

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Abordagem ecotecnológica no uso de resíduos da
agroindústria vitivinícola: aplicação na adsorção de
poluentes**

TESE DE DOUTORADO

Jaqueline Benvenuti

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Abordagem ecotecnológica no uso de resíduos da
agroindústria vitivinícola: aplicação na adsorção de
poluentes**

Jaqueline Benvenuti

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadores: Mariliz Gutterres Soares, Dra.
João Henrique Zimnoch dos Santos, Dr.

Porto Alegre
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado *Abordagem ecotecnológica no uso de resíduos da agroindústria vitivinícola: aplicação na adsorção de poluentes*, elaborada por Jaqueline Benvenuti, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Dra. Caroline Borges Agustini
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Fernando Dal Pont Morisso
FEEVALE

Dr. Marçal José Rodrigues Pires
PUCRS

Agradecimentos

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.

À CAPES, Programa PDSE pela concessão da bolsa de Doutorado Sanduíche no Exterior, processo nº 88881.188745/2018-01.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, ao corpo docente e técnico do DEQUI/UFRGS.

Aos meus orientadores, pela oportunidade de ser orientada por dois grandes pesquisadores.

Aos membros da banca examinadora do meu Exame de Qualificação ao Doutorado pelas contribuições.

Aos membros da banca examinadora desta Tese de doutorado, por aceitar o convite e dedicar seu tempo na avaliação deste trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Catálise e Polímeros e ao Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) pela infraestrutura oferecida e aos colegas pela ajuda de sempre e companheirismo.

À minha família e amigos pelo apoio incondicional.

Resumo

O elevado volume de resíduos sólidos produzidos pelo beneficiamento e processamento de matérias-primas agrícolas, a sua disposição inadequada que cria passivos ambientais, e o custo que sua destinação correta representa para a fonte geradora fazem com que seja necessário estudar formas de reaproveitamento desses materiais. Dentre os resíduos agroindustriais gerados no Brasil, se destacam, no Estado do Rio Grande do Sul, os da produção vitivinícola. Portanto, este estudo propõe a utilização de resíduos vitivinícolas na preparação de materiais híbridos a serem aplicados como material adsorvente para diversas classes de contaminantes. Os novos materiais híbridos foram sintetizados a partir do método sol-gel com o precursor tetraetoxissilano (TEOS), formando uma rede de sílica tridimensional em torno dos resíduos vitivinícolas. Assim, foram desenvolvidos quatro materiais: os híbridos do bagaço (SGGB) e do engaço (SGGS), e estes seguidos de dopagem com cobre e calcinação (denominados SGGB_Cu e SGGS_Cu). A caracterização morfológica mostrou a superfície irregular e pouco porosa dos materiais. A análise estrutural indicou materiais amorfos, com as principais bandas referentes à celulose, hemicelulose e lignina da estrutura dos resíduos. Os materiais revelaram características microporosas e altas áreas superficiais específicas (aprox. $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Para avaliar o desempenho dos materiais adsorventes selecionaram-se três classes de compostos: (i) corante, denominado *Basic Blue 41*; (ii) metal, cobre proveniente de insumo químico utilizado no próprio cultivo da uva; (iii) pesticida orgânico, mancozebe, também utilizado na lavoura de uva. A capacidade máxima de adsorção de corante alcançou aproximadamente 300 mg g^{-1} . Os adsorventes SGGB e SGGS foram capazes de remover o cobre em baixas concentrações ($1,0$ a $14,0 \text{ mg L}^{-1}$) e os materiais dopados com cobre (SGGB_Cu e SGGS_Cu) permaneceram eficazes na remoção do mancozebe mesmo em altas concentrações (até 7.000 mg L^{-1} , remoção de 35%) em solução aquosa. Dado o exposto, este trabalho apresenta uma alternativa na conversão de resíduos da vitivinicultura em materiais úteis, que podem ser empregados na remediação de águas e efluentes contaminados pelos insumos químicos utilizados no próprio cultivo da uva, fechando o ciclo do sistema de produção e promovendo a valorização dos resíduos da agroindústria do vinho.

Palavras-chave: resíduos vitivinícolas, processo sol-gel, sílica, adsorventes, sustentabilidade.

Abstract

The large amount of solid waste produced by processing of agricultural raw materials, its inadequate disposal causing environmental liabilities, and the cost of its correct destination to the generating source make it necessary to study ways of reusing these materials. Among the agro-industrial wastes generated in Brazil, stand out in the state of Rio Grande do Sul, those of wine production. Therefore, this study proposes the use of viticulture residues in the preparation of hybrid materials that can be applied as adsorbent material for several classes of contaminants. The new hybrid materials were synthesized using the sol-gel method with the tetraethoxysilane precursor (TEOS), forming a three-dimensional silica network around the viticulture wastes. Thus, four materials were developed: the hybrid from grape bagasse (SGGB) and from grape stalk (SGGS), followed by copper doping and calcination (labeled SGGB_Cu and SGGS_Cu). The morphological characterization showed the irregular and slight porous surface of the materials. Structural analysis indicated amorphous materials, with the main bands referring to cellulose, hemicellulose and lignin of the grape wastes structure. The materials revealed microporous characteristics and high specific surface areas (ca. 350 m² g⁻¹). In order to evaluate the performance of adsorbent materials, three classes of compounds were selected: (i) dye, called Basic Blue 41; (ii) metal, copper from chemical input used in the grape cultivation; (iii) organic pesticide, mancozeb, also used in grape growing. The maximum dye adsorption capacity reached approximately 300 mg g⁻¹. SGGB and SGGS adsorbents were able to remove copper at low concentrations (1.0 to 14.0 mg L⁻¹) and copper doped materials (SGGB_Cu and SGGS_Cu) remained effective at removing mancozeb even at high concentrations (up to 7,000 mg L⁻¹, 35% removal) in aqueous solution. Therefore, this work presents an alternative in the conversion of viticulture solid wastes into useful materials that can be used in the remediation of waters and effluents contaminated by the chemical inputs used in the grape cultivation itself, closing the loop in the production system and promoting the valorization of wine agroindustry solid wastes.

Keywords: winemaking wastes, sol-gel process, silica, alternative adsorbents, sustainability.

