Estudos recentes mostram que os bioplásticos podem ser fabricados a partir da ação de bactérias que se alimentam do bagaço de cana-de-açúcar (TELLES *et al.*, 2011).

- Cimento: De acordo com SOUTO (2010) a cinza do bagaço de cana-de-açúcar, proveniente da sua queima apresenta-se como matéria-prima potencial na produção de cimentos compostos e aditivos minerais para pastas, argamassas e concretos. A incorporação de cinzas de bagaço de cana possibilitam a produção de concretos com maior resistência e durabilidade e redução de custos e de impactos ambientais decorrentes da disposição dos resíduos.

- Papel: O bagaço de cana possui grande quantidade de fibras de alta qualidade, pureza elevada e biodegradabilidade, o que torna um papel 100% reciclável, permitindo assim sua produção de maneira sustentável e com enorme

redução de dejetos sólidos agrícolas despejados na natureza. As fibras do bagaço da cana permitem a fabricação de uma gama enorme de papéis, do mais nobre ao mais simples para escrita, são produzidos para todos os fins, como: embalagens, escrita, impressão, desenho, cadernos entre outros (TAGUCHI, 2011).

- Cosméticos: A celulose possui alta aplicabilidade nas indústrias farmacêutica e cosmética, de fácil espalhabilidade e não gordurosa o que facilita assim sua adesão. O bagaço de cana-de-açúcar apresenta teores de celulose significativos, além de ser encontrado em abundância na natureza e ser considerado de baixo custo (SILVA *et al.*, 2011). Esse material vem sendo empregado na produção em grande escala de sabonetes em barra, esfoliantes e loção hidratante.

- Ração animal: A utilização de bagaço de cana-de-açúcar para ração animal vem sendo empregado no Brasil nos últimos anos, mostrando-se como uma alternativa eficiente principalmente em regiões com escassez de alimentos (CASTRO, 2008). Porém, antes de sua utilização como ração animal é necessário que sejam realizados tratamentos físicos e/ou químicos no resíduo com o intuito de melhorar sua utilização. Entre os tratamentos físicos, destacam-se a moagem e o tratamento térmico, e, entre os químicos, tratamentos com uréia, amônia anidra, óxido de cálcio e hidróxido de sódio (CASTRO, 2008; SOUZA & SANTOS, 2002).

- Adsorvente: O processo de adsorção, utilizando a biomassa bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente vem se tornando uma alternativa eficiente e econômica para vários tratamentos, entre eles: corpos aquáticos contaminados por derivados de petróleo, contaminantes orgânicos em efluentes líquidos, proteínas e lactose do soro do leite, entre outros. O processo associa baixo custo e alta capacidade de remoção, além de se tratar de uma biomassa renovável, biodegradável e de grande disponibilidade (YAMAMURA & YAMAURA, 2005; LISBOA *et al.*, 2008).

3.5 Estudos de secagem e adsorção com bagaço de cana-de-açúcar

A Tabela 3.3 apresenta diversas condições experimentais utilizadas no processo de secagem do bagaço de cana-de-açúcar e seu emprego na adsorção de diferentes adsorbatos.

Na Tabela 3.3 os estudos indicam uma faixa variável de temperatura de secagem (25 – 100 °C) empregada para o resíduo bagaço de cana-de-açúcar com vistas à aplicação no tratamento de efluentes, fato que reforça a busca da otimização deste parâmetro na secagem do material adsorvente. Comportamento oposto foi verificado no processo de adsorção, no qual a temperatura de operação variou entre 25 e 30 °C.

CARVALHO *et al.* (2005) investigaram a remoção de Ferro II pelo bagaço de cana lavado com água e seco em estufa a 80 °C e obtiveram uma de adsorção do metal de 0,45 mg g⁻¹ principalmente em concentrações superiores a 2 mg L⁻¹, indicando ser o bagaço um interessante adsorvente.

YAMAMURA (2009) verificou em seu estudo que quanto maior a dose do adsorvente bagaço maior a porcentagem de remoção de íons urânio para uma mesma concentração (100 mg L⁻¹), atingindo-se o equilíbrio a partir de uma dosagem de adsorvente de 10 g L⁻¹.

Uma rápida cinética de adsorção de Pb²⁺ (35%) e Cr³⁺ (45%) foram obtidas empregando o bagaço de cana, sendo o equilíbrio do sistema atingido em torno de 60 minutos. SILVA *et al.* (2010) atribuíram a estes resultados boas perspectivas para aplicação em um processo de tratamento de efluentes contendo os metais investigados.

De maneira geral, o bagaço de cana-de-açúcar tem potencial de uso como material adsorvente na adsorção de hidrocarbonetos, corantes e metais. Também o bagaço da cana-de-açúcar se apresenta como um resíduo natural, abundante, biodegradável, renovável e de baixo custo, com perspectivas para ser utilizado em um processo alternativo de tratamento de rejeitos visando a remoção de metais pesados. Na literatura não foram encontrados aplicação do processo de secagem do bagaço em secador convectivo associado à adsorção de metal pesado mostrando-se, portanto merecedor de maiores estudos.

Tabela 3.3 – Diferentes condições experimentais para secagem do bagaço de cana-de-açúcar e seu emprego na adsorção.

Referência	Tipo de secador	Temperatura (°C)	Vazões de ar	Finalidade	Adsorbato	Temperatura (°C)	pH	Massa de adsorvente (g)	Remoção (%)
Barbosa (1992)	Pneumático	100 a 220± 2	1,24 e 60,7 kg h ⁻¹	Transporte e armazenagem	-	-	-	-	-
Oliveira <i>et al.</i> (2010)	Ciclônico	35 a 275± 2	10x10 ⁻³ a 20x10 ⁻³ Kg s ⁻¹	Aumento do poder energético	-	-	-	-	-
Yamamura (2009)	Ar livre	25± 2	-	Tratamento de águas de abastecimento e residuais	Urânio	27± 2	3,5	5,0	70
Carvalho <i>et al.</i> (2005)	Estufa	80± 2	-	Contaminação de água potável por metal	Ferro II	30± 2	-	1,0	46,5
Silva <i>et al.</i> (2010)	Ar livre	28± 2	-	Remoção de metais pesados em efluentes líquidos	Chumbo II e Cromo III	25± 2	-	0,6	35 e 45
Souza <i>et al.</i> (2005)	Estufa	60± 2	-	Separação de contaminantes orgânicos em efluentes	n-heptano	25± 2	-	1,0	-
Santos <i>et al.</i> (2007)	Estufa	70± 2	-	Adsorção de hidrocarboneto sem efluentes	Hidrocarbonetos leves (4 a 12 átomos de C)	25± 2	-	5,0	75
Silva <i>et al.</i> (2011)	-	-	-	Remoção de corantes têxteis	Corante Reativo Black 5	25± 2	2	0,7	35
Soares & Amaral (2012)	Estufa	100± 2	-	Adsorção de corantes industriais	Corante reativo Black 5 e azul índigo	25± 2	-	0,5	-

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar foi cedido por uma usina sucroenergética localizada na região noroeste do estado do Paraná (Figura 4.1), a qual realiza o processamento de uma mistura de 14 variedades de cana-de-açúcar. A coleta do bagaço foi realizada após processo de extração do caldo da cana-de-açúcar na 4ª moenda após o 4º terno, da qual segue para a queima em caldeira e armazenagem no pátio aberto (Figura 4.2).



Figura 4. 1 - Imagem aérea da usina sucroenergética (fonte: Usina sucroenergética).



Figura 4. 2 -Coleta do bagaço de cana-de-açúcar (fonte: Usina sucroenergética).

4.1.1 Preparo e acondicionamento do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar coletado foi acondicionado em embalagens plásticas de poli nylon contendo aproximadamente 100 gramas. Estas embalagens foram individualmente seladas a vácuo (Seladora marca R. Baião, modelo BS 320) para a retirada do oxigênio, sendo posteriormente armazenadas em congelador. Na Figura 4.3 são apresentadas fotos do bagaço de cana na embalagem antes e após a aplicação do vácuo.



Figura 4. 3 - Acondicionamento do bagaço de cana-de-açúcar (fonte: o próprio).

4.2 Caracterização do material

A caracterização do material foi realizada no laboratório da usina sucroenergética. A cana picada-prensada (250 Kgf cm^{-2}) (simulação laboratorial do processo) e a composta de cana (amostras retiradas aleatoriamente dos caminhões e trituradas) foram caracterizadas quanto ao teor de sólidos solúveis (Brix) e pH, estes obtidos de forma direta pelo refratômetro digital e pHmetro, respectivamente, teor de sacarose do caldo (POL), teor de fibras, teor de sacarose da cana (POL), teor de pureza e umidade.

O caldo nos quatro ternos foi caracterizado quanto aos sólidos solúveis (Brix) e pH, estes também obtidos de forma direta pelo refratômetro digital e pHmetro, respectivamente, teor de sacarose (POL) e teor de pureza.

A caracterização do bagaço da cana-de-açúcar (no 4^o terno da 4^a moenda) foi realizada quanto ao teor de umidade, fibra, teor de sacarose (POL) e teor de cinzas (realizada no laboratório da UNIOESTE).

4.2.1 Teor de cinzas

Em uma cápsula de porcelana previamente aquecida em mufla a 550 °C, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada, foram pesados 5,0 gramas da amostra (bagaço de cana-de-açúcar). Após, o biossorvente foi carbonizado em temperatura baixa e incinerado em mufla a 550 °C, até eliminação completa do carvão em um tempo de aproximadamente 4 horas. Em seguida, o material foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado até massa constante, realizado em duplicata. A quantidade de cinzas foi determinada pela Equação (4.1) (LUTZ, 2008).

$$Cinzas = \frac{100 * N}{P_t} = 100 * \frac{P_1 - P_2}{P_3 - P_2} \quad (4.1)$$

Em que:

- N conteúdo de cinzas (gramas);
- P_t massa da amostra (gramas);
- P₁ massa da cápsula + amostra incinerada (gramas);
- P₂ massa da cápsula (gramas);
- P₃ massa da amostra + cápsula (gramas).

4.3 Caracterização do adsorvente bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado no processo de secagem e de adsorção foi caracterizado quanto a espectroscopia no infravermelho, microscopia de varredura eletrônica, termogravimetria e determinação do ponto de carga zero.

4.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho buscou determinar as frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes no bagaço de cana-de-açúcar na faixa de comprimento de onda de 4000 a 450 cm^{-1} . A amostra do adsorvente foi previamente seca em estufa a 80 ± 2 °C e analisada com tamanho de partícula $\leq 0,15$ mm. A análise foi realizada em espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (marca BOMEM, modelo MB-100). A aquisição dos espectros foi feita com um número de 16 acumulações utilizando pastilhas de KBr.

A partir do espectro no infravermelho obtido para o bagaço de cana-de-açúcar pode-se identificar a presença de bandas características de ligações de certos grupos funcionais presentes no material. Como cada composto fornece uma banda em uma determinada frequência de onda, a análise do espectro é realizada por comparação com dados tabelados, permitindo obter informações estruturais do bagaço de cana-de-açúcar.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura e Microanálise elementar por EDS

A análise foi realizada após a secagem em estufa 80 ± 2 °C. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a microanálise elementar por EDS permitem a análise de superfície e a microanálise elementar, possibilitando a análise de falhas, o mapeamento químico de superfícies, microanálise qualitativa e semi-

quantitativa de elementos químicos e a avaliação do tamanho de partículas e porcentagem de fase em microestruturas.

Para o recobrimento metálico foi utilizado o equipamento Sputter Coater POLARON (marca VG Microtech (Uckfield, Inglaterra), modelo SC7620). A estimativa da espessura da camada de Au foi calculada a partir da Equação (4.2):

$$Au = k.i.V.t \quad (4.2)$$

Em que:

K	0,17 A° (mA.Volt.s ⁻¹);
I	3 mA;
V	1 volt;
t	180 minutos.

Para obtenção das micrografias e/ou microanálise elementar foi utilizado um equipamento Microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (marca MEV/EDS: LEO Electron Microscopy/Oxford (Cambridge, Inglaterra), modelo MEV Leo 440i e modelo EDS 6070). Utilizou-se tensão de aceleração igual a 5 kV e corrente do feixe igual a 50 pA para obtenção das micrografias e 20 kV e 300 pA para obtenção dos espectros de raio X.

4.3.3 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria derivada (DTG)

A análise foi realizada, após a secagem em estufa 80±2 °C.

As técnicas termoanalíticas são métodos que permitem estabelecer a função entre propriedades físicas e químicas de uma substância ou mistura em relação à temperatura ou tempo, quando submetida a temperaturas controladas. A análise termogravimétrica (TGA/DTG) avalia a perda de massa de uma amostra em atmosfera controlada em função da temperatura ou do tempo. Essa análise permite determinar a pureza e a quantidade de água, fornecendo ainda informações sobre a estabilidade térmica, velocidade de reação e composição da amostra (MARABEZI, 2009; SANTOS & SILVA, 2012).

As análises TGA/DTG para o bagaço de cana foram realizadas em um equipamento (marca Shimadzu TA-50WSI, modelo TGA-50) utilizando uma vazão de 10 mL min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 900 °C, com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. Esse sistema é constituído por uma balança analítica sensível acoplada a um forno e um sistema de controle, de forma que a amostra foi pesada continuamente enquanto a temperatura foi modificada.

4.3.4 Ponto de carga zero (PCZ)

O valor de pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra é definido como o ponto de carga zero (PCZ), permitem prever a carga superficial deste, ou seja, a carga será positiva, se $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, ou negativa, se $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ (PEREIRA *et al.*, 2001). A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO & ROBLES, 2004). O procedimento consiste em colocar em contato 50 mg do adsorvente bagaço de cana *in natura* com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 1 mol L⁻¹, à temperatura ambiente (25 - 30 °C), com agitação de 180 rpm em incubadora de agitação mecânica orbital e medir o pH após 24 h de equilíbrio (GUILARDUCI *et al.*, 2006; MIMURA *et al.*, 2010). A diferença entre o pH inicial e final ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) foi representada graficamente em relação ao pH inicial ($\text{pH}_{\text{inicial}}$) e o ponto onde $\Delta\text{pH} = 0$ foi verificado o ponto de carga zero. O PCZ corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície se comporta como um tampão. Os experimentos foram realizados em triplicata.

4.4 Ensaios de secagem do bagaço de cana-de-açúcar

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar foram acondicionadas em embalagens plásticas seladas a vácuo foram retiradas do freezer e mantidas sob refrigeração com 24 horas de antecedência aos experimentos de secagem.

4.4.1 Umidade - perda por dessecação

Segundo LUTZ (2008), o aquecimento direto da amostra a 105 ± 2 °C é o processo mais utilizado para a determinação da umidade e o resíduo obtido no aquecimento direto é chamado de resíduo seco.

Uma quantidade de 4,0 gramas da amostra (bagaço de cana-de-açúcar) foi pesada em um cadinho e colocada em estufa a 105 ± 2 °C durante 24 horas. Após este período o cadinho foi retirado e colocado no dessecador para resfriar. Posteriormente, o cadinho+amostra foi pesado em balança analítica (marca SHIMADZU, modelo AY 220), determinando-se assim sua massa seca (LUTZ, 2008). O procedimento foi realizado em quadruplicata.

4.4.2 Secagem em estufa com circulação forçada de ar

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar foram homogeneizadas manualmente e distribuídas em bandejas com formato circular de diâmetro 0,15m, conforme a Figura 4.4. Na bandeja foram acondicionados aproximadamente 30 gramas de bagaço pesados em balança semi-analítica (marca SHIMADZU, modelo AY 220). A secagem foi realizada em estufa com circulação e renovação de ar (Marca Marconi, modelo MA035) nas temperaturas de 60, 70, 80, 90 e 100 ± 2 °C e monitoradas com o auxílio de um termômetro.



Figura 4. 4 - Amostras de bagaço de cana-de-açúcar antes do início do processo de secagem(fonte: o próprio).

Os dados cinéticos de secagem foram obtidos nas diferentes temperaturas avaliadas procedendo-se com as pesagens das amostras em balança analítica (marca SHIMADZU, modelo AY 220) a cada 10 minutos. A temperatura de bulbo úmido (b_u), bulbo seco (b_s) e a umidade relativa do ar ambiente foram medidas e monitoradas por um psicrômetro. Após uma hora de secagem as amostras passaram a ser pesadas e monitoradas em intervalos de 20 minutos. Este processo foi realizado até que em três pesagens seguidas a massa permanecesse constante. Os ensaios de secagem foram realizados em triplicada e as bandejas mantidas na mesma ordem conforme a Figura 4.5, para maior confiabilidade dos resultados.



Figura 4. 5 - Secagem do bagaço de cana realizada em estufa (fonte:o próprio).

4.4.3 Secagem em secador convectivo

O módulo experimental utilizado na obtenção dos dados cinéticos da secagem convectiva do bagaço de cana-de-açúcar é apresentado na Figura 4.6. O secador convectivo de túnel de vento (marca Eco Engenharia Educacional) possui um soprador e um conjunto de resistências elétricas, que fornecia o fluxo de ar aquecido. O túnel de vento continha uma abertura em sua extremidade para a saída do ar aquecido após passagem pela amostra. O sistema de pesagem era composto por uma balança semi-analítica e para medir a velocidade do ar na saída do túnel de vento era usado um anemômetro. Na Figura 4.7 é apresentada uma imagem interna da câmara de secagem, na qual é acoplada uma bandeja circular com área igual a $0,01767 \text{ m}^2$ e $0,02 \text{ m}$ de espessura.



Figura 4. 6 - Módulo experimental de secagem convectiva. (1) Soprador de ar; (2) Psicrômetro; (3) Sistema de aquecimento; (4) Painel de controle; (5) Sistema de pesagem; (6) Anemômetro (BOFFO, 2013).

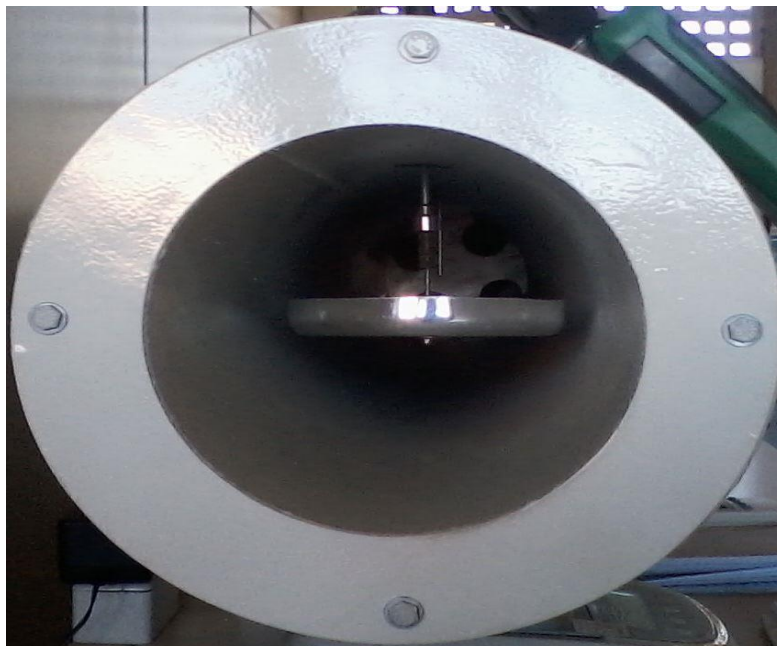


Figura 4. 7 -Visão interna da câmara de secagem do módulo experimental(fonte: o próprio).

A secagem convectiva do bagaço foi realizada a partir de um planejamento experimental 2^2 com 4 pontos centrais (descrito no item 4.6), em temperaturas de 60, 80 e 100 ± 2 °C e velocidades de fluxo gasoso de 1,5, 2,0 e $2,5 \pm 0,2$ m s⁻¹, monitoradas durante todos os experimentos com o auxílio de um anemômetro digital portátil (marca Impac, modelo IP720) fixado ao secador. A amostra de

bagaço de cana-de-açúcar foi homogeneizada manualmente e acondicionada à bandeja de diâmetro 0,15 m, contendo 25 gramas de bagaço pesados em balança semi-analítica (marca Shimadzu, modelo BL3200H). A bandeja contendo o bagaço de cana foi encaminhada ao módulo experimental, sendo a cada 2 minutos determinada a massa da amostra em balança semi-analítica (marca Radwag, modelo WTG 3000). Para melhor representatividade dos dados cinéticos, realizou-se o monitoramento da temperatura de bulbo seco (b_s) e bulbo úmido (b_u) com o auxílio de um psicrômetro acoplado ao secador. Após 1 hora de secagem a amostra passou a ser pesada e monitorada em intervalos de 5 minutos, até que em cinco pesagens seguidas a massa permanecesse constante.

4.4.4 Curvas de secagem e taxa de secagem

A partir dos dados experimentais de secagem do bagaço de cana-de-açúcar obtidos, as curvas da cinética de secagem foram construídas para as diferentes condições investigadas.

A umidade do bagaço em termos de base seca (X_{bs} , g de água g^{-1} sólido seco) foi obtida a cada instante a partir da Equação 4.3 e os valores do adimensional de umidade (Y) em função do tempo a partir da Equação 4.4 (GEANKOPLIS, 1993).

$$X_{bs} = \frac{M_{umida} - M_{seca}}{M_{seca}} \quad (4.3)$$

Em que:

X_{bs} umidade da amostra em base seca (g de H_2O (g de sólido seco) $^{-1}$) a cada instante;

M_{umida} massa da amostra úmida (g) a cada intervalo de tempo;

M_{seca} massa da amostra seca (g) obtida em estufa a 105 ± 2 °C por 24 horas.

$$Y = \frac{X_{bs} - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} \quad (4.4)$$

Em que:

- X_{eq} umidade de equilíbrio da amostra;
 X_0 umidade inicial da amostra;
 Y razão de umidade da amostra adimensional.

A partir das curvas de secagem obtidas nas diferentes condições avaliadas foram construídas as curvas de taxa de secagem. A taxa de secagem é representada pela Equação 4.5 (GEANKOPLIS, 1993):

$$R = \frac{dX}{dt} = - \left(\frac{m_s}{A} \right) \left(\frac{dX_{bs}}{dt} \right) \quad (4.5)$$

Em que:

- R ou dX/dt é a velocidade ou taxa de secagem ($\text{g de H}_2\text{O m}^{-2} \text{ s}^{-1}$);
 t é o tempo (minutos);
 m_s é a massa do material isento de umidade (g), obtida em estufa a 105 ± 2 °C por 24 horas;
 X_{bs} é a umidade do material na base seca ($\text{g de H}_2\text{O (g de sólido seco)}^{-1}$);
 A é a área da superfície exposta a secagem (m^2).

