



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA - UESB
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CÂMPUS JUVINO OLIVEIRA

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DOS RESÍDUOS DO UMBU,
MANGA E GOIABA COMO BIOADSORVENTES**

LUCIENE MENDES DA SILVA

Itapetinga/BA
Fevereiro, 2012

LUCIENE MENDES DA SILVA

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DOS RESÍDUOS DO UMBU, MANGA E GOIABA
COMO BIOADSORVENTES**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, área de concentração em Ciência de Alimentos, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora: Profa. DSc. Alexilda Oliveira de Souza

Co-orientador: Prof. DSc. Genebaldo Sales Nunes

Itapetinga/BA

Fevereiro - 2012

571.95	Silva, Luciene Mendes da.
S581e	<p data-bbox="384 477 1313 611">Estudo da potencialidade dos resíduos do umbu, manga e goiaba como bioadsorventes. / Luciene Mendes da Silva. – Itapetinga: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2012. 63 fl..</p> <p data-bbox="384 645 1313 801">Dissertação do Programa de Pós-Graduação “<i>Strictu Senso</i>” do Curso de Especialização em Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Sob a orientação da Prof^a. D Sc. Alexilda Oliveira de Souza e co-orientação do Prof. D Sc. Genebaldo Sales Nunes.</p> <p data-bbox="384 857 1313 1059">1. Efluentes industriais – Poluição – Corantes sintéticos. 2. Bioadsorventes – Goiaba – Umbu – Manga – Remoção de poluentes. 3. Resíduos agroindustriais – Adsorventes alternativos – Remoção do corante violeta cristal. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. II. Souza, Alexilda Oliveira de. III. Nunes, Genebaldo Sales. IV. Título.</p> <p data-bbox="1098 1093 1313 1122" style="text-align: right;">CDD(21): 571.95</p>

Catalogação na Fonte:

Cláudia Aparecida de Souza – CRB 1014-5ª Região
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para desdobramentos por assunto:

1. Efluentes industriais : Poluição
2. Corantes sintéticos : Remoção de poluentes
3. Bioadsorventes : Goiaba : Umbu : Manga : Sementes
4. Resíduos agroindustriais : Adsorventes alternativos

*Aos meus pais, irmãos e a Ulisses, por terem sonhado junto
comigo os meus sonhos e por fazerem parte de minha vida.*

DEDICO!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me conceder força, determinação, saúde, equilíbrio, discernimento, por ter traçado minha vida junto às pessoas especiais, que só estimularam meu crescimento pessoal;

Agradeço infinitamente aos meus pais, por terem me ensinado os grandes valores da vida, por me ensinarem que com determinação e humildade se consegue o que sonha. Por vibrarem a cada vitória minha, pelo cuidado, amor e dedicação, e por estarem tão presentes, mesmo estando distantes;

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Alexilda Oliveira, pelo apoio, orientação, respeito, amizade, mas, acima de tudo, por apostar em mim. A ela, devo agradecer a oportunidade de crescimento pessoal e profissional, dando-me total liberdade nas decisões, orientando-me, assim como uma mãe. Muito Obrigada!

Aos meus irmãos, Maci, grande conselheira e incentivadora, mesmo longe, soube se fazer tão presente em minha vida; Nei, pelos carinhos e palavras de amor sempre dispensadas a mim; à Neura, companheira de toda a minha jornada, pela generosa colaboração na realização das análises desse estudo, por ser, em muitos momentos, minha filha, minha irmã, minha mãe e, em todos os momentos, minha amiga!

Ao meu namorado, amigo e companheiro de sonhos e realidades – Ulisses Alberto – pelo apoio incondicional, carinho e suporte. Quando surgiram dúvidas e cansaço, funcionou como um pilar de sustentação. Por compreender, mesmo que com dificuldade, a minha ausência em alguns momentos;

À minha vovó Rita, pelas constantes orações direcionadas a mim, grande exemplo de amor e luta!

Aos professores, grandes mestres, em especial, ao professor Rafael Fontan, que generosamente contribuiu com valiosas sugestões;

À família de Ulisses, pelo carinho, e cuidado, em especial, à Neu e à Moni, grandes amigas, pelos conselhos, preocupação e estímulo para o meu crescimento pessoal e profissional;

Ao grande amigo Rúbner, importante amizade, pela paciência, dicas profissionais e constante incentivo. Às grandes amigas, Milene e Iasnaia, que se tornaram tão importantes, por me deixar fazer parte de suas vidas. Vocês três, juntos com Neura, foram, em muitos momentos, a minha família em Itapetinga!

Aos amigos Stenho, Lucas, Diego, João, Alan, Ju e Júlia, pelos momentos de descontração e pela amizade. À Ada, pessoa especial, que abrilhantou todos os momentos em que se fez presente, pela fundamental ajuda;

Ao Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens, que facilitou o primeiro contato com minha orientadora, e por fazer parte dessa banca examinadora;

À Prof^a. Dr^a. Marluce Oliveira da Guarda Souza, por também ter facilitado o contato com minha orientadora, além do suporte nas análises de caracterização das biomassas realizadas na UNEB, assim como também agradeço a Leonardo Teles, por ter me acompanhado na realização dessas análises e pela solicitude;

Ao CNPq, pela bolsa concedida;

Aos grandes amigos que conquistei no decorrer de minha vida e que continuam fazendo parte dela.

MUITO OBRIGADA!!!

RESUMO

Silva, L.M. **Estudo da Potencialidade dos Resíduos de Umbu, Manga e Goiaba como Bioadsorventes**. Itapetinga-BA: UESB, 2012. 67 p. (Dissertação – Mestrado em Engenharia de Alimentos).*

Do ponto de vista ambiental, a poluição de efluentes por corantes sintéticos é um grande problema, uma vez que alguns corantes e seus produtos de degradação podem ser tóxicos e afetar as atividades de fotossíntese, devido à redução da penetração da luz solar. A adsorção é comprovadamente um excelente método para tratar efluentes contendo corantes; é um processo de fácil operação e alta eficiência, facilmente aplicável, ambientalmente correto e economicamente viável, principalmente, quando são utilizados adsorventes de baixo custo. Dentre os adsorventes utilizados comercialmente, o carvão ativo tem sido, até agora, o mais usado, porém, devido ao seu alto custo, estudos têm sido direcionados para adsorventes alternativos, também chamados de bioadsorventes ou adsorventes não convencionais. Partindo-se desse pressuposto, objetivou-se neste trabalho desenvolver materiais adsorventes, a partir de resíduos agroindustriais, para a remoção de poluentes em meio aquoso. Neste estudo, foram utilizadas sementes de goiaba, umbu e manga como adsorventes para remoção do corante violeta cristal. A partir do estudo adsorptivo, verificou-se que as sementes de goiaba, umbu e manga apresentaram capacidade máxima de adsorção de cerca de 95-97%, valor considerado alto, quando comparado a outros bioadsorventes. As biomassas foram caracterizadas por análise térmica (TG e DTA), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e determinação da composição química. De acordo com os baixos valores obtidos para os teores de umidade e cinzas, pode-se inferir que os bioadsorventes produzidos podem ser bons precursores de carvão. Os espectros no infravermelho evidenciaram a presença dos grupos OH e COOH, que são sítios ativos para adsorção de corantes catiónicos. A remoção de poluentes hídricos, utilizando estes materiais, apresentou bons resultados nas condições de estudo, indicando que os mesmos podem vir a se constituir em alternativa viável e eficiente para o tratamento de efluentes industriais.

Palavras-chave: Adsorção, Biomassa, Efluentes, Resíduos Agroindustriais

* Orientador: Alexilda Oliveira de Souza, Dsc., UESB e Co-orientador: Genebaldo Sales Nunes, Dsc., UESB.

ABSTRACT

Silva, L.M. **Use of agro-industrial residues as biosorbent for treatment of industrial effluents.** Itapetinga-BA: UESB, 2012. 67 p. (Dissertation - Master in Food Engineering).*

From the standpoint of environmental the wastewater pollution by synthetic dyes is a great problem, since some dyes and their degradation products can be toxic and affect the activities of photosynthesis due to reduced light penetration. The adsorption has proven an excellent method to treat wastewater containing dyes, offering significant advantages over conventional methods. It is a process of easy operation and high efficiency, easy to apply, environmentally sound and economically feasible, especially when using low cost adsorbents. Among the commercially used adsorbents, the activated carbon has so far been the most widely used, however, due to its high cost and considering the huge amount of waste normally produced by the food industry, studies have focused on alternative adsorbents, also called biosorbents or non-conventional adsorbents. These low-cost adsorbents have been investigated in laboratory scale for the treatment of colored wastewater with different degrees of efficiency. Based on this assumption, this study aimed to develop adsorbent materials from agro-industrial wastes for removal of pollutants in water. In this study we used seeds of guava, mango and umbu fruits as adsorbents to remove pollutants from water using crystal violet dye solution as a model system contaminant. From the study adsorptive, it was found that the seeds of guava, mango and umbu fruits presented capacity of adsorption around 95-97%, which is considered high when compared to other bioadsorbentes. The biomasses were characterized by thermal analysis (TG and DTA), infrared spectroscopy (FTIR) and chemical composition. According to the low values obtained for the moisture and ash, it can be inferred that the bioadsorbentes produced can be good precursors of coal. The infrared spectra showed the presence of OH and COOH functional groups that are active sites for adsorption of cationic dyes. Removal of water pollutants using these materials showed good results, indicating that they may come to constitute a viable and efficient for the treatment of industrial wastewaters.

Keywords: Biomass, Adsorption, Waste, Agribusiness

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas do processamento de polpas de frutas (PRONAF, 2000)	18
Figura 2: Umbu (fruto e caroço).....	21
Figura 3: Goiaba (fruto e sementes)	22
Figura 4: Manga (fruto e caroço).....	23
Figura 5: Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azo corante ..	24
Figura 6: Estrutura Molecular do Violeta Cristal	27
Figura 7: Pó da semente de goiaba	31
Figura 8: Pó da semente de manga	32
Figura 9: Pó da semente de umbu.....	32
Figura 10: Aparato experimental usado para ensaios de adsorção	35
Figura 11: Espectrofotômetro BioChrom Libra S70	35
Figura 12: Espectro da região do infravermelho das sementes de manga, umbu e goiaba	39
Figura 13: Resultado de Termogravimetria (TG)	41
Figura 14: Resultado de Análise Térmica Diferencial (DTA).....	42
Figura 15: Curva de calibração para o corante violeta cristal.....	43
Figura 16: Cinética de adsorção do corante violeta cristal com a amostra U	44
Figura 17: Cinética de adsorção do corante violeta cristal com a amostra G	44
Figura 18: Cinética de adsorção do corante violeta cristal com a amostra M.....	45
Figura 19: Isotermas de adsorção do VC- amostra G: (a) 20°C; (b) 40° e (c) 60°C.....	48
Figura 20: Isotermas de adsorção do VC- amostra U: (a) 20°C; (b) 40° e (c) 60°C.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura utilizada para identificar as amostras	32
Tabela 2: Modelos não-lineares de cinética de adsorção.....	37
Tabela 3: Composição química dos materiais estudados.....	38
Tabela 4: Eficiência do processo de adsorção	46
Tabela 5: Modelos ajustados para as isothermas de adsorção com a amostra G	48
Tabela 6: Modelos ajustados para as isothermas de adsorção com a amostra U	50
Tabela 7: Porcentagens de remoção nas temperaturas 20, 40 e 60°C para a biomassa U	51
Tabela 8: Porcentagens de remoção nas temperaturas 20, 40 e 60°C para a biomassa G	51

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Abs = absorbância (adimensional)

C_0 = concentração inicial de adsorbato na fase fluida (mg/L)

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L)

C_{eq} = concentração de equilíbrio de adsorbato (mg/L)

C_{ref} = qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida.

CV = Violeta Cristal

DTA = Análise Térmica Diferencial

E_{fic} = Eficiência

FTIR = Infravermelho com Transformada de Fourier.

G = Pó da semente de goiaba

K = constante de equilíbrio de adsorção (adimensional)

K_F = constantes relacionadas à capacidade de adsorção, características para cada sistema

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante de Langmuir

M = Pó da semente de Manga

min = minutos

n = intensidade de adsorção, característica para cada sistema

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)

q_m = quantidade máxima de soluto adsorvido para uma monocamada completa (mg/g)

T = temperatura da mistura (°C)

TG = Termograma

U = Pó da semente de umbu

V = volume da solução (L)

W = massa de adsorvente (g).

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
Keywords:????	8
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	11
1 INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivo Geral.....	16
2.2. Objetivos Específicos.....	16
3.REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 Agroindústria de polpa de frutas no Brasil.....	17
3.1.1 <i>Etapas do processamento de polpa de frutas</i>	17
3.1.2 <i>Resíduos gerados no processamento de frutas</i>	18
3.2 Corantes	24
3.2.1 <i>Violeta Cristal</i>	26
3.3 Adsorção	27
3.3.1 <i>Isotermas de adsorção</i>	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 Obtenção das amostras	30
4.1.1 <i>Descrição das amostras</i>	32
4.2 Caracterização das amostras	33
4.2.1 <i>Composição Química das amostras</i>	33
4.2.3 Caracterização física das amostras	33
4.2.3.1 <i>Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	33
4.2.3.2 <i>Análise Térmica (TG e DTA)</i>	33
4.3 Experimentos de adsorção.....	34
4.3.2 <i>Isotermas de adsorção</i>	36

5.1 Resultados da composição química.....	38
5.2 Resultados de Análise Térmica (TG/DTA).....	40
5.2.1 <i>Resultados de Análise Termogravimétrica (TG)</i>	40
5.2.2 <i>Resultados de Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	41
5.3 Ensaio de Adsorção do Corante Violeta Cristal	42
5.3.1 <i>Estudo Cinético</i>	44
5.4 Isotermas de adsorção	46
5.4.1 <i>Isotermas para a amostra G</i>	47
5.4.2 <i>Isotermas para a amostra U</i>	49
5.4.3 <i>Isotermas para a amostra M</i>	52
6. CONCLUSÕES.....	55
7 TRABALHOS FUTUROS	57
8.REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Muitas indústrias, tais como as de tintas, têxtil, papel e alimentos, usam corantes para tingir seus produtos e também consomem um volume substancial de água potável. Como resultado, é gerado uma quantidade considerável de água residuária colorida. Nas indústrias, os corantes artificiais são largamente utilizados para conferir, intensificar ou restaurar a cor de seus produtos. Estima-se que são produzidas, anualmente, no mundo 100000 toneladas de corantes artificiais, das quais 50% são perdidas (DOTTO, 2010). Essas perdas, normalmente, são descartadas nos efluentes, devido à baixa taxa de fixação dos corantes ao longo do processamento. A cor é o primeiro sinal de contaminação a ser identificado na água de efluentes e a presença de pequenas quantidades de corante é altamente visível e indesejável (CRINI, 2005).