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Esquemas	ix
Lista de Tabelas	x
Capítulo 1	1
Introdução	1
Objetivo do trabalho	2
Capítulo 2	4
Revisão Bibliográfica	4
2.1 Sustentabilidade no mundo atual.....	4
2.2 Resíduos sólidos e efluentes agroindustriais	6
2.3 Resíduos sólidos como materiais sorventes	9
2.4 Agroindústria vitivinícola: resíduos sólidos e efluentes gerados	12
2.5 Problemática e Hipótese de Tese.....	17
Capítulo 3	18
Materiais e métodos	18
3.1 Resíduos vitivinícolas	18
3.2 Síntese sol-gel dos adsorventes	19
3.3 Dopagem das sílicas adsorventes com cobre	19
3.4 Caracterização dos adsorventes obtidos	20
3.5 Ensaio de adsorção	21
3.5.1 Estudo da influência do pH da solução de adsorbato.....	22
3.5.2 Estudo da influência da dosagem de adsorvente	22

3.5.3 Estudo da influência do tempo de contato.....	22
3.5.4 Estudo da influência da concentração inicial da solução de adsorbato – modelos de equilíbrio de adsorção.....	24
3.6 Adsorbatos	25
3.6.1 Corante	25
3.6.2 Metal	26
3.6.3 Pesticida orgânico	26
3.7 Esquematização da tese	26
Capítulo 4.....	28
Artigo 1 - Silica-based adsorbent material with grape bagasse encapsulated by the sol-gel method for the adsorption of Basic Blue 41 dye.....	28
Capítulo 5.....	30
Artigo 2 - Hybrid sol-gel silica adsorbent material based on grape stalk applied to cationic dye removal	30
Capítulo 6.....	32
Artigo 3 - Pesticide and metal removal onto hybrid materials based on winery wastes and silica matrix produced by the sol-gel method.....	32
Capítulo 7.....	34
Conclusões.....	34
Referências.....	37

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Número de publicações nos últimos dez anos para o termo *agroindustrial waste*....8

Figura 3.1 – Imagens dos resíduos vitivinícolas utilizados: (a) bagaço e (b) engaço da uva.....19

Lista de Esquemas

Esquema 2.1 – Representação esquemática da produção de vinhos e geração de resíduos sólidos orgânicos e efluentes líquidos	13
Esquema 3.1 – Representação das etapas de metodologia e apresentação dos resultados do trabalho.....	27

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Sorventes alternativos oriundos de resíduos sólidos agroindustriais.....	10
Tabela 2.2 – Resíduos da vitivinicultura como material sorvente.....	16

Capítulo 1

Introdução

O beneficiamento e processamento de matérias-primas agrícolas gera elevados volumes de resíduos sólidos que, em geral, são descartados sem qualquer orientação técnica, podendo ocasionar problemas ambientais e de saúde. Uma vez que estes resíduos agroindustriais não apresentam valor econômico para a fonte geradora, são vistos apenas como custo adicional em função da necessidade de sua disposição adequada. Por outro lado, eles podem representar matérias-primas para o desenvolvimento de novos produtos, agregando valor e aumentando o ciclo de vida do material antes descartado.

Da uva destinada à vinificação, aproximadamente 30% em peso corresponde a resíduo sólido do processo, entre bagaço, engaço e borras, resultando em quase 20 milhões de toneladas desse resíduo descartadas a cada ano no mundo (MELO et al., 2015). O Estado do Rio Grande do Sul é um grande produtor nacional de uvas e a elevada quantidade gerada destes resíduos representa um sério impasse para as vinícolas em relação ao seu armazenamento e eliminação. Portanto, o estudo do aproveitamento dos resíduos vitivinícolas para diferentes finalidades é de grande interesse ambiental e econômico para a fonte geradora. Atualmente, estes resíduos são enviados principalmente para compostagem, porém, os polifenóis presentes podem ser um impedimento para a sua aplicação como fertilizante (NORTHUP; DAHLGREN; MCCOLL, 1998). Algumas aplicações mais nobres também são conhecidas, como a extração do óleo da semente de uva para a indústria de cosméticos, a extração das antocianinas como corante natural e dos polifenóis para aplicação como microbicida e antioxidante (BERES et al., 2017;

PEIXOTO et al., 2018). Além disso, podem ser utilizados na geração de energia através de sua digestão ou combustão, e no tratamento de águas contaminadas, sendo aplicados como material adsorvente (VANNI; ESCUDERO; DOTTO, 2017).

Resíduos agroindustriais para a produção de adsorventes são uma ótima alternativa aos adsorventes convencionais, que são geralmente materiais caros e de difícil regeneração. Porém, os resíduos aplicados secos e em pó apresentam algumas desvantagens para o processo de adsorção, que podem ser superadas utilizando-se um método de imobilização adequado (COPELLO et al., 2013; HUANG et al., 2010). Portanto, neste trabalho foi abordado o aproveitamento dos dois principais resíduos da vinificação, bagaço e engaço da uva, em uma forma híbrida com domínios orgânicos e inorgânicos sintetizada a partir do processo sol-gel em matriz de sílica, e também dopado com metal para aplicação como material adsorvente para remoção de corante, como estudo piloto para avaliação da capacidade de adsorção do material, e na remoção de cobre e de mancozebe (manganês etilenobis (ditiocarbamato) (polimérico) complexo com sal de zinco, um pesticida orgânico) de solução aquosa, oriundos de insumos químicos – agrotóxicos – aplicados na própria lavoura de uva. O uso de resíduos da vinificação para adsorver contaminantes que são empregados no próprio cultivo da uva é uma oportunidade para a remediação de recursos hídricos possivelmente afetados por essas substâncias e para a valorização de resíduos da fabricação de vinho, fechando o ciclo de produção da agroindústria da uva (NZIHOU, 2010).

Esta tese está estruturada em capítulos: no próximo capítulo encontra-se uma breve discussão sobre a questão da sustentabilidade no mundo atual e a importância de se desenvolver alternativas de uso aos resíduos agroindustriais, na ideia de valorização de resíduos, além de uma revisão bibliográfica sobre a utilização destes para aplicação em adsorção. O terceiro capítulo apresenta detalhadamente os materiais e métodos utilizados neste trabalho. O quarto, quinto e sexto capítulos apresentam os resultados desta tese na forma de integração de artigos científicos. O sétimo capítulo apresenta as considerações finais sobre o trabalho.

Objetivo do trabalho

O objetivo geral foi investigar as potencialidades e limitações do uso de resíduos sólidos da agroindústria do vinho no desenvolvimento de materiais híbridos sintetizados pelo método

sol-gel partindo do precursor TEOS (tetraetoxisilano) para aplicação na adsorção de diferentes classes de contaminantes das águas: corante, metal e pesticida.