Os valores de (dX_{bs}/dt) foram calculados pela diferenciação numérica dos dados experimentais obtidos da umidade (X_{bs}) em função do tempo conforme a Equação 4.6:

$$\frac{dX_{bs}}{dt} = \frac{X_{n-1} - X_n}{t_{n-1} - t_n} \quad (4.6)$$

Em que:

n número de leituras;

X_n e X_{n-1} umidade ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g}_{\text{massa seca}})^{-1}$) no tempo n e no tempo n-1, respectivamente.

As curvas de secagem, representando os dados experimentais cinéticos foram ajustadas através dos modelos matemáticos obtidos na literatura, conforme Equações (2.1), (2.3) e (2.5).

4.5 Experimentos de adsorção

4.5.1 Adsorvente

O material adsorvente utilizado em todos os experimentos de adsorção foi o bagaço de cana-de-açúcar obtido na condição otimizada de secagem (80 °C e 2,0 m s⁻¹). Na temperatura de 80 °C tem-se assegurado as propriedades do bagaço de cana-de-açúcar evitando a perda de massa conforme verificado na análise térmica.

4.5.2 Adsorbato

As soluções de metal níquel foram obtidas através da dissolução do sal cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (marca Vetec) em água deionizada.

A concentração inicial de níquel em solução foi expressa em termos de meq L⁻¹ e quantificada em um equipamento (marca BRUKER, modelo S2 PICOFOX) pela técnica de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF).

O pH da solução de níquel (pHmetro marca Ambitrat) empregada nos experimentos foi ajustado utilizando-se soluções de NaOH 1 mol L⁻¹ e HCl 1 mol L⁻¹.

4.5.3 Reflexão de raio-X espectroscopia de fluorescência (TXRF)

A reflexão de raios-X espectroscopia de fluorescência (TXRF) é uma técnica analítica multielementar, que, associada à radiação Síncrotron (SR-TXRF), permite a quantificação de concentrações de elementos traço com concentrações da ordem de ppb (parte por bilhão) (CARDOSO, 2010).

As análises TXRF foram realizadas utilizando 400 segundos para a leitura de cada amostra, tempo morto de 0,1%, corrente de 602 μA , voltagem 50 Kv e taxa de contagem de 527 cps.

4.5.4 Influência da dosagem do adsorvente

A influência da dosagem do adsorvente foi avaliada variando a massa de 0,1 g a 1,0 g (base seca) nas seguintes condições experimentais: 50 mL da solução de metal; concentração inicial de $8,2 \pm 0,05 \text{ meq L}^{-1}$; pH de 4,0; temperatura de 25 °C; rotação de 75 rpm e tempo de contato de 180 minutos. Após este período, amostras foram retiradas e filtradas em membrana de celulose 0,45 μm . O experimento foi realizado em duplicata.

A quantidade de metal adsorvido pelo bagaço de cana foi calculada utilizando a Equação (4.7) e a porcentagem de remoção conforme a Equação (4.8).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (4.7)$$

Em que:

q_e Quantidade de metal adsorvido pelo bagaço no equilíbrio (meq g^{-1});

C_e Concentração da solução de níquel no equilíbrio (meq L^{-1});

C_0 Concentração inicial de corante (meq L^{-1});

V Volume da solução de metal (L);

m Massa do adsorvente em base seca (g).

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_0 - C) * 100}{C_0} \quad (4.8)$$

Em que:

C_0 Concentração inicial de corante (meq L^{-1});

C Concentração remanescente de corante (meq L^{-1});

4.5.5 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção do níquel empregando o bagaço de cana-de-açúcar foi realizada nas concentrações iniciais de $9,2 \pm 0,05 \text{ meq L}^{-1}$ (pH de 4,0) mantidas em contato com 0,1 g de adsorvente e 50 mL de solução de metal na temperatura e velocidade controlada de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 75 rpm, respectivamente. Em intervalos de tempo pré-estabelecidos, amostras foram retiradas e filtradas em membrana de celulose $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A quantidade de metal adsorvido pelo bagaço de cana foi calculada conforme a Equação (4.9)

$$q_t = \frac{V (C_0 - C_t)}{m} \quad (4.9)$$

Em que:

q_t Quantidade de metal adsorvido pelo bagaço no tempo t (meq g^{-1});

C_0 Concentração inicial da solução de metal (meq L^{-1});

C_t Concentração da solução de metal no tempo t (meq L^{-1});

V Volume da solução de metal (L);

m Massa do adsorvente em base seca (g).

Os dados experimentais cinéticos de adsorção do níquel foram ajustados utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem disponíveis na literatura, conforme Equação (2.12) e (2.13), respectivamente.

4.5.6 Influência das variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação na adsorção

Para analisar a influência das variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação na quantidade de níquel adsorvido pelo bagaço de cana foi empregado um Planejamento Experimental Completo 2^3 (descrito no item 4.6). Fixaram-se os valores dos parâmetros: tempo de contato (180 minutos), dosagem do adsorvente (2 g L^{-1}), concentração inicial de níquel ($8,2 \pm 0,05 \text{ meq L}^{-1}$), volume de solução de níquel (50 mL) e pH (4,0). Os parâmetros adotados foram temperatura de 25 e 35 °C e velocidade de agitação de 75 e 150 rpm.

O planejamento empregado forneceu como resposta 8 ensaios que foram desenvolvidos em duplicata, totalizando 16 experimentos de adsorção do íon níquel pelo bagaço de cana.

As amostras após o tempo de contato estabelecido foram filtradas à vácuo através de membrana Millipore $0,45 \mu\text{m}$ e analisadas em relação à concentração de níquel residual. A quantidade de metal adsorvido pelo bagaço de cana no equilíbrio foi calculada utilizando a Equação (4.7).

4.6 Tratamento estatístico

Os parâmetros dos modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais da cinética de secagem, cinética de adsorção foram obtidos a partir do uso do software *Statistica*® versão 8.0, método não-linear Simplex e função objetivo, soma do quadrado do erro (observado-predito)².

Para um melhor comparativo das temperaturas de secagem e velocidades do ar de secagem e das variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação na adsorção do níquel para o bagaço de cana-de-açúcar, determinaram-se os parâmetros dos modelos matemáticos utilizados e em seguida obteve-se as análises de variância (ANOVA), adotando-se um nível de significância de 5%. Os modelos foram validados e os melhores ajustes selecionados pela magnitude do coeficiente de determinação (R^2), pelos menores valores do erro médio relativo (P) e menores erros médios estimados (média quadrática dos resíduos - MQ) podem ser interpretados como uma medida aproximada do erro médio (quadrático) da raiz quadrada dos erros quadrados médios (RM)) (BARROS *et al.*, 2010).

Dois planejamentos experimentais foram utilizados com o objetivo de aprimorar as metodologias analíticas e otimizar o rendimento dos processos de secagem e de adsorção com o bagaço de cana-de-açúcar através da análise da interação entre os fatores. Também foi possível verificar e quantificar efeitos sinérgicos ou antagônicos entre os fatores de interesse, reduzindo o número de experimentos e melhorando a qualidade das informações obtidas através dos resultados. Os modelos matemáticos empíricos obtidos no planejamento foram validados através do teste F e o comportamento do processo previsto através das superfícies de respostas.

Para verificar os efeitos significativos e as melhores condições das temperaturas e velocidades avaliadas no processo de secagem do bagaço de cana foi realizado um Planejamento Experimental Fatorial Completo com nível de confiança de 95%, considerando 2 variáveis independentes em 2 níveis e com 4 repetições do ponto central, cujas condições foram variadas nas faixas especificadas na Tabela 4.1. A variável resposta escolhida foi o tempo necessário para atingir a umidade de equilíbrio (X_e), com o intuito de gerar um modelo para descrever a influência dos fatores temperatura e velocidade na secagem do bagaço de cana.

Tabela 4.1 – Intervalo utilizado para construir o Planejamento Experimental Fatorial Completo 2^2 para a secagem do bagaço de cana-de-açúcar

Fatores	(-1)	(0)	(+1)
Temperatura (°C)	60	80	100
Velocidade (m s⁻¹)	1,5	2,0	2,5

No processo de adsorção foram avaliados os efeitos significativos e determinadas as melhores condições de operação para pH, temperatura e velocidade de agitação através de um Planejamento Experimental Fatorial Completo 2^3 . A Tabela 4.2 apresenta as faixas em que foram variadas as condições especificadas nos experimentos, tendo como variável resposta a ser analisada a quantidade de níquel adsorvido pelo bagaço de cana em 180 minutos.

Tabela 4.2 – Intervalo utilizado para construir o Planejamento Experimental Fatorial Completo 2^3 para o processo de adsorção com bagaço de cana-de-açúcar

Fatores	(-)	(+)
pH	4,0	5,0
Temperatura (°C)	25	35
Velocidade de agitação (rpm)	75	150

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização do material

Foi realizada a caracterização do material em relação a cana composta, picada-prensada, caldo e bagaço de cana-de-açúcar. A caracterização da cana composta (amostras retiradas dos caminhões conforme um sistema estatístico pré-estabelecido) e da cana picada–prensada (simulação do processo realizado em escala laboratorial, gerando parâmetros que servem como base para o processo em escala industrial) foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na seção 4.2.1. Os valores obtidos para tais parâmetros e suas finalidades estão dispostos no Apêndice A e Tabela A.1.

Para o caldo, foram realizadas análises nos diferentes ternos de acordo com os procedimentos descritos na seção 4.2.2. Os valores obtidos para tais parâmetros e suas análises estão dispostos no Apêndice A e Tabela A.2.

Neste estudo as análises apresentadas no Apêndice A tiveram como objetivo, garantir maior confiabilidade e precisão dos dados obtidos para a caracterização do bagaço de cana-de-açúcar utilizado nos experimentos.

5.1.1 Rotina Industrial

Diariamente são extraídas em torno de 58% de água, 12% de açúcar e 30% de bagaço de cana-de-açúcar. Desse montante de bagaço gerado, parte é utilizada para a geração de energia da indústria, sendo queimado em caldeira e o restante acondicionado em pátio aberto. As condições de entrada do bagaço na caldeira são constantemente monitoradas, devendo o bagaço sair do processo de extração com uma umidade média de 50% (51,8%, Tabela 5.1) e conter a menor quantidade possível de açúcar (POL= 0,74%, Tabela 5.1) para garantir a eficiência do processo e da caldeira (não alterar parâmetros utilizados como, por exemplo, a pressão). O bagaço que não é utilizado na geração de energia é encaminhado com o auxílio de esteiras ao pátio da indústria e armazenado a céu

aberto, sem o planejamento ideal, sem controle de tempo de armazenagem, gerando assim a degradação do bagaço. CORTEZ *et al.* (1992) relatam em seus estudos que o teor de umidade que aumenta ao longo do tempo aliado ao açúcar residual estimula a ação microbiana que afeta as características do material e o deteriora. SUN *et al.* (2004) e a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (2012) relatam que atualmente grandes quantidades de resíduos de bagaço de cana gerado no processo de produção não possuem destinação adequada, tornando-se uma ameaça ao meio ambiente. Nesse sentido, essa lacuna detectada quanto ao excedente de bagaço gerado poderia ser suprida aplicando um processo adequado de secagem a fim de conservá-lo e aplicá-lo como material adsorvente de diversos poluentes (corantes, metais, pesticidas, entre outros) presentes em efluentes líquidos.

Na Tabela 5.1 se podem observar os valores obtidos para os parâmetros quando o processo industrial foi simulado e quando real de acordo com os procedimentos descritos na seção 4.2.3.

Tabela 5. 1 -Valores estimados (cana composta) e valores obtidos no processo industrial (extrato – bagaço) (Usina sucroenergética 1- 5 - 2013).

	Brix (%)	pH	POL (%)	Fibra (%)	Pureza (%)	Umidade (%)
Valores estimados (Simulação)	3,07 (extrato)	5,90	2,5 (extrato)	42,62	81,51	55,62
	1,76 (bagaço)		1,44 (bagaço)			
Valores obtidos (Processo)	1,88 (extrato)-	5,23	1,40 (extrato)	47,21	74,72	51,80
			0,74 (bagaço)			

POL: Quantidade total de açúcar (sacarose) presente. Pureza: Estabelece uma relação entre a quantidade de sólidos totais dissolvidos e a quantidade de açúcar presente.

Pode-se observar que os valores dos parâmetros estimados na simulação laboratorial da indústria, são próximos aos valores obtidos no processamento da

cana-de-açúcar, levando-se em consideração as falhas e perdas que ocorrem durante as etapas do processo de extração.

Em indústrias sucroenergéticas, em que se trabalha com grandes quantidades de variedades de cana-de-açúcar, o processo de simulação laboratorial torna-se indispensável para gerar parâmetros de comparação com o processo, pois a variação do grau de qualidade da cana, sua maturação e diferentes variedades utilizadas influenciam de maneira determinante nos resultados de rendimento.

Segundo MARQUEZ (2007) os valores médios recomendados para um processo ser considerado de boa qualidade são: Brix_{extrato}: 9,0%, Brix_{bagaço}: 4,20%, POL_{extrato}: 12%, POL_{bagaço}: 3,10%, Fibra: 14%, Pureza: 80% e umidade 50%. Comparados com os valores do processo apresentado, percebe-se uma grande variação em relação ao Brix(%), POL(%) e Fibra(%), fato que se deve provavelmente ao autor não citar a variedade da cana analisada nem o seu grau de maturação. RABELO (2007) relata em seus estudos que as variedades de cana-de-açúcar diferem entre si principalmente quanto ao conteúdo de fibras e açúcares.

5.2 Teor de cinzas

Na caracterização do bagaço de cana-de-açúcar composto de 14 variedades processadas, previamente seco em estufa 80 ± 2 °C obteve-se um teor de 4,4% de cinzas. MARABEZI (2009) obteve para o bagaço de cana-de-açúcar um teor de cinzas de 0,93%. HOJO *et al.* (2008) avaliaram três diferentes variedades de bagaço de cana-de-açúcar, sendo que os resultados obtidos do teor de cinzas variam entre 0,72% a 1,27%. DAMACENO *et al.* (2008) analisaram 12 amostras de bagaço de cana-de-açúcar e seus resultados de teor de cinzas variaram de 1,4% a 4,42%.

Pode-se observar que o valor do teor de cinzas apresenta variação nos diferentes estudos da literatura, fato que provavelmente está associado a

variedade da cana-de-açúcar empregada e da localização geográfica dos locais de cultivo.

5.3 Caracterização do adsorvente bagaço de cana-de-açúcar

5.3.1 Análise por espectroscopia no infravermelho

O espectro infravermelho obtido para o bagaço de cana-de-açúcar, na faixa de número de onda de 4000 a 450 cm^{-1} , região característica de compostos orgânicos está representado na Figura 5.1.

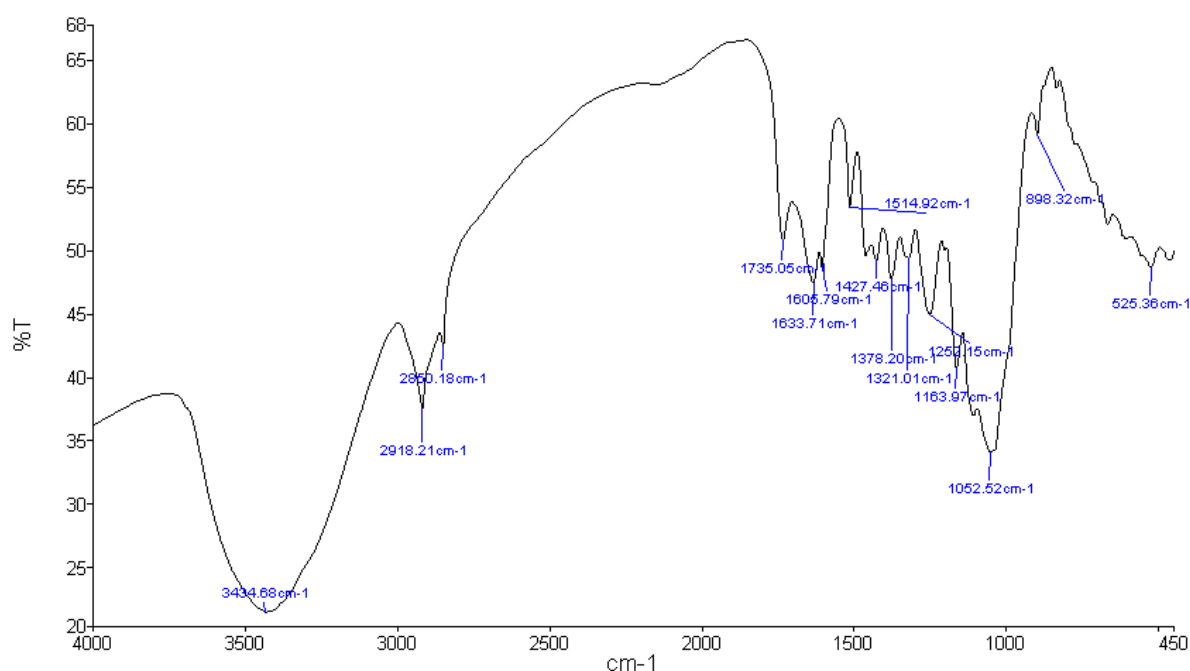


Figura 5. 1– Espectro de infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar em pastilhas de KBr.

De uma maneira geral, pode-se observar banda larga superior a 3000 cm^{-1} , atribuída a estiramento ou deformação axial de O-H, entre 2800 e 3000 cm^{-1} estiramento da ligação C-H de hidrocarbonetos saturados e abaixo de 1800 cm^{-1} observa-se ligações do tipo C=O, C-O-C e C-C.

Na Tabela 5.2 estão indicados os valores e atribuições das bandas características obtidas na faixa de 4000 a 450 cm^{-1} para o bagaço de cana-de-açúcar baseados nas informações acima e nos dados da literatura.

Tabela 5. 2 - Atribuições dos comprimentos de onda e faixas de absorção para o bagaço de cana-de-açúcar (SILVERSTEIN & BASSLER, 1994)

Atribuições	Faixas de absorção (cm^{-1}) (literatura)	Faixas de absorção (cm^{-1}) (observada)
Estiramento ou deformação axial de O-H	3440 – 3400	3434,68
Estiramento C-H de hidrocarbonetos saturados	2912 – 2900	2918,21; 2850,18
Estiramento C=O de cetonas; grupos éster e ácidos carboxílicos absorvem na região de 1700 cm^{-1} .	1730	1735,05
Estiramento das ligações C-C do anel aromático lignina	1630, 1513, 1427	1633,71; 1605,79; 1514,92; 1427,48
Deformação assimétrica e simétrica da ligação C-H em grupo metila	1375	1378,20; 1321,01
Deformação angular de O-H	1250	1252,15
Deformação axial assimétrica da ligação C-O-C de grupos metoxila (lignina)	1170 – 1162	1163,97
Deformação axial simétrica da ligação C-O-C de grupos metoxila (lignina)	1050 – 1040	1052,52
Estiramento C-H		898,32; 525,36

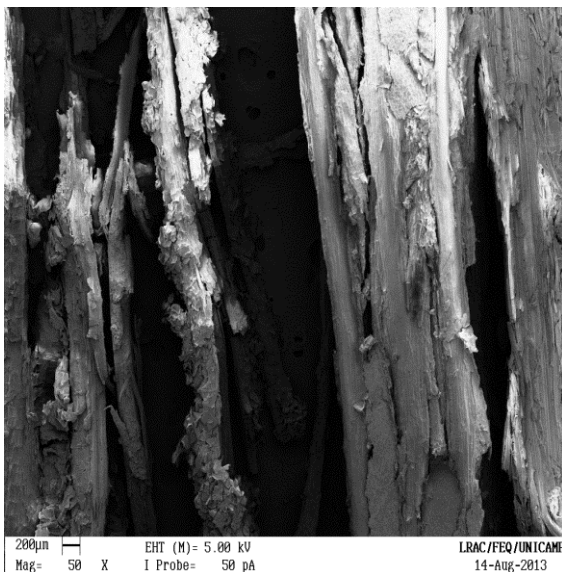
A partir dos valores obtidos para as bandas no espectro de infravermelho, podemos verificar a presença de grupos funcionais característicos que compõem o bagaço de cana-de-açúcar (celulose, hemicelulose e lignina). Segundo MARABENZI (1999), a lignina de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* apresenta a banda característica mais intensa em 1510 cm^{-1} , valor próximo ao obtido neste espectro com banda correspondente a 1514,92 cm^{-1} . Resultados similares também foram obtidos por CUNHA *et al.* (2011) no espectro infravermelho do

bagaço de cana *in natura* em torno de 1510 cm^{-1} variando o tamanho de partícula de 20 a 80 mesh.

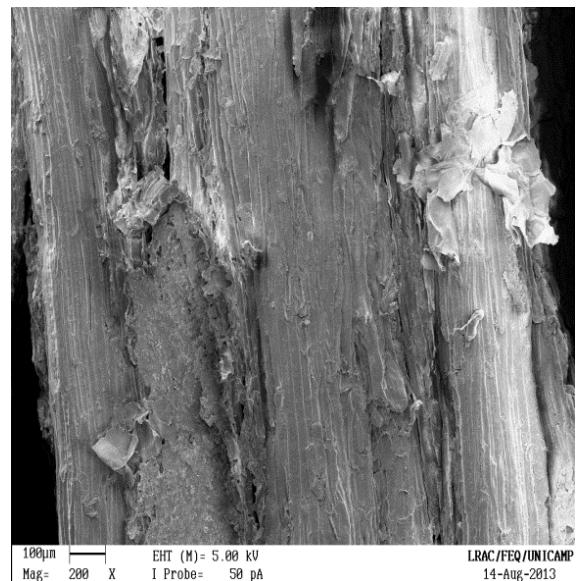
5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura e Microanálise elementar por EDS

A microscopia eletrônica de varredura e microanálise elementar por EDS no bagaço de cana teve por finalidade evidenciar a topografia superficial das amostras, tamanho e disposição das fibras. Permite também identificar e quantificar os elementos químicos presentes no bagaço de cana-de-açúcar.