Do ponto de vista ambiental, a poluição de efluentes por corantes sintéticos é um grande problema, uma vez que alguns corantes e seus produtos de degradação podem ser tóxicos e afetar as atividades de fotossíntese, devido à redução da penetração da luz solar e, conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética.

Desse modo, cientistas ambientais em todo o mundo são, assim, confrontados com a difícil tarefa de desenvolver tecnologias de baixo custo e eficiente para o tratamento de águas residuárias coloridas (RAMAKRISHNAN & NAGARAJA, 2009). As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeitos envolvem, principalmente, processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros (GUARATINI & ZANONI, 2000).

A adsorção é tem sido relatada como um excelente método para tratar efluentes contendo corantes, oferecendo significantes vantagens em relação aos métodos convencionais, tais como oxidação química e redução, precipitação física e floculação, fotólise, a adsorção, o tratamento eletroquímico, osmose reversa, bioacumulação e/ou biodegradação. É um processo de fácil operação e alta eficiência, facilmente aplicável e rentável, ambientalmente e economicamente viável, principalmente, quando são utilizados adsorventes de baixo custo (DOTTO, 2010). Dentre os adsorventes utilizados comercialmente, o carvão ativo tem sido, até agora, o mais usado, porém, devido ao seu alto custo e, considerando a enorme quantidade de efluentes normalmente produzidos pela indústria de alimentos, estudos têm sido direcionados para adsorventes alternativos, também chamados de bioadsorventes ou adsorventes não convencionais. Estes

adsorventes de baixo custo têm sido investigados em escala laboratorial para o tratamento de efluentes coloridos com diferentes graus de eficiência.

O corante catiônico violeta cristal (VC) ou violeta genciana, avaliado nesta pesquisa, atua como agente identificador de bactérias, possui atividade antisséptica e antimicótica, sendo, por isso, empregado em desinfetantes de intensidade moderada. Em hospitais, tem aplicação para o tratamento de queimaduras sérias e outras lesões da pele e gengivas. É usado também em cirurgia plástica, dermatologia e em medicina estética para demarcação da pele. No Brasil, é encontrado também em rações para aves, assim como para carimbar cortes de carne em matadouros. Sabe-se, ainda, que o violeta cristal pode estar sendo usado na condição de corante alimentício em aguardentes de mandioca (MORI & CASSELA, 2009).

Considerando que o Brasil é um importante produtor de frutas e que o processamento de grande parcela dessas frutas gera elevada quantidade de resíduos sólidos, muitas vezes, descartados de forma inadequada, por ter baixo valor econômico, o objetivo do presente trabalho foi dar uma aplicação às sementes de manga, goiaba e umbu, oriundas de resíduos da agroindústria de alimentos, com vistas à remoção do corante violeta cristal, presente em efluentes industriais, através de processo de adsorção. A aplicação desses resíduos diminuirá os impactos ambientais em consequência do seu descarte, promoverá um impacto tecnológico positivo com sua aplicação como adsorvente e, por fim, promoverá também um impacto econômico em virtude da agregação de valor ao resíduo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho foi obter adsorventes a partir de sementes de umbu, manga e goiaba para remoção do corante violeta cristal presentes em efluentes industriais por processos de adsorção.

2.2. Objetivos Específicos

- (i) Obter pós a partir da semente de goiaba e caroços de umbu e manga;
- (ii) Determinar a composição química dos pós;
- (iii) Caracterizar os pós fisicamente, a partir de análises de TG/DTA e FTIR;
- (iv) Estudar a cinética de adsorção, utilizando o corante violeta cristal;
- (v) Aplicar os modelos de isotermas de equilíbrio de Freundlich e Langmuir.

3.REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Agroindústria de polpa de frutas no Brasil

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas mundiais e vem tornando-se, nos últimos anos, uma grande potência no beneficiamento de sua produção. Produtos que antes eram exportados in natura, hoje, passam por diversos processos de industrialização. Em consequência, a agroindústria transformou-se em importante segmento da economia do país (SOUSA, 2009).

Na Região Nordeste, vem se desenvolvendo um importante setor da agropecuária, a fruticultura. Nos últimos anos, vem-se observando, de uma maneira geral, um processo de profissionalização, caracterizado pela exploração de áreas mais extensas, pela utilização da irrigação e pelo incremento de novas tecnologias, visando à elevadas e qualitativas produções de frutos (JUNIOR *et al*, 2006). Em resposta a esse avanço, o número de agroindústrias instaladas por toda a região tem aumentado significativamente, gerando um incremento na produção de resíduos agroindustriais, nem sempre utilizáveis na alimentação humana, mas que podem ser aproveitados em outros setores da indústria.

No Brasil, são encontradas várias formas de aproveitamento industrial de frutas, tais como umbu, manga e goiaba, sendo as principais, a polpa ou purê, os doces em pasta e as compotas. Destacam-se, recentemente, em franco crescimento, os néctares e sucos, prontos para beber, de todas as frutas (SOUZA, 2011).

Segundo a definição das Normas e Padrões de Qualidade do Ministério da Agricultura, polpa ou purê é o produto obtido pelo esmagamento das partes comestíveis das frutas carnosas, por processos tecnológicos adequados (MAPA, 2000). Após o esmagamento, o produto é preservado por processo físico ou químico adequado. Sua utilização é quase sempre como matéria-prima para a elaboração de outros produtos, tais como: suco, néctar, doce em massa, geleias, iogurte, sorvetes e como ingrediente de produtos de laticínios e panificação (SANTOS, 2011).

3.1.1 Etapas do processamento de polpa de frutas

De acordo com Souza (2005), a agroindústria de sucos e polpas de frutas cítricas e tropicais é bastante relevante no cenário mundial, mas ainda há um grande potencial a ser explorado neste setor. Devido à forte influência da sazonalidade, desenvolvimentos tecnológicos neste setor são essenciais para a preservação do produto. A conservação através do congelamento tem se apresentado como uma boa alternativa para preservar as qualidades

intrínsecas das frutas, e evitar o uso de aditivos químicos, indo de encontro às preferências atuais dos consumidores.

De acordo com o PRONAF (2000), as pequenas fábricas de polpa de frutas estão atraindo pequenos produtores rurais, por exigirem investimentos relativamente baixos, e minimizarem as perdas de matéria-prima nos períodos de safra. A produção da polpa de fruta, salvo pequenas distinções, é composta pelas seguintes etapas: coleta, transporte, recepção, lavagem, seleção e preparo, descascamento, desintegração/corte, despulpamento, acabamento, pasteurização, envasamento, congelamento e armazenamento como ilustrado na Figura 1 (PRONAF, 2000).

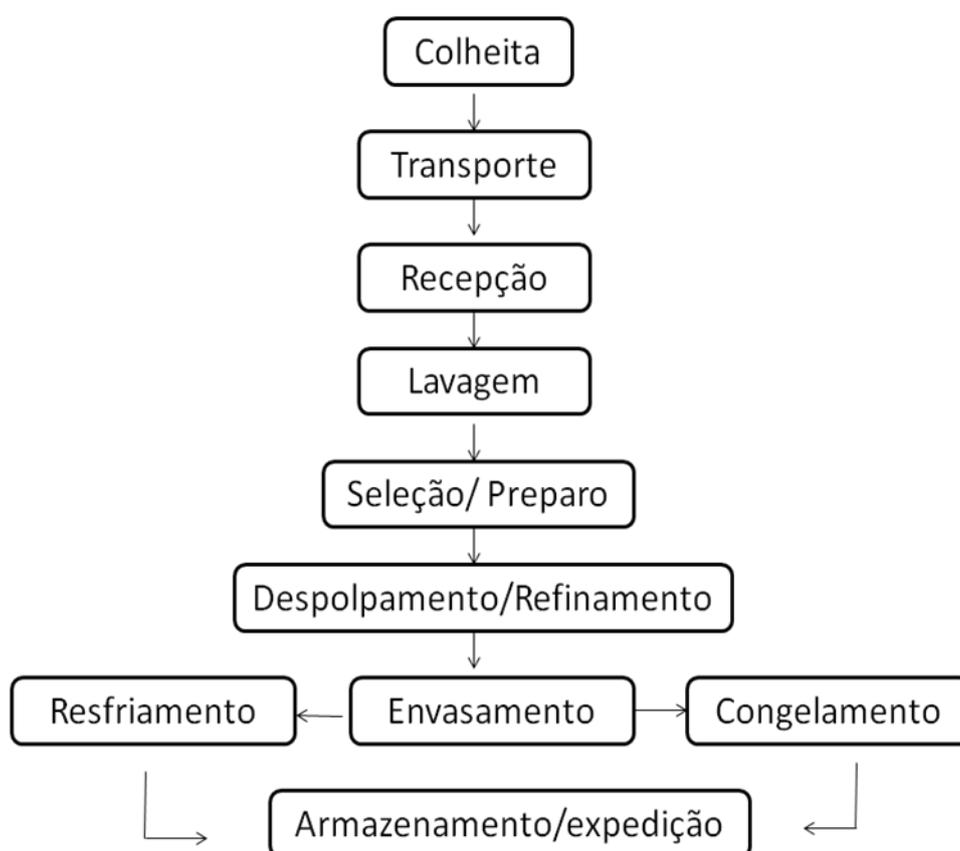


Figura1: Etapas do processamento de polpas de frutas (PRONAF, 2000)

No processo de produção da polpa de frutas são gerados resíduos sólidos orgânicos que acabam por ser descartados de forma inadequada no meio ambiente, contribuindo para potencializar os problemas ambientais.

3.1.2 Resíduos gerados no processamento de frutas

Resíduo é todo e qualquer elemento que não seja considerado produto ou matéria-prima dentro da especificação (TIMOFIECSYK; PAWLOWSKY, 2000). Esses resíduos gerados na agroindústria são, marcadamente sazonal, uma vez que a matéria-prima é de produção irregular no ano.

Apesar da preocupação com o meio ambiente, desenvolvida pela sociedade moderna, o destino para o resíduo de muitas frutas é ainda inadequado, devido à grande quantidade de resíduos (cascas e caroços) produzidos por tonelada de produto processado. Dessa forma, é importante o desenvolvimento de pesquisas com vistas ao aproveitamento dos mesmos (VIEIRA, 2009).

O descarte de resíduos, de forma adequada, é muito importante; diversas resoluções que tratam deste tema estão em constantes revisões e atualizações, com objetivo de normatizar a forma adequada de descarte, bem como as possíveis penalizações, quando esse descarte é feito de forma inadequada. Nesse sentido, pode-se destacar a NBR 10004 (Brasil, 2004), que trata da classificação dos resíduos sólidos, visando, assim, o gerenciamento desses e a Lei 9.605 do CONAMA (Brasil, 1998), Lei dos crimes ambientais, que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências.

No tocante ao processamento de polpa de fruta, o problema mais grave notado na totalidade de empresas de polpa de fruta é o desperdício de matéria orgânica ao longo do processo. Este desperdício se inicia na seleção das frutas padronizadas, pois as frutas não enquadradas no padrão pré-determinado são descartadas e recolhidas pelo sistema de limpeza pública (JERÔNIMO, 2002). Em seguida, no descascamento/corte: quando há a obtenção das cascas e/ou sementes. A etapa de descascamento não é aplicada à goiaba, ao umbu e à manga. Por fim, no despulpamento, obtêm-se o bagaço (casca e ou sementes), que ficam retidas na despulpadeira; é o caso das referidas frutas (DIAS e ALVES, 2011).

O descarte inadequado desses resíduos gera inúmeras consequências ao meio ambiente, em contrapartida, a maior parte dos rejeitos é constituída, basicamente, de matéria orgânica, bastante rica em açúcares e fibras, com um alto valor nutricional agregado, podendo ser consumido ou suplementado na alimentação humana (ABUD, 2009).

Os bagaços são partes desses resíduos, gerados no processo de produção da polpa de fruta, providos da etapa de despulpamento e refino. Devido ao seu poder nutricional, tais produtos têm recebido maior atenção dos produtores que procuram formas variadas de aplicá-los. Dessa maneira, uma utilização eficiente, econômica e segura desses resíduos para o meio ambiente está se tornando mais importante, especialmente, devido à rentabilidade e aos possíveis empregos gerados, uma vez que uma nova atividade será desenvolvida para utilização adequada dos resíduos sólidos (SCHIEBER *et al.*, 2001).

Segundo Nunes (2009), um exemplo de alternativa aplicada às cascas, caroços e demais resíduos agrícolas é a compostagem. Porém, quando a compostagem é conduzida inadequadamente por excesso de umidade é gerado chorume e proliferação de vetores, o que vem a ser indesejável.

Sabe-se que uma das formas de reduzir o impacto ambiental decorrente da disposição destes resíduos consiste na ampliação do seu aproveitamento. E, nesse contexto, uma alternativa de reciclagem desses resíduos sólidos é a utilização destes como adsorventes de baixo custo, capaz de remover substâncias tóxicas de águas contaminadas (FUNGARO *et al.* 2006 a; FUNGARO *et al.* 2006b).

3.2 Biomassa

De acordo com o Manual Sobre Energias Renováveis, biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais, podendo ser classificada da seguinte forma:

- Biomassa natural: produzida na natureza, sem intervenção humana.
- Biomassa produzida: cultivada com o propósito de obter um material para transformá-lo em um produto comercializável.
- Biomassa residual: gerada como subproduto de atividades antropogênicas, tais como processos agropecuários e processos fermentativos.

A produção mundial de biomassas é estimada em 146 bilhões de toneladas por ano, relacionada principalmente ao crescimento de plantas silvestres (DAMIRAS, 2001). As principais fontes de biomassa incluem a madeira, os resíduos do cultivo agrícola, do processamento alimentício, de plantas e algas aquáticas. Esses recursos são importantes para a humanidade, não apenas como fonte de energia alternativa, mas também na obtenção de produtos comerciais e industriais (WILLIAMS, 2003).