Os objetivos específicos foram:

a) avaliar o efeito da síntese sol-gel sobre as características estruturais, texturais e morfológicas dos resíduos (bagaço e engaço);

b) avaliar a capacidade de adsorção dos materiais híbridos sintetizados utilizando corante catiônico (*Basic Blue 41*) empregado na indústria têxtil, como modelo de contaminante, estudando as variáveis do processo de adsorção a fim de se obter as condições ideais para a remoção do poluente;

c) avaliar o desempenho dos materiais híbridos sintetizados na adsorção de cobre, como modelo de metal contaminante, proveniente de um insumo químico utilizado no próprio cultivo da uva;

d) avaliar o desempenho dos materiais híbridos dopados com cobre proveniente do próprio insumo químico aplicado nos parreirais na remoção de mancozebe (manganês etilenobis (ditiocarbamato) (polimérico) complexo com sal de zinco), pesticida orgânico amplamente utilizado na lavoura da uva.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão teórica que trata sobre o tema da sustentabilidade e dos resíduos agroindustriais, dando enfoque nos resíduos vitivinícolas, que podem ser reaproveitados para diversos fins.

2.1 Sustentabilidade no mundo atual

O conceito de sustentabilidade está relacionado ao termo “desenvolvimento sustentável” globalmente definido como “o desenvolvimento que satisfaz as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazer suas próprias necessidades” (WCED, 1987). Para a FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) uma definição mais detalhada de desenvolvimento sustentável é “a gestão e conservação de recursos naturais e a orientação das mudanças tecnológicas e institucionais de forma a garantir a obtenção e a satisfação contínua das necessidades humanas para as gerações presentes e futuras. Esse desenvolvimento sustentável (na agricultura, silvicultura e setores da pesca) conserva os recursos genéticos da terra, da água, das plantas e dos animais, não degrada o meio ambiente, é tecnologicamente adequado, economicamente viável e socialmente aceitável” (FAO, 2010).

São três os pilares do desenvolvimento sustentável: (1) o desenvolvimento econômico, no sentido de dar às pessoas o que elas desejam sem comprometer a qualidade de vida, especialmente no mundo em desenvolvimento, e reduzir a carga financeira e a burocracia de “fazer a coisa certa”; (2) o desenvolvimento social, através de leis e conscientização para a proteção da saúde da população contra a poluição e outras atividades prejudiciais de indústrias e outras organizações, além de manter o acesso aos recursos básicos sem comprometer a qualidade de vida; (3) a proteção ambiental, que é para muitos a principal preocupação acerca do futuro da humanidade, definindo como devemos estudar e proteger os ecossistemas, a qualidade do ar, a integridade e a sustentabilidade dos recursos e focar nos elementos que causam danos ao meio ambiente (MASON, 2019; UN, 2005).

Sobre a definição de sustentabilidade ambiental, em 1990, Herman Daly, um dos pioneiros da sustentabilidade ecológica, propôs que: (1) para recursos renováveis, a taxa de colheita não deveria exceder a taxa de regeneração (rendimento sustentável); (2) para poluição, a taxa de geração de resíduos não deve exceder a capacidade de assimilação do meio ambiente (descarte sustentável de resíduos); e (3) para recursos não-renováveis, o esgotamento dos recursos não-renováveis deve exigir desenvolvimento comparável de substitutos renováveis para esse recurso (DALY, 1990). Porém, estima-se que a população mundial utiliza a cada ano cerca de 40% mais recursos do que a Terra pode repor (LOREK; FUCHS, 2013).

O conceito do Dia da Sobrecarga da Terra (*Earth Overshoot Day*), concebido originalmente por Andrew Simms, marca a data em que a demanda da humanidade por recursos ecológicos (de terra e mar) em um determinado ano excede o que a Terra pode regenerar naquele ano. A tendência histórica é que esta data vem acontecendo cada vez mais cedo, e esse déficit continua a aumentar, com a liquidação do capital natural da Terra e acumulação de resíduos e emissões, como o dióxido de carbono na atmosfera (GFN, 2019). A quantidade de emissão de CO₂ compõe mais da metade da demanda sobre a natureza. O desmatamento, a seca, a escassez de água doce, a erosão do solo e a perda de biodiversidade tornam cada dia mais evidente os custos deste excesso ecológico (WWF-Brasil, 2019). A sustentabilidade e o desenvolvimento sustentável se concentram em equilibrar essa linha tênue entre a necessidade de avançar tecnologicamente e economicamente e as necessidades de proteger o ambiente do planeta (MASON, 2019).

Enquanto a sustentabilidade é sobre o futuro da sociedade, para as indústrias e organizações atuais também é sobre o sucesso comercial. A missão de adequar as empresas

para respeitarem os limites ambientais atendendo às necessidades sociais, tornou-se uma fonte de inovação em estratégia, design, fabricação e marca, proporcionando oportunidades para competir e se adaptar a um mundo em rápida evolução (ERM, 2019). Este tipo de perfil empresarial, que equilibra a proteção ambiental e a prevenção de poluição com as necessidades sociais e econômicas, colabora para a valorização dos produtos ou serviços da companhia e da marca (SILVA; OHARA; GHIZZI, 2019).

Para garantir que determinada empresa pratique a gestão ambiental, uma série de normas internacionais foram criadas, como as normas ISO 14000, que correspondem a um sistema de gestão ambiental desenvolvido pela ISO (*International Organization for Standardization*) (ISO, 1996). Se a empresa se comprometer com as leis previstas na legislação ambiental de seu país um certificado é emitido, simbolizando que a empresa se preocupa com a natureza e é responsável com o meio ambiente. Quanto ao desenvolvimento econômico, a implantação de um sistema de gestão ambiental também proporciona ganhos econômicos, pois ao reduzir o consumo de recursos, conseqüentemente reduz custos. Como último pilar da sustentabilidade, estas normas também consideram aspectos sociais, avaliando as expectativas das partes interessadas, incluindo condições ambientais locais, regionais e globais que podem impactar ou ser influenciadas pelo negócio (ABNT, 2004; TEMPLUM, 2019).

Dado o amplo escopo do setor agroindustrial, desde a produção e distribuição dos insumos e serviços básicos que atendem ao setor agrícola, chegando às prateleiras dos supermercados, o agronegócio exerce uma importante influência no desenvolvimento global (ARAÚJO et al., 2019). No contexto da sustentabilidade, as agroindústrias vêm buscando avançar no sentido de fechamento dos ciclos de produção, também com o objetivo de agregar valor aos resíduos do processo produtivo, assunto que será tratado no próximo item desta revisão.