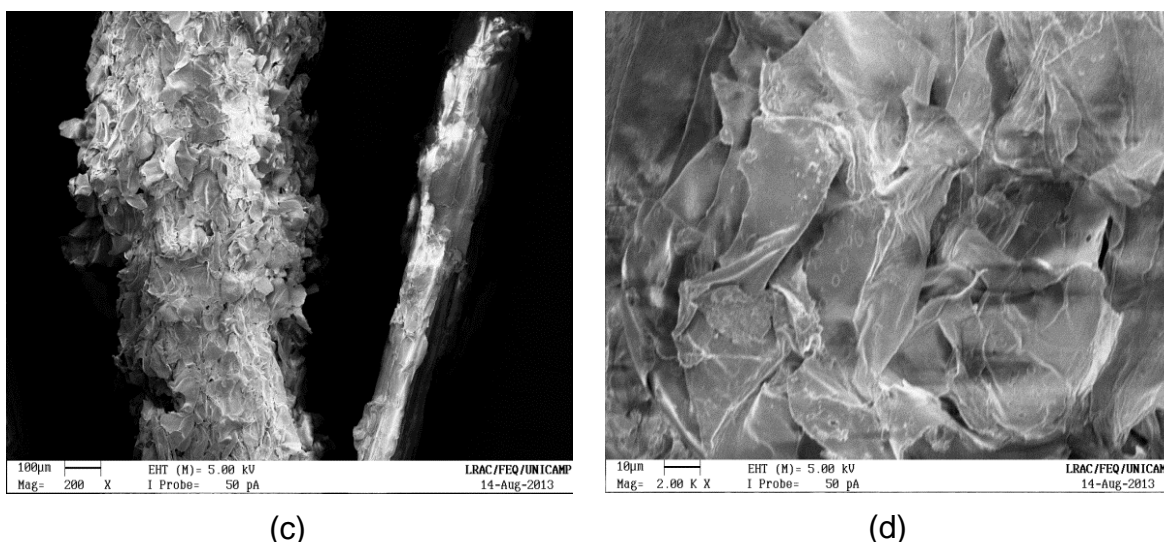
O bagaço de cana-de-açúcar (seco a $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) foi analisado antes da adsorção, podendo-se verificar uma estrutura fibrosa, tubular e fragmentada, apresentando pressupostos poros e veios como mostrado na Figura 5.2 (a), (b), (c) e (d).



(a)



(b)



(c) (d)
 Figura 5.2 - Micrografias do bagaço de cana-de-açúcar antes da adsorção em escala (a) 50X, (b) 200X, (c) 200X e (d) 2.00KX.

Outras imagens podem se observadas no Apêndice B.

Os espectros de fluorescência de raios-X obtidos por EDS detectaram a presença de C e O de natureza orgânica do bioissorvente. A presença do composto Si é devida provavelmente a utilização de adubos para aumentar a produtividade durante a safra da cana-de-açúcar ou pela presença de terra como mostra a Figura 5.3. As respectivas porcentagens de cada composto estão dispostas na Tabela 5.3.

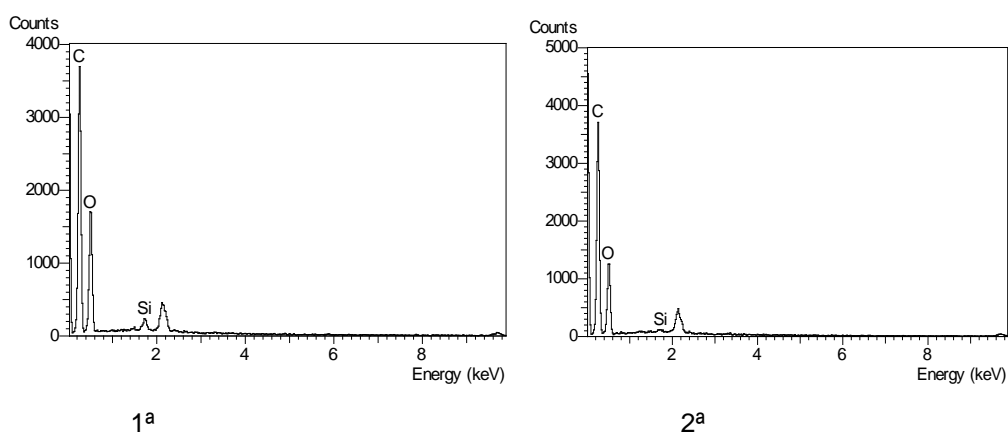


Figura 5.3 – Espectro de energia dispersiva do bioissorvente bagaço de cana-de-açúcar.

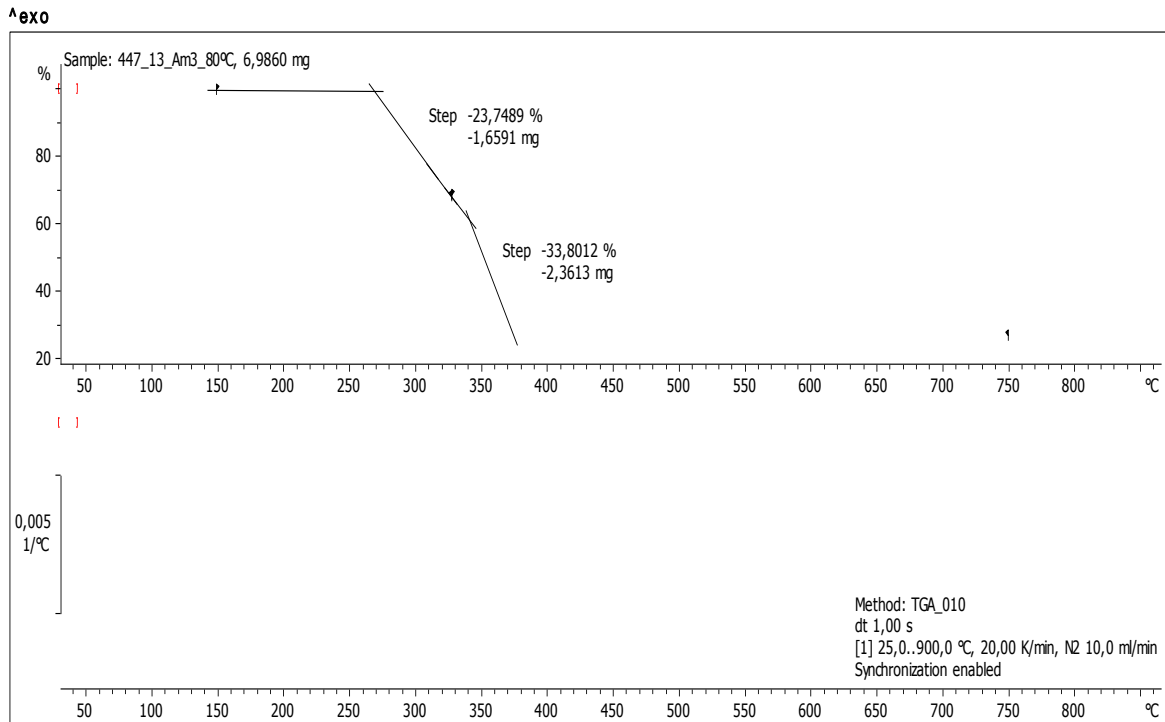
Tabela 5.3 – Composição quantitativa do bagaço de cana-de-açúcar (método ZAF 2 repetições)

	Elemento	(%)
1ª leitura	C	50,88
	O	48,03
	Si	1,09
Total		100,00
2ª leitura	C	54,89
	O	44,74
	Si	0,37
Total		100,00

Observa-se na Tabela 5.3 que os elementos carbono e oxigênio predominam na composição do bagaço de cana-de-açúcar. As percentagens destes compostos são semelhantes aos valores obtidos por diferentes autores. NASSAR *et al.* (1996) em seus estudos obtiveram em torno de 49,44% de carbono e 40,57% de oxigênio. JOPAPUR e RAJVANSHI (1997) apud CORDEIRO *et al.* (2006), obtiveram cerca de 44,10% de carbono e 44,40% de oxigênio e JENKINS *et al.* (1998) apud CORDEIRO *et al.* (2006), 48,64% de carbono e 42,82% de oxigênio. PROTÁSIO *et al.* (2012) obtiveram resultados de 46,8% de carbono e 45,44% de oxigênio.

5.3.3 Termogravimetria

Os termogramas obtidos para o bagaço de cana-de-açúcar estão representados na Figura 5.4, nos quais se pode avaliar a estabilidade térmica do bagaço de cana sobre o efeito da temperatura, para uma amostra de massa inicial de aproximadamente 30 gramas.



Lab: METTLER

STAR® SW 10.00

Figura 5.4 – Curvas Termogravimétricas do biossorvente bagaço de cana-de-açúcar sob atmosfera de N₂.

Na Figura 5.4 observam-se os estágios de perda de massa e decomposição dos componentes. Na temperatura ambiente até 80 °C, observa-se um patamar de secagem para o qual se tem uma perda de massa de água em torno de 2%. Acima desta temperatura inicia-se a decomposição da celulose e hemicelulose termicamente menos estáveis que a lignina (até aproximadamente 350 °C). Neste estágio a perda de massa correspondeu em torno de 50% da massa inicial. A degradação da lignina aconteceu entre 350 e 600 °C, apresentando uma redução em cerca de 77% da massa inicial da amostra. A partir de 600 °C até a temperatura de 800 °C cessou a decomposição da amostra, restando 23% de massa inicial de amostra na forma de cinzas e minerais.

A escolha pela temperatura de 80 °C baseia-se em estudos realizados por SILVA (2006), os quais relatam que em temperaturas próximas a 100 °C pode ocorrer o início de reações que promovem a perda das propriedades do bagaço da cana-de-açúcar.

5.3.4 Ponto de carga zero (PCZ)

O pH correspondente ao ponto crítico é conhecido como ponto de carga zero (*point of zero charge - PZC*). O resultado obtido para o PCZ do bagaço de cana-de-açúcar é representado na Figura 5.5.

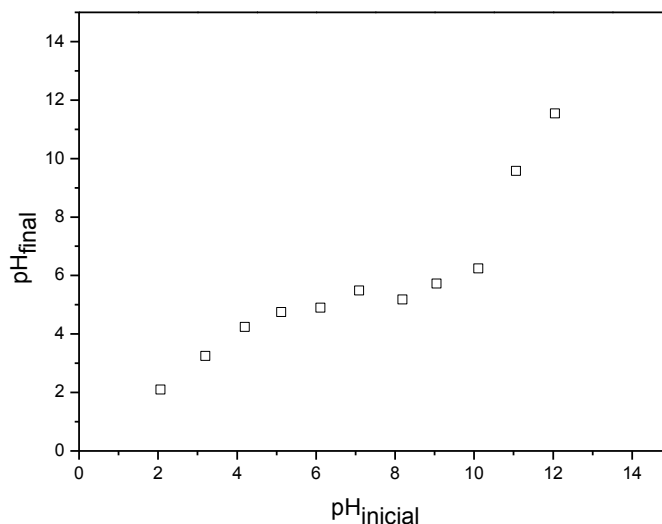


Figura 5.5 -Dados experimentais do PCZ para o bagaço de cana-de-açúcar (30°C, 180 rpm, dosagem = 1 g L⁻¹, 24 horas).

O cálculo do PCZ foi realizado pela média aritmética dos valores entre os pH 5 a 10, nos quais o pH final se manteve constante independente do pH inicial. O valor obtido para o pH_{PCZ} do adsorvente bagaço de cana-de-açúcar *in natura* foi de 5,38 o qual confere graficamente (Figura 5.5).

Assim, quando o bagaço de cana, entra em contato com uma solução líquida com pH abaixo do pH_{PCZ} de 5,38, a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Por outro lado, em soluções aquosas com um pH mais alto que o PCZ, a superfície é carregada negativamente e, o bagaço de cana preferencialmente adsorve cátions (REINOSO, 1998).

SILVA & OLIVEIRA (2012) avaliaram o pH_{PCZ} do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e quimicamente modificado com ácido sulfúrico, obtiveram valores de pH_{PCZ} de 4,04 e 5,16, respectivamente. As maiores quantidades do corante

catiônico azul de metileno foram removidas pelos dois adsorventes em valores de pH superiores a 5,0, que pode ser explicado pelas interações eletrostáticas com a carga da superfície dos adsorventes, em que a adsorção de cátions é favorecida em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$.

NGAH *et al.* (2008) e VILLAESCUSA *et al.* (2006) mostraram em seus estudos que para o íon metálico níquel presente em etanol combustível, o processo de adsorção foi favorecido pelo aumento do valor de pH da solução até 7,0, sendo que para valores acima deste pH a capacidade de adsorção do metal diminuiu, devido possivelmente à precipitação do mesmo na forma de hidróxido e à inibição da adsorção do íon metálico pela superfície do adsorvente amêndoa de baru *in natura*, que apresentava pH_{PCZ} de 6,85.

5.4 Secagem em estufa com circulação forçada de ar

5.4.1 Curvas de secagem

O processo de secagem do bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 60, 70, 80, 90 e 100 °C \pm 2 °C foi descrito empregando as curvas de secagem adimensional (Y) em função do tempo, conforme representado na Figura 5.6. Os experimentos foram realizados em triplicata, apresentando os pontos e seus respectivos desvios padrão. Durante a realização dos experimentos a umidade relativa do ar foi monitorada apresentando-se em torno de 86%.

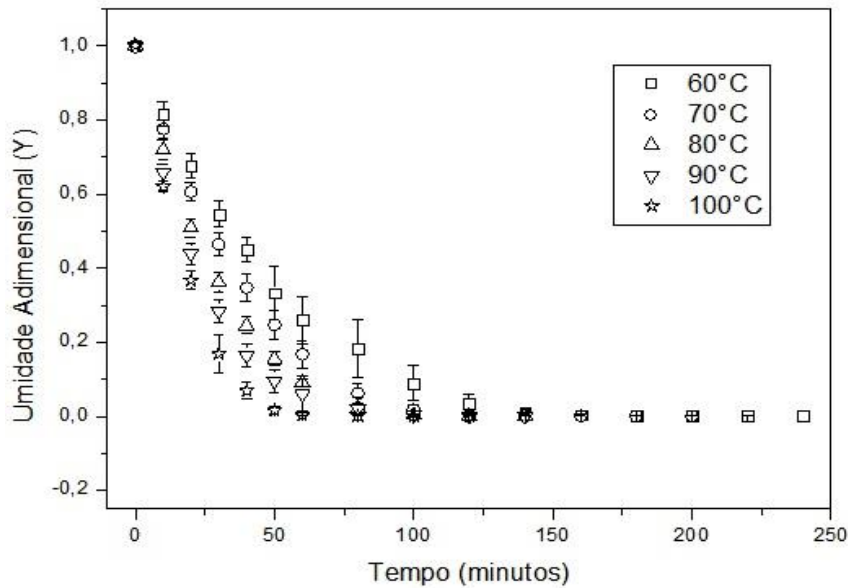


Figura 5. 6 - Curva de secagem adimensional para o bagaço de cana-de-açúcar em diferentes temperaturas.

Na Figura 5.6 observa-se para o comportamento de secagem do bagaço de cana que um aumento no parâmetro temperatura promove uma diminuição no tempo de secagem. Para a umidade adimensional em relação às temperaturas investigadas de 60, 70, 80, 90 e 100±2 °C, foram obtidos os tempos finais de secagem de 240, 200, 140, 140 e 120 minutos, respectivamente. Estudos realizados por GURGEL *et al.* (2008) mostraram para a secagem em estufa do bagaço de cana pré-tratado com NaOH a 90 °C um tempo de secagem de 120 minutos, valor próximo ao obtido neste trabalho para a mesma temperatura utilizando bagaço de cana na forma *in natura*. GOYALDE *et al.* (2008) obtiveram para a secagem de bagaço de cana em um forno de secagem a 60 °C um tempo de 210 minutos.

Na Figura 5.6 há uma perda de umidade do bagaço bem mais rápida no início do processo de secagem em temperaturas elevadas. Para o tempo de 50 minutos e temperatura de 100 °C a razão de umidade foi de 0,0157, enquanto que na temperatura de 60 e 70 °C foi de 0,3330 e 0,2468, respectivamente. O tempo necessário para a secagem do bagaço em temperaturas mais baixas 60 e 70 °C foi praticamente o dobro do tempo utilizado em temperaturas mais elevadas 80 a 100 °C.

Também se pode observar na Figura 5.6, para as temperaturas de 80 a 100 °C, que as curvas chegam a praticamente se sobrepor, mostrando que não há influência expressiva para temperaturas maiores de 80 °C na secagem do bagaço de cana-de-açúcar. Assim, as temperaturas de 80, 90 e 100 °C apresentaram os melhores tempos para estabelecer a umidade de equilíbrio (X_e) no processo de secagem, destacando-se na temperatura de 100 °C uma perda de umidade mais rápida nos primeiros minutos quando comparado às duas menores temperaturas nesse mesmo intervalo de tempo.

De maneira geral, os resultados obtidos indicam a temperatura de 80 °C como apropriada para estabelecer o equilíbrio ao final do processo de secagem do bagaço de cana com uma maior economia de energia. A temperatura de 80 °C foi estabelecida com base no estudo que indicou ocorrer o início de reações que promovem a perda das propriedades do bagaço da cana-de-açúcar em temperaturas superiores a 100°C (SILVA, 2006). Como a matéria-prima em estudo é proveniente de 14 variedades diferentes de cana-de-açúcar, estas por sua vez podem apresentar temperaturas variadas para o início de reações, modificando suas estruturas.

5.4.2 Taxa de secagem

As curvas de taxas de secagem do bagaço de cana foram obtidas empregando a Equação (4.6) nas diferentes condições de temperatura avaliadas 60, 70, 80, 90 e 100 °C \pm 2 °C e são apresentadas na Figura 5.7.

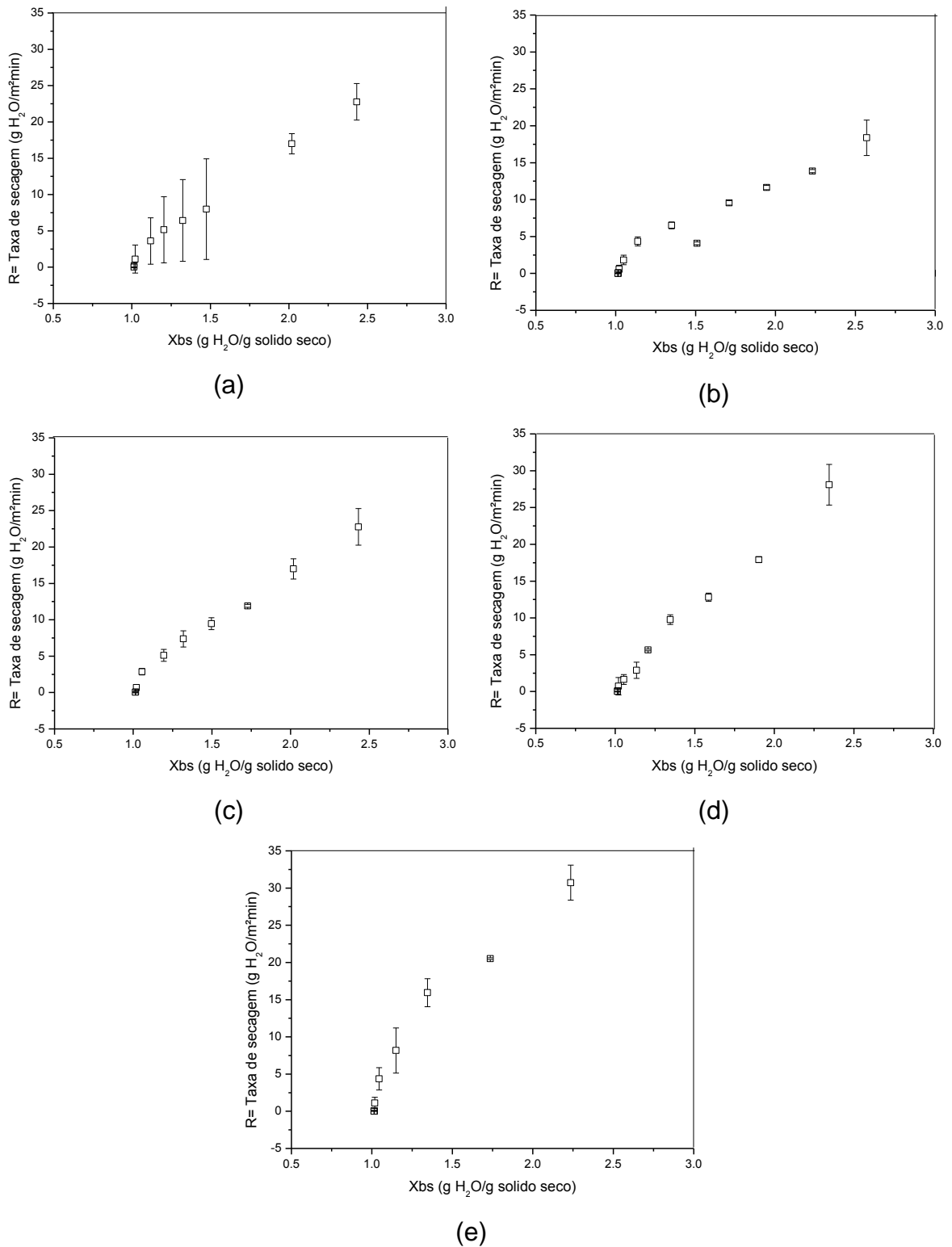


Figura 5. 7 - Taxa de secagem do bagaço de cana para as temperaturas de: (a) 60 °C; (b) 70 °C; (c) 80 °C; (d) 90 °C e (e) 100±2 °C.

As curvas de taxa de secagem para o bagaço de cana (Figura 5.7) mostraram apenas um longo período decrescente para todos os casos, não apresentando o período de aquecimento, nem o período de taxa constante.

Segundo os autores LUIKOV (1968) e FOUST *et al.* (1982), os materiais podem ser classificados segundo o comportamento da fase decrescente na curva de taxa de secagem. O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho pode ser classificado como material de estruturas fibrosas, onde a difusão é quem controla o movimento do líquido para a superfície do sólido, ocorrendo a secagem sem que haja um período de taxa constante perceptível. Nesse período, a taxa de migração de água do interior do sólido até a superfície do bagaço é menor do que a taxa de remoção de água da superfície, caracterizando a secagem do bagaço por um processo difusivo. A temperatura da superfície do sólido eleva-se e a taxa de secagem do bagaço cai rapidamente até atingir a umidade de equilíbrio, ou seja, o menor teor de umidade atingível para as condições experimentais avaliadas no processo. Também se observou que com o aumento da temperatura houve um aumento da taxa de secagem como previsto na literatura.

BELDLIN (2003) realizou a secagem de erva-mate *in natura* em estufa para as temperaturas de 50, 70 e 90 °C, constatando que para todos os casos não houve período de aquecimento, nem período de taxa constante, fato que se deve provavelmente a erva-mate possuir estruturas fibrosas assim como o bagaço de cana.

5.5 Secagem em secador convectivo

5.5.1 Planejamento Experimental Completo

Para avaliar o parâmetro temperatura e velocidade de fluxo gasoso no processo de secagem do bagaço de cana foi empregado um Planejamento experimental Completo, com 2^2 com 4 pontos centrais, totalizando 8 ensaios para a variável resposta tempo para atingir a umidade de equilíbrio (X_e). Este planejamento permitiu determinar a influencia destes fatores e a interação entre eles, gerando um modelo matemático empírico com validade para as condições investigadas.

Na Tabela 5.4 é apresentada a matriz de planejamento experimental contendo os valores codificados (-1, 0, +1) e reais das variáveis temperatura e velocidade do ar secante, bem como a variável resposta tempo para atingir a umidade de equilíbrio (X_e).