A biomassa, oriunda dos resíduos agrícolas e do processamento de alimentos, tem sido aplicada na remoção de corantes a partir de soluções aquosas.

A maioria das matérias-primas aplicadas como adsorventes apresentam elevado teor de material lignocelulósico, ou seja, são constituídas basicamente por celulose e lignina.

Considerando que, no presente estudo, avaliou-se a aplicação de sementes de goiaba, umbu e manga, oriundos de resíduos da agroindústria de alimentos como bioadsorvente, a seguir será apresentada uma revisão sobre os frutos em referência.

3.2.1 Umbu

A *S. tuberosa*, uma das importantes espécies do gênero *Spondias*, é uma fruteira nativa do semiárido do nordestino, popularmente conhecida por “umbuzeiro”, “umbu”, “imbu”, “imbuzeiro” (LORENZI, 2002). Os frutos do umbuzeiro (Figura 2) apresentam casca amarelo-esverdeada e polpa branco-esverdeada de consistência mole e sabor agridoce agradável; têm, em média, 2 a 4 cm de diâmetro, 10 a 20g de peso e são constituídos por 22% de casca, 68% de polpa e 10% de caroço (ABUD, 2009).



Figura 2: Umbu (fruto e caroço)

Seu consumo é feito, principalmente, na forma *in natura*, sendo também preparado como refresco, sorvete, doce, geleia, licor, vinho e “umbuzada” (polpa do umbu cozida com leite e açúcar).

Há relatos que estes frutos possuem de $9,61 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ a $31,26 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ de vitamina C, além de carotenoides e compostos fenólicos (POLICARPO, 2007). No entanto, o umbu ainda não está devidamente caracterizado, no que se refere aos parâmetros químicos e, em especial, ao seu potencial antioxidante.

Os resíduos de umbu ainda não apresentam aplicabilidade em alimentos, sendo importante o seu estudo por ser fruta típica da região nordeste do Brasil, onde o setor agroindustrial tem crescido nos últimos anos (BRAINER *et al.*, 2008), gerando grandes quantidades de resíduos, e por possuírem alto teor de vitamina C e sais minerais (ABUD e NARAIN, 2009). Não foi encontrado, também em literatura aberta, aplicabilidade desse material como biomassa.

3.2.2 Goiaba

A goiaba (*Psidium guajava* L.) pertence à família *Myrtaceae*, que compreende mais de 70 gêneros e 2800 espécies. O gênero *Psidium* apresenta aproximadamente 150 espécies, entre as quais se destacam *P. guajava* L., *P. cattleyanum* Sabine (araçá doce, araçá-de-praia) e *P. guineense* Swartz (araçá verdadeiro) (PEREIRA, 1995).

A planta é um arbusto de árvore de pequeno porte, que pode atingir de 3 a 6 metros de altura. As folhas são opostas, tem formato elíptico-ablongo e caem após a maturação. As flores são brancas, hermafroditas, eclodem em botões isolados ou em grupos de dois ou três, sempre nas axilas das folhas e nas brotações surgidas em ramos maduros (SANTOS, 2011).

O Brasil cultiva cerca de 16 mil hectares de goiaba e produz em torno de 345 mil toneladas da fruta, sendo um dos principais produtores mundiais (POMMER *et al.*, 2006).

A goiaba (Figura 4) pode ser consumida *in natura* ou industrializada na forma de geleias, doces em pasta, goiabada, frutas em calda, purê, alimentos para crianças, base para bebidas, refrescos, sucos e xaropes. O seu consumo *in natura* é ainda pequeno, estimado em 300 gramas/per capita/ano, entretanto, a goiabada é um dos doces mais apreciados pelos brasileiros (FRANCISCO *et al.* 2005).

Na produção de resíduo da goiaba, estima-se que cerca de 200 mil toneladas/ano de goiaba são processadas pela agroindústria e que 6% é semente, o que corresponde à aproximadamente 12 mil toneladas de resíduos por ano. Esses resíduos, ao saírem da indústria, apresentam alto teor de umidade que, no resíduo de goiaba, pode chegar a 53%. Essa característica tem limitado o uso desses resíduos *in natura* (SILVA *et al.*, 2009).

Em estudo realizado por SCHIEBER *et al.*, 2001, o mesmo afirma que o processamento da goiaba representa cerca de 10-15% da fruta. E as sementes que, geralmente, são descartadas durante a produção de suco ou polpa, contêm cerca de 5-13% de óleo, rico em ácidos graxos essenciais.

Estudos têm sido realizados no intuito de utilizar o resíduo do processamento de goiaba em desenvolvimento de ração animal e para enriquecimento de alimentos destinados a humanos, devido ao elevado valor nutricional do mesmo, porém, seu uso ainda é limitado, quando analisada a sua disponibilidade e, dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias para aproveitamento do resíduo de goiaba faz-se necessário.



Figura 3: Goiaba (fruto e sementes)

3.2.3 Manga

A manga pertence à classe Dicotiledônea e à família Anacardiácea. Esta família consiste de vinte e quatro gêneros, em geral, de árvores ou arbustos, muitas vezes, contendo um sumo leitoso e acre, alguns dos quais são até venenosos (SINGH, 1960).

É originada do Sul da Ásia, mais especificamente da Índia, do Arquipélago Malaio, de onde se espalhou para as outras partes do mundo, inclusive as Américas (ANILA & VIJAYALASHMI, 2003).

A manga (Figura 4) encontra no Brasil excelentes condições para seu desenvolvimento e produção, sendo cultivada em quase todos os estados. A produção anual se concentra em sete estados: Bahia, São Paulo, Pernambuco, Rio Grande do Norte, Minas Gerais, Ceará e Paraíba.



Figura 4: Manga (fruto e caroço)

Possui um excelente sabor e elevado valor nutritivo e, por conta disso, a mangicultura ganhou importância econômica, estando entre as dez culturas mais plantadas do mundo, em aproximadamente 94 países nas regiões tropicais (MATOS, 2000).

O resíduo da manga é dividido em sementes, amêndoas e cascas, e estes representam respectivamente 11,69%, 5,58% e 16,11% do peso total da fruta.

Os resíduos da manga têm sido estudados com finalidade de verificar o potencial nutricional e agregação de valor aos mesmos. Sólis-Fuentes e Duran-De Bazua (2004) verificaram que os lipídios das amêndoas das sementes podem ser boas fontes de ácidos graxos, como oleico (40,81%), esteárico (39,07%), palmítico (9,29%) linoleico (6,06%) e, em pequenos traços, quantidades de linolênico e araquídico.

Sólis-Fuentes e Duran-De Bazua (2004) estudaram as propriedades físico-químicas da gordura e amêndoa da semente da manga, incluindo o comportamento térmico individual e de misturas com a gordura de côco, concluindo que a gordura da amêndoa da manga pode ser usada como substituta parcial da gordura de côco. Suas propriedades físico-químicas e reológicas são também adequadas para aplicação em mistura com óleos vegetais para obtenção de produtos com características e consistências específicas.

3.2 Corantes

Os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes que, por sua vez, são caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700nm). Os corantes diferem dos pigmentos por serem completamente ou parcialmente solúveis, quando aplicados em solução aquosa em vários substratos (ZOLLINGER, 1991).

Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo (PEARCE *et al.*, 2003) e $2,65 \times 10^4$ toneladas, somente no Brasil (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelas indústrias. A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (normalmente lodo ativo) empregados pelas indústrias. A contaminação de rios e lagos com estes compostos provocam, além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora destes locais. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Os corantes apresentam estruturas moleculares que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. A molécula do corante pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo (que dá cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante) e a estrutura responsável pela fixação da cor. O grupo cromóforo mais utilizado é o da família dos “azo” corantes (representado por uma ligação dupla entre dois nitrogênios), ligados a sistemas aromáticos, como mostra a Figura 02, que corresponde à aproximadamente 60 a 70% de todos os corantes têxteis produzidos. A outra parte da molécula do corante é constituída pelo grupo auxocromo, responsável pela fixação do corante e intensificação da sua cor. Os grupos auxocromos mais comuns são: etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (KIMURA *et al.*, 1999). Normalmente, a fixação do corante é feita por meio de reações químicas ou pela adsorção do corante ou de derivados, gerados por reações químicas, durante o processo de tingimento.

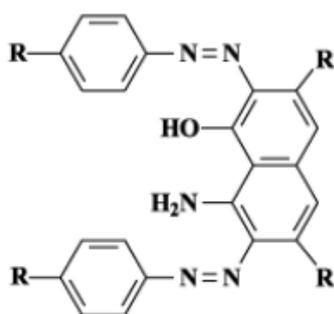


Figura 5: Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azo corante (KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo entre outros.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado.

Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são mostrados a seguir, segundo Guaratini & Zanoni, 2000.

Ácidos: são corantes que têm esse nome devido à presença, em suas moléculas, de um ou mais grupos sulfônicos ou outros grupos ácidos. Contribuem para o pH do efluente com valores entre 3,5 e 6,0. Quimicamente, os corantes ácidos consistem em antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, xetonimina, compostos nitro e nitrosos. São corantes aniônicos solúveis na água, aplicados em fibras nitrogenadas, tais como: lã, seda, *nylone* fibras acrílicas modificadas, de banhos neutros ou ácidos;

Azo pigmentos: Compreende a classe de compostos que apresentam a ligação $-N=N-$ (grupo azo). Os azo-compostos têm grande importância na indústria de corantes artificiais, devido à coloração intensa, à estabilidade e à possibilidade de síntese, a partir de substâncias de baixo custo. Os derivados de azo-benzeno mais simples apresentam, normalmente, uma coloração amarela ou amarelo-alaranjada, em virtude da conjugação na ligação formada pelo grupo azo e os anéis aromáticos. Possuem, pelo menos, um grupo sulfonato (SO_3) para aumentar a solubilidade em água e caracterizam-se pela difícil remoção no tratamento de efluente;

Básicos ou catiônicos: possuem cores brilhantes, porém, têm baixa fixação. São empregados principalmente em fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade, em fibras naturais como o algodão. Contribuem com despejos alcalinos às estações de tratamento;

De enxofre: conhecidos pelo seu custo relativamente baixo e por sua excelência à solidez. São derivados do ácido tiosulfônico, empregados geralmente para obtenção da cor preta e em fibras celulósicas. Produzem odor desagradável ao efluente, além de dificultarem a remoção final da cor do mesmo, por serem insolúveis em água;

Diretos: usados sobre fibras celulósicas, são conhecidos como corantes substantivos, solúveis em água. A maioria desses corantes pertence às classes di, tri e poli -azo. São aplicados em banhos neutros ligeiramente alcalinos;

Dispersos: são pigmentos e, portanto, insolúveis em água. Comumente usados no tingimento de poliéster, nylon e acrílico, e nos banhos, sob a forma de dispersão aquosa fina. Quase todos os

corantes dispersos são aminas primárias, secundárias ou terciárias dos três tipos principais: (a) aminobenzeno, (b) amino antraquinona e (c) nitrodiarilaminas;

Reativos: os corantes reativos são usados, principalmente, para o tingimento e estamparia de fibras celulósicas. Reagem quimicamente com o algodão, viscosa, linho, lã e seda. São os mais populares corantes na manufatura têxtil, devido principalmente às suas características favoráveis à rapidez da reação de tingimento, facilidade de operação e baixo consumo de energia na aplicação. O maior problema com relação a esses corantes está na competição entre a reação de tingimento com o substrato têxtil e a reação do corante com a água. São assim chamados devido à sua capacidade de formar ligações covalentes com a fibra;

Vat (Índigo): são insolúveis em água, porém, por meio da redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, transformam-se em derivados solúveis e tingem materiais têxteis celulósicos. Obtido de Índigo feral – aplicado há 5000 anos antes da introdução do Índigo sintético comercial, é um dos mais antigos corantes conhecidos, obtido de moluscos encontrados nas pedras do Mar Mediterrâneo. A característica destes compostos é o grupo cetona (C=O), o qual é reduzido para forma (C=OH). É aplicado principalmente para fibras celulósicas.

3.2.1 Violeta Cristal

O corante catiônico violeta cristal (VC), cloreto de hexametilpararosanilina (Figura 3), é um corante do grupo dos trifenilmetanos. Os corantes catiônicos são mais tóxicos que os aniônicos, uma vez que estes podem facilmente interagir com as superfícies negativas da membrana das células, entrar nas células e se concentrar no citoplasma (LI, 2010). O corante VC é tóxico para células de mamíferos e, também, é um agente mutagênico, e um potente carcinógeno comprovado (LI, 2010). É responsável por causar irritação moderada no olho, causando sensibilização dolorosa à luz (HE *et al.*, 2010). A inalação de VC pode causar irritação das vias respiratórias, vômitos, diarreia, dor, dor de cabeça e tonturas. Exposição a longo prazo pode causar danos à membrana da mucosa e ao trato gastrointestinal (SENTHILKUMAAR, 2006).

Essa substância, desde 1890, é de amplo uso na medicina e como corante em processos industriais (BALABANOVA, 2003). É um agente antisséptico, indicado para infecções, particularmente as oriundas de bactérias gram-positivas, e alguns outros patógenos como, por exemplo, a *Cândida sp.*, e bastante comercializada em soluções aquosas nas concentrações de 1 a 2% (MORI & CASSELLA, 2009).

O Violeta cristal é um dos mais importantes agentes identificadores de bactérias em uso na atualidade. Ainda, possui atividade antisséptica e antimicótica, sendo, por isso, empregado em desinfetantes de intensidade moderada. Em hospitais, tem aplicação para o tratamento de

O termo adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases, tais como sólidos e líquidos ou sólidos e gases. A substância que se acumula na interface é chamada de "adsorbato" e a substância sólida sobre a qual ocorre a adsorção é denominada de "adsorvente" (NOBREGA, 2010).

A adsorção é considerada um fenômeno complexo e é dependente da superfície e natureza do adsorvente, adsorbato, suas interações e condições da solução (SUZUKI, 1990).

A operação de adsorção sólido-líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas de soluções aquosas. Dessa forma, os componentes das soluções aquosas podem ser separados (TREYBAL, 1980).

Segundo Letterman (1999), a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química (1):



em que:

A é o adsorbato,

B é o adsorvente e

A.B é o composto adsorvido.

Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial, devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (CAMARGO *et al.*, 2005), tais como:

- Ligações de Hidrogênio
- Interações Dipolo-Dipolo
- Interação de van der Waals

Essas forças são diferenciadas pela energia de adsorção envolvida, na qual uma molécula específica será adsorvida em relação às outras do sistema (SUZUKI, 1990). Por isso, a adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas, que podem ser adsorvidas, e a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido (ALVES, 2005).