2.2 Resíduos sólidos e efluentes agroindustriais

Resíduos agroindustriais são os resíduos gerados pelas indústrias de processamento de matérias-primas provenientes da agricultura, pecuária, aquicultura e silvicultura. No Brasil, as maiores empresas do agronegócio são dos segmentos de aves, suínos e bovinos, açúcar e álcool, madeira e celulose, óleos, farinhas e conservas, fumo, têxtil, couro, fruticultura, algodão e grãos

(EXAME, 2017). Do beneficiamento e processamento das matérias-primas dessas agroindústrias são gerados elevados volumes de resíduos sólidos que, em geral, são descartados sem qualquer orientação técnica (SERNA-LOAIZA et al., 2018). A disposição inadequada destes resíduos, contendo matéria orgânica biodegradável, pode ocasionar diversos problemas de contaminação ambiental e de saúde pública (PÉREZ et al., 2015).

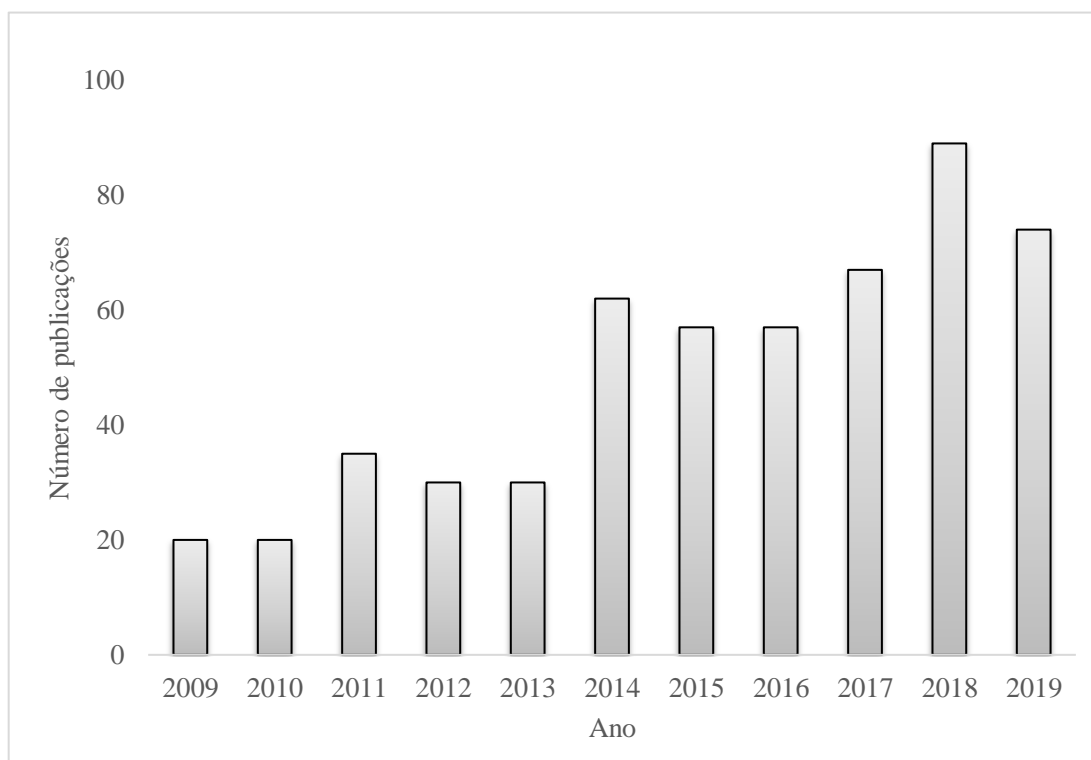
Quanto aos efluentes líquidos gerados no processamento das matérias-primas provenientes da agricultura, estes também podem ser fonte de contaminação, especialmente para os corpos d'água receptores, quando lançados sem tratamento prévio ou com tratamento incompleto e ineficiente. Estes efluentes podem estar carregados com excesso de nutrientes, sedimentos, matéria orgânica, pesticidas, patógenos, metais, entre outros contaminantes. Uma vez despejados nos corpos d'água, os efluentes são diluídos, transportados à jusante ou se infiltram nos aquíferos, onde podem afetar a qualidade (e, portanto, a disponibilidade) dos suprimentos de água doce. O destino dos efluentes lançados em rios e lagos é frequentemente o oceano, com consequências negativas para o ambiente marinho (WWAP, 2017).

Por esse motivo, as possibilidades de reutilização de efluentes e recuperação de compostos de interesse, presentes nos mesmos, têm sido amplamente exploradas pela comunidade científica. Diversos trabalhos abordam a questão de reuso de efluentes agroindustriais para irrigação (LIONETTO et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2017), ou como fertilizantes (DANTAS et al., 2017; TADDEO et al., 2018), aplicação na construção civil (FERREIRA et al., 2019), produção de biogás (HANSUPALAK et al., 2016; MORENO et al., 2017) e biodiesel (NEVES et al., 2016; TSOLCHA et al., 2018), produção de hidrogênio (ARANTES et al., 2017; PACHIEGA et al., 2019; TORQUATO et al., 2017), biosurfactantes (YAÑEZ-OCAMPO et al., 2017), entre outras aplicações. Os efluentes líquidos representam, portanto, um recurso hídrico alternativo a ser considerado como uma possível resposta aos desafios da escassez de água e da proteção ambiental (PETROSELLI et al., 2015).

Resíduos sólidos agroindustriais, em geral não possuem valor econômico notável e, por isso, são vistos como um inconveniente pela fonte geradora (BHARATHI; RAMESH, 2013). O manejo e a destinação final apropriada destes resíduos representam atualmente apenas custo para a indústria que o gera. Cerca de 5 bilhões de toneladas de resíduos agrícolas são gerados a cada ano no mundo (UNEP, 2015). Em sua maioria, não são reaproveitados ou tratados, simplesmente são dispostos para decomposição natural, ocasionando seu acúmulo e, assim, gerando passivos ambientais (MORAES et al., 2017).