5.4 – Matriz do planejamento experimental com quadruplicata no ponto Tabela central em seus valores codificados e reais para a secagem do bagaço de cana-de-açúcar

Ensaio	Valores codificados		Valores reais		Tempo (min)
	Temperatura (X_1)	Velocidade do fluxo gasoso (X_2)	Temperatura (X_1)	Velocidade do fluxo gasoso (X_2)	
1	-1	-1	60	1,5	100±10,00
2	+1	-1	100	1,5	90±13,23
3	-1	+1	60	2,5	95±10,00
4	+1	+1	100	2,5	75±5,00
5	0	0	80	2,0	85±8,66
6	0	0	80	2,0	85±8,66
7	0	0	80	2,0	85±8,66
8	0	0	80	2,0	85±8,66

Na Tabela 5.4 os resultados demonstram que ambas as variáveis avaliadas afetaram a variável resposta tempo para atingir a umidade de equilíbrio no processo de secagem.

Na análise estatística dos resultados obtidos no planejamento foram considerados os efeitos das variáveis, avaliados por meio de efeitos principais e interações (Tabela 5.5), gráfico de Pareto (Figura 5.8), análise de variância (ANOVA) (Tabela 5.6), análise de resíduos (Figura 5.9) e superfície de resposta (Figura 5.10).

Analisando a tabela de coeficientes e o gráfico de Pareto, observa-se que os efeitos significativos para o tempo atingir a umidade de equilíbrio são: a

média/intercepto, a temperatura e a velocidade (L). Os valores em itálico indicam que o efeito é significativo para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Tabela 5.5 – Tabela de coeficientes para a resposta tempo para atingir a umidade de equilíbrio

	Efeito	Erro padrão	t	p-valor	Coeficiente
Média/Intercepto	<i>87,50</i>	<i>1,25</i>	<i>70,00</i>	<i>0,0000</i>	<i>87,50</i>
Temperatura (°C)	<i>-15,00</i>	<i>3,53</i>	<i>- 4,24</i>	<i>0,0132</i>	<i>- 7,50</i>
Velocidade (m s⁻¹)	<i>-10,00</i>	<i>3,53</i>	<i>- 2,83</i>	<i>0,0474</i>	<i>- 5,00</i>
1x2	<i>-5,00</i>	<i>3,53</i>	<i>-1,41</i>	<i>0,2303</i>	<i>-2,5</i>

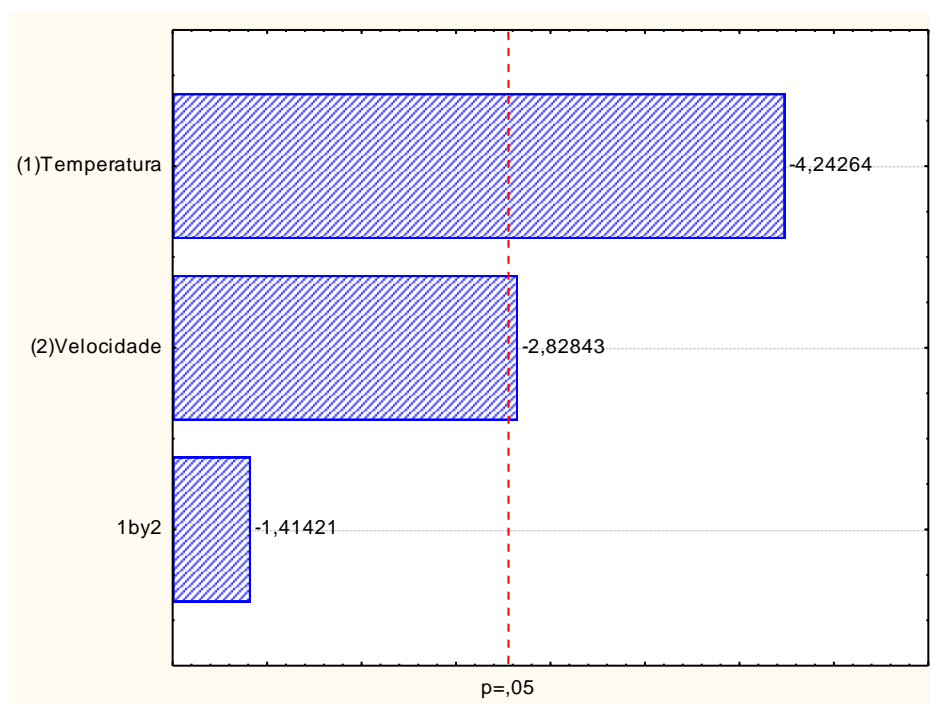


Figura 5.8 – Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental para as variáveis temperatura e velocidade do ar secante na resposta tempo para atingir a umidade de equilíbrio com nível de significância de 5%.

Na Figura 5.8, observa-se que a influência da temperatura no tempo para a umidade de equilíbrio ser atingida no processo de secagem do bagaço de cana é maior do que a velocidade do ar de secagem na faixa avaliada, tendo as variáveis avaliadas influência negativa sobre o processo variando em intensidade.

Os valores negativos para a temperatura e velocidade denotam que o aumento destes parâmetros provocam a diminuição no tempo de secagem do bagaço de cana.

Considerando os efeitos das variáveis apresentados na Tabela 5.5 foi obtido um modelo matemático que representa o tempo de secagem necessário para atingir a umidade de equilíbrio em função das variáveis temperatura e velocidade do ar de secagem, representado pela seguinte equação:

$$t_{sec} = 87,50 - 7,5T - 5,0v \quad (5.1)$$

Em que:

t_{sec} Tempo de secagem (minutos);

T Temperatura (°C);

v Velocidade ($m s^{-1}$).

A equação do modelo ajustado aos dados do planejamento foi avaliada por meio de uma Análise de Variância (ANOVA) e sua validação ou grau de ajuste determinado pelo teste F, que consiste em relacionar o valor de F calculado (F_{calc}) com o valor de F tabelado (F_{Tab}) (ANEXO A, Tabela A.1). Sendo o valor de F_{calc} pela ANOVA maior que o F_{Tab} , a regressão obtida ajusta os pontos experimentais de forma satisfatória, validando o modelo no intervalo de confiança de 95%. A Tabela 5.6 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo.

Tabela 5.6 – Análise de variância (ANOVA) para o modelo com nível de confiança de 95%

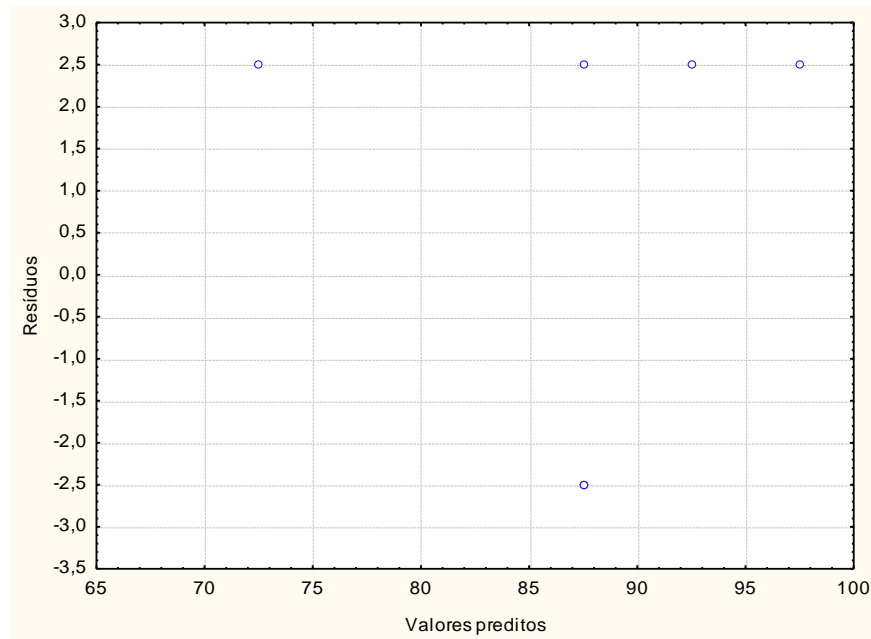
Causas de variação	Soma	Graus de	Média	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}^*$
	quadrática	Liberdade	Quadrática		
	(SQ)	(GL)	(MQ)		
Regressão	350	3	116,67	9,34	6,59
Resíduos	50	4	12,5		
Total	400,00	7			

*Obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos (BARROS *et al.*, 2010).

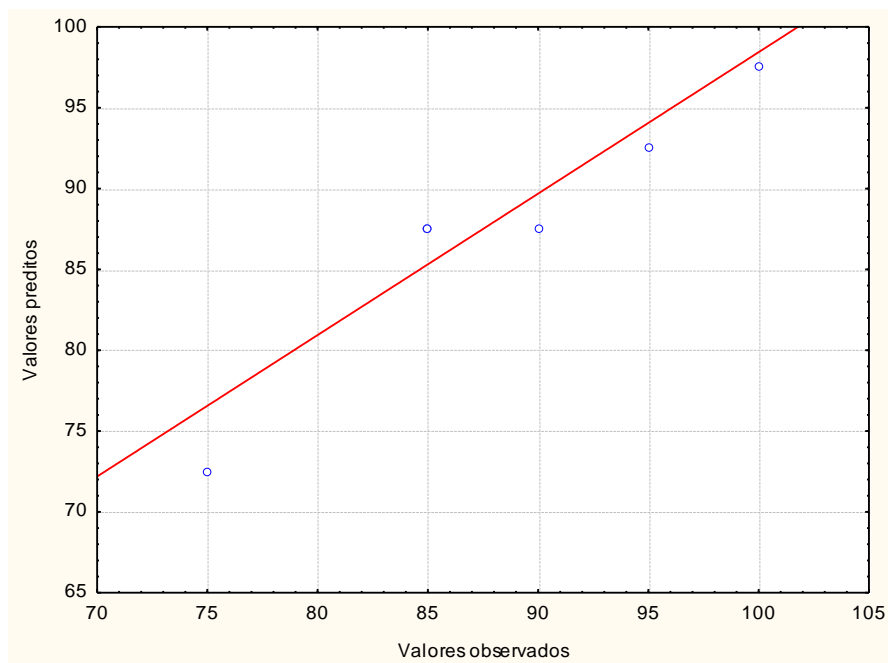
Na Tabela 5.6 observa-se que o valor de $F_{calculado} = 9,34$ é estatisticamente maior do que o valor de $F_{tabelado} = F(3;4;0,05) = 6,59$, logo o modelo ajustado é válido e capaz de prever o comportamento do processo de secagem do bagaço

de cana-de-açúcar em função da temperatura e da velocidade do ar secante no intervalo de confiança de 95%. Este fato pode ser comprovado pelo valor do coeficiente de determinação (R^2) obtido de 0,875.

Os gráficos de análise de resíduos (valores preditos x resíduos e diagrama de dispersão) são apresentados na Figura 5.9 (a e b).



(a)

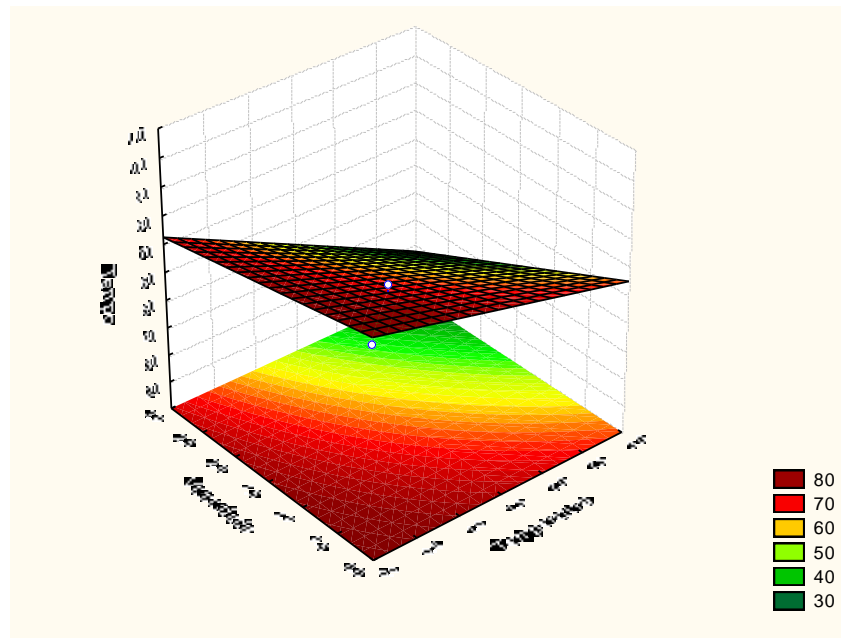


(b)

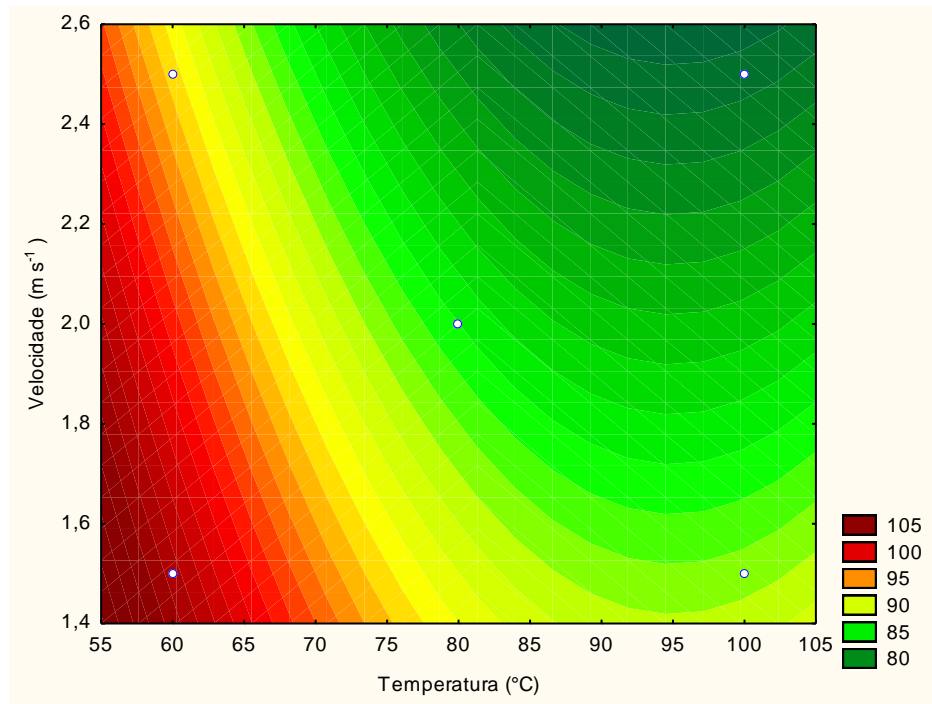
Figura 5.9 – (a) Valores preditos x resíduos; (b) Diagrama de dispersão.

Na Figura 5.9 (a) se verifica que os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero e (b) verifica-se que os pontos estão dispersos em torno da reta, indicando que o modelo descreve adequadamente o processo. Assim, o teste F pode ser utilizado para verificar a validade do modelo, bem como as superfícies de resposta para prever o comportamento do processo de secagem do bagaço de cana.

Na Figura 5.10 (a) e (b) é apresentada a superfície de resposta e a curva de nível com o intuito de otimizar o tempo de secagem do bagaço (variável resposta).



(a)



(b)

Figura 5.10 - (a); (b) Superfícies de resposta e curva de nível do tempo necessário para atingir a umidade de equilíbrio em função da temperatura e velocidade do ar secante.

A superfície de resposta e a curva de nível do modelo não apresentaram um ponto ótimo na região avaliada, mas indicaram a utilização de temperaturas elevadas e velocidades baixas para otimizar o processo de secagem do bagaço (minimizar a variável tempo para atingir a umidade de equilíbrio). No entanto, deve-se ressaltar a importância de se considerar a estabilidade térmica do bagaço de cana-de-açúcar.

5.5.2 Curvas de secagem

O processo de secagem convectiva do bagaço de cana-de-açúcar foi realizado em secador convectivo de túnel de vento nas condições experimentais do planejamento experimental. O comportamento das curvas de secagem adimensional (Y) em função do tempo é apresentado na Figura 5.11. Durante a realização dos experimentos a umidade relativa do ar foi monitorada apresentando-se em torno de 90%.

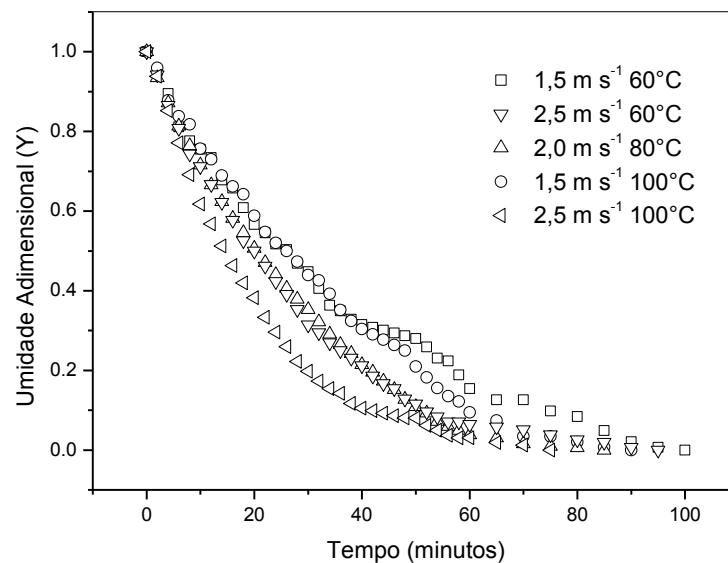


Figura 5.11 - Curva de secagem convectiva adimensional para o bagaço de cana-de-açúcar em diferentes velocidades de fluxo gasoso e diferentes temperaturas.

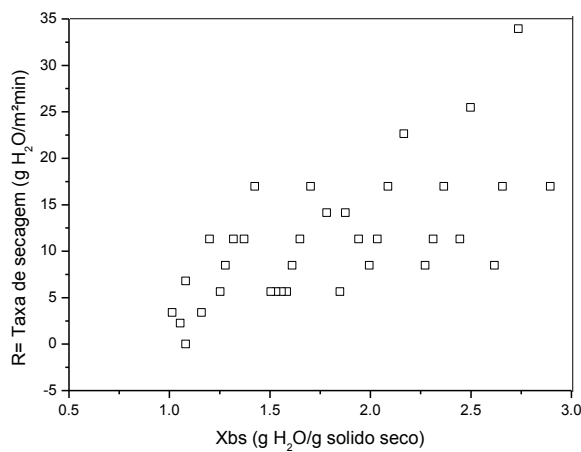
Na Figura 5.11 pode-se notar que o menor tempo de secagem para o bagaço de cana-de-açúcar ocorreu para uma velocidade do ar de secagem de $2,5 \text{ m s}^{-1}$ e temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, atingido o ponto de umidade de equilíbrio (X_e) em 75 minutos, ou seja, em que a umidade adimensional alcança o valor zero ($Y=0$). Percebe-se também que a temperatura do ar secante exerce maior influência na cinética de secagem. Comparando a temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de $2,5 \text{ m s}^{-1}$ com a temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de $2,0 \text{ m s}^{-1}$ tem-se um X_e de 95 e 85 minutos, respectivamente. Este resultado condiz com o encontrado na análise estatística (Tabelas 5.5 e Figura 5.8) onde se pode perceber que a influência da temperatura no tempo para a umidade de equilíbrio ser atingida no processo de secagem do bagaço é bem maior do que a velocidade do ar de secagem na faixa avaliada, evidenciando a confiabilidade dos resultados analisados.

Comportamentos semelhantes foram encontrados por EL-AOUAR & AZOUBEL (2003) quando avaliaram a cinética da secagem de mamão, para as temperaturas de 40 e $60 \text{ }^\circ\text{C}$, e velocidade do ar de $1,25$ e $3,25 \text{ m s}^{-1}$, em secador convectivo. O aumento da temperatura favoreceu a diminuição do tempo de secagem, no entanto a velocidade do ar não exerceu influência alguma na cinética de secagem. GOUVEIA *et al.* (2002) avaliaram a secagem de caju em secador de leito fixo com temperaturas de 35 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade do ar de $0,9$ a

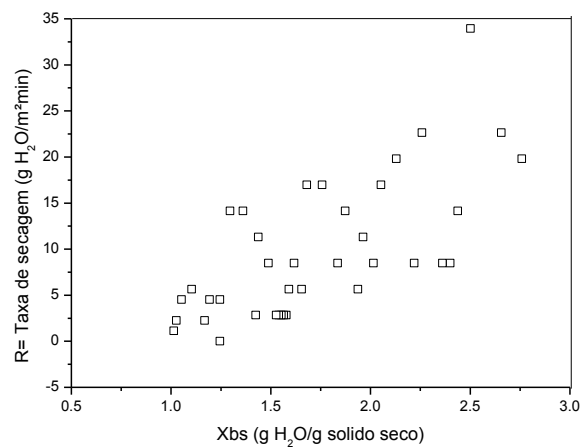
1,9 m s⁻¹, e seus resultados demonstraram efeito significativo apenas para a temperatura do ar de secagem sobre a redução da umidade adimensional, sendo esta variável o fator controlador do processo.

5.5.2 Taxa de secagem

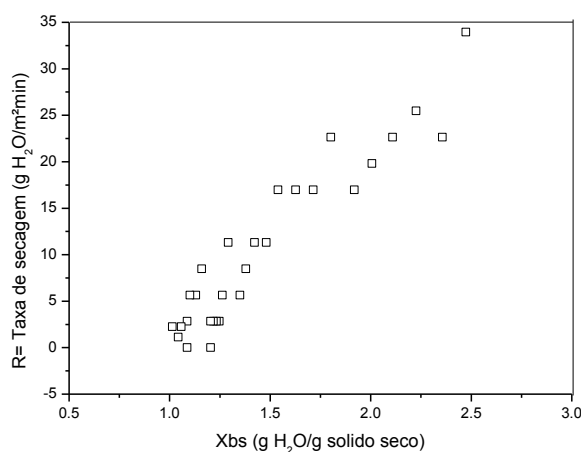
A Figura 5.12 representa a taxa de secagem convectiva para o bagaço de cana-de-açúcar obtido nas diferentes velocidades e temperaturas do planejamento experimental.