O tempo que a molécula do adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

As forças de interação envolvidas no fenômeno de adsorção podem ser diferentes e, dessa forma, os fenômenos de adsorção são comumente distinguidos em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção).

Adsorção física, ou adsorção de van der Waals, é um fenômeno reversível. A fisissorção é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do

sólido e a substância adsorvida. Esta substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície (NOBREGA, 2010).

Adsorção química é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. O processo é frequentemente irreversível. Na quimissorção, as forças de interação adsorbato-adsorvente são relativamente superiores, quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Na quimissorção, há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, o que direciona o fenômeno na constituição de uma monocamada de moléculas adsorvidas.

O processo de adsorção é economicamente viável e produz um produto de alta qualidade (IMMICH, 2006).

Em relação à remoção de corantes, a adsorção figura como um método alternativo, devido a sua facilidade de operação e eficiência em relação aos métodos convencionais, que são de alto custo ou tecnicamente complicados (DEMIRBAS, 2009). Além disso, é um método versátil que possui ampla faixa de aplicação e rentabilidade, principalmente, quando são utilizados adsorventes de baixo custo.

O tipo de adsorvente mais utilizado no processo de adsorção industrial é o carvão ativado. No entanto, seu alto custo e dificuldade de regeneração limitam o seu uso (MORAIS, 2007).

A argila é outro material natural, candidato a adsorvente, devido ao seu baixo custo, abundância na maioria dos continentes, bom potencial de adsorção e troca iônica. Este material possui uma estrutura em camadas e é classificado pelas diferenças nesta estrutura. Há várias classes de argila, tais como mica, caulinita, serpentina, vermiculita e sepiolita. A adsorção de corantes em argila é, principalmente, controlada pela troca iônica. Isso significa que a capacidade de adsorção pode variar de acordo com o pH.

Algumas características da argila que auxiliam no processo de adsorção são a sua grande área superficial e alta porosidade. Como outros materiais, a argila pode ser modificada para melhorar sua capacidade de adsorção.

As zeólitas também aparecem como adsorventes apropriados para remoção de corantes. As zeólitas são materiais tipo aluminossilicato, altamente porosos, com diferentes estruturas de cavidade. As vantagens deste adsorvente são a alta capacidade de troca iônica, grande área superficial específica e o seu baixo custo. Outra vantagem das zeólitas é a sua seletividade iônica gerada por sua rígida estrutura de poros. Devido a estas características, as zeólitas estão sendo largamente utilizadas como adsorventes alternativos. Uma desvantagem no uso de zeólitas é sua baixa permeabilidade, o que requer um suporte artificial, quando usada em operações em coluna. Entretanto, é reconhecido que, como a argila, as propriedades de adsorção das zeólitas resultam, principalmente, da capacidade de troca iônica (CRINI, 2005).

3.3.1 Isotermas de adsorção

Em alguns sistemas, pode-se traçar uma curva de concentração do soluto em função da fase fluida e, uma vez que esses processos ocorrem à temperatura constante, as curvas obtidas são denominadas *isotermas de adsorção*. Estas denotam a eficiência da adsorção e, a partir de uma isoterma, pode-se, por exemplo, prever a quantidade de adsorvente necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio (CUSSLER, 1997). Segundo Dotto (2010), as isotermas de adsorção descrevem como os poluentes interagem com o material adsorvente e, portanto, são críticos para aperfeiçoar o uso de adsorventes.

A fim de melhorar o *design* de um sistema de adsorção para remover corantes de soluções, é importante estabelecer a correlação mais adequada para a curva equilíbrio. Existem vários modelos disponíveis de isotermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, incluindo Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, SIPs, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich. Estas equações de isotermas de equilíbrio são usadas para descrever dados experimentais de adsorção (CRINI & BADOT, 2008).

Embora exista uma variedade de isotermas que possam ser empregadas para avaliação teórica do mecanismo de adsorção, os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais amplamente empregados pela literatura. Isso se justifica, provavelmente, pela simplicidade dos modelos e das equações empregadas. Ambos os modelos apresentam, por exemplo, apenas dois parâmetros ajustáveis e foram derivados para sistemas simples, como adsorção de gases por carvão ativo. O fato da grande maioria dos dados experimentais seguir o modelo descrito de Langmuir, não diz muito do mecanismo de adsorção. O modelo prevê, por exemplo, que todos os sítios de adsorção do adsorvente devam apresentar a mesma afinidade pelo adsorvato, o que não se justifica para um material lignocelulósico, o qual é heterogêneo em composição. Basicamente, os lignocelulósicos são compostos de celulose, hemicelulose e lignina.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção das amostras

As sementes de goiaba foram cedidas por uma unidade de produção de polpa de fruta localizada na região Sudoeste da Bahia. Enquanto que, os caroços de manga e umbu foram cedidos por uma Cooperativa de Agricultores Familiares da cidade de Baixa Grande - Bahia.

Os resíduos das três frutas chegaram ainda úmidas ao laboratório. Foram então lavadas com água para a separação dos resíduos e depois secas ao sol por 48 horas, seguida por secagem em estufa a 60°C, por 24h.

As sementes de goiaba e os caroços de manga e umbu foram trituradas em moinho tipo facas com 2 mm de abertura, no Laboratório de Ração da Faculdade de Zootecnia da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Os pós de manga e umbu foram ainda triturados em liquidificador da marca Arno, no Centro de Pesquisa em Química da Universidade do Sudoeste da Bahia. Depois de trituradas, todas as amostras foram tamisadas em peneiras de 15-45 mesh.

Em testes iniciais de adsorção, quando uma massa determinada dos pós dos caroços de umbu e manga foram postos em contato com a solução em estudo, os pós provocaram turbidez no sistema e, dessa forma, foi necessária uma lavagem dos materiais. Os pós dos caroços de manga e umbu foram lavados com água destilada até que a água de lavagem estivesse isenta de cor e turbidez; esse processo foi repetido por aproximadamente dez vezes.

Após a última lavagem, os pós dos caroços de manga e umbu foram filtrados e levados à estufa para secar a 60°C. Depois de secos, os pós das sementes foram armazenados em local seco, de forma a manter uma boa conservação. As figuras 7,8 e 9, abaixo, apresentam os pós das sementes de manga, umbu e goiaba, respectivamente.



Figura 7: Pó da semente de goiaba



Figura 8: Pó da semente de manga



Figura 9: Pó da semente de umbu

4.1.1 *Descrição das amostras*

Para melhor entendimento, as amostras foram identificadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: Nomenclatura utilizada para identificar as amostras

Nomenclatura	Descrição
G	Pó da semente da goiaba
U	Pó do caroço do umbu
M	Pó do caroço da manga

4.2 Caracterização das amostras

4.2.1 Composição Química das amostras

A composição química das amostras foi determinada a partir das análises de umidade, cinzas, proteína bruta, fibra bruta, gordura total e carboidratos.

As análises foram realizadas de acordo com métodos descritos pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1984) e pelo Instituto Adolfo Lutz (2004). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2.3 Caracterização física das amostras

4.2.3.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

É um tipo de espectroscopia de absorção que utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético. É uma técnica que pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Este método baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem, principalmente, da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos. A Espectroscopia no infravermelho, por Transformada de Fourier (FTIR), é uma técnica de análise para obter o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados, variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IR (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal, resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IR convencional (dispersiva) (SALA, 1984; LEVINE, 1975; SALA, 1996).

A análise de FTIR foi realizada em um espectrômetro de infravermelho Spectrum 100 da marca Perkin Elmer, na Faculdade de Química do Departamento de Ciências Exatas e da Terra da Faculdade de Química da Universidade do Estado da Bahia - UNEB. Os espectros de absorção no Infravermelho foram obtidos sob forma de pastilha de KBr (0,05%) e na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2.3.2 Análise Térmica (TG e DTA)

Análise Térmica consiste num grupo de técnicas na qual a quantidade de material degradado, decomposto da substância e/ou de seus produtos de reação, utilizando-se miligramas

até gramas da amostra, é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada. A técnica baseia-se, portanto, na evolução térmica de um determinado material durante a carbonização, que pode ser acompanhada por meio de termogramas experimental e diferencial (TG e DTG) (ROCHA, 2006).

O conhecimento do comportamento térmico da biomassa é fundamental para o controle das condições de processamento desses materiais. As técnicas de análise térmica, principalmente TG (Análise Termogravimétrica) e DTA (Análise Térmica Diferencial) permitem a obtenção de tais informações de maneira simples e rápida (MIRANDA, 2009).

Já na Análise Térmica Diferencial (DTA), a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A referência pode ser alumina em pó ou, simplesmente, a cápsula vazia. Ao longo do programa de aquecimento, a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Mudanças na amostra, tais como fusão, solidificação e cristalização, são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base (TURI, 1991).

As medidas de análise termogravimétrica foram realizadas em equipamento Shimadzu modelo DTG – 60H e, para os experimentos de DTA, utilizou-se o equipamento da Shimadzu DTG 60-A. Ambas as medidas foram conduzidas nas seguintes condições de operação: Taxa de aquecimento 10°C/min, vazão de nitrogênio gasoso 50 mL/min, desde a temperatura de 30°C até 1000°C.

Os experimentos foram realizados no Laboratório da Pós-Graduação em Química Aplicada do Departamento de Ciências Exatas e da Terra, da Universidade do Estado da Bahia (UNEB).

4.3 Experimentos de adsorção

O corante Violeta Cristal (Proquímios) foi utilizado sem tratamento prévio. Inicialmente, uma solução padrão concentrada (500 mg/L) foi preparada a partir da mistura de quantidades estabelecidas de corante e água destilada, e reservada ao abrigo da luz, evitando assim, fotodegradação. A solução padrão deu origem a todas as outras soluções utilizadas experimentalmente, através de cuidadosa diluição.

Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada para os resíduos de manga, umbu e goiaba. Com o objetivo de conhecer a eficiência dos adsorventes, foram determinadas a cinética e as isotermas de adsorção.

Para realização do experimento, um volume de 5 mL da solução do corante, previamente definida, foi misturado com 0,1 g de adsorvente em um tubo de 10 mL e deixado sob agitação constante em aparato experimental desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP) da UESB, conforme ilustrado na Figura 10.

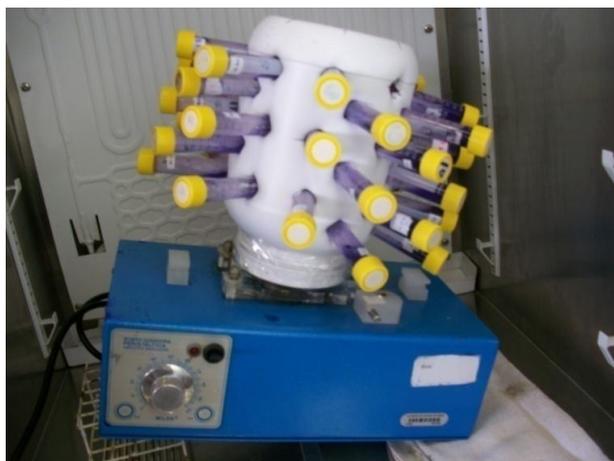


Figura 10: Aparato experimental usado para ensaios de adsorção

Após um intervalo de tempo previamente determinado, a mistura foi centrifugada e a quantidade de corante não adsorvido que permaneceu na solução foi medida, utilizando-se um espectrofotômetro (BioChrom Libra S70), no comprimento de onda de 583, conforme ilustrado na Figura 11.



Figura 11: Espectrofotômetro BioChrom Libra S70

Inicialmente, fez-se necessária a construção de uma curva de calibração, seguindo a lei de Lambert-Beer, ou seja, um gráfico da concentração conhecida da solução do corante versus a sua absorvância medida no espectrofotômetro (concentração X absorvância). Dessa forma, pela curva de calibração, pode-se conhecer a quantidade restante de corante não adsorvido.

Através da absorvância medida e da curva de calibração construída inicialmente, pode-se conhecer a concentração final de corante, presente na fase fluida. Dessa forma, a concentração de soluto adsorvido na fase adsorvente pôde ser determinada realizando-se um balanço de massa do adsorbato, conforme Equação 1:

$$qe = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{W} \quad (1)$$

em que:

qe = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

C_0 = concentração de adsorbato inicial (mg/L);

C_{eq} = concentração de equilíbrio do adsorbato (mg/L);

V = volume da solução (L) e

W = massa de adsorvente (g)

A eficiência do processo adsorvivo foi obtida a partir dos valores de concentração inicial e final da solução, conforme a Equação 2.

$$efic = \left(\frac{VC_{in} - VC_{eq}}{VC_{in}} \right) \times 100 \quad (2)$$

em que: $efic$ é a eficiência da adsorção (%), V é o volume de solução (mL), C_{in} concentração inicial da solução (mg/L) e C_{eq} é a concentração de saída da solução (mg/L).

4.3.1 Ensaio cinético de adsorção em batelada

Para avaliar a influência do tempo no equilíbrio de adsorção, 0,1g de cada biomassa foi adicionada em tubos contendo 5 mL da solução aquosa do corante ($C=100$ mg/L), em triplicata, sob agitação constante em aparato experimental (Figura 10), à temperatura ambiente. A cada tempo pré-determinado, os tubos eram retirados e a leitura da absorvância das soluções era realizada. O processo atingiu o equilíbrio quando os valores de concentração na solução se mantiverem constantes com o tempo. A quantificação do corante foi realizada por leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 583 nm.

4.3.2 Isotermas de adsorção

Para determinação das isotermas de adsorção, 0,1g da biomassa foi adicionada em tubos contendo 5mL da solução corante com diferentes concentrações, sob agitação constante no

aparato experimental ilustrado na Figura 10. O tempo do processo foi definido a partir dos resultados da cinética de adsorção. Para o controle da temperatura, utilizou-se uma estufa BOD (LogenScientific LG340FT220-RBC). Após o processo adsortivo, os tubos foram centrifugados (Centrífuga MPW-350) e a quantificação do corante foi realizada por leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 583 nm. Os modelos não lineares, descritos na Tabela 2, foram ajustados aos dados experimentais e os respectivos gráficos foram plotados no software SigmaPlot 11.0.