A possibilidade de utilizar estes materiais remanescentes da agroindústria é de grande significância ambiental e econômica. Eles representam uma fonte de matérias-primas para a criação de novos produtos, aumentando o seu ciclo de vida e agregando valor ao material antes descartado (REBECCHI et al., 2013). Este assunto está em ascensão nas pesquisas científicas nos últimos anos, onde se estudam opções de reuso viáveis e que minimizem o impacto ambiental gerado pelos resíduos agroindustriais. Através de uma busca pelo banco de dados da literatura *Scopus* para o termo *agroindustrial waste* nos campos *Title*, *Abstract*, *Key-words* encontra-se um número crescente de trabalhos acerca do tema nos últimos anos, conforme ilustra a Figura 2.1.

Figura 2.2 – Número de publicações nos últimos dez anos para o termo *agroindustrial waste*



Fonte: Scopus, 2019 Acessado em 11 set. 2019.

O principal campo de investigação no aproveitamento de resíduos sólidos agroindustriais concentra-se em sua utilização como fonte de energia renovável. Os resíduos de origem vegetal possuem na sua estrutura lignocelulose, rica em açúcar, que pode ser convertida em açúcares fermentáveis, fonte de energia para a fermentação microbiana. A partir desta

transformação, os resíduos são convertidos em produtos de elevado valor agregado, como biofertilizantes e biocombustíveis (CHATZIPAVLIDIS et al., 2013). Seu uso é vantajoso como biocombustível, uma vez que não necessita de terras para a sua produção, comparado ao plantio da cana-de-açúcar para a produção de etanol, por exemplo, que pode causar impactos ao suprimento de alimentos para consumo humano e animal (POPP et al., 2014). Quanto aos resíduos de origem animal, pesquisas se intensificam no âmbito de transformação de excrementos animais em biogás (BURG et al., 2018), e também na digestão anaeróbia de resíduos, como os de curtumes, para produção de biogás (AGUSTINI; DA COSTA; GUTTERRES, 2018; PRIEBE et al., 2016).

Outra área com pesquisas em desenvolvimento é de recuperação de componentes bioativos encontrados nos resíduos agroindustriais de origem vegetal, que podem ser utilizados em indústrias de química fina, farmacêutica, cosmética e alimentícia (PINTACÉ et al., 2018; RODRIGUES; PIMENTEL; OLIVEIRA, 2015). A extração de antocianinas do bagaço de uva (BONFIGLI et al., 2017), a recuperação de taninos das cascas de castanhas (AIRES; CARVALHO; SAAVEDRA, 2016) e a extração de compostos antioxidantes de resíduo de erva-mate (GULLÓN et al., 2018) são exemplos de estudos recentes nessa área. Compostos de interesse econômico também podem ser extraídos de resíduos agroindustriais de origem animal como a queratina, extraída de pelos bovinos da etapa de depilação na produção de couros (DE SOUZA et al., 2015) e a recuperação de proteínas fibrosas de resíduos de pesca, aves e bovinos que também tem aplicação em campos altamente rentáveis como o dos cosméticos (FERRARO; ANTON; SANTÉ-LHOUELLIER, 2016).

2.3 Resíduos sólidos como materiais sorventes

Materiais provenientes de resíduos sólidos agrícolas, industriais e de origem animal são considerados importantes precursores na preparação de sorventes para aplicação no tratamento de água e efluentes (ABDOLALI et al., 2014a). Pesquisas estudam a remoção de contaminantes como corantes (PICCIN et al., 2016; SINGH et al., 2017), flúor (OMO-OKORO; DASO; OKONKWO, 2018), nitrato (KALARUBAN et al., 2016), poluentes orgânicos (ZHOU; ZHANG; CHENG, 2015), metais tóxicos (RENU et al., 2017), entre outros, através da sorção destes compostos. Os resíduos agroindustriais representam uma alternativa de baixo custo, alta disponibilidade e de alta eficiência para a aplicação da técnica de sorção (NGUYEN et al.,

2013). Assim, é dado um novo destino a estes resíduos sólidos, novas propostas para o controle da poluição e, inclusive, podem-se recuperar substâncias de interesse presentes nos efluentes tratados com estes materiais sorventes (FOMINA; GADD, 2014). Além disso, a conversão desses resíduos em sorventes pode agregar valor comercial a esses materiais (WONG et al., 2018).

A Tabela 2.1 apresenta exemplos encontrados na literatura de materiais sorventes alternativos, destacando os derivados de resíduos agroindustriais, utilizados na forma de carvão ou in natura, e seus respectivos contaminantes alvo. Como se observa, tanto resíduos de origem vegetal quanto de origem animal podem ser utilizados como sólidos sorventes para remoção de contaminantes de diversas classes.

Os contaminantes que predominam como molécula alvo na avaliação da capacidade de adsorção dos resíduos têm sido os corantes, compostos que podem possuir em suas estruturas grupos funcionais tóxicos, como é o caso da classe dos azo-corantes, que representam mais de 70% da demanda industrial global (RAWAT; MISHRA; SHARMA, 2016). Os metais também são contaminantes que podem ser adsorvidos por resíduos agrícolas, através de vários mecanismos de adsorção que podem ocorrer simultaneamente. Troca iônica, complexação e formação de quelatos são considerados os principais mecanismos envolvidos na adsorção de metais por resíduos (NGUYEN; FU; JUANG, 2016). Os pesticidas são contaminantes de preocupação emergente. São poluentes orgânicos persistentes que, mesmo em baixas concentrações, são nocivos à saúde humana. A remoção dos pesticidas de matrizes aquosas por tratamentos biológicos convencionais mostrou-se ineficaz, o que faz com que os pesticidas aplicados nas lavouras persistam no ambiente e atinjam a água para consumo humano (IOANNIDOU et al., 2010).

Dentre os resíduos agroindustriais gerados no Brasil, os da produção vitivinícola destacam-se, principalmente no estado do Rio Grande do Sul, grande produtor nacional, podendo ser uma fonte viável para o desenvolvimento de materiais sorventes. Deste modo, a seção a seguir trata dos resíduos sólidos agroindustriais da produção vitivinícola como matéria-prima para o desenvolvimento de materiais sorventes para remoção de contaminantes presentes em águas residuárias.