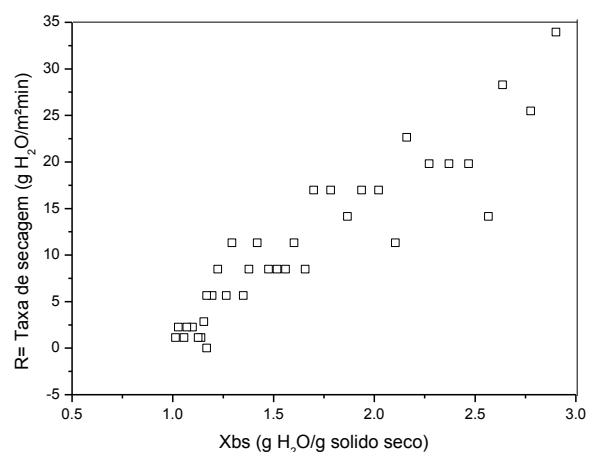
(a)



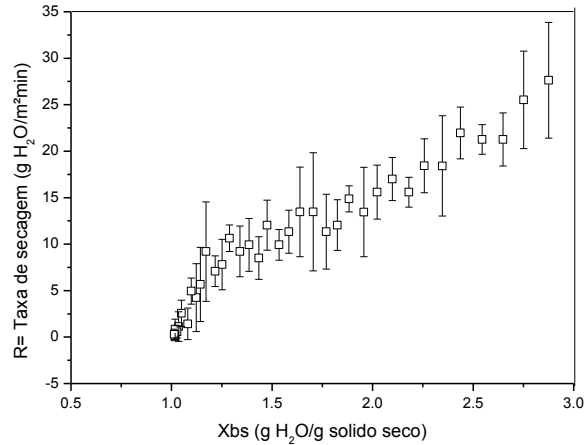
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.12 - Taxa de secagem convectiva do bagaço de cana para diferentes velocidades do ar de secagem e diferentes temperaturas: (a) 1,5 m s⁻¹ e 60 °C; (b) 2,5 m s⁻¹ e 60 °C; (c) 1,5 m s⁻¹ e 100 °C; (d) 2,5 m s⁻¹ e 100 °C; (e) 2,0±0,2 m s⁻¹ e 80±2 °C.

As curvas de taxa de secagem (Figura 5.12) não apresentaram o período inicial de aquecimento do material, nem o período de taxa constante, constatando-se apenas o período de taxa decrescente, o qual se estendeu até a umidade de equilíbrio (X_e) do processo. O período decrescente da taxa de secagem indica que a taxa de evaporação é controlada pela difusão interna de umidade que ocorre neste tipo de material. FOUST *et al.* (1982) relataram que em sólidos nos quais a difusão controla o movimento do líquido, estes tendem a ter períodos com taxas constantes mais curtos, ou mesmo sem que haja um período de taxa constante perceptível.

Resultados semelhantes foram obtidos por GOUVEIA *et al.* (2005) no estudo da cinética de secagem do cajá em um secador de leito fixo, utilizando temperaturas de 50 a 80 °C e velocidades do ar de secagem de 1,0 e 1,5 m s⁻¹. Segundo os autores, a cinética de secagem ocorreu no período de taxa decrescente sendo fortemente influenciada pela temperatura em relação à velocidade do ar do processo.

SILVA (2008) obteve resultados similares na secagem de bagaço de cajá em secador convectivo nas temperaturas de 55 e 75 °C e velocidades de 3,2 e 6,0 m s⁻¹. A melhor condição de secagem foi a de 55 °C e 3,2 m s⁻¹, concluindo que a velocidade do ar tem menor influência no processo de secagem que ocorre no período de taxa decrescente, não sendo observado período de taxa constante.

STROHER *et al.* (2001) estudaram a secagem do coco em secador convectivo para temperaturas de 40 a 70 °C e velocidade do ar de 3,0, 4,0 e 5,0 m s⁻¹. Estes autores verificaram que com o aumento da temperatura houve um aumento da taxa de secagem, e que as curvas de taxa de secagem não apresentaram o período inicial de acondicionamento do material, nem o período de taxa constante. Somente foi observado o período de taxa decrescente até atingir a umidade de equilíbrio, levando os autores a concluir que a difusão foi o mecanismo físico dominante que regeu o movimento da umidade nas amostras.

MENEZES *et al.* (2011) realizaram a secagem de sementes de uva em temperaturas de 30 a 80 °C em secador convectivo para velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,8 m s⁻¹, e obtiveram as mesmas conclusões que STROHER *et al.* (2001).

MENEZES *et al.* (2009) estudaram as curvas de secagem e taxa de secagem do bagaço de maracujá amarelo, verificando que a temperatura exerce uma grande influência na secagem convectiva do bagaço do maracujá amarelo em comparação com a velocidade do fluxo gasoso, que não interferiu de forma significativa no processo, observaram também que quanto maior a temperatura de secagem, maior a taxa de secagem.

5.6 Modelos de Secagem – Tratamento Estatístico

Os dados cinéticos experimentais de secagem do bagaço de cana obtidos em estufa e em secador convectivo foram ajustados empregando os modelos matemáticos representados pelas Equações (2.1), (2.3) e (2.5). Os valores dos parâmetros dos modelos matemáticos ajustados aos dados de secagem em estufa e secador convectivo são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Parâmetros obtidos dos modelos de secagem do bagaço em estufa em diferentes temperaturas e secador convectivo em diferentes temperaturas e velocidades do ar de secagem.

Estufa				Secador Convectivo			
Modelos de secagem	T(°C)	K	n	T(°C)	Velocidade (m s ⁻¹)	K	n
Page	60	0,0131	1,1287	60	1,5	0,0140	1,2129
	70	0,0149	1,1689	60	2,5	0,0237	1,0502
	80	0,0159	1,2901	80	2,0	0,0192	1,1980
	90	0,0337	1,0795	100	1,5	0,0235	1,1447
	100	0,0249	1,2571	100	2,5	0,0345	1,1248
Newton	T(°C)	K		T(°C)	Velocidade (m s ⁻¹)	K	
	60	0,0217		60	1,5	0,0299	
	70	0,0278		60	2,5	0,0283	
	80	0,0418		80	2,0	0,0379	
	90	0,0433		100	1,5	0,0384	
100	0,0556		100	2,5	0,0511		
Placa Plana	T(°C)	K*		T(°C)	Velocidade (m s ⁻¹)	K*	
	60	0,0018		60	1,5	0,0024	
	70	0,0023		60	2,5	0,0022	
	80	0,0035		80	2,0	0,0031	
	90	0,0036		100	1,5	0,0032	
100	0,0047		100	2,5	0,0042		

K : Constante de secagem (h⁻¹), função da velocidade do ar de secagem, da umidade inicial do produto, da temperatura de secagem e do conteúdo inicial de umidade; *n*: Coeficiente dos modelos, função da velocidade do ar de secagem e da umidade inicial do produto (AZZOUZ *et al.*, 2002).* $K = \frac{Def}{4 L O^2}$

A análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5%, e os valores do coeficiente de determinação (R²) obtidos nos experimentos de secagem em estufa encontram-se na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Análise de variância (ANOVA) e coeficiente de determinação para a secagem do bagaço de cana-de-açúcar em estufa nas diferentes temperaturas com nível de significância de 5% (continua)

T(°C)	Modelo Matemático	Causas de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	F _{tratamento}	F _{tabelado} *	R ²
	60	Page	Tratamento	2	2,8439	1,4219	7949,75	3,74
Resíduos			14	0,0025	1,79E-04			
Total			16	2,8464	-			
Newton		Tratamento	1	2,8390	2,8390	6521,70	4,45	0,9958
		Resíduos	17	0,0074	4,35E-04			
		Total	18	2,8464	-			
Placa plana		Tratamento	1	2,7597	2,7597	477,46	4,54	0,9469
		Resíduos	15	0,0867	5,78E-03			
		Total	16	2,8464	-			
70	Modelo Matemático	Causas de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	F _{tratamento}	F _{tabelado} *	R ²
	Page	Tratamento	2	2,3962	1,1981	5868,18	3,89	0,9981
		Resíduos	12	0,0024	2,04E-04			
		Total	14	2,3986	-			
	Newton	Tratamento	1	2,3898	2,3899	3522,04	4,67	0,9938
		Resíduos	13	0,0088	6,79E-04			
		Total	14	2,3986	-			
	Placa plana	Tratamento	1	2,3194	2,3199	380,495	4,67	0,9449
		Resíduos	13	0,0792	6,10E-03			
		Total	14	2,39863	-			

T(°C)	Modelo Matemático	Causas de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	F _{tratamento}	F _{tabelado} *	R ²
	80	Page	Tratamento	2	1,86564	0,93282	1879,63	4,46
Resíduos			8	0,0039	4,96E-04			
Total			10	1,8696				
Newton		Tratamento	1	1,8548	1,85427	1087,53	5,12	0,9860
		Resíduos	9	0,0153	1,71E-03			
		Total	10	1,8696				
Placa plana		Tratamento	1	1,7904	1,79043	203,511	5,12	0,9278
		Resíduos	9	0,0792	8,80E-03			
		Total	10	1,8696				
T(°C)	Modelo Matemático	Causas de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	F _{tratamento}	F _{tabelado} *	R ²
	90	Page	Tratamento	2	1,7454	0,8727	14309	4,26
Resíduos			9	5,49E-04	6,10E-05			
Total			11	1,7459				
Newton		Tratamento	1	1,7443	1,7443	10949,7	4,96	0,9985
		Resíduos	10	0,0016	1,59E-04			
		Total	11	1,7459				
Placa plana		Tratamento	1	1,6952	1,6952	334,461	4,96	0,9527
		Resíduos	10	0,0507	5,07E-03			
		Total	11	1,7459				

(conclusão)

	Modelo Matemático	Causas de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	F_{tratamento}	F_{tabelado}*	R²
T(°C) 100	Page	Tratamento	2	1,7454	0,8727			
		Resíduos	9	5,49E-04	6,10E-05	4319,60	4,46	0,9985
		Total	11	1,7459				
	Newton	Tratamento	1	1,7443	1,7443			
		Resíduos	10	0,0016	1,59E-04	1546,02	5,12	0,9914
		Total	11	1,7459				
	Placa plana	Tratamento	1	1,6952	1,6952			
		Resíduos	10	0,0507	5,07E-03	219,59	5,12	0,9417
		Total	11	1,7459				

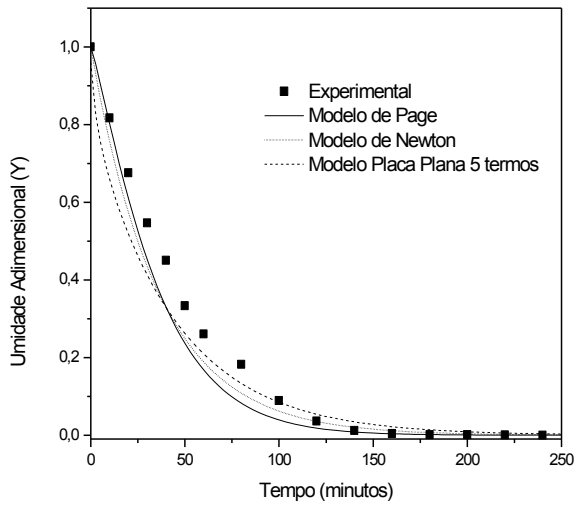
Verifica-se a partir da Tabela 5.8 que para todas as temperaturas e modelos avaliados o valor do $F_{\text{calculado}}$ é maior que o F_{tabelado} , podendo-se afirmar estatisticamente em um intervalo de confiança de 95% que todos os modelos testados são válidos para a representação do processo de secagem do bagaço de cana em estufa.

MADAMBA *et al.* (1996) afirmaram que o coeficiente de determinação (R^2), não constitui, sozinho, um bom critério para a seleção de modelos não lineares, devendo os valores para o erro médio estimado (MQ) e erro médio relativo (P) serem também considerados.

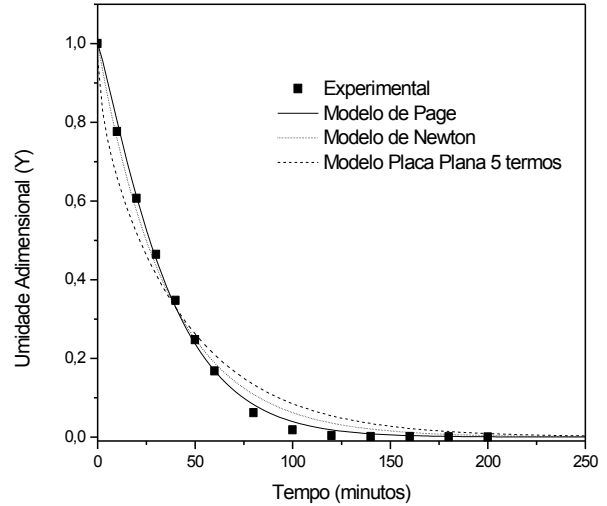
De acordo com a magnitude dos valores dos coeficientes de ajuste (R^2) obtidos para os modelos apresentados na Tabela 5.8, observa-se que para todas as temperaturas o melhor ajuste, com menor erro médio relativo (P) ocorreu para o modelo de Page, que também obteve os menores erros médios estimados (média quadrática dos resíduos que pode ser interpretada como uma medida aproximada do erro médio (quadrático)).

Na melhor temperatura de operação estabelecida (80 °C) o modelo de Page apresentou erro estimado (MQ) de 4,96E-04 e erro médio relativo (P) baixo, indicando o coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9959$) uma descrição confiável do processo de secagem de bagaço de cana-de-açúcar em estufa. GOYALDE *et al.* (2008) obtiveram melhor ajuste dos dados experimentais de secagem de bagaço de cana-de-açúcar na temperatura de 60 °C para os modelos de Page, Logarítmico e MIDILLI *et al.* (2002) com R^2 em torno de 0,99. PIGATTO *et al.* (2011) observaram resultados muito parecidos na secagem de hortelã pimenta, para a qual avaliaram 11 modelos matemáticos, sendo o modelo de Page aquele que obteve menor erro médio relativo com um coeficiente de determinação acima de 98%.

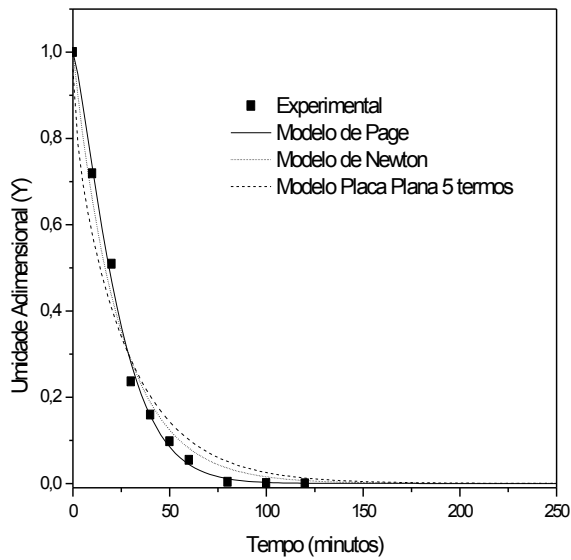
Os comportamentos dos modelos matemáticos no ajuste dos dados experimentais de secagem do bagaço de cana em estufa para as diferentes temperaturas são apresentados na Figura 5.13.



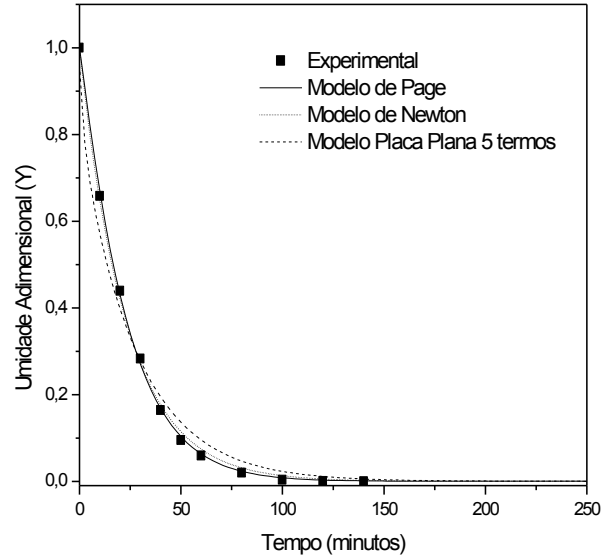
(a)



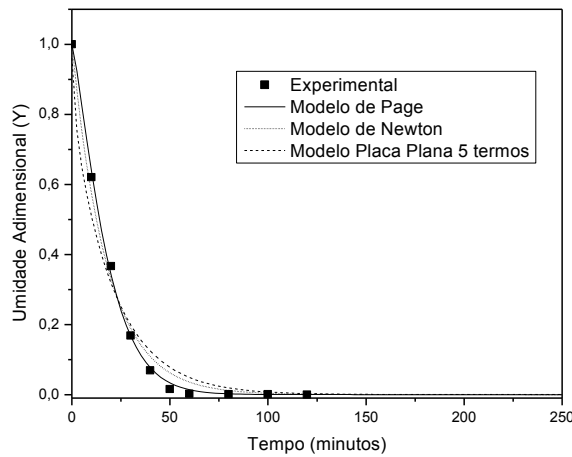
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.13 - Modelos matemáticos de secagem do bagaço de cana em estufa para diferentes temperaturas de secagem: (a) 60 °C; (b) 70 °C; (c) 80 °C; (d) 90°C e (e) 100±2 °C.

Na Figura 5.13 um ajuste mais adequado dos dados experimentais cinéticos foi observado para o modelo de Page em todas as temperaturas investigadas.

Para os experimentos realizados em secador convectivo com temperatura e velocidade do ar de secagem variável, a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5% e os valores do coeficiente de determinação (R^2) obtidos são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Análise de variância (ANOVA) e coeficiente de determinação para a secagem de bagaço de cana-de-açúcar em secador convectivo a temperaturas e velocidades do ar de secagem diferentes para um nível de significância de 5%. (continua)

Velocidade (m s ⁻¹)	Modelo	Causas de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática(MQ)	F _{tratamento}	F _{tabelado*}	R ²
1,5 60	Page	Tratamento	1	2,8432	2,8432	5098,43	4,09	0,9926
		Resíduos	37	0,0206	5,58E-4			
		Total	38	2,8638				
	Newton	Tratamento	1	2,6982	2,6982	5015,00	4,09	0,9925
		Resíduos	37	0,0199	5,38E-4			
		Total	38	2,7181				
	Placa plana	Tratamento	1	1,6299	1,6299	1787,42	4,12	0,9808
		Resíduos	34	0,0310	9,12E-4			
		Total	35	1,6609				
2,5 60	Modelo	Causas de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática(MQ)	F _{tratamento}	F _{tabelado*}	R ²
		Temperatura (°C)						
	Page	Tratamento	1	2,7215	2,7215	5295,760	4,10	0,9931
		Resíduos	36	0,0185	5,14E-4			
		Total	37	2,7400				
	Newton	Tratamento	1	2,5828	2,5828	5202,16789	4,10	0,9929
		Resíduos	36	0,0179	4,96E-4			
		Total	37	2,6007				
	Placa plana	Tratamento	1	1,7844	1,7844	4025,1789	4,10	0,9909
Resíduos		36	0,0159	4,43E-4				
Total		37	1,8004					

(continua)

	Modelo	Causas de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	F _{tratamento}	F _{tabelado*}	R ²	
	Velocidade (m s⁻¹) 2,0 Temperatura (°C) 80	Page	Tratamento	1	3,0979	3,0979	6749,6357	4,11	0,9948
Resíduos			34	0,0156	4,58E-4				
Total			35	3,1136					
Newton		Tratamento	1	2,5829	2,5829	4049,2954	4,11	0,9914	
		Resíduos	34	0,0217	6,38E-4				
		Total	35	2,6047					
Placa plana		Tratamento	1	1,8556	1,8557	2391,3831	4,11	0,9856	
		Resíduos	34	0,0264	7,76E-4				
		Total	35	1,8820					
		Modelo	Causas de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	F _{tratamento}	F _{tabelado*}	R ²
		Velocidade (m s⁻¹) 1,5 Temperatura (°C) 100	Page	Tratamento	1	3,0795	3,0795	18433,1747	4,10
Resíduos				35	0,0058	1,67E-4			
Total	36			3,0854					
Newton	Tratamento		1	2,6858	2,6858	9072,6984	4,10	0,9960	
	Resíduos		35	0,0104	2,96E-4				
	Total		36	2,6961					
Placa plana	Tratamento		1	1,9346	1,9346	3349,0328	4,10	0,9894	
	Resíduos		35	0,0202	5,77E-4				
	Total		36	1,9548					

(conclusão)

	Modelo	Causas de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	F _{tratamento}	F _{tabelado*}	R ²
	Velocidade (m s ⁻¹) 2,5 Temperatura (°C) 100	Page	Tratamento	1	2,7892	2,7892	40900,0756	4,12
Resíduos			32	0,0022	6,82E-5			
Total			33	2,7914				
Newton		Tratamento	1	2,4886	2,4886	18469,4328	4,12	0,9982
		Resíduos	32	0,0043	1,35E-4			
		Total	33	2,4929				
Placa plana		Tratamento	1	1,8384	1,8384	3205,337	4,12	0,9898
		Resíduos	32	0,0183	5,73E-4			
		Total	33	1,8568				

*Obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos (BARROS *et al.*, 2010).

A Tabela 5.9 apresenta para todas as condições testadas um valor para o $F_{\text{calculado}}$ maior que o F_{tabelado} , o que valida os modelos de secagem empregados para o ajuste dos dados experimentais obtidos em secador convectivo para um intervalo de confiança de 95%.

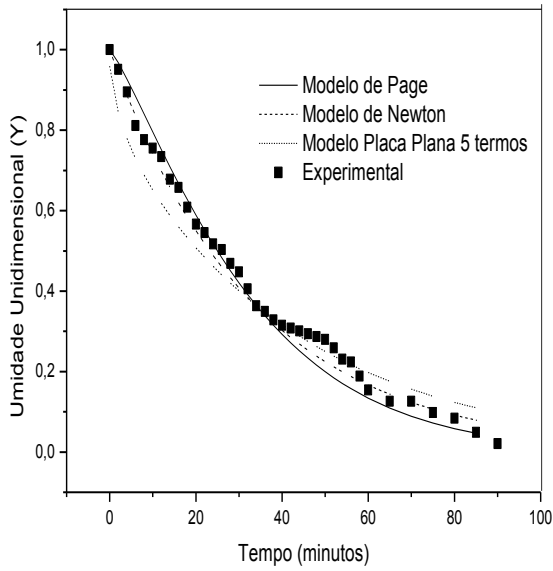
Assim como na secagem em estufa, a magnitude dos valores dos coeficientes de ajuste (R^2) dos modelos mostrados na Tabela 5.9 para todas as temperaturas e velocidades apresentaram o modelo de Page como aquele que melhor ajustou os dados cinéticos, com menor erro médio relativo (P) e menores erros médios estimados (MQ). Nas melhores condições de operação determinadas de temperatura 80°C e velocidade de 2,0 m s⁻¹ o modelo de Page apresentou erro estimado (MQ) de 4,58E-4 e erro médio relativo (P) avaliado como baixo, equivalente a um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9948.