Tabela 2: Modelos não-lineares de cinética de adsorção

Langmuir	$q = q_s \frac{bC}{1 + bC}$	(3)
Freundlich	$q = aC^{1/n}$	(4)

Em que: q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a capacidade adsortiva; C ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) é a concentração de corante na fase líquida; $q_s=q_m$ é a capacidade de saturação da monocamada; $1/b=k_d$ é a constante de equilíbrio de adsorção; $a=K$ é a constante da isoterma de Freundlich e n é um índice dessa isoterma.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da composição química

Os resultados de composição química para os pós dos caroços de umbu e manga e semente de goiaba estão destacados na Tabela 3.

Tabela 3: Composição química dos materiais estudados

Amostras	Parâmetros (%)					
	Umidade	Cinzas	Proteína Bruta	Carboidratos	Gordura Total	Fibra Bruta
M	6,320	0,851	1,632	4,774	10,108	76,322
	± 0,040	±0,035	± 0,018	±0,681	± 0,274	± 0,573
G	8,1320	1,364	1,122	27,987	9,586	53,591
	± 0,063	± 0,019	± 0,026	± 0,762	± 0,379	± 0,708
U	8,540	3,191	16,380	46,459	16,628	8,822
	± 0,045	± ,022	± 0,715	± 0,673	± 0,324	± 0,020

Valores expressos em média ± desvio-padrão

Dos parâmetros estudados para os resíduos de goiaba e umbu, apenas os valores de umidade estão de acordo com os encontrados por Abud (2009). O mesmo estudou os mesmos parâmetros aqui abordados para farinha de resíduos, do processamento de polpa de frutas, com intuito de incorporá-las aos biscoitos.

O resíduo de manga apresentou resultados abaixo dos estudados por Vieira *et al* (2009), que caracterizou farinha de caroços e casca de manga.

De maneira geral, os valores de umidade e cinzas foram baixos e, dessa forma, pode-se inferir que esses materiais podem ser bons precursores de carvão.

5.2. Resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A capacidade de adsorção em materiais vegetais é atribuída aos grupos ativos presentes neles. Com isso, realizaram-se as medidas de espectroscopia no infravermelho visando uma avaliação qualitativa preliminar dos principais grupos funcionais presentes nas biomassas estudadas. Os espectros no infravermelho obtidos estão ilustrados na Figura 12.

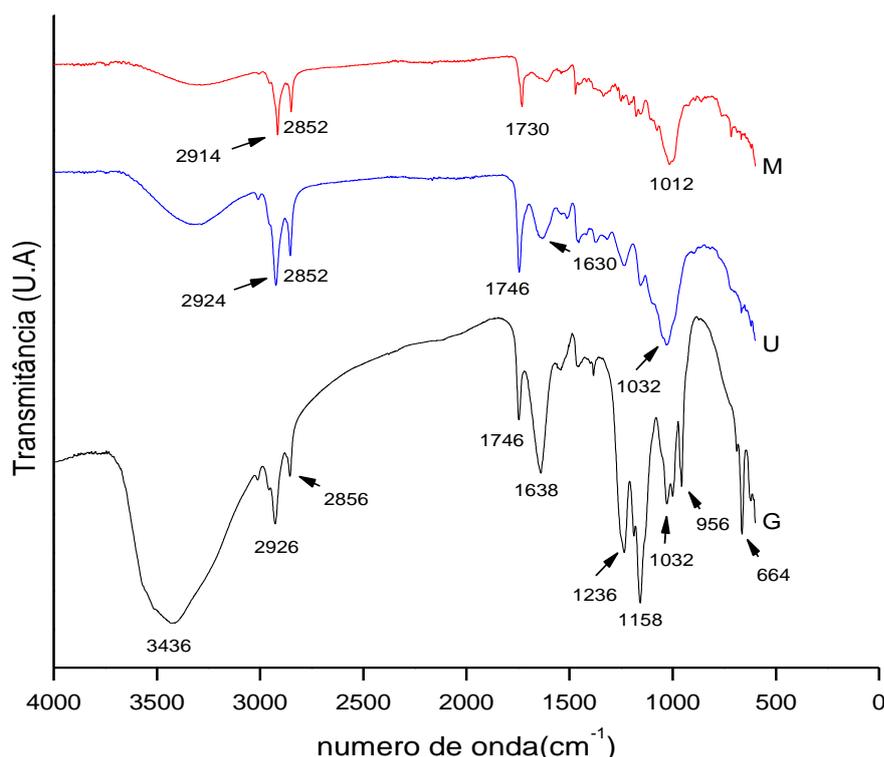


Figura 12: Espectro da região do infravermelho das sementes de manga, umbu e goiaba

Notou-se, em todas as amostras, uma banda larga e pouca intensa, centrada em torno de 3436 cm⁻¹, que pode ser atribuída aos estiramentos da ligação O-H da água e/ou a estiramentos da ligação N-H de amidas, considerando a presença de proteínas, ácidos graxos e carboidratos na composição química das amostras em estudo (Tabela 1). Verificou-se a presença de dois picos fortes em torno de 2914-2926 cm⁻¹ e 2852-2856 cm⁻¹, que estão relacionados respectivamente aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-H do grupo CH₂, que podem ser atribuídos ao componente lipídico das amostras. As absorções em 1730 cm⁻¹, 1746 cm⁻¹ podem ser atribuídas à vibração de estiramento da ligação C=O, devido a grupos carboxílicos (-COOH, COOCH₃), e pode ser atribuído aos ácidos carboxílicos ou seus ésteres. A

banda que aparece em 1642 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos vibracionais de um ácido carboxílico contendo ligações de hidrogênio. Os picos em 1638 , 1630 cm^{-1} e 1163 cm^{-1} podem estar relacionados com a deformação angular da ligação O-H (PAVAN, 2006). O resultado de FTIR foi importante para identificar os grupos funcionais presentes nas biomassas em estudo e, a partir desse conhecimento, é possível sugerir que tais materiais têm potencial para adsorver o corante violeta cristal, corante catiônico, através de atrações eletrostáticas entre os grupos ativos OH e COOH.

Os resultados encontrados para as sementes de goiaba estão de acordo com os encontrados por Rocha (2006) ao estudar a semente de goiaba como percussora de carvão para aplicação na adsorção de íons metálicos. Do mesmo modo, os resultados encontrados para a semente de manga estão em acordo com os encontrados por Jimenez *et al* (2009), ao verificar o desempenho do caroço de manga na adsorção de antraquinona e azo corantes ácido em soluções aquosas. Os resultados encontrados para os caroços de umbu não puderam ser comparados a outros estudos, pois não foram encontrados dados em literatura aberta.

5.2 Resultados de Análise Térmica (TG/DTA)

5.2.1 Resultados de Análise Termogravimétrica (TG)

Os resultados de TG para caroços de manga, umbu e semente de goiaba podem ser observados na Figura 13. Verificou-se que todos os materiais exibiram três estágios de perda de massa. O primeiro estágio ocorreu em temperatura próxima a 100°C e pode ser atribuída a perda de água por evaporação. Esse resultado apresenta-se coerente com as porcentagens de umidade encontrada em cada amostra (Tabela 1), que foram 6,348; 8,132% e 8,540%, respectivamente, para M, G, U. O segundo estágio de decomposição ocorreu na faixa de 220 e 380 para todos os resíduos, sendo relacionados à decomposição dos extrativos orgânicos presentes nas biomassas. O terceiro estágio de decomposição ocorreu entre 380 e 450 para M, 380 e 650, para resíduo de goiaba, e 380 a 600, para o resíduo de umbu. Este terceiro evento de perda de massa pode ser associado à degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina, levando à produção de carvão. Acima de 650°C , as curvas de perda de massa para todas as amostras não apresentam mais nenhum evento térmico, indicando a estabilidade térmica da estrutura carbonácea formada.

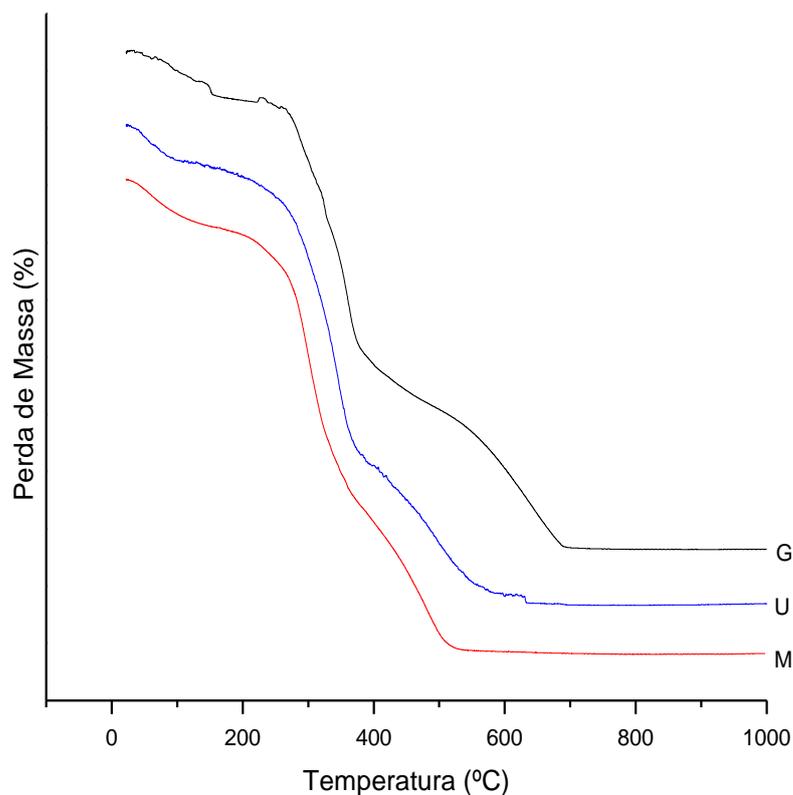


Figura 13: Resultado de Termogravimetria (TG)

Verifica-se que a queima de material orgânico (hemicelulose e a maior parte da celulose) tem início aproximadamente na temperatura de 220 e se estende até 350°C.

Segundo Carneiro (2010), entre 350 e 600°C ocorre a decomposição da lignina. A partir do momento que a porcentagem de massa atingiu o terceiro estágio, toda a parte orgânica das sementes foi queimada, restando majoritariamente compostos inorgânicos, que são mais estáveis a temperaturas elevadas. Tarley e Arruda (2004) observaram a decomposição da hemicelulose e da celulose entre 250 e 360°C e a decomposição da lignina entre 360 e 525.

5.2.2 Resultados de Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Figura 14 ilustra os resultados de DTA obtidos. De acordo com a curva térmica da semente de goiaba, verifica-se que o evento de saída de água, indicado no resultado de TG, não foi evidenciado no DTA. Tal evento deveria ser sinalizado por um pico endotérmico em temperaturas próximas a 100°C. As curvas de umbu e manga evidenciaram um pico

endotérmico discreto, em torno de 80°C, confirmando a saída de água sinalizada pela perda de massa nas curvas TG. Esse comportamento confirma a baixa umidade das amostras (Tabela 1). Notou-se ainda um pico endotérmico em torno de 350-380°C, que pode ser atribuído à liberação de voláteis oriundos da decomposição dos compostos orgânicos. Verificou-se também um pico exotérmico fraco em 450°C e um pico exotérmico intenso em 600°C para goiaba, e em 500°C para umbu e manga, que podem ser associados à combustão da celulose, hemicelulose e lignina.

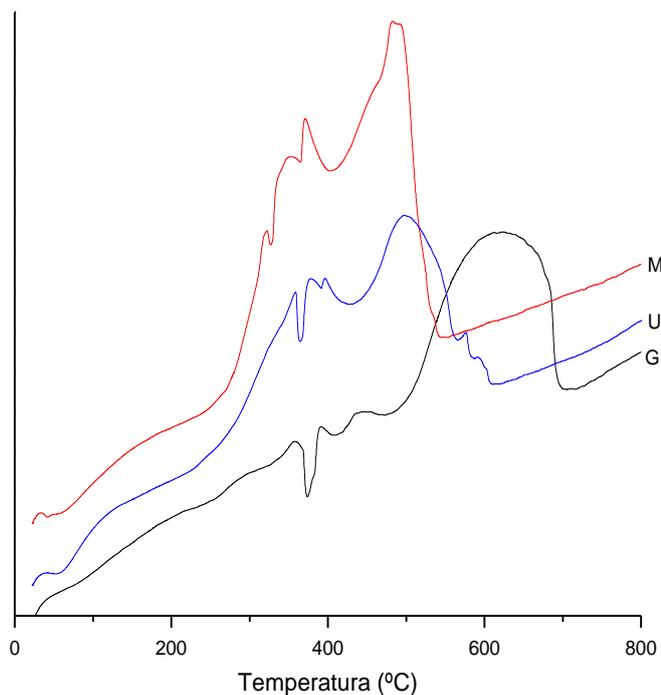


Figura 14: Resultado de Análise Térmica Diferencial (DTA)

5.3 Ensaios de Adsorção do Corante Violeta Cristal

A curva de calibração construída para o corante violeta cristal está ilustrada na Figura 15, na qual se pode observar uma excelente linearidade da curva apresentada. Através desta curva foi determinada a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluída após o processo de adsorção.

A equação da reta gerada pela curva de calibração é mostrada na Equação 5

$$Abs = 0,0591C_e \quad (5)$$

em que:

Abs é a absorvância do corante medida no espectrofotômetro, *C_e* é a concentração de equilíbrio do corante na fase fluída (mg/L)

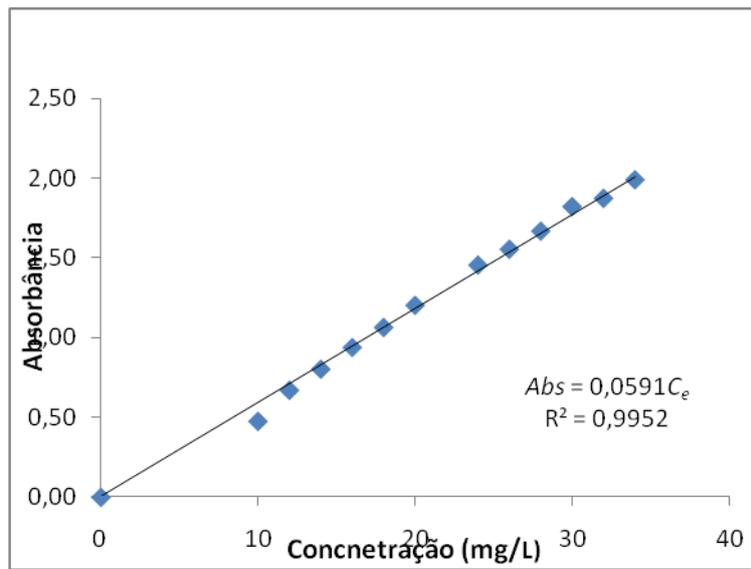


Figura 15: Curva de calibração para o corante violeta cristal

5.3.1 Estudo Cinético

A cinética do processo foi obtida através da concentração final mínima em função dos tempos de contato.