Tabela 2.1 – Sorventes alternativos oriundos de resíduos sólidos agroindustriais

Resíduo	Contaminante alvo	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)	Referência
Carvão ativado do resíduo			
Palha de arroz	Corantes	Azul de metileno: 527,6 Vermelho congo: 531,4	(SANGON et al., 2018)
Semente de abacate	Compostos fenólicos	Resorcinol: 406,9 3-aminofenol: 454,5	(LEITE et al., 2017)
Cana-do-reino	Antibiótico	Amoxicilina: 345,4	(CHAYID; AHMED, 2015)
Borras de café, serragem de eucalipto	Disruptores endócrinos	17β-estradiol: 7,58 17α-etinil estradiol: 7,88	(ROVANI et al., 2014)
Casca de pinhão	Corante	Laranja reativo 16: 472,0	(CALVETE et al., 2010)
Lodo de ETE de curtume	Corantes	Preto ácido 210: 1108 Vermelho ácido 357: 589,5	(PUCHANA-ROSETO et al., 2016)
Resíduos in natura			
Casca de castanha	Corantes	Violeta cristal: 83,6 Azul de metileno: 83,8	(GEORGIN et al., 2018)
Espiga de milho	Nitrato	49,9	(KALARUBAN et al., 2016)
Resíduo de café	Pesticida	Ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético: 340,0	(AL-ZABEN; MEKHAMER, 2017)
Aparas de couro	Corante	Vermelho ácido 357: 24,7	(GOMES; PICCIN; GUTTERRES, 2016)
Pelo de bovino	Corantes	Azul ácido 161: 104,8 Preto ácido 210: 26,3	(MELLA et al., 2017)
Engaço de uva	Metal	Cádmio: 21,5	(ERDEM et al., 2015)
Biomassa fúngica	Corante	Azul ácido 161: 221,6	(PUCHANA-ROSETO et al., 2017)
Biomassa de microalgas	Corante	Azul ácido 161: 83,2	(DA FONTOURA et al., 2017)
Casca de arroz, casca de acácia esgotada	Corante	Rodamina B: 43% de degradação (fotocatálise)	(DA SILVA; LANSARIN; DOS SANTOS, 2015)

2.4 Agroindústria vitivinícola: resíduos sólidos e efluentes gerados

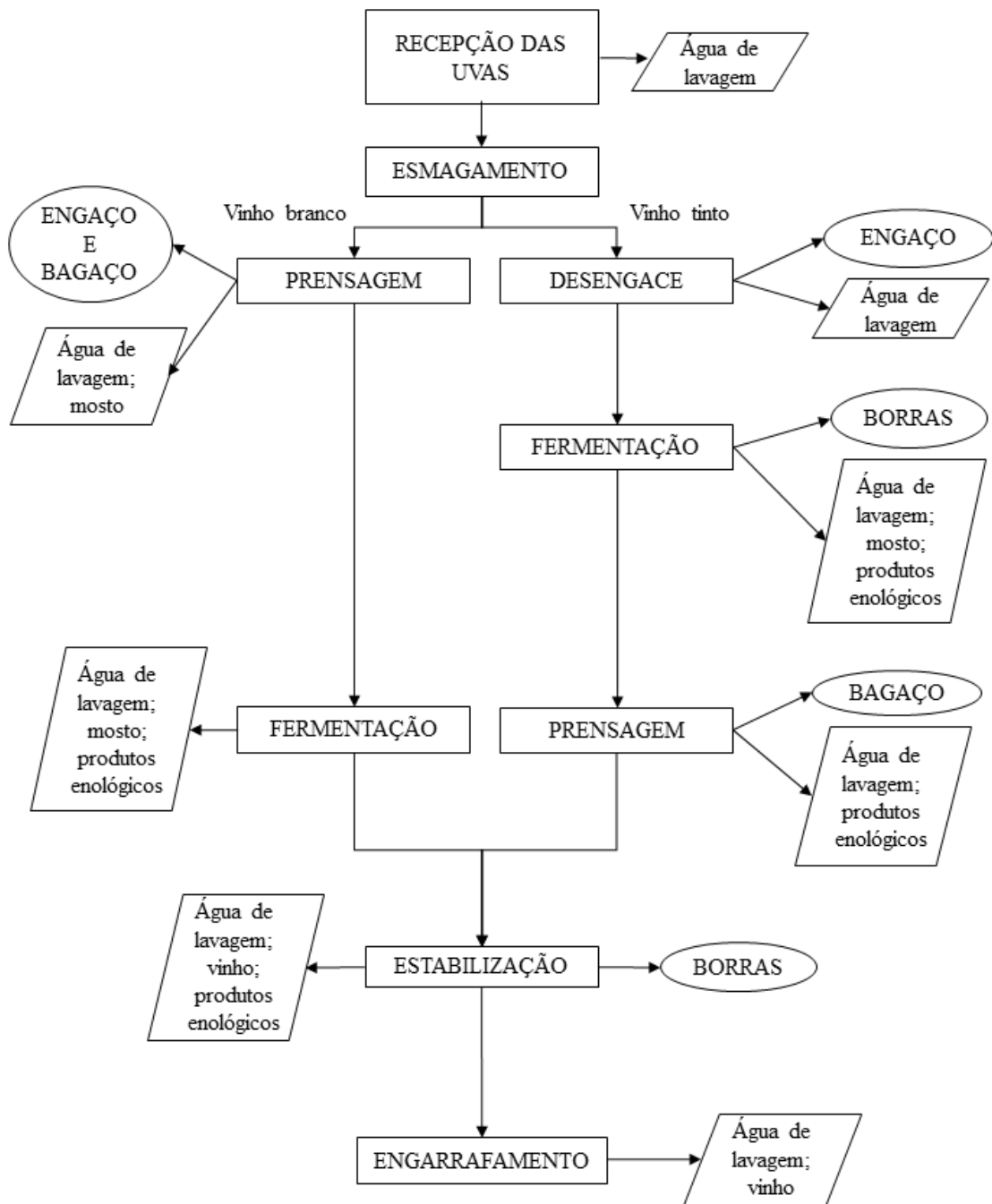
Uma das culturas de grande importância econômica para o setor agroindustrial brasileiro é a uva. A produção agrícola de uva no Brasil em 2018 foi de 1,59 milhão de toneladas, em uma área cultivada de 75.481 hectares. O Estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional e, detentor de 63% da área vitícola, foi responsável por 52% da produção de uva em 2018 (IBGE, 2019). Em 2018, o Estado foi responsável pela elaboração de 417,75 milhões de litros de vinhos, sucos e derivados, equivalente a 90% da produção nacional (IBRAVIN; MAPA; SEAPDR-RS, 2019).

Grande parte da uva produzida é destinada à vinificação. Em 2018, o total de vinhos produzidos no mundo, segundo dados da OIV (Organização Internacional da Videira e do Vinho) foi de 292 milhões de hectolitros (OIV, 2019), fazendo com que a indústria do vinho se destaque como um dos principais negócios agroindustriais do mundo. Como consequência da volumosa produção, uma elevada quantidade de resíduos sólidos e efluentes líquidos é gerada.