Os melhores ajustes foram encontrados para a velocidade de 2,5 m s⁻¹ e temperatura de 100 °C, no entanto as diferenças nos resultados quando comparado com a velocidade de 2,0 m s⁻¹ e temperatura de 80 °C são extremamente pequenas, tornando-se inviável um maior gasto de energia para aquecer o ar de secagem para gerar uma interferência pouco significativa nos resultados ($R^2 > 0,0051$ e erro estimado (MQ) $< 2,03E-03$). Desta forma, a temperatura de 80 °C e velocidade do ar de secagem de 2,0 m s⁻¹, apresentou o modelo de Page com um ajuste confiável e satisfatório a um nível de 95% de confiança para o processo de secagem do bagaço de cana-de-açúcar em secador convectivo.

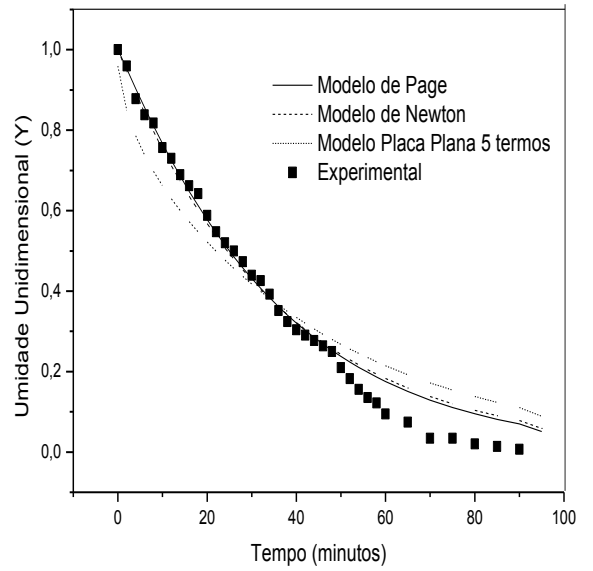
SANJINEZ-ARGANDONÁ *et al.* (2010) realizaram a secagem de tomates em secador de bandejas a 70 °C e velocidade do ar de 0,5 m s⁻¹, e obtiveram excelentes ajustes pelo modelo de Page ($R^2 = 0,999$, erro médio relativo 1,34%). SANTOS *et al.* (2010) estudaram a secagem de carambola (*Averrhoa carambola L.*) em secador de bandejas para as temperaturas de 60 e 70 °C e também obtiveram melhor ajuste para o modelo de Page ($R^2 = 0,999$) com menor valor de qui-quadrado ($\chi^2 = 1,33E-03$) e estimativa de erros de 0,37% para a temperatura de 60 °C.

O comportamento dos modelos matemáticos testados no ajuste dos dados cinéticos de secagem do bagaço de cana em secador convectivo a temperaturas e velocidades do ar de secagem diferentes é apresentado na Figura 5.14, na qual se

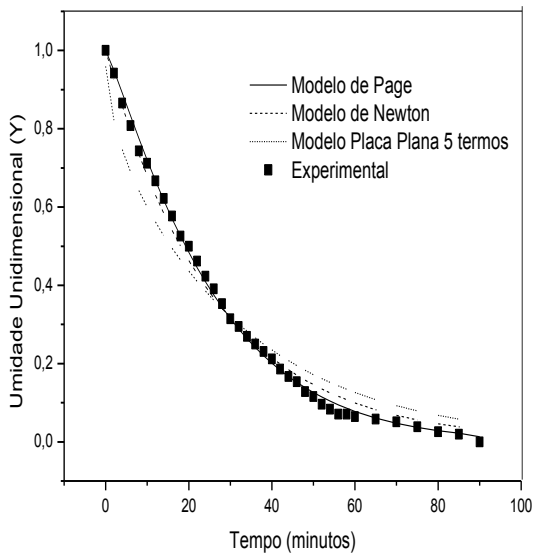
observa o melhor ajuste pelo modelo de Page em todas as condições experimentais avaliadas.



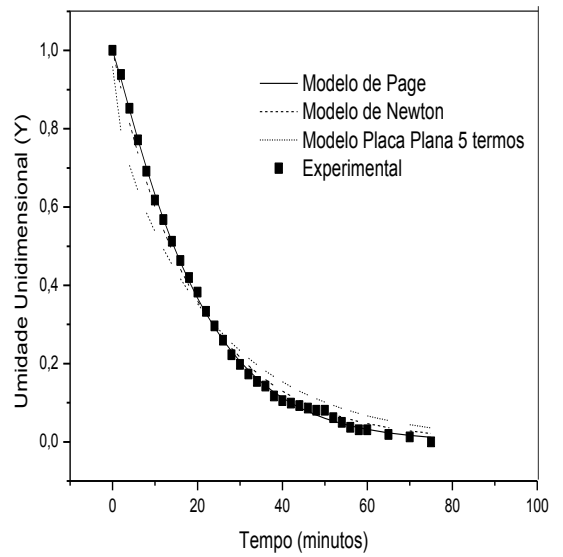
(a)



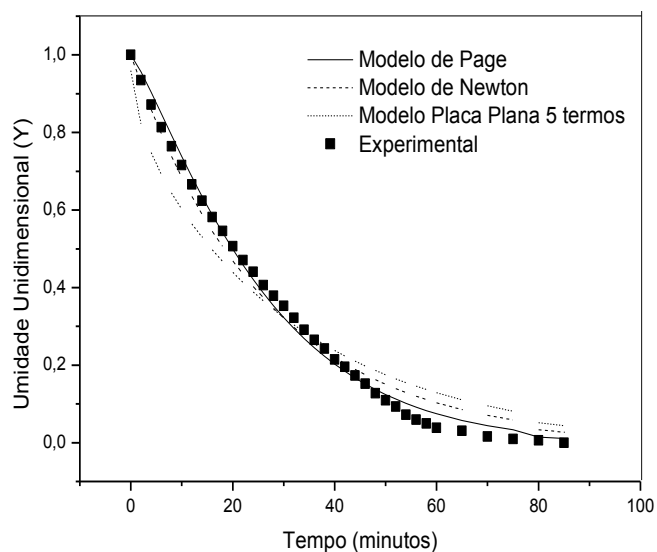
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.14 - Modelos matemáticos de secagem do bagaço de cana para diferentes velocidades do ar de secagem: (a) $1,5 \text{ m s}^{-1}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $2,5 \text{ m s}^{-1}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $1,5 \text{ m s}^{-1}$ e $100 \text{ }^\circ\text{C}$; (d) $2,5 \text{ m s}^{-1}$ e $100 \text{ }^\circ\text{C}$; (e) $2,0 \pm 0,2 \text{ m s}^{-1}$ e $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.7 Coeficiente de difusividade mássico e energia de ativação

O coeficiente de difusividade mássico para o bagaço de cana foi calculado a partir da solução analítica da 2ª Lei de Fick para placa plana 5 termos a partir dos valores de K do modelo e L_0 obtidos a partir dos dados experimentais da secagem em estufa ($60, 80, 90$ e $100 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e secador convectivo ($1,5 \text{ m s}^{-1}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$; $2,5 \text{ m s}^{-1}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$; $2,0 \text{ m s}^{-1}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$; $1,5 \text{ m s}^{-1}$ e $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2,5 \pm 0,2 \text{ m s}^{-1}$ e $100 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). A energia de ativação foi obtida utilizando a Equação (2.15). A Tabela 5.10 apresenta os valores da difusividade mássica efetiva para o modelo placa plana de 5 termos e o valor da energia de ativação para diferentes temperaturas e velocidades do ar de secagem para o bagaço de cana.

Tabela 5.10 – Difusividade mássica efetiva para o modelo placa plana de 5 termos em diferentes temperaturas e velocidade do ar de secagem do bagaço de cana-de-açúcar.

Temperatura (°C)	L x 10 ⁴ (m)	D _{ef} experimental 5 termos (m ² s ⁻¹)	E _a (KJ mol ⁻¹)
60	8,33	8,18789 x 10 ⁻¹³	0,27
70	8,33	1,0593 x 10 ⁻¹²	
80	8,33	1,62833 x 10 ⁻¹²	
90	8,33	1,67459 x 10 ⁻¹²	
100	8,33	1,67459 x 10 ⁻¹²	
Temperatura (°C) e Velocidade (m s ⁻¹)	L x 10 ⁴ (m)	D _{ef} experimental 5 termos (m ² s ⁻¹)	E _a (KJ mol ⁻¹)
60 e 1,5	8,33	1,1102x 10 ⁻¹²	0,58
60 e 2,5	8,33	1,0177x 10 ⁻¹²	
80 e 2,0	8,33	1,4340x 10 ⁻¹²	
100 e 1,5	8,33	1,4802x 10 ⁻¹²	
100 e 2,5	8,33	1,9429x 10 ⁻¹²	

Na Tabela 5.10 observa-se que à medida que ocorre um aumento na temperatura de secagem tem-se um aumento da difusividade, ou seja, a velocidade com que a água migra do interior para a superfície do material aumenta, sendo então vaporizada. Além disso, foi possível descrever a dependência da difusividade em relação à temperatura pela equação de Arrhenius (E_a). Os baixos valores encontrados para a energia de ativação sugerem que ocorra apenas uma fissorção da água.

A relação da temperatura com a difusividade também foi estudada por FIORENTIN *et al.* (2012), na secagem do bagaço de laranja em camada fina em secador convectivo, os autores utilizaram velocidade de 1,3 m s⁻¹ e temperaturas de 33, 41, 50, 66, 80 e 92 °C. Os resultados obtidos para o coeficiente de difusividade nas respectivas temperaturas foram de 9,247E-10, 9,730E-10, 1,48E-9, 2,113E-9, 2,432E-9 e 2,918E-9 m² s⁻¹ e energia de ativação de 10,669 KJ mol⁻¹, concluindo que os valores do coeficiente de difusão efetiva aumentaram de acordo com a elevação da temperatura do ar de secagem e que há uma dependência da difusividade em relação à temperatura que pode ser descrita pela equação de Arrhenius assim como para o bagaço de cana-de-açúcar.

SANTOS *et al.* (2010) também observaram comportamento semelhante ao analisar a difusividade efetiva na secagem de carambola (*Averrhoa carambola* L.) em secador de bandeja, para uma velocidade de ar de secagem de 1,5 m s⁻¹ e temperaturas de 50, 60 e 70 °C. Os coeficientes de difusividade encontrados foram de

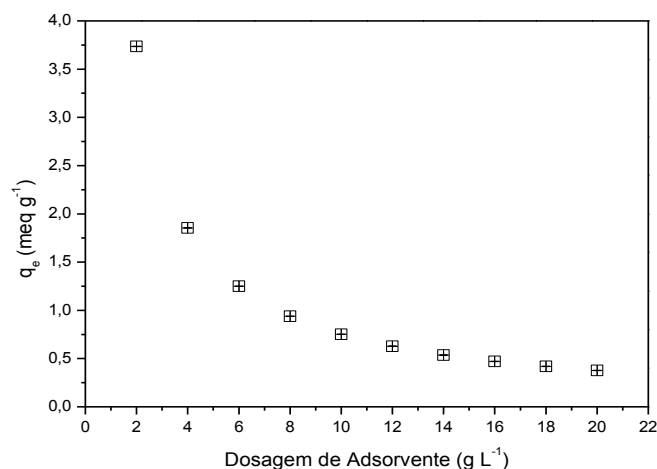
6,18E-8, 1,12E-7 e 4,57E-7 m² s⁻¹, demonstrando que a difusividade da água para o ar de secagem aumenta com a elevação da temperatura.

DOYMAZ (2007) realizou a secagem de tomates pré-tratados (oleato de etila) e não tratados em secador de ar quente, para a velocidade de 1,5 m s⁻¹ e temperaturas de 55, 60, 65 e 70 °C. O autor verificou que a difusividade efetiva aumentava com o aumento da temperatura variando de 5,65 - 7,53E-10 m² s⁻¹ para as amostras pré-tratadas e para as não tratadas de 3,91 - 6,65E-10 m² s⁻¹. A dependência da temperatura da difusividade efetiva foi avaliada pela relação de Arrhenius e obtiveram resultados de energia de ativação para a difusão de umidade de 17,40 e 32,94 kJ mol⁻¹ para os experimentos pré-tratados e não tratados, respectivamente.

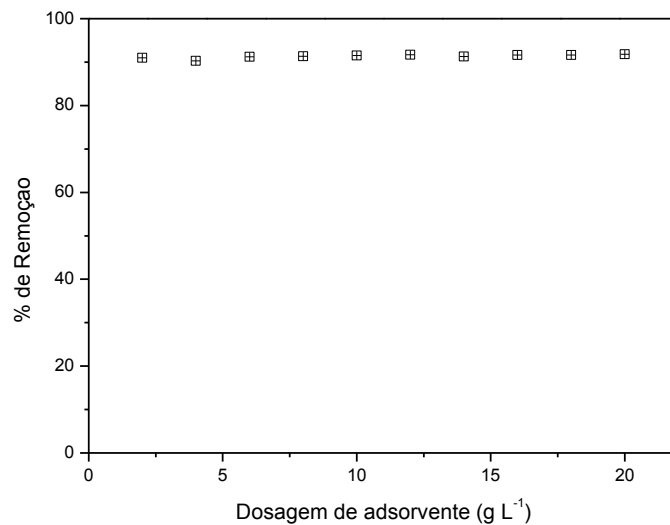
5.8 Adsorção

5.8.1 Influência da dosagem do adsorvente

Os resultados dos experimentos que determinaram a influência da dosagem do adsorvente bagaço de cana-de-açúcar no processo de adsorção com massas variando de 0,1 gramas a 1,0 gramas para a adsorção do íon níquel são apresentados na Figura 5.15 (a) e (b).



(a)



(b)

Figura 5.15 - Efeito da dosagem do adsorvente bagaço de cana-de-açúcar na adsorção do metal níquel ($C_0 = 8,2 \pm 0,05 \text{ meq L}^{-1}$; 75rpm, 25 °C, pH 4,0, 180 minutos).

Na Figura 5.15 observa-se uma redução na quantidade do metal adsorvida no equilíbrio com o aumento das dosagens adsorvente/metal analisadas, indicando como melhor dosagem 2 g L^{-1} a partir da qual a porcentagem de remoção do metal níquel se mantém constante em torno de 91%. Pode-se observar também que o bagaço de cana-de-açúcar obteve uma concentração de níquel remanescente em solução em torno de $0,711 \text{ meq g}^{-1}$ ($20,88 \text{ mg g}^{-1}$) em todas as dosagens avaliadas, ou seja, de 0,1 a 1,0 g de bagaço para 50 mL de solução de metal.

Gaubeur *et al.*(2012) também estudaram a influência da dosagem na adsorção do íon níquel pelo bagaço de cana-de-açúcar *in natura* na granulometria de 2 mm, sendo as dosagens avaliadas de 1,0, 4,0 e 8,0 g L^{-1} em pH 5,0 e tempo de contato de 60 minutos. Os autores verificaram que a melhor remoção ocorreu na dosagem de 4,0 g L^{-1} com uma porcentagem de adsorção de 40% de níquel.

Resultados obtidos por Gupta *et al.* (2010) indicaram uma dose de 10 g L^{-1} de adsorvente bagaço de cana-de-açúcar para a remoção de $1,18 \text{ mg g}^{-1}$ para o cádmio e $0,96 \text{ mg g}^{-1}$ para o níquel, na temperatura de 30 °C e pH ótimo de 6,0 e 6,5, respectivamente.

5.8.2 Cinética de adsorção

Os resultados obtidos no estudo cinético de adsorção do metal níquel empregando a melhor dosagem do adsorvente bagaço de cana-de-açúcar são apresentados na Figura 5.16.

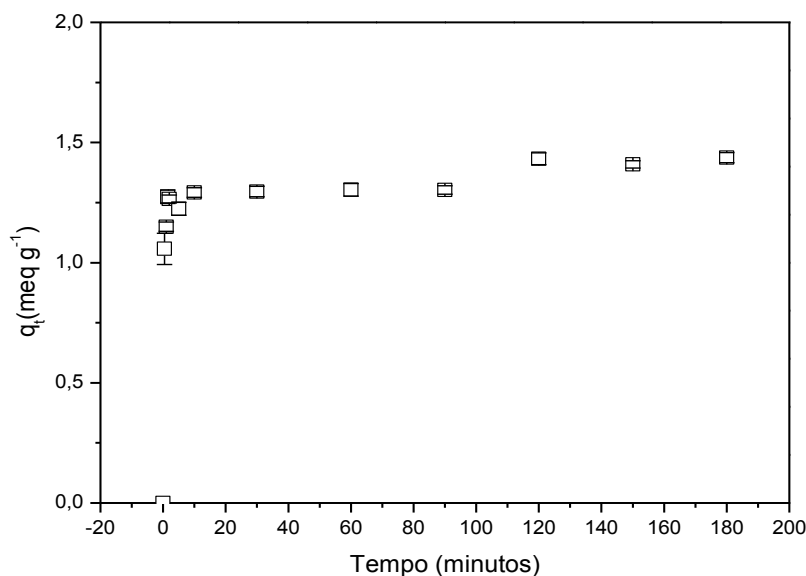


Figura 5.16 – Cinética de adsorção do íon níquel ($C_0= 9,2\pm 0,05$ meq L⁻¹; pH= 4,0; T=25°C; 75 rpm; dosagem de bagaço= 2,0 g L⁻¹).

Analisando-se a Figura 5.16 observa-se que a maior quantidade adsorvida de metal níquel ocorreu em torno de 120 minutos, o que corresponde a uma remoção de $1,43\pm 0,024$ meq do metal/g de adsorvente. Após este período, o metal removido manteve-se praticamente constante no sistema.

No estudo de adsorção de cádmio e níquel realizado por GUPTA *et al.* (2010), o equilíbrio de adsorção utilizando bagaço de cana ocorreu a partir de 60 minutos e 80 minutos, respectivamente. Os resultados indicaram que uma dosagem de 10 g L⁻¹ de adsorvente foi suficiente para a remoção de 1,18 mg g⁻¹ de cádmio no pH 6,0 e de 0,96 mg g⁻¹ de níquel no pH 6,5.

Os resultados da quantidade de metal removido do adsorvente bagaço de cana obtidos experimentalmente e as constantes cinéticas dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Constantes cinéticas de adsorção do níquel, q_e estimado, e coeficientes de determinação para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda do bagaço de cana de açúcar

Concentração inicial (meq L^{-1})		Modelo Pseudo-primeira Ordem		
9,2±0,05	k_1 (min^{-1})		2,8513	
	q_e (calc) (mg g^{-1})		1,3213	
	q_e (exp) (mg g^{-1})		1,4324	
	R^2		0,9908	
	Modelo Pseudo-segunda Ordem			
	k_2 ($\text{g min}^{-1}\text{meq}^{-1}$)		5,0324	
	q_e (calc) (mg g^{-1})		1,3510	
	q_e (exp) (mg g^{-1})		1,4324	
	R^2		0,9944	

Analisando-se os valores da Tabela 5.11, pode-se verificar que tanto o modelo de pseudo-primeira ordem quanto o modelo de pseudo-segunda ordem apresentaram bom desempenho na representação dos dados experimentais. Este fato pode ser comprovado pelo coeficiente de determinação ($R^2 > 0,9907$) e pela proximidade dos valores de q_e experimental com os teóricos, indicando a aplicabilidade das equações cinéticas no processo de adsorção do níquel usando o adsorvente bagaço de cana-de-açúcar.

Os dados experimentais cinéticos e os resultados da modelagem cinética da adsorção do níquel pelo adsorvente são apresentados na Figura 5.17.

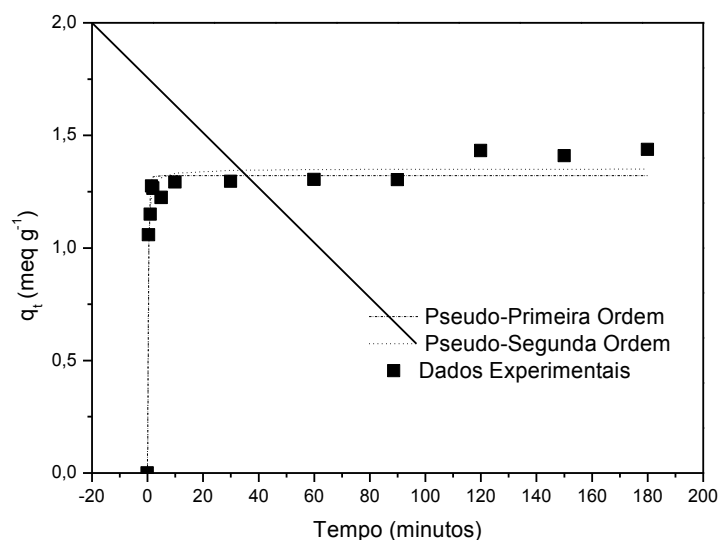


Figura 5.17 – Dados experimentais e modelagem cinética da adsorção do metal níquel pelo bagaço de cana-de-açúcar durante 180 minutos.

Souza (2010) ao estudar o uso do bagaço de cana-de-açúcar como bioissorvente do corante azul de metileno da indústria têxtil verificou que a adsorção seguia uma cinética de pseudo-segunda ordem. No entanto, assim como neste trabalho ambos os modelos avaliados pelo autor apresentaram um bom coeficiente de determinação ($R^2= 0,94$ e $R^2= 0,98$).

5.8.3 Influência das variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação na adsorção - Planejamento experimental fatorial completo

O pH, a temperatura e a velocidade de agitação são fatores que podem apresentar grande influência em boa parte dos processos de adsorção, não somente na remoção de metais pesados, mas também na remoção de corantes e outros solutos de interesse.

Desta forma, devido à importância destes três parâmetros no processo de adsorção, realizou-se o estudo em conjunto (estudo multivariável). Testes de pH, temperatura e velocidade de agitação univariáveis não seriam capazes de determinar as possíveis interações entre os parâmetros citados. Foi utilizado o Planejamento Experimental Fatorial Completo 2^3 com a variável resposta quantidade de metal removida por grama de adsorvente. Esse planejamento permite determinar a

influência de cada uma das variáveis e a possível interação entre elas, gerando um modelo matemático empírico, linear, com validade na faixa testada experimentalmente (BARROS *et al.*, 2010).

O pH foi avaliado em 4,0 e 5,0, a temperatura a 25 e 35 °C e a velocidade de agitação a 75 e 150 rpm.

Na Tabela 5.12 a matriz do planejamento experimental fatorial completo apresenta os valores codificados (-1, +1) e reais das variáveis pH, temperatura e velocidade e a variável resposta quantidade de metal removida por grama de bagaço de cana.