Os ensaios cinéticos de adsorção do corante violeta cristal pelas amostras M, G e U foram realizados conforme metodologia descrita anteriormente (item 4.3.1.). Adicionou-se 5ml de solução do violeta cristal (100 mg/L) em contato dinâmico com 0,1 g dos adsorventes por tempos de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 420 minutos. Os resultados estão apresentados nas Figuras 16, 17 e 18.

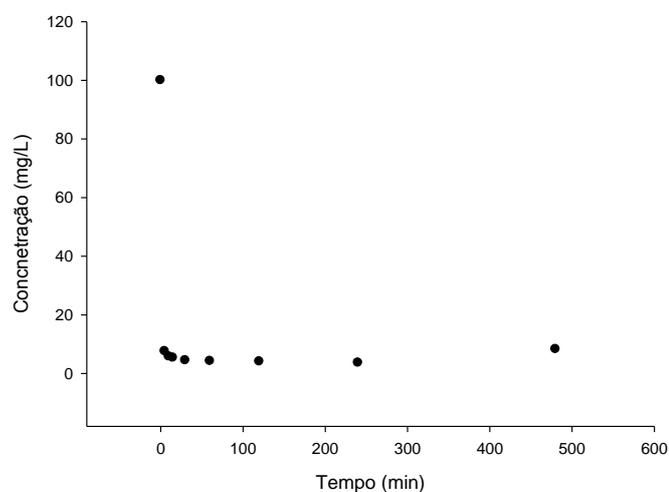


Figura 16: Cinética de adsorção do corante violeta cristal com a amostra U

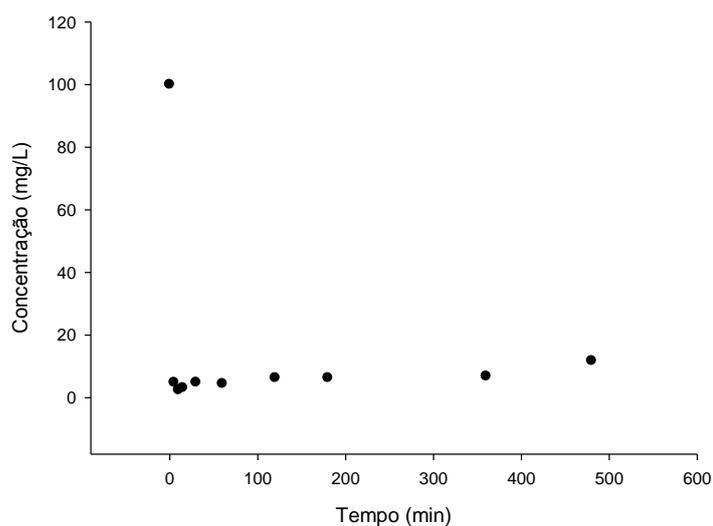


Figura 17: Cinética de adsorção do corante violeta cristal com a amostra G

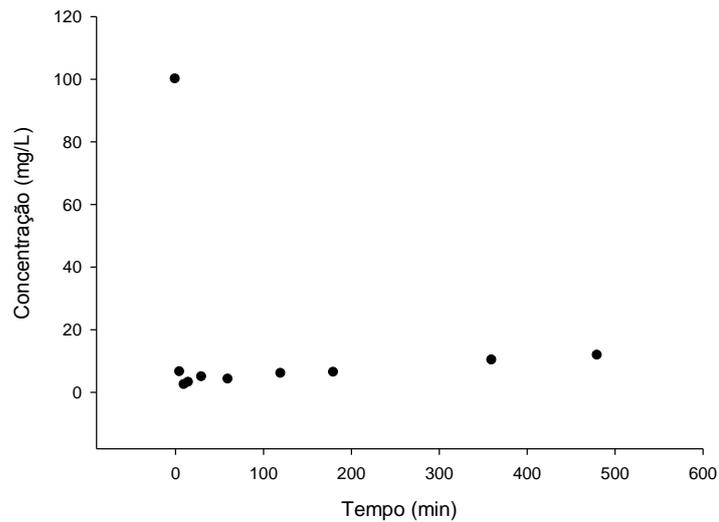


Figura 18: Cinética de adsorção do corante violeta cristal com a amostra M

Considerando os resultados dos ensaios cinéticos, verificou-se que as alterações da concentração do VC, em função do tempo, ocorreram em duas fases. A primeira fase envolveu uma rápida adsorção de corante durante os primeiros 5 min de contato sorbato-sorvente, que foi seguida por uma fase lenta de remoção de corante, que durou por um período mais longo de tempo (> 60 min) até que o equilíbrio fosse alcançado. A adsorção de duas fases, a primeira rápida e quantitativamente predominante, e a segunda mais lenta e quantitativamente insignificante, tem sido amplamente relatadas na literatura (ZAFAR, 2008). A etapa rápida pode durar alguns minutos a horas, enquanto a lenta pode continuar atingindo até mais de um dia (SAEED, 2009). A fase rápida é provavelmente devido à disponibilidade abundante de sítios ativos no adsorvente, enquanto que com a ocupação gradual desses sítios o processo de adsorção se torna mais lento durante a segunda fase (IQBAL, 2007).

A eficiência máxima atingida para os processos foram 95,53; 97,56 e 97,51% para as amostras U, G e M, respectivamente (Tabela 4). A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo, quando comparado com outros processos que atingem o equilíbrio em até 48h, são uma das indicações que os adsorventes investigados são eficientes e podem vir a se constituir em alternativas promissoras para o tratamento de efluentes, tornando o processo mais econômico. A forma simples e contínua das curvas até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante nas superfícies dos adsorventes (BERTOLIN & FUGARO, 2011).

As informações obtidas a partir dos experimentos cinéticos permitem o conhecimento do tempo necessário para o processo de adsorção atingir o equilíbrio. Dessa forma, com o tempo de equilíbrio definido, foi possível construir as isotermas de adsorção para os diferentes materiais em estudo.

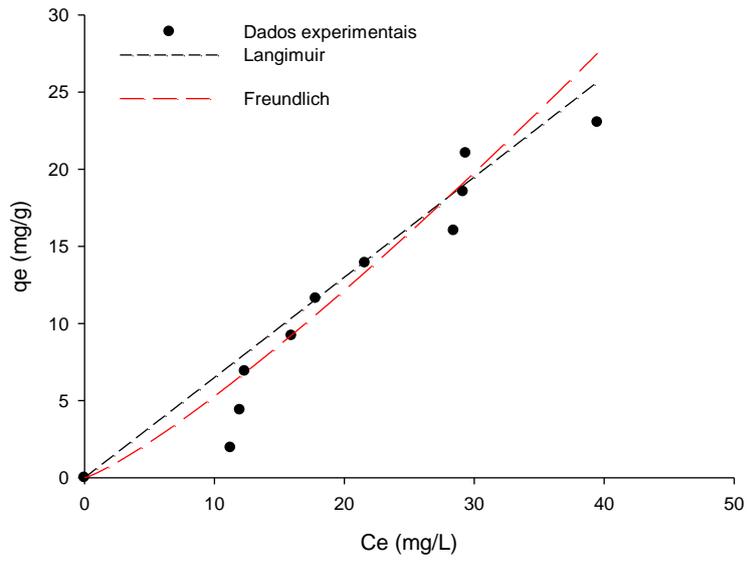
Tabela 4: Eficiência do processo de adsorção

Tempo (min)	Eficiência %		
	U	G	M
5	92,48	95,14	94,31
10	94,24	97,56	97,51
15	94,64	96,87	96,87
30	95,53	95,13	95,13
60	95,77	95,55	95,86
120	95,95	93,69	93,97
240	94,55	93,69	93,69
480	91,74	88,24	88,24

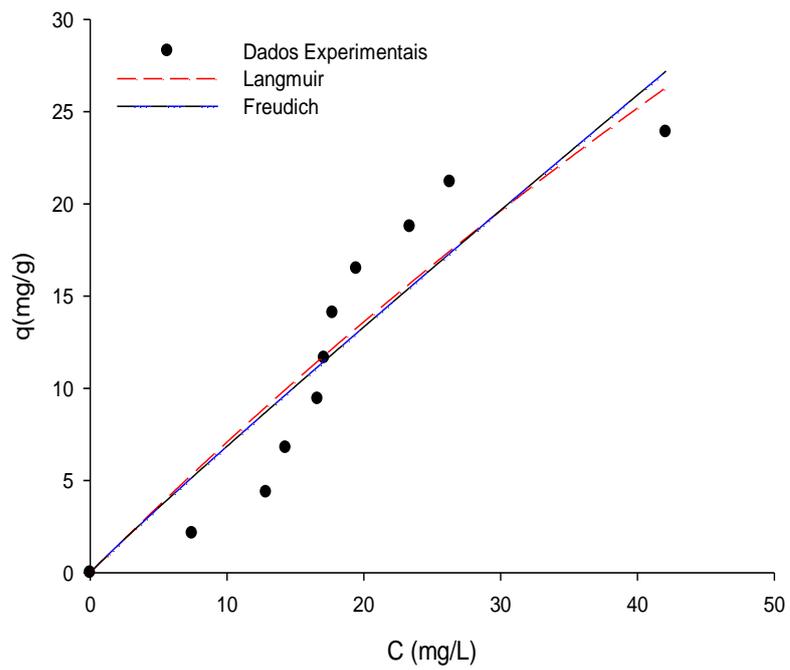
5.4 Isotermas de adsorção

Foram determinadas as isotermas de adsorção para o corante violeta cristal, utilizando as amostras G, U e M nas temperaturas de 20°C, 40°C e 60°C (Figuras 19, 20 e 21 respectivamente). Os dados experimentais obtidos para as amostras G e U foram ajustados utilizando-se os modelos não-lineares de Langmuir e Freundlich. Os coeficientes de regressão linear e as constantes obtidas a partir da aplicação dos modelos em referência estão destacados nas Tabelas 5 e 6 (amostras G e U, respectivamente). Com relação aos dados experimentais obtidos para a amostra M, não foi possível aplicar nenhum modelo, devido à irregularidade dos pontos.

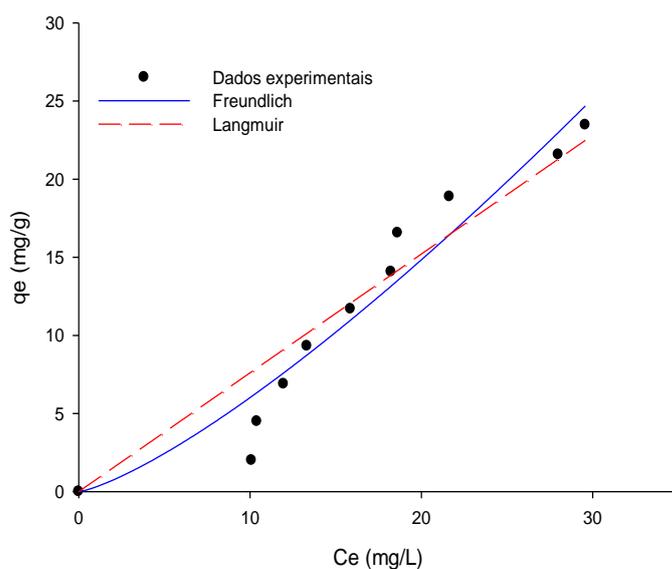
5.4.1 Isotermas para a amostra G



(a)



(b)



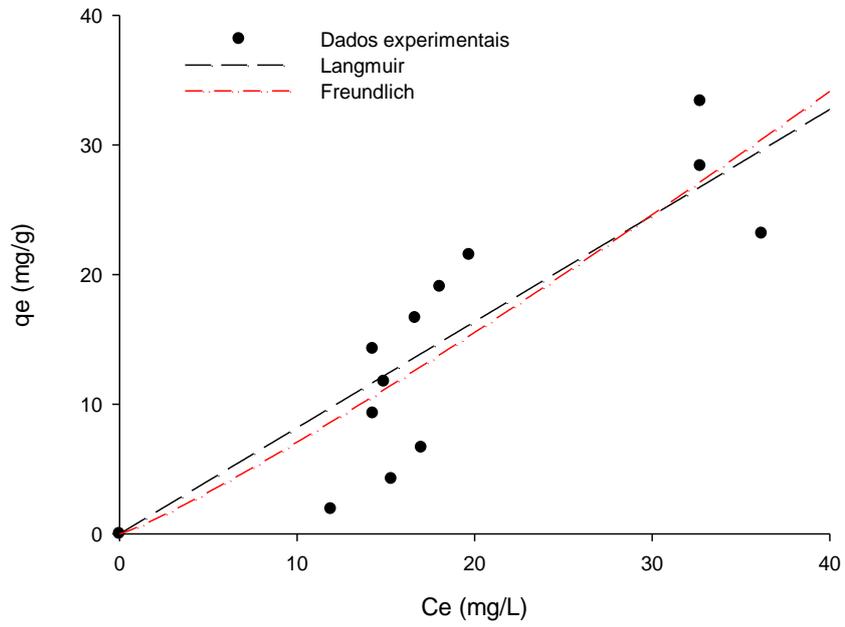
(c)