Para cada litro de vinho produzido, estima-se que uma vinícola gere de 0,3 a 3,0 litros de efluentes líquidos (GIACOBBO et al., 2018). Quanto aos resíduos sólidos orgânicos, podem representar até 25% da quantidade total de uvas vinificadas. Destes, cerca de 88% são bagaço de uva (cascas e sementes) e 12% engaço (GUARDIA et al., 2018). O processo de transformação da uva em vinho é resumido no Esquema 2.1, onde são indicados também os principais resíduos sólidos e efluentes líquidos gerados em cada etapa.

Os efluentes líquidos do setor vinícola são gerados nas operações de lavagem, durante o esmagamento e a prensagem dos cachos, na limpeza dos tanques de fermentação, dos barris e de outros equipamentos e superfícies (RODRIGUES et al., 2006). São constituídos por perdas de mostos e vinhos ocorridos acidentalmente ou durante as lavagens; produtos usados no tratamento do vinho (coagulantes, auxiliares de filtração) e produtos de limpeza, utilizados para lavagem de equipamentos (DEVESA-REY et al., 2011; GIACOBBO, 2015).

Esquema 2.1 – Representação esquemática da produção de vinhos e geração de resíduos sólidos orgânicos e efluentes líquidos



Legenda:

- Etapa do processamento
- Resíduos sólidos orgânicos
- Efluentes líquidos

Fonte: o autor.

Os compostos provenientes dos mostos e dos vinhos nos efluentes são essencialmente açúcares, etanol, ésteres, glicerol, ácidos orgânicos, compostos fenólicos e leveduras. Estas substâncias, por sua vez, podem ser recuperadas das águas residuárias, promovendo valorização de subprodutos, além de auxiliar na melhoria da biodegradabilidade do efluente, uma vez que, os compostos fenólicos, por exemplo, são tóxicos para o tratamento biológico de efluentes (GIACOBBO et al., 2018).

Quase 20 milhões de toneladas de resíduos sólidos orgânicos oriundos da vinificação são descartados a cada ano no mundo (MELO et al., 2015). Entre eles estão o engaço, bagaço, borras e sarros. Os sarros são resíduos formados nas paredes dos recipientes utilizados no armazenamento do vinho. As borras são resíduos gerados da filtração ou centrifugação do vinho, além do depósito formado após fermentação. O bagaço, constituído pelas cascas e sementes, é formado na operação de esmagamento, onde a casca é rompida para a liberação da polpa, e corresponde a, aproximadamente, 15% do peso total do grão. O engaço (pedúnculos e ramificações do cacho de uva), lenhoso e adstringente, é retirado do processo na operação de desengace, e equivale a cerca de 5% do peso total do cacho de uva (TEIXEIRA; ANDRADE; GUINÉ, 2008).

A elevada quantidade gerada desses resíduos representa um sério impasse para as vinícolas em relação a sua armazenagem e eliminação, tanto na questão ecológica, quanto econômica (BARCIA et al., 2014). Embora esses resíduos sejam considerados biodegradáveis, necessitam de um tempo mínimo para serem mineralizados, sendo um fator causador de poluição (CATANEO et al., 2008).

Os resíduos da produção de vinho e derivados são geralmente destinados à compostagem, para posterior aplicação em solos como fertilizante, porém sua composição não é considerada ideal para tal prática, visto que há a presença de polifenóis que inibem a germinação de plantações (NORTHUP; DAHLGREN; MCCOLL, 1998). Também são incorporados à ração animal devido a sua qualidade nutritiva, embora os animais possam ser intolerantes a alguns componentes do resíduo (BRENES et al., 2016; LAUFENBERG; KUNZ; NYSTROEM, 2003).

O bagaço pode ser utilizado para destilação de álcool e produção de *grappa* (bebida alcoólica) (SPATAFORA et al., 2013), além da recuperação de ácido tartárico, que tem ampla aplicação em indústrias de bebidas e alimentos (DEVESA-REY et al., 2011) e da extração de

corantes naturais como as antocianinas (HAAS et al., 2018). A extração de polifenóis de bagaço de uva é amplamente estudada pela atividade antimicrobiana e antioxidante dos compostos fenólicos recuperados (MATTOS et al., 2017), para diversas aplicações, como conservantes naturais na indústria de alimentos (POVEDA et al., 2018), inibidor de enzimas relacionadas ao envelhecimento da pele na indústria de cosméticos (WITTENAUER et al., 2015), entre outras. Além disso, oferece potenciais benefícios para a saúde, como atividade anti-inflamatória (TRIKAS et al., 2016) e redução de colesterol (FERRI et al., 2016).

O engaço de uva, resíduo menos valorizado economicamente da indústria vinícola, é rico em fibras e carboidratos, o que possibilita aplicações biológicas e tecnológicas em diferentes produtos (BARROS et al., 2015). A extração de celulose, hemicelulose e lignina é também estudada devido à alta concentração destes compostos presentes no engaço (AMENDOLA et al., 2012). Uma vez que são também ricos em polifenóis, extratos do engaço são avaliados quanto a sua atividade antimicrobiana e antioxidante (RUIZ-MORENO et al., 2015).

Os resíduos vitivinícolas ainda podem ser empregados na produção de energia renovável, por exemplo, na produção de bioetanol (PING et al., 2011), na combustão para produção de eletricidade e pirólise para a produção de biochar (carvão produzido a partir de biomassa) (ZHANG et al., 2017) e bio-óleo (DEMIRAL; AYAN, 2011). A produção de biogás também tem sido estudada através da degradação dos resíduos por digestão anaeróbia (FABBRI; BONIFAZI; SERRANTI, 2015).

Outra possível aplicação dos resíduos da vitivinicultura é como material sorvente. Uma breve busca na literatura mostra que esta é uma área ainda pouco explorada, sendo a maioria das publicações acerca da sorção de metais pelos resíduos de uva. A Tabela 2.2 reúne os principais trabalhos dos últimos dez anos com relação ao uso de resíduos vitivinícolas na remoção de diversos contaminantes.