Tabela 5.12 – Matriz do planejamento experimental fatorial completo 2^3 , seus valores codificados e reais para a adsorção do níquel pelo bagaço de cana-de-açúcar

	Valores codificados			Valores reais			Quantidade de metal removida (meq g ⁻¹)
	pH (X ₁)	Temperatura (°C) (X ₂)	Velocidade de agitação (rpm) (X ₃)	pH (X ₁)	Temperatura (°C) (X ₂)	Velocidade de agitação (rpm) (X ₃)	
1	-1	-1	-1	4,0	25	75	2,425±0,008
2	+1	-1	-1	5,0	25	75	2,564±0,019
3	-1	+1	-1	4,0	35	75	0,523±0,031
4	+1	+1	-1	5,0	35	75	0,445±0,049
5	-1	-1	+1	4,0	25	150	0,630±0,033
6	+1	-1	+1	5,0	25	150	0,624±0,058
7	-1	+1	+1	4,0	35	150	0,332±0,038
8	+1	+1	+1	5,0	35	150	0,357±0,072

Observa-se na Tabela 5.12 que o melhor resultado obtido ocorreu no ensaio 2, que corresponde a uma remoção de níquel de 2,564±0,019 meq g⁻¹ (71,190±0,24 mg g⁻¹) de adsorvente na condição de pH 5,0, temperatura de 25 °C e velocidade de agitação de 75 rpm.

A estimativa dos efeitos principais e de interação entre as variáveis para o planejamento é apresentada na Tabela 5.13, juntamente com os valores do erro

padrão, p-valor, valores dos coeficientes das variáveis no modelo e coeficiente de determinação do modelo R^2 para um intervalo de confiança de 95% ($\alpha=0,05$).

Tabela 5.13 – Coeficientes para a resposta quantidade de metal removida ($R^2 = 0,9987$)

	Efeito	Erro padrão	p-valor	Coeficiente
Média/Intercepto	0,98750	0,031000	0,019978	0,987500
(1) pH	0,02000	0,062000	0,801348	0,010000
(2) Temperatura (°C)	-1,14650	0,062000	0,034393	-0,573250
(3) Velocidade (rpm)	-1,00350	0,062000	0,039283	-0,501750
1x2	-0,04650	0,062000	0,590334	-0,023250
1x3	-0,01050	0,062000	0,893199	-0,005250
2x3	0,86400	0,062000	0,045605	0,432000

Na Figura 5.18 é apresentado o gráfico de Pareto para as variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação para o processo de adsorção do níquel.

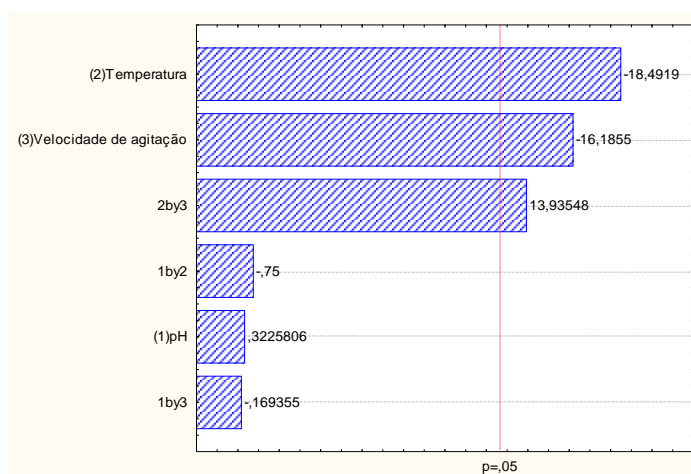


Figura 5.18 – Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental fatorial completo para as variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação na resposta quantidade de metal removido com nível de significância de 5%.

Na Tabela 5.13 e Figura 5.18 se verifica que a temperatura é a variável que possui maior influência, seguida da velocidade de agitação e da interação sinérgica

das variáveis, pois graficamente encontram-se à direita da linha tracejada. Estes parâmetros têm influência negativa sobre a remoção de metal, indicando que caso haja uma diminuição no valor da velocidade e da temperatura a quantidade de metal removida tende a aumentar, confirmando a maior quantidade de metal removida pelo bagaço de cana obtido no ensaio 2 (75 rpm e 25 °C). O pH não demonstrou ser significativo nas condições avaliadas

O planejamento experimental fatorial completo permitiu a geração de um modelo matemático que representa a remoção do metal níquel pelo bagaço em função das variáveis, temperatura e velocidade de agitação:

$$R_m = 0,9875 - 0,5732T - 0,5017v + 0,4320T * v \quad (5.2)$$

Em que:

R_m quantidade de metal removido (meq L⁻¹);

T temperatura (°C);

v velocidade de agitação (rpm).

Para validar estatisticamente o modelo e verificar se os parâmetros da equação se ajustam aos dados experimentais é necessária a realização da Análise de Variância (ANOVA), conforme apresentada na Tabela 5.14.

Como se pode observar o pH e as interações (1x2 e 1x3) não foram significativas quando comparadas com os valores dos fatores 2, 3 e sua interação. Desta forma, a análise da variância foi realizada desconsiderando o pH e suas interações.

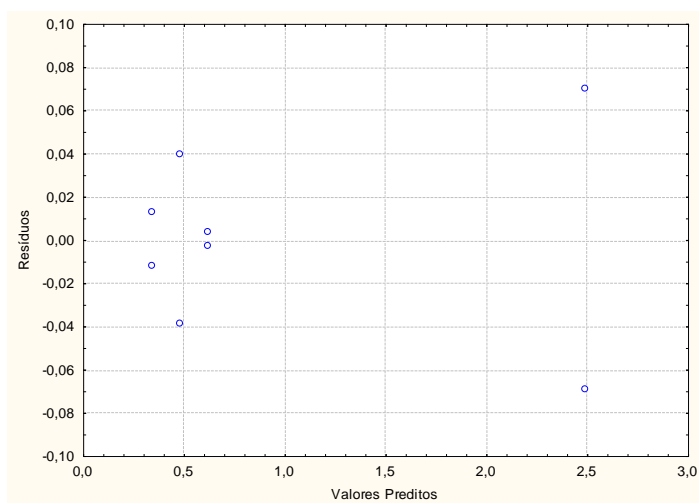
Tabela 5.14 – Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência da temperatura e velocidade de agitação na remoção do metal níquel utilizando bagaço de cana-de-açúcar para o intervalo de confiança de 95%

Causas de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	6,1359	3	2,0453	629,32	6,59
Resíduos	0,0130	4	0,0032		
Total	6,1489	7			

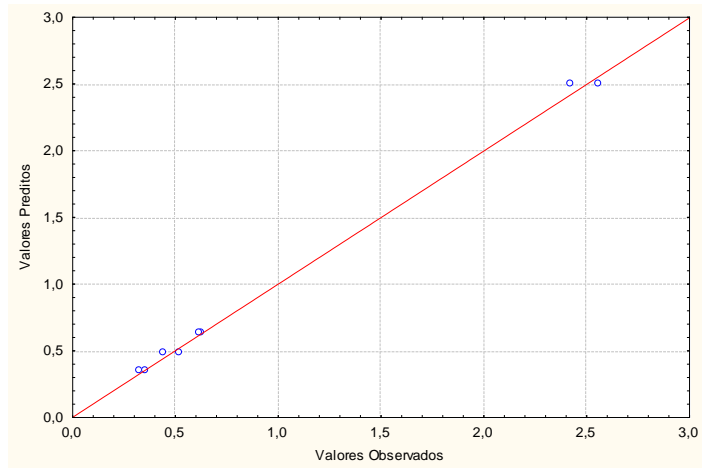
*Obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos (BARROS *et al.*, 2010).

Na Tabela 5.14 observa-se que o valor de $F_{\text{calculado}} = 629,32$ é estatisticamente maior do que o valor de $F_{\text{tabelado}} = F(3;4;0,05) = 6,59$, logo o modelo ajustado é válido e capaz de prever o comportamento do processo de adsorção do níquel pelo bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura e da velocidade de agitação ao nível de significância de 5%. Este fato pode ser comprovado pelo valor do coeficiente de determinação (R^2) obtido de 0,9979.

Os gráficos de análise de resíduos (valores preditos x resíduos) e diagrama de dispersão são apresentados na Figura 5.19 (a) e (b).



(a)

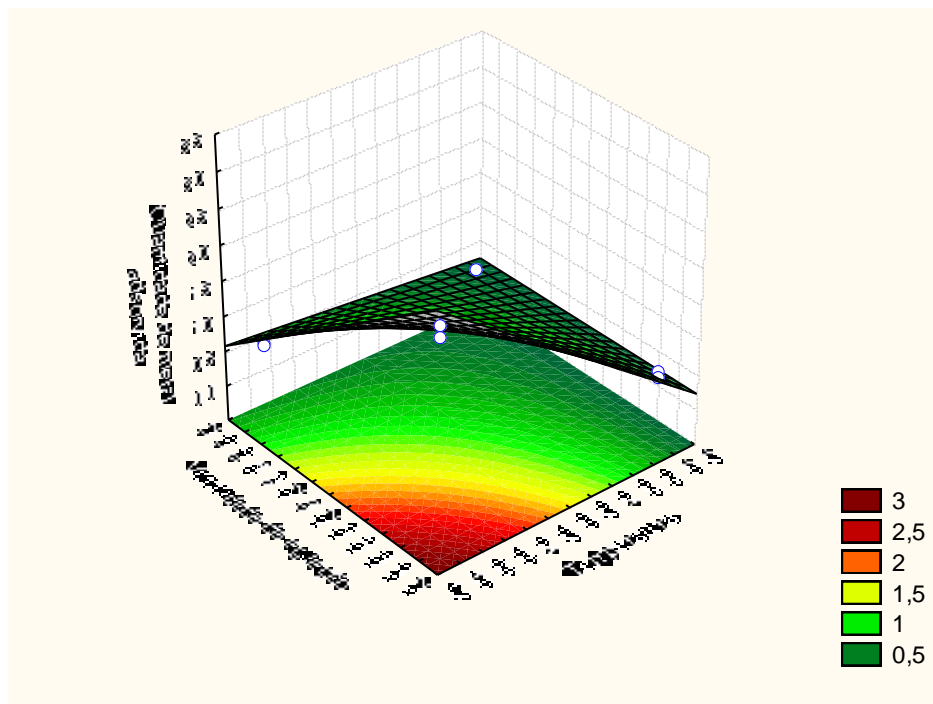


(b)

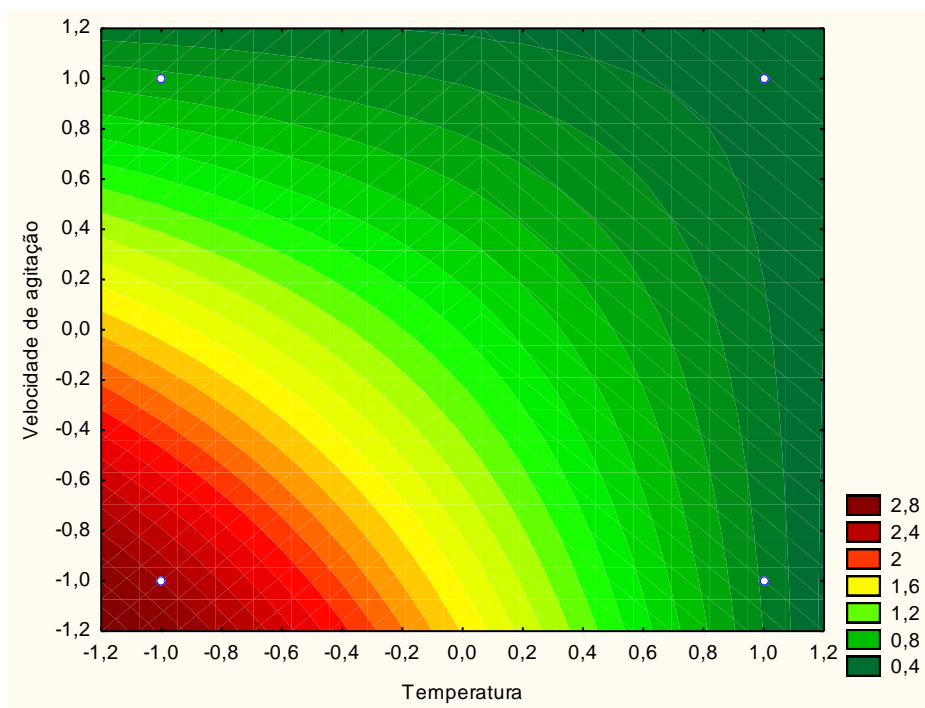
Figura 5.19 – (a) Valores preditos x resíduos; (b) Diagrama de dispersão.

Na Figura 5.19 (a) se verifica que os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero e em (b) os pontos estão dispersos em torno da reta, indicando que o modelo descreve adequadamente o processo.

A Figura 5.20 (a) e (b) apresenta a superfície de resposta e a curva de nível com o intuito de verificar a quantidade adsorvida de níquel pelo bagaço de cana (variável resposta).



(a)



(b)

Figura 5.20 - (a); (b) Superfície de resposta e curva de nível do processo de adsorção.

A superfícies de resposta e a curva de nível do modelo indicam que para valores mais baixos de velocidade de agitação e temperatura obtêm-se valores mais elevados para a quantidade de metal níquel removida pelo adsorvente bagaço de cana.

A partir destas condições otimizadas pode ser realizado o levantamento de isotermas de adsorção. O bagaço de cana-de-açúcar, um subproduto agroindustrial, demonstrou ser um adsorvente alternativo e atrativo com boa capacidade de remoção do metal níquel.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliado o processo de secagem do bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na remoção do metal níquel. As principais conclusões obtidas a partir dos resultados deste trabalho foram:

A caracterização do bagaço de cana foi realizada através dos teores de Brix (1,88%), pH (5,23), POL (0,74%), fibra (47,21%), pureza (74,72%), umidade (51,80%) e cinzas (4,4%), ponto de carga zero (5,38) e espectro no infravermelho (FTIR). O FTIR apresentou grupos funcionais comuns à celulose, hemicelulose e lignina presentes no bagaço de cana-de-açúcar.

Nas análises de microscopia eletrônica de varredura e microanálise elementar por EDS se observou que o bagaço de cana possui uma estrutura fibrosa, fragmentada e composta por C, O e Si.

A termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) demonstrou a ocorrência de quatro estágios de perda de massa relativos a umidade (estágio 1, 80°C), hemicelulose e lignina (estágios 2 e 3, até aproximadamente 350 °C) e lignina (estágio 4, entre 350 e 600 °C).

Na secagem do bagaço de cana em estufa a temperatura de 80 °C se apresentou como apropriada para estabelecer o equilíbrio ao final do processo com maior economia de energia.

O planejamento experimental completo 2² apresentou a temperatura de 80 °C e velocidade do ar de secagem de 2,0 m s⁻¹ como as condições ótimas no processo da secagem convectiva do bagaço, atingindo a umidade de equilíbrio (X_e) em 85±8,66 minutos. O modelo de Page representou melhor a cinética com R² de 0,9948.

O coeficiente de difusividade e a energia de ativação para as melhores condições de secagem em estufa foram de $1,6283 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e 0,27 kJ mol⁻¹ e para a secagem convectiva $1,4340 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e 0,58 kJ mol⁻¹.

A quantidade do metal adsorvida no equilíbrio com o aumento das dosagens adsorvente/metal analisadas, indicam como melhor dosagem 2 g L⁻¹ a partir da qual a percentagem de remoção do metal níquel se mantém constante em torno de 91%.

O resultado cinético nas condições experimentais de $C_0 = 9,2 \pm 0,05 \text{ meq L}^{-1}$, massa de bagaço = $0,1 \text{ g L}^{-1}$, pH 4,0 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a 75 rpm, alcançando $q_e = 1,43 \pm 0,024 \text{ meq L}^{-1}$ em um tempo de 120 minutos. Os dados experimentais cinéticos para o metal tiveram um bom ajuste em ambos os modelos testados.

O planejamento fatorial completo 2^3 forneceu como melhores condições para a maior remoção de níquel pelo adsorvente bagaço de cana ($2,564 \pm 0,019 \text{ meq g}^{-1}$) o pH igual a 5,0, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de agitação de 75 rpm.

O bagaço de cana-de-açúcar demonstrou ser um adsorvente alternativo e atrativo por se tratar de um subproduto agroindustrial com boa capacidade de remoção do metal níquel.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variação da concentração inicial de metal e análise das isotermas de adsorção;
- Análise da área superficial específica e parâmetro de poros (BET) no bagaço *in natura*, após a secagem e após o processo de adsorção;
- Microscopia eletrônica de varredura para comparar os resultados obtidos antes e após a adsorção;
- Espectroscopia de raios X por dispersão em energia- EDX para verificar o comportamento de adesão entre as partículas do bagaço de cana-de-açúcar e o metal após o processo de adsorção;
- Avaliação do processo de adsorção utilizando outros metais pesados.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review.** *Process Biochemistry*, v.40, p. 997–1026, 2005.

ALBERTINI, S.; CARMO, L. F. do; FILHO, L. G. do P. **Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio.** *Ciência e Tecnologia Alimentícia*, v. 27, n. 1, p. 113-118, 2007.

ANDRADE, E. T. de; BORÉM, F. M.; HARDOIM, P. R. Cinética de secagem do café cereja, bóia e cereja desmucilado, em quatro diferentes tipos de terreiros. **Revista Brasileira de Armazenamento – Especial Café**, Viçosa, v. 1, n. 7, p. 37-43, 2003.

ANJOS, M. A. S. **Adição de biomassa de cana de açúcar em pasta de cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados.** Natal, 2009. 171p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2009.

ANUÁRIO DA CANA. **Editora Gazeta.** Disponível em: <<http://www.gaz.com.br/editora/anuarios/show/3652.html>>. Acesso em: 04 Jun. 2013.

AZIZIAN, S; HAERIFAR, M; BASIRI-PARSA, J. Extended geometric method: **A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir-Freundlich kinetics.** *Science Direct*, v. 68, p. 2040-2046, 2007.

AZZOUZ, S.; GUIZANI, A.; JOMAA, W.; BELGHITH, A. Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grapes. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 323-330, 2002. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00109-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00109-7)>. Acesso em: 02 Jun. 2013.

BARROS NETO, B.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; **Como fazer experimentos: Aplicações na ciência e na indústria.** 4. ed. Editora Bookman, 2010.

BARROZO, M. A. de S.; SARTORI, D. J. M.; FREIRE, J. T. Transferência de calor e massa em leito deslizante e escoamentos cruzados. Secagem de sementes de soja. In: FREIRE, J. T.; SILVEIRA, A. M. da. **Tópicos especiais em sistemas particulados.** São Carlos: UFSCar, cap. 4, p. 119-159, 1998.

BELDLIN, R. de C. da S. **Secagem convectiva de erva-mate (*Ilex paraguariensis*).** Florianópolis, 2003. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

BENNETT, C. O. **Fenômenos de transporte de quantidade de movimento, calor e massa.** São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1978.

BIAGI, J. D.; BERTOL, R.; CARNEIRO, M. C. **Secagem de Grãos para Unidades Centrais de Armazenamento.** In: LORINI, I. *et al.* Campinas: Instituto BioGeneziz (IBG), v. 1, p. 289-308, 2002.

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

BOFFO, E. V. **Análise da cinética de secagem e processamento da mistura de bagaço de malte e de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) provenientes da indústria cervejeira**. 2013. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2013.

BROOKER, D. B.; BAKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oil seeds**. v. 1. New York: AVI Book Publication, 1992.

CARDOSO, C. S. **Avaliação de multielementos em amostras de sangue humano usando SR-TXRF**. Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia, v.32 n.3, 2010.

CASTRO, S. S. de. **A Expansão da cana-de-açúcar na alta Bacia do Rio Araguaia – Go: potenciais de impactos ambientais**. Projeto de Pesquisa. Laboratório de Geografia Física – Universidade Federal de Goiás. Goiânia: LABOGEF/UFG, 2008.

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento. 2012. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 07 Abr. 2013.

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. M. R. **Concreto de alto desempenho com cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar**. Anais do 48º Congresso Brasileiro do Concreto. IBRACON, 2006.

CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPPI, J. **Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização**. Revista Brasileira de Energia, v. 2, n. 2, p. 111-146, 1992.

COPERSUCAR, COOPERATIVA DE PRODUTORES DE CANA, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO LTDA. **Controle da Moagem**. Cap.6/1999. Disponível em: <<http://copersucar.com.br>>. Acesso em 15 Fev. 2013.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.

CRONQUIST, A. **An Integrated System of Classification of Flowering Plants**. Columbia University Press, 1981.

CUNHA, J. A.; PEREIRA, M. M.; VALENTE, L. M. M.; PISCINA, P. R. de la.; HOMS, N.; SANTOS, M. R. L. Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugar cane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments. **Biomass and Bioenergy**, Science Direct, v.35, p. 2106-2116, 2011.

DAMACENO, A. J.; FERTONANI, F. L.; HOJO, O. **Caracterização térmica do bagaço de cana-de-açúcar visando o aproveitamento energético**. 2008. Disponível em: <http://prope.unesp.br/xxii_cic/ver_resumo.php?area=100046&subarea=13209&congresso=30&CPF=36833761809>. Acesso em: 25 Abr. 2013.

DABROWSKI, A.; Adsorption: from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**. V.93, p. 135-224, 2001.

DOĞAN, M.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. **Chemosphere**, v.50, p.517–528, 2003.

DOYMAZ, I. Air-drying characteristics of tomatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 1291-1297, 2007.

EL-AOUAR, Â. A.; AZOUBEL, P. M.; MURR, F. E. X. Drying kinetics of fresh and osmotically pre-treated papaya (*Carica papaya* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 59, p. 85-91, 2003.

ESALQSP. Escola Superior de Agricultura. Disponível em: <<www.esalq.usp.br>>. Acesso em: 09 Jun. 2013.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de pesquisa agropecuária. Disponível em: <www.embrapa.br>. Acesso em: 01 Jun. 2013.

FERNANDEZ, M.E.; NUNELL G.V.; BONELLI, P.R.; CUKIERMAN, A.L. Batch and dynamic biosorption of basic dyes from binary solutions by alkaline-treated cypress cone chips. **Bioresource Technology**, v.106, p.55–62, 2012.

FERRARI, L. D. F. **Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja**. 2009. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2009.

FERREIRA, V. **Produção de β -glucosidase em *Saccharomyces cerevisiae* recombinante e avaliação de seu emprego no processo de hidrólise enzimática simultânea à fermentação para a produção de etanol de segunda geração**. 2010. 155 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J.; SERAROLS, J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. **Separation and Purification Technology**, v. 50, p. 132-140, 2006.

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

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

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. Z. Phys. **Chem-Frankfurt**, v.57A, p.385-470, 1906.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. ed. 2, Rio de Janeiro: Editora LTC, p. 401-432, 1982.

FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal decolourization of wastewaters: a review. **Bioresour Technol.** v.79, p.251-62, 2001.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3. ed. Boston: Prentice Hall, p. 754-794, 1993.