Figura 19: Isotermas de adsorção do VC- amostra G: (a) 20°C; (b) 40° e (c) 60°C

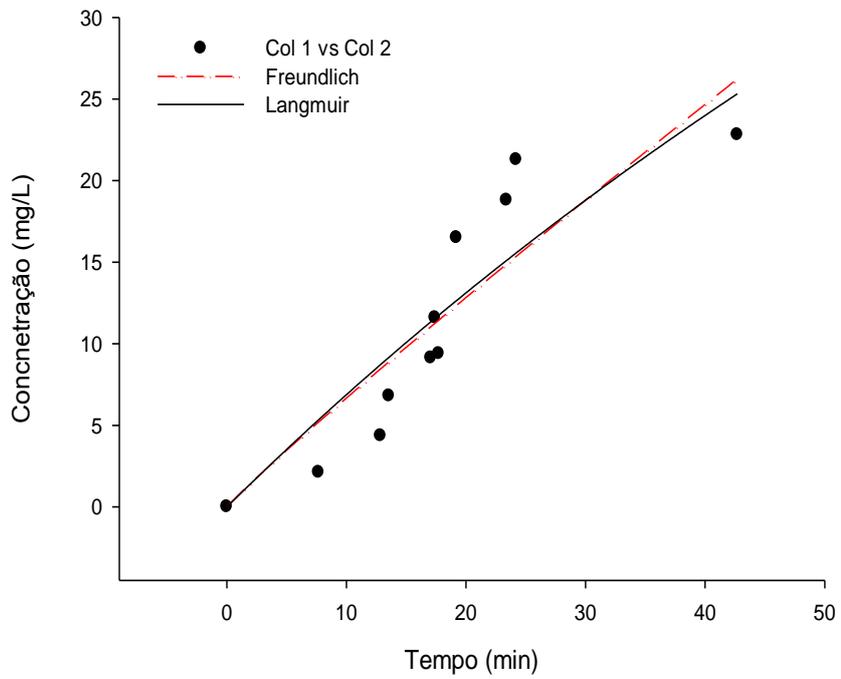
Tabela 5: Modelos ajustados para as isotermas de adsorção com a amostra G

Modelo	Temperatura	Parâmetros				R ²
		q _s	b	A	n	
Langmuir	20	$5,6 \times 10^9$	$8,6 \times 10^9$	-	-	0,8578
	40	170,078	230	-	-	0,8513
	60	$3,2 \times 10^9$	$4,2 \times 10^9$	-	-	0,9007
Freundlich	20	-	-	0,332	1,201	0,8577
	40	-	-	0,754	0,9588	0,8513
	60	-	-	0,3002	1,302	0,9348

5.4.2 Isotermas para a amostra U



(a)



(b)

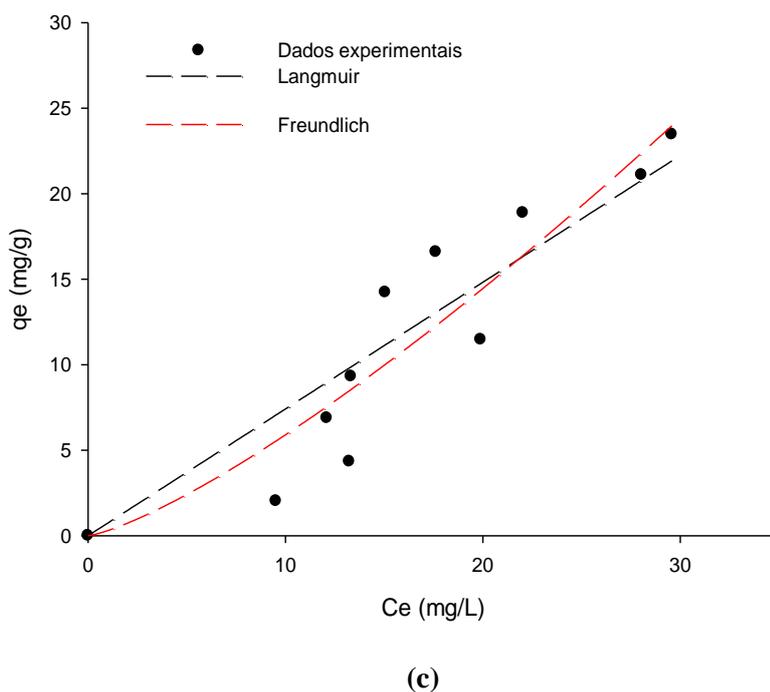


Figura 20: Isotermas de adsorção do VC- amostra U: (a) 20°C; (b) 40° e (c) 60°C

Tabela 6: Modelos ajustados para as isotermas de adsorção com a amostra U

Modelo	Temperatura	Parâmetros				R ²
		q _s	b	A	N	
Langmuir	20	$5,049 \times 10^9$	$6,168 \times 10^9$	-	-	0,8055
	40	140,078	193,442	-	-	0,8130
	60	$2,5 \times 10^9$	$3,4 \times 10^9$	-	-	0,8369
Freundlich	20	-	-	0,5192	1,1347	0,8144
	40	-	-	0,7621	0,9426	0,805
	60	-	-	0,3005	1,292	0,8663

De acordo com os valores encontrados para as amostras G e U destacados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente, pode-se observar que as isotermas não foram convenientemente modeladas pelas equações de Langmuir e Freundlich. As adsorções com os pós da semente de goiaba e do caroço de umbu apresentaram baixa correlação linear para aplicação dos modelos em referência. Recomendam-se estudos complementares com aplicação de outros modelos de adsorção.

A partir dos estudos realizados nas temperaturas supracitadas, foi possível calcular as porcentagens de remoção do corante violeta cristal para as biomassas U e G, dentro do intervalo de concentrações entre 50 e 500mg/L (Tabelas 7 e 8). De acordo com os resultados, verifica-se

que o aumento da temperatura não exerceu influência sobre a capacidade de adsorção dos bioadsorventes produzidos, a partir da semente de goiaba e do caroço de umbu, sugerindo que os materiais em referência são eficientes para aplicação à temperatura ambiente, o que conduz a menores custos operacionais.

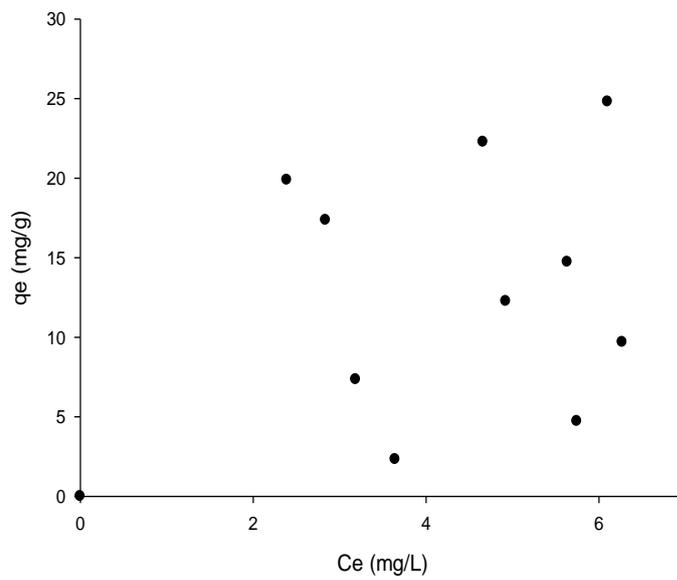
Tabela 7: Porcentagens de remoção nas temperaturas 20, 40 e 60°C para a biomassa U

Co (mg/L)	% Remoção		
	20°C	40°C	60°C
50	78,14	85,107	79,813
100	88,051	87,127	88,05
150	91,932	90,474	91,93
200	93,029	91,130	93,029
250	92,027	92,888	92,027
300	94,709	94,093	94,709
350	94,806	94,440	94,806
400	94,589	94,203	94,589
450	93,770	93,966	93,77
500	93,840	91,966	93,84

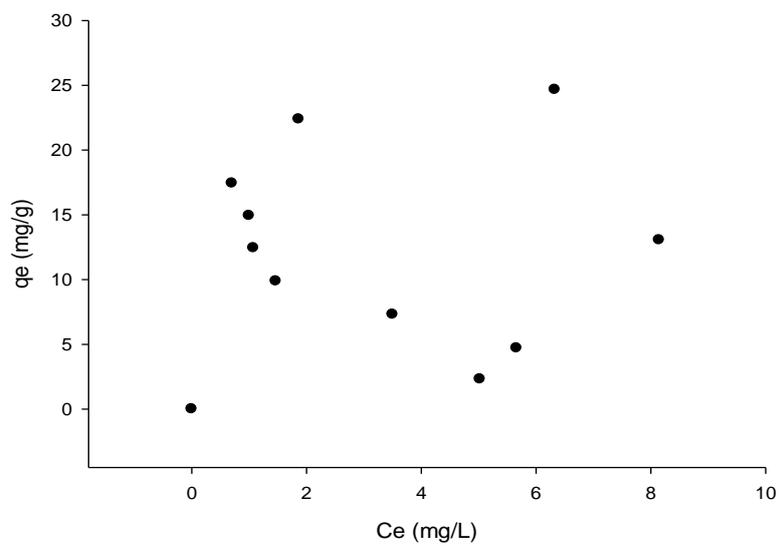
Tabela 8: Porcentagens de remoção nas temperaturas 20, 40 e 60°C para a biomassa G

Co (mg/L)	% Remoção		
	20°C	40°C	60°C
50	76,898	85,101	79,813
100	88,025	87,127	89,05
150	91,789	90,881	92,023
200	92,09/	91,703	93,336
250	92,919	93,189	93,651
300	93,102	94,149	93,921
350	91,877	94,440	94,550
400	92,717	94,339	94,589
450	93,296	94,342	93,778
500	92,102	91,633	94,398

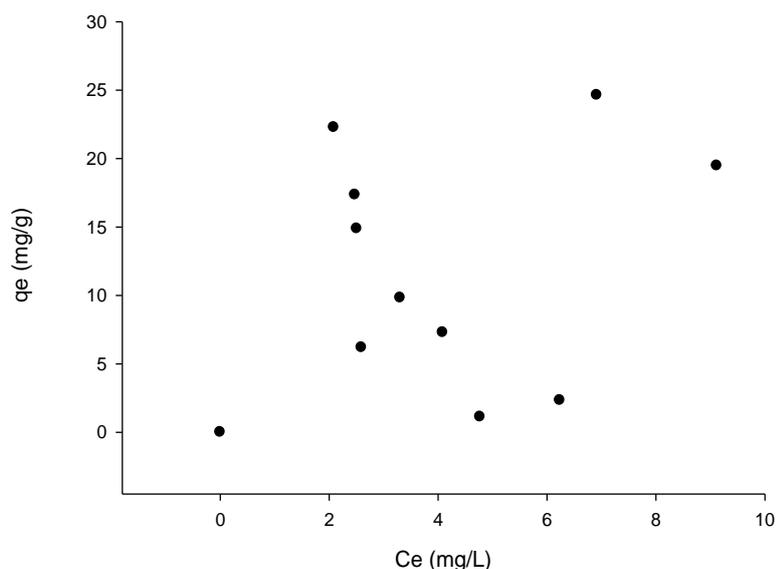
5.4.3 Isotermas para a amostra M



(a)



(b)



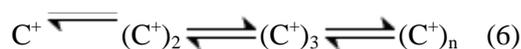
(c)

Figura 21: Isotermas de adsorção do VC- amostra M: (a) 20°C; (b) 40° e (c) 60°C

Considerando a irregularidade dos pontos obtidos para as isotermas de adsorção conduzidas, utilizando o pó da manga como adsorvente (Figura 21), é provável que o material em referência, devido à complexidade de sua composição química e estrutural, esteja promovendo diferentes interações com o corante em solução e alterando os espectros UV-VIS.

O que promove a adsorção de corantes em um material é a associação da molécula ou íon do corante na estrutura do material. Esta associação se deve às ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, forças de van der Waal's e interações hidrofóbicas.

Os corantes catiônicos são também capazes de formar agregados em soluções aquosas, levando a variações nos espectros UV-VIS. A Equação 6 ilustra o processo de interação corante-corante em solução (NEUMMANET *et al*, 2000).



em que: C^+ representa a molécula de um corante catiônico, $(C^+)_2$ e $(C^+)_3$ são dímeros e trímeros e $(C^+)_n$ representa agregados maiores do corante.

As constantes de equilíbrio de dimerização podem chegar a ser da ordem de até 10^4 , o que faz com que muitos corantes apresentem o equilíbrio deslocado no sentido da formação de

agregados, mesmo em baixas concentrações (em torno de 10^{-4}mol.L^{-1}). As constantes de agregação dependem do solvente, da temperatura e da força iônica do meio.

De acordo com Neumann *et al.* (2000), existem vários estudos na literatura envolvendo interações de corantes em sistemas micro-heterogêneos, tais como soluções contendo polieletrólitos, ácidos nucleicos, membranas lipídicas e suspensões de argilas. Esses sistemas heterogêneos atuam como uma matriz de cargas que induz o ordenamento das moléculas de corante, reproduzindo interações do mesmo tipo que as observadas em soluções homogêneas mais concentradas. Assim, mesmo em concentrações bastante diluídas, observa-se a formação de agregados do corante.

As interações entre as moléculas dos corantes e os agregados geram níveis eletrônicos com energias diferentes que, por sua vez, resultam em modificações nos espectros (NEUMANN *et al.*, 2000). A agregação promove uma conjugação dos grupos cromóforos dos corantes e os picos máximos de absorção envolvidos nestas transições eletrônicas são deslocados para λ maiores (efeito batocrômico ou deslocamento para o vermelho).

Para entendimento do comportamento das interações das espécies do corante violeta cristal, formada em solução heterogênea (suspensão com o adsorvente), é fundamental um minucioso estudo espectroscópico na região do UV-VIS e conhecimento da estrutura do pó da manga por meio de microscopia eletrônica de transmissão, que não foi realizado no âmbito deste trabalho.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, foi possível destacar as seguintes conclusões:

- ✓ Foi possível a obtenção de bioadsorventes a partir das sementes ou caroços de goiaba, umbu e manga, oriundos de resíduos da agroindústria;
- ✓ Com os resultados da caracterização físico-química, foi observado que os valores de umidade e cinzas foram baixos e, dessa forma, pode-se inferir que esses materiais podem ser bons precursores de carvão;
- ✓ Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) evidenciaram a presença de absorções relacionadas à presença de hidroxilas e carboxilas, que são grupos ativos no processo de bioadsorção de corantes catiônicos;
- ✓ O resultado de análise termogravimétrica (TG) indicou a ocorrência de eventos térmicos relacionados à saída de água, decomposição de biomoléculas (proteínas, amido e gorduras) e degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina. As amostras apresentaram uma perda de massa acentuada, desde o início até 600°C, sendo que acima de 650°C não foram observados mais eventos térmicos, indicando a estabilidade da estrutura formada;
- ✓ A caracterização das biomassas por medidas de análise térmica diferencial (DTA) ratifica os resultados obtidos na análise termogravimétrica, exceto pela ausência de um evento térmico próximo a 100°C, devido à saída de água, provavelmente esse efeito foi devido à baixa umidade da biomassa;
- ✓ Os bioadsorventes obtidos têm considerável potencial para remoção do corante violeta cristal em meio aquoso. A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo, quando comparado com outros processos que atingem o equilíbrio em até 48h, são uma das indicações que os adsorventes investigados são eficientes e podem vir a se constituir em alternativas promissoras para o tratamento de efluentes, tornando o processo mais econômico;

- ✓ As isotermas não foram convenientemente modeladas pelas equações de Langmuir e Freundlich. Os processos de adsorção, utilizando os pós da semente de goiaba e do caroço do umbu, apresentaram baixa correlação linear;
- ✓ Não foi possível aplicar nenhum modelo às isotermas obtidas com os dados experimentais dos processos de adsorção, utilizando o pó do caroço da manga, devido à irregularidade dos pontos.

7 TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Produzir carvões ativados utilizando sementes ou caroços de goiaba, umbu e manga, oriundos de resíduos da agroindústria;
- ✓ Realizar os experimentos de adsorção em coluna de leito fixo, pois neste trabalho os ensaios foram conduzidos em batelada;
- ✓ Aplicar os bioadsorventes obtidos no presente estudo na adsorção de outros compostos de interesse na indústria de alimentos (aminoácidos, antocianinas etc.);
- ✓ Realizar estudos complementares dos bioadsorventes avaliados no presente estudo com aplicação de outros modelos de adsorção;
- ✓ Verificar a influência da estrutura dos bioadsorventes produzidos na capacidade e comportamento de adsorção.

8.REFERÊNCIAS

- ABUD, A. K. de S.; NARAI N. Incorporação da farinha de resíduo do processamento de polpa de fruta em biscoitos: uma alternativa de combate ao desperdício. **Brazilian Journal Of Food Technol.**, v. 12, n. 4, p. 257-265, out./dez. 2009.
- ALVES, R. W. **Extração de Corantes de Urucum por Processos Adsorptivos utilizando Argilas Comerciais e Coloidal Gás Aphrons**. 2005. 173 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.
- ANILA, L., VIJAYALAKSHIMI, N. R. Antioxidant action of flavonoids from *Mnagifera indica* and *Embllica officinalis* in hyper cholesterolemic rats. **Food Chemistry**. V. 83, p. 569-574, 2003.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 14th ed. Arlington, 1984.
- AU, W.; PATHAK S.; COLIE C L.; HSU T C., 1978. Cytogenetic toxicity of gentian violet and Crystal Violet on mammalian cells *in vitro*. **Mutant Research**,58(2-3): 269-276.
- BALANOVA, M.; POPOVA, L.; TCHIPEVA, R.; **Clinics in Dermatology**, Vol21, Number 2.2003.
- BERTOLINI, T. C. R.; FUGARO D. A. **Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão**. 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo – Brazil. 2011.
- BRAINER, M. S. C. P.; CARNEIRO, W. M. A.; SANTOS, J. A. N.; SOUZA, G. S.; SILVA, C. E. G. **A agroindústria de alimentos de frutas e hortaliças no Nordeste e Norte dos Estados de Minas Gerais e Espírito Santo**. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL - SOBER, 46, 2008, Rio Branco. Anais.São Paulo: SOBER, (CD-ROM).
- BRASIL, Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=320>. Acesso em: 01 jan 2012.
- BRASIL. ABNT NBR 10004 - elaborada em 1987 e revisada em 2004. Disponível em: <http://www.aslaa.com.br/legislacoes/NBR%20n%2010004-2004.pdf>. Acesso em: 01 jan 2012.
- BRASIL. ANVISA. **Decreto no 55.871/65 de 26 de março de 1965**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br.2002b>. Portaria no 540/97, de 27 de outubro de 1997. (DOU de 28/10/97) Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br.2002a>.
- BRASIL. ANVISA. **Resoluções nº 382 a 388 de 9 de agosto de 1999**. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/aditivos_bk.htm . Acesso em: 19 de nov. 2011.
- BRAZILIAN FRUIT. **Fruticultura**: apresentação. 2004. Disponível em: <http://www.brazilianfruit.org>. Acesso em: 20 fev. 2011.

CAMARGO, J. R., GODOY JR, E. and EBINUMA, C. D. **An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates.** J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng. vol. 27, no. 3, p. 243-247, 2005.

CARNEIRO, C. N. **Caracterização e aplicação de cascas de arroz como bioadsorvente na remoção de íons de cobre e chumbo em meio aquoso.** 116f. Universidade Federal de Roraima – Boa Vista, 2010.

CHENG M.; SONG, W.; Ma W, CHEN, C.; ZHAO. J.; LIN, J., Catalytic activity of iron species in layered clays for photodegradation of organic dyes under visible irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental.** 2008.

CRINI, G; BADOT, P.M.; Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science.** 2008.

CUSSLER, E. L. Diffusion: mass transfer in fluid systems. 2nd. ed. Cambridge; New York: Cambridge University, 1997, 580p.

DEMIRBAS, A., Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, **Energy Conversion and Management**, v.42, p.1357-78.

DIAS, C.; ALVES, R. Avaliação das características físico-químicas de pós alimentícios obtidos de resíduos de polpa de fruta. Disponível em: www.ifpi.edu.br/eventos/iienciopro/arquivos/ALIMENTOS/773a17eb669ac7b60d0608ce2103cc5.pdf. Acesso em 27/11/2011.

DOTTO, G. L. **Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana.** 2010. 99f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Química e Alimentos. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande-RS.

EWING, G. W. Métodos Instrumentais de análise química. São Paulo: Edgard Blucher, 1978

FOLEGATTI, M. I. S.; MATSUURA, F. C. A. U.; CARDOSO, R. L.; MACHADO, S. S.; ROCHA, A. S.; LIMA, R. R. Aproveitamento industrial do umbu: processamento de geléia e compota. **Ciência Agrotécnica**, Lavras. v.27, nº 6, p. 1308-1314, 2003.

FRANCISCHETTI, J. **Remocao de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Atraves da Filtracao Adsorativa.** Florianopolis, 2004. 91f. Dissertacao (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina.

FUNGARO, D. A., IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, Vol. 29, p. 735-740. 2006 b.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Estudo da remoção de íons metálicos em água utilizando zeólitas sintetizadas com cinzas de carvão. **Tchê Química**. Vol. 3, p. 21-30. 2006 a.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. “Corantes Têxteis”, **Química Nova** Vol 23, pp. 1-21. 2000.

HE, H., S. YANG, K. Yu, Y. JU, C. SUN, L. Wang, Microwave assisted induced catalytic degradation of crystal violet in nano-nickel dioxide suspensions, J. Hazard. Mater. 173 (2010) 393–400.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado.** 2001, 112 f. Tese (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas,. Campinas.

IMMICH, A. P. S.; **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente.** 2006, 192 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós graduação em Engenharia Química, Florianópolis.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas: Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos. 4 ed. São Paulo, 2004.

IQBAL M.; SAEED, A. Biosorption of reactive dye by loofa sponge-immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, **Process Biochem.** 42 (2007).

JERONIMO, C. E. de M.; CEZAR, G. M; JUNIOR, A. F. S.; OLIVEIRA, V. G.; MELO, H.N. de S.; **Caracterização dos Resíduos das Industriais de Beneficiamento de Polpas de Frutas.** In: VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, **Anais.** Natal: 2002. 7p.

JIMENÉZ, M. M. Davila; GONZALEZ, M. P. E.; MONTOYA V. H. Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions. **Bioresource Technology** 100 (2009) 6199–6206.

KABUDI, T.; NAKAJIMA, H.; ARAI, M.; UEDA, S.; KUWABARA, Y.; SHUN; DOSAKO, I. Characterization of novel antimicrobial compounds from mangp (*Mangifera indica* L.) kernel seeds. **Food Chemistry**, v. 71, n.1, p. 61-66, 2000.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G. *et al.* “**Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**”. *Química Nova* 25, 1, pp. 78-82. 2002.

LETTERMAN, R.D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies.** 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, v.1, 1999.

LEVINE, I. N., *Molecular Spectroscopy.* John Wiley & Sons, 1975.

LI, S.; Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly (acrylic acid–acrylamide–methacrylate) and amylase, **Bioresour. Technol.** 2010.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil.** 2002. Nova Odessa: Ed. Plantarum. p. 352.

MANUAL SOBRE ENERGÍA RENOVABLE. Disponível em: http://www.bunca.org/index.php?option=com_content&view=article&id=321&Itemid=111. Acesso em 22/janeiro/2012.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 01, de 07 de janeiro de 2000.

MATOS, A. P., **Manga – Produção: aspectos técnicos.** Brasília: Embrapa – Comunicação para Transferência de Tecnologia, 2000. 63p.

MINERO C, PELLIZZARI P, MAURINO V, PELIZZETI E, VIONE D. Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2008.

MIRANDA, I.C., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

MORAIS, L.C. et al. **Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process**, Pergamon, v.33, p.979-88, .2007

MORI M., CASSELLA J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilfulfato de sódio. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 8, 2039-2045, 2009.

NEUMANN, M. G.; Gesser, F.; Cione, A. P. P.; Sartori R. A.; Cavalheiro, C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. *Quím. Nova* 23(2000) 818-824.

NUNES, M. U. C.; **Compostagem de resíduos para produção de adubo orgânico na pequena propriedade. Circular técnica**. EMBRAPA, 2009.

PAVAN, F.A.; LIMA, I.S.; LIMA, E.C.; AIROLDI, C.; GUSHIKEM Y. Use of ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, **J. Hazard. Mater.** 137 (2006) 527–533.

PEREIRA, F.M. Cultura da goiabeira. Jaboticabal, SP: Funep. p. 47, 1995.

POLICARPO, V. M. N. et al. Estabilidade da cor de doces em massa de polpa de umbu (*Spondias tuberosa arr. cam.*) no estágio de maturação verde. **Ciênc. Agrotecnol.**, v. 31, n. 4, p. 1102-1107, 2007.

PRONAF. **Software SAAF Agro – Perfil Agroindustrial de Polpas de Fruta e Extrato de Tomate**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA, 2000.

RAMAKRISHNAN, M.; NAGARAJA, S. **Utilization of waste biomass for the removal of basic dye from water**, World Appl. Sci. J. 5 (2009) 114–121.

SAEED, A.; IQBAL M.; ZAFAR, S.I. Immobilization of *Trichoderma viride* for enhanced methylene blue biosorption: batch and column studies, **J. Hazard. Mater.** 168 (2009) 406–415.

SALA, O.; BASSI, D.; SANTOS, P. S.; HASE, Y., et al. **Espectroscopia Molecular Princípios e Aplicações**. Universidade de São Paulo, 1984.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**, São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista Ciência e Tecnologia, 1996.

SANTOS, C. A. F. Dispersão da variabilidade fenotípica do umbuzeiro no semi-árido brasileiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v.32, nº 9, p. 923-930, 2005.

SANTOS, X. C., **Composição Química e Perfil de Ácidos Graxos da Semente de Goiaba. (*Psidium guajava* L).** 2011. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga-Ba.

SENTHILKUMAAR S.; KALAAMANI P.; SUBBURAAM, C.V.; Liquid phase adsorption of crystal violet on to activated carbons derived from male flowers of coconut tree, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 800–808.

SILVA, C. M. M. de; PIRES, I. E.; SILVA, H. D. da. **Caracterização dos frutos do umbuzeiro.** Petrolina: EMBRAPA (Boletim de Pesquisa, n.34), 17 p. 1987.

SILVA, D.A.T.; RABELLO, C.B.V.; SILVA, E.P. et al. Efeito de dois métodos de pré-secagem na composição bromatológica do resíduo do farelo de goiaba para frango de corte In: Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFRPE – Congresso de Iniciação Científica. Recife. **Anais...** Recife: Universidade Federal Rural de Pernambuco. (CD-ROM), 2006.

SILVA, E.P.; SILVA, D.A.T.; RABELLO, C.B.V.; LIMA, R.B., LIMA, M.B.; LUDKE, J.V. Composição físico-química e valores energéticos dos resíduos de goiaba e tomate para frangos de corte de crescimento lento. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.38, n.6, p.1051-1058, 2009.

SINGH, L. B. **The Mango: botany, cultivation and utilization.** London. World Crops Books, Leonard Hill (Books) 438p, 1960.

SOUSA, B.A.A. **Funcionalidade dos extratos fenólicos obtidos pelo cultivo semi-sólido de resíduos de abacaxi (*Ananas comosus* L.) e goiaba (*Psidium guajava* L.).** 120f. Dissertação (Mestrado) Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

SOUZA, A.C.G. **Industrialização de polpa e suco de goiaba.** Disponível em www.nutricaoeplantas.agr.br/site/ensino/pos/Palestras_William/Livrogoiaba_pdf/3_industrializacao.pdf. Acesso em 27/11/2011.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering.** Elsevier Applied Science: Amsterdam, 278p, 1990.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Bisorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, p. 987-995, 2004.

TIMOFIECSYK, F. R; PAWLOWSKY, U. **Minimização de resíduos na indústria de alimentos.** Revisão. B. CEPPA, 2000.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operation.** 3 Ed. New York, McGraw-Hill, 1980. 784p.

TURI, A. E. **Thermal Characterization of Polymeric Materials,** Academic Press, Califórnia USA, 1991, 2, 1.

VIEIRA, P. A. F.; QUEIROZ J. H. de; VIEIRA, B. C.; MENDES, F. Q.; BARBOSA, A. de A.; MULLER, E. S.; SANT'ANA, R. de C. O.; MORAES, G. H. K. de. Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indica* L.) Var. UBÁ. **Alim.Nutr.**, Araraquara. v.20, n.4, p. 617-623, out./dez. 2009.

WILLIAMS, P.T., **Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste,** *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v.70, p.563-77, 2003.

ZAFAR, S.I.;BISMA, M. ; SAEED, A.; IQBAL M.; FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, and SEM-EDX analysis for describing mechanism of biosorption of the cationic basic dye methylene blue by a new biosorbent (sawdust of silver fir; *Abies pindrow*), **Fresen. Environ. Bull.** 17 (2008) 2109–2121.

ZANONI, M. V. B. e CARNEIRO, P. A. “O descarte de corantes”. *CiênciaHoje*.Vol. 9, pp. 61-64.2001.

ZOLLINGER, H. “*Color Chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*”. 2ª Ed, pp.167 e 423, VCH Publishers, Inc., New York, 1991.