GOMEZ, J. G.; GARCIA, A. M.; DIEZ, M. A. D.; GARCIA, C. G.; REY, E. S. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl₂. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 5976-5979, 2006.

GOUVEIA, J. P. G. de; ALMEIDA, F. de A. C.; SILVA, F. H. Estudo da cinética de secagem de gengibre em um secador de leito fixo. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 24, n. 2, p. 20-27, 2005.

GOUVEIA, J. P. G. de; MOURA, R. S. F. de; ALMEIDA, F. de A. C.; OLIVEIRA, A. M. de V.; SILVA, M. M. da. Avaliação da cinética de secagem de caju mediante um planejamento experimental. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 6, n. 3, p. 471-474, 2002.

GOYALDE, N. A.; MELO, E. de C.; ROCHA, R. P.; GONELI, A. L. D.; ARAÚJO, F. L. Mathematical modeling of the drying kinetics of sugarcane slices. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 11, n. 2, p. 117-121, 2008.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Revista Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

GUNTHER, W. M. R. **Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso**. São Paulo, 1998. 147f. Tese (Doutorado), Faculdade de Saúde Pública – Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998.

GURGEL, L. V. A.; GIL, R. P. D. F.; GIL, L. F. **Carbohydrate Polymers**, 2008.

HAMELINCK, C. N. HOOIJDONK G. V. FAAIJ. A. P. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short, middle and long term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 384-410, 2005.

HENDERSON, S. M.; PABIS, S. Grain drying theory. I. Temperature effect on drying coefficient. **Journal of Agriculture Engineering Research**, v. 6, n. 3, p. 169-174. 1961.

HO, Yuh-Shan. **Review of second-order models for adsorption systems**. Journal of Hazardous Materials, v.136, p.681-689, 2006.

HOJO, O.; ERNESTO, V. A. R. T.; RIBEIRO, C. A.; FISCARELLI, P.; FERTONANI, F. L. Comparação metodológica entre mufla convencional e automática para análise de umidade e cinzas em bagaço de cana. In: CONGRESSO DA QUALIDADE EM METROLOGIA, 2008, São Paulo. **Anais...** São Paulo: REMESP, 2008.

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>> Acesso em: 08 Abr. 2013.

KEEY, R. B. **Drying: Principles and practice**. New York: Pergamon Press, p. 358, 1972.

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

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, p. 452, 1996.

LEWINSOHN, E.; DUDAI, N.; TADMOR, Y.; KATZIR, I.; RAVID, U.; PUTIEVSKY, E.; JOEL, D. M. Histochemical localization of citral accumulation in lemongrass leaves (*Cymbopogon citratus* (DC) Stapf., Poaceae). **Annals of Botany**, v. 81, p. 35-39, 1998.

LISBOA, C.F; OLIVEIRA, F.M.V; RESENDE, M.M; ROMANIELO, L. L. **Avaliação do uso de bagaço de cana na adsorção de proteína e lactose do soro do leite**. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 2008. Uberlândia-MG.

LUIKOV, A. V. **Drying theory**. Moscow: Energiya, 1968.

LUIKOV, A. V. Heat and mass transfer in capillary-porous bodies. **Pergamon Press**, 1961.

LUTZ, A. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4 ed., São Paulo, 2008.

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

MAGDALENA, C. P.; **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia Similis***. Dissertação de mestrado em ciências na área de

tecnologia nuclear. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2010.

MARABEZI, Karen. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de cana-de-açúcar.** São Carlos, 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química), Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

MARQUEZ, Tadeu A. **Apostila de análises tecnológicas: Usinas e Destilarias.** Presidente Prudente, 2007.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** McGraw Hill International Ed., 6 ed., 2001.

MENEZES, L. M.; STROHER, P. A.; TREVISAN, J. I.; ROSIN, E. L.; CORSINI, G.; BARROS, D. T. S.; PEREIRA, N. C. **Estudo da secagem convectiva das sementes de uva da variedade Cabernet Sauvignon.** In: XXXV Congresso Brasileiro de Sistema Particulados – ENEMP, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Vassouras – RJ, 2011.

MENEZES, M. L. de. **Remoção do Corante Reativo Azul 5G a partir de Soluções Aquosas Utilizando o Bagaço do Maracujá Amarelo como Adsorvente.** 2010. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

MENEZES, M. L. de.; KUNZ, C. C.; PERINE, P. T. A.; BARROS, S. T. D. de. Estudo da cinética de secagem do bagaço de maracujá amarelo. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 8., Minas Gerais. **Anais...** Minas Gerais, 2009.

MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, Philadelphia, v. 20, n. 7, p. 1503-1513.2002.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MOREIRA J. R.; GOLDEMBERG J. The alcohol program. **Energy Policy**, v. 27, p. 229-245, 1999.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3935-3948, 2008.

O'CALLAGHAN, J. R., MENZIES, D. J.; BAILEY, P. H. Digital simulation of agricultural drier performance. **J. Agric. Eng. Res.**, v. 16, n 3, p. 223-244. 1971.

OLIVEIRA, Letícia F. **Secagem do bagaço de cana de açúcar em secador ciclônico**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos– Universidade Federal de Lavras, 2010.

OLIVEIRA, S. A. de. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

OLIVEIRA, J. P. “Níquel”. In: AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais Gerenciamento da Toxicidade**. Capítulo 5. São Paulo: Editora Atheneu, p. 554, 2003.

OZER, D; DURSUN, G; OZER, A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 171-179, 2007.

PAGE, G. E. **Factors influencing the maximum of air drying shelled corn in thin layer**. Indiana, 1949. Dissertação (Mestrado), Purdue University, Indiana. 1949.

PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A. L. Thin-layer modeling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 4, p. 349-357, 2002.

PARK, K. J.; VOHNIKOVA, Z.; BROD, F. P. R. Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispata* L.). **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 51, n. 3, p. 193-199, fev. 2006.

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

PÍGATTO, P.; ALVES, N. C. C.; GASPARIN, A. W.; CHRIST, D.; COELHO, S. R. M. Cinética das curvas de secagem da *Mentha piperita*. In: SIMPÓSIO DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, Cascavel. **Anais...** Cascavel, 2011.

PROTÁSIO, P. T; TONOLI, D. H. G; GUIMARÃES, J. M; BUFALINO, L; COUTO, M. A; TRUGILHO, F. P. Correlações canônicas entre as características químicas e energéticas de resíduos lignocelulósicos. **Cerne**, Lavras, v.18, n.3, p. 433-439, jul-set. 2009.

RABELO, S. C. **Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar**. Campinas, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

REINOSO, F. R. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, v. 36, n. 3, p. 159-175, 1998.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation – For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM)**. University of Illinois, Chicago. p. 4-7, 2004.

RIBEIRO, J. A. S. **Cobre: Balanço Mineral Brasileiro 2001**. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Brasília, p. 52, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/cobre.pdf>>. Acesso em: 29 Jul. 2013.

ROYER, B.; **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifolia como biossorvente**. Dissertação de mestrado em química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2008.

SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J.; BRANCO, I. G.; BITTENCOURT, T. U.; MUNHOZ, C. L. Influência da geometria e da temperatura na cinética de secagem de tomate (*Lycopersicum esculentum*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 2, p. 308-312, 2010.

SANTOS, C. T.; BONOMO, R. F.; CHAVES, M. A.; FONTAN, R. da C. I.; BONOMO, P. Cinética e modelagem da secagem de carambola (*Averrhoa carambola* L.) em secador de bandeja. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 32, n. 3, p. 309-313, 2010.

SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

SANTOS, M. L. dos; LIMA, O. J. de; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Revista Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.

SANTOS, O. A. A. dos; SILVA, M. G. C. da. Caracterização térmica de argilas organofílicas destinadas à remoção de óleos combustíveis. In: CONFERÊNCIA BRASILEIRA SOBRE TEMAS DE TRATAMENTO TÉRMICO, 6., Atibaia – SP. **Anais...** Atibaia, 2012.

SANTOS, T. C. dos; SOUZA, R. S.; SILVA, V. L. M. de M.; LIMA, L. M. R. Estudo da cinética de adsorção de hidrocarbonetos derivados do petróleo utilizando bagaço de cana-de-açúcar “*in natura*” e reutilizada obtida através do processo de adsorção em leito fixo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., Uberlândia – MG. **Anais...** Uberlândia, 2009.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMEZ, E. O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos**. em Proceedings of the 3º Encontro de Energia no Meio Rural. Campinas, 2009. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200022&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 14 Mai. 2013.

SILVA, S. D.; MUSIAL, C. D.; ALTMAYER, C., VELENTINI, A. S. Obtenção de derivado de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar com potencial de aplicação nas indústrias farmacêuticas e cosméticas. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, Araraquara, v.32, n.1, 2011.

SILVA, A. S. da. **Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial composto central**. Natal-RN, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2008.

SILVA, A. J. P. da. **Aplicação de partículas longas e orientadas de bagaço de cana-de-açúcar na produção de painel particulado similar ao OSB**. São Carlos, 2006. 167p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

SILVA, C. G. da. **Bagaço de cana de açúcar como reforço de matrizes termorrígidas baseadas em macromoléculas de ligninas**. São Carlos, 2011. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011.

SILVA, M. A.; JIFON, J. L.; SILVA, J. A. G.; SHARMA, V. Use of physiological parameters as fast tools to screen for drought tolerance in sugarcane. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 19, p. 193-201, 2007.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8, n. 9, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER G. C.; MORRIL T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: ABDR, 1994.

SOLTO, J. M. F. **Avaliação do desempenho da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na produção de concretos**. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana), Programa de Pós-graduação em Engenharia Urbana – Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2010.

SOUZA, F. P. **Estudo da remoção de óleos e graxas em efluentes de petróleo utilizando bagaço da cana**. UNIFACS, v.11, n.1, 2008.

SOUZA, O.; SANTOS, I. E. Digestibilidad in vivo, balance de nitrógeno e ingestión voluntaria en ovinos alimentados conpaja de cabada tratada conurea. **Archivos de Zootecnia**, v. 51, p. 361-371, 2002.

SUDERMAN, J. F. W.; DINGLE, B.; HOPFER, S. M.; SWIFT, T. Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidentally ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride. **American Journal of Industrial Medicine**, New York, v. 14, p. 257-266, 1988.

STROHER, A. P.; MENEZES, M. L.; STROHER, R.; PEREIRA, N. C.; PARAÍSO, P. R. Análise cinética e ajustes de modelos matemáticos para secagem convectiva do coco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 35., 2011, Vassouras-RJ. **Anais...** Vassouras: ENEMP, 2011.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**. v. 84, p. 331-339, 2004.

SWAMINATHAN, K.; AYYAPPAN, R.; CARMALIN SOPHIA, A.; SANDHYA, S. Removal of Pb(II) from Aqueous Solution Using Carbon Derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, n. 40, p. 1293-1299, 2005.

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.

TAGUCHI, V. Bagaço de cana produz papel biodegradável. **Revista Globo Rural**. 2011. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,EMI281184-18080,00-BAGACO+DE+CANA+PRODUZ+PAPEL+BIODEGRADAVEL.html>>. Acesso em 05 Fev. 2013.

TELLES, M. R.; SARAN, L. M.; UNÊDA-TREVISOLLI, S. H. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. **Revista Ciência e Tecnologia: FATEC – JB**, v. 2, n. 1, p. 52-63, 2011.

TROLLUND, E.; ARDILES, P.; AGUIRRE, M. J.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C. Spectro electrochemical and electrical characterization of poly cobalt tetra amino-phtalocyanine-modified electrodes: electro catalytic oxidation of hydrazine. **Polyhedron**, v. 19, p. 2303-2312, 2000.

UNICA, União da indústria de cana-de-açúcar. **Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol – safra 2011/2012**. 2012. Disponível em: <<http://unica.com.br>>. Acesso em: 07 Abr. 2013.

VENSKUTONIS, P. R. Effect of drying on the volatile constituents of thyme (*Thymus vulgaris* L.) and sage (*Salvia officinalis* L.). **Food Chemistry**, v. 59, n. 2, p. 219-227, 1997.

WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUEIB, A.; ZHU, Z.H. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. **Water Research**. Vol 39, p. 129-138, 2005.

YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. **Estudo da cinética e das isotermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar**. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC. Santos, 2005.

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A –Tabela teste F.....	108
------------------------------	-----

ANEXO A – Tabela teste F

Tabela A.1 – Teste F (BARROS *et al.*,2010).

$f_{0,05, \nu_1, \nu_2}$ **Distrib. F ($\alpha=0,05$)**

$\nu_2 \backslash \nu_1$	Degrees of freedom for the numerator (ν_1)																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.55	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

LISTA DE APÊNDICE

APÊNDICE A – Caracterização cana composta, cana picada-prensada e caldo.....	110
APÊNDICE B – Microscopia de varredura eletrônica (MEV).	112

APÊNDICE A - Caracterização cana composta, cana picada-prensada e caldo

Para que se tenha o controle operacional e o balanço do material envolvido na operação da indústria, é necessário que seja realizado um controle analítico com levantamento dos dados através de medições, amostragens e análises laboratoriais, isso irá garantir a qualidade, regularidade operacional e bom desempenho da indústria. Buscando a otimização do processo são realizadas análises para a cana composta, cana picada-prensada e caldo (Tabela A.1 e A.2).

Tabela A. 1- Caracterização da cana-de-açúcar coletado na usina – cana (composta e picada-prensada)(Usina sucroenergética 1- 5- 2013.)

	Brix (%)	pH	POL (%)	Fibra (%)	Pureza (%)	Umidade (%)
Cana composta	17,50 (extrato)	5,50	12,18 (cana-bagaço)	14,27	85,51	71,49
	14,24 (cana-bagaço)					
Cana picada-prensada	3,07 (extrato)	5,90	2,50 (extrato)	42,62	81,51	55,62
	1,76 (bagaço)		1,44 (bagaço)			

Brix: Quantidade de sólidos solúveis; POL: Quantidade de sacarose. Pureza: Estabelece uma relação entre a quantidade de sólidos totais e a quantidade de açúcar presente.

Tabela A. 2 - Resultados das análises do caldo de açúcar-de-açúcar coletado nos diferentes ternos (Usina sucroenergética1- 5- 2013).

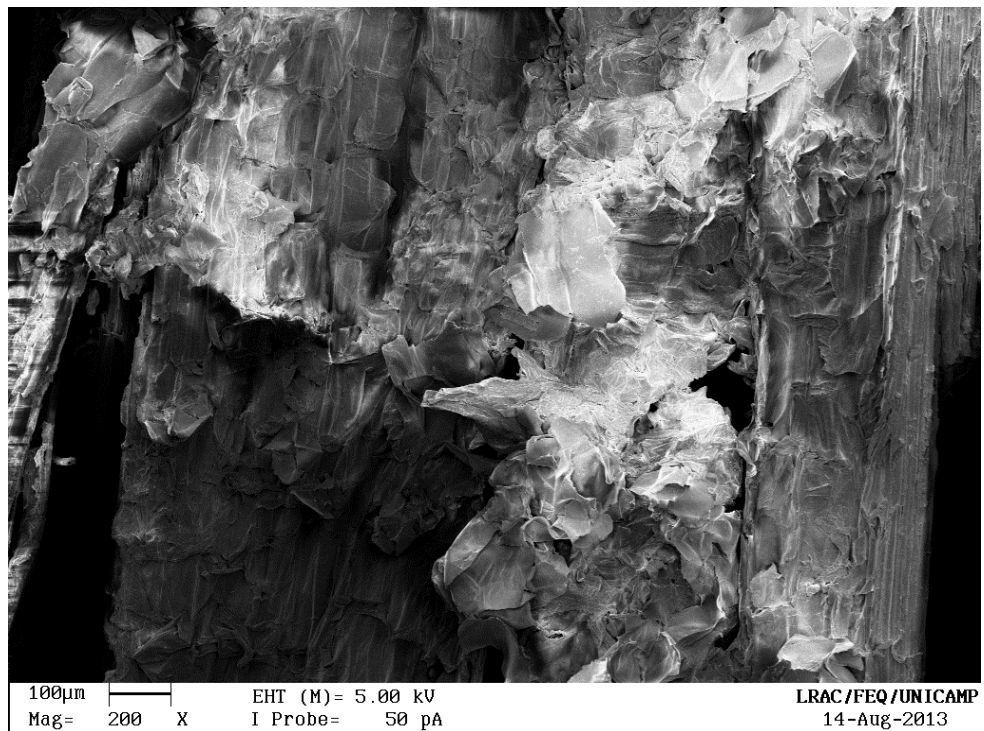
Processo de Extração				
	Brix (%)	pH	POL (%)	Pureza (%)
1º terno	16,80	5,40	14,19	84,45
Caldo misto (2º e 3º terno)	12,70	5,36	10,48	82,53
4º terno	1,88	5,23	1,40	74,72

Brix: Quantidade de sólidos solúveis e dissolvidos no caldo; POL: Quantidade total de açúcar (sacarose) presente no caldo. Pureza: Estabelece uma relação entre a quantidade de sólidos totais dissolvidos no caldo e a quantidade de açúcar presente.

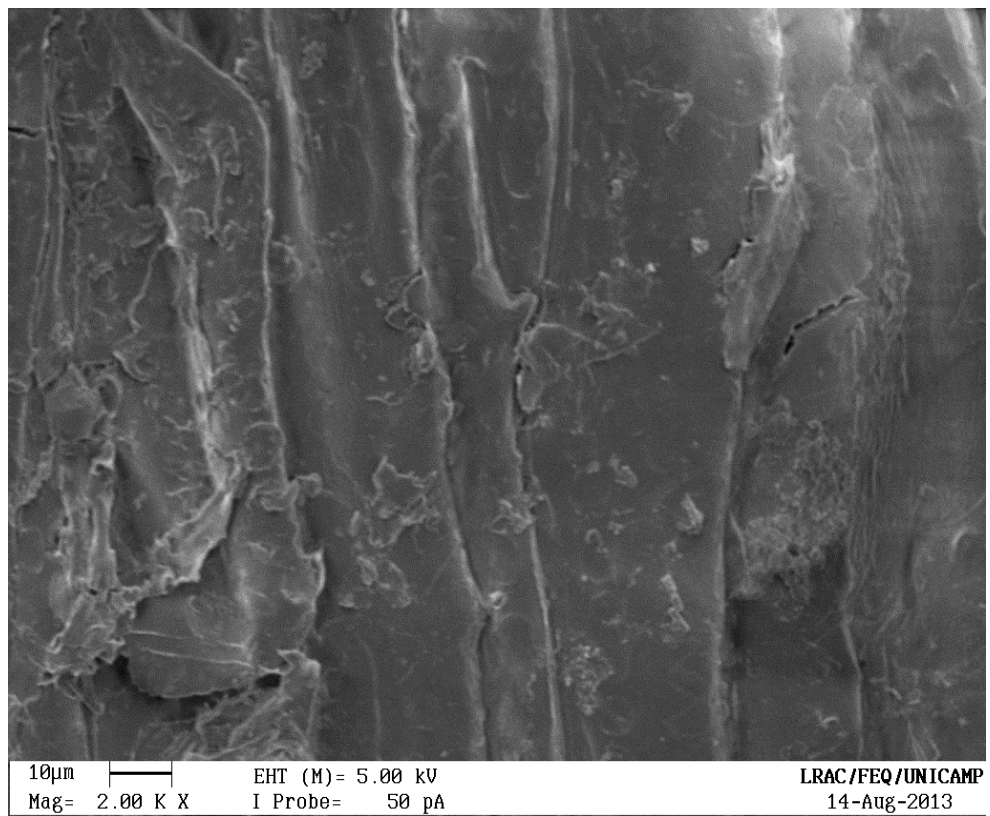
Segundo o Departamento de Alimentos e Nutrição (ESALQ/USP, 2013), para os valores obtidos para o caldo serem considerados satisfatórios para o

rendimento do processo espera-se: Brix \geq 18%, POL \geq 14,4% e Pureza \geq 80% no primeiro turno. Os resultados obtidos conforme Tabela A.2 apresentaram para o processo um valor de Brix cerca de 1,2% abaixo do recomendado e para o POL em torno de 0,2%. Essa pequena diferença nos valores dos parâmetros pode ser atribuída à complexibilidade do processo ao número de equipamentos utilizados, diferentes variedades de cana, sendo aceitáveis os valores destes parâmetros pela indústria sucroenergética.

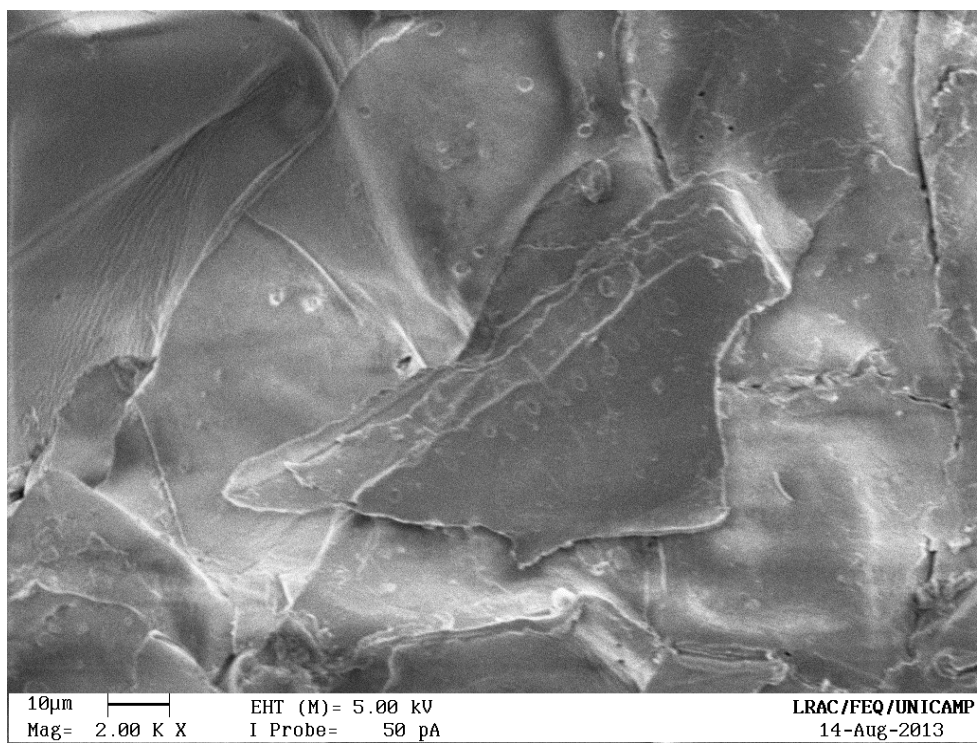
APÊNCIDE B – Microscopia de varredura eletrônica (MEV)



(a)



(b)



(c)

Figura B1 - Micrografias do bagaço de cana-de-açúcar antes da adsorção em escala (a) 200X, (b) e (c) 2.00KX.