Tabela 2.2 – Resíduos da vitivinicultura como material sorvente

Resíduo de uva	Contaminante alvo	Referência
Semente	Cobre	(AL BSOUL et al., 2014)
	Corantes azul brilhante e vermelho amaranto	(VANNI; ESCUDERO; DOTTO, 2017)
Carvão ativado da semente	CO ₂	(RUIZ et al., 2015)
	Herbicida Diuron	(AL BAHRI et al., 2012)
Engaço	Chumbo, cádmio, cobre e zinco, níquel	(ABDOLALI et al., 2014b; ESCUDERO-OÑATE; POCH; VILLAESCUSA, 2017; WILSON et al., 2013)
	Cromo (VI)	(ESCUDERO et al., 2009; ŠILLEROVÁ; KOMÁREK, 2013)
	Urânio (VI)	(ANAGNOSTOPOULOS; KOUTSOUKOS; SYMEOPOULOS, 2015)
	Pesticidas	(KARANASIOS et al., 2010)
	Paracetamol	(VILLAESCUSA et al., 2011)
	Azure A	(GEÇIBESLER; TOPRAK, 2017)
Carvão ativado do engaço	Cafeína	(PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017)
	Chumbo e cádmio	(SARDELLA et al., 2015)
	Azul de metileno	(MECHATI et al., 2015; OLIVELLA et al., 2012)
Bagaço	Diclofenaco sódico	(ANTUNES et al., 2012)
	Micotoxinas	(AVANTAGGIATO et al., 2014)
	Zinco	(GELAIN et al., 2014)
	Pigmentos	(PEREZ-AMENEIRO et al., 2014)
Carvão ativado do bagaço	Chumbo e cádmio	(NAYAK et al., 2016; PETROVIĆ et al., 2016)
	Cobre	(DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016)
	Corante preto reativo 5	(BELAYACHI et al., 2015)

Os resíduos geralmente aplicados secos e em pó apresentam algumas desvantagens para o processo de adsorção, como dificuldade de separação do resíduo do sistema de adsorção, perda de massa após a regeneração e baixa resistência mecânica (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013). Porém, estes problemas podem ser superados utilizando-se um método de imobilização adequado (COPELLO et al., 2013; HUANG et al., 2010).

Neste sentido, existem diversos métodos que podem ser empregados, como imobilização em matriz de álcool polivinílico (PVA) (MAURYA; MITTAL, 2014), em zeólitas naturais (FIGUEROA-TORRES et al., 2016), em quitosana (ZHANG et al., 2019), alginato de sódio (ULLAH et al., 2013), resinas poliméricas (KOCAOBA; ARISOY, 2011), entre outros. O método sol-gel também pode ser empregado para imobilização de compostos (DOS SANTOS et al., 2017). Estes métodos, em geral, auxiliam na estabilidade física e química do material e por sua versatilidade, o adsorvente gerado pode ser moldado da maneira que se deseja desenvolver o sistema de adsorção (VELKOVA et al., 2018).

2.5 Problemática e Hipótese de Tese

Dado o exposto, surgiram alguns questionamentos:

1. Estes resíduos gerados pelas vinícolas poderiam ser melhor aproveitados, desenvolvendo a partir deles, novos materiais que pudessem ser aplicados como adsorventes?
2. Seriam adsorventes com alta capacidade de adsorção para remoção de contaminantes diversos?
3. Seriam esses materiais capazes de adsorver poluentes oriundos de insumos químicos utilizados no próprio cultivo da uva, fechando assim o ciclo do sistema produtivo do vinho?

A utilização de resíduos de uva como material adsorvente representa um avanço na busca pelo processo com descarte zero e valorização de subprodutos. Assim, a hipótese da presente tese é que resíduos da vitivinicultura possam servir para obtenção de novos materiais adsorventes que, encapsulados em matriz de sílica, sejam capazes de atuar na remediação de águas contaminadas com diferentes poluentes, encontrados tanto em efluentes de outros setores (corantes), como para remediar os danos causados pelos insumos químicos utilizados no próprio cultivo da uva (metais e pesticidas orgânicos).

Capítulo 3

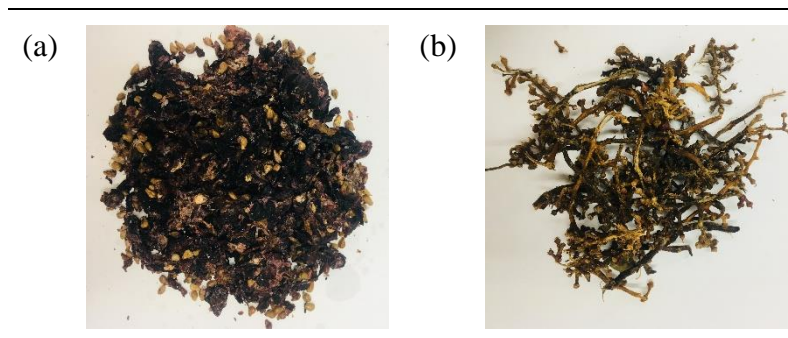
Materiais e métodos

Nesse capítulo serão apresentadas as metodologias aplicadas e os materiais utilizados na parte experimental. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) do Departamento de Engenharia Química e no Laboratório de Pesquisa em Catálise e Polímeros do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.1 Resíduos vitivinícolas

Os materiais utilizados como matéria-prima para os adsorventes foram o bagaço e o engaço de uva provenientes da espécie *Vitis vinífera* das variedades *Cabernet Sauvignon*, *Riesling*, e *Pinot Noir*. Esse material foi fornecido por uma vinícola de Bento Gonçalves, RS, no período de safra da uva e armazenado sob refrigeração a -18°C (Figura 2). Os resíduos foram secos em estufa a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ até peso constante. Posteriormente, passaram pelo processo de moagem em um moinho de facas a fim de transformá-los em pó. Como forma de homogeneizar as partículas obtidas, os resíduos foram peneirados e a faixa de 0,209 – 0,296 mm foi selecionada para os ensaios seguintes.

Figura 3.1 – Imagens dos resíduos vitivinícolas utilizados: (a) bagaço e (b) engaço da uva.



3.2 Síntese sol-gel dos adsorventes

Para a síntese dos materiais híbridos dos resíduos, engaço e bagaço, em matriz de sílica, foi utilizada a rota sol-gel hidrolítica ácida catalisada por ácido clorídrico (CURRAN; STIEGMAN, 1999). Os seguintes reagentes químicos foram utilizados para a síntese: ácido clorídrico P.A. (Nuclear, 37%), tetraetoxsilano (TEOS) (Sigma Aldrich, > 98%).

Na preparação da rota hidrolítica ácida, 1,0 g de resíduo (bagaço ou engaço) foi adicionado a um volume de 10,0 mL de TEOS, seguido de 5,0 mL de uma solução de HCl 0,2 mol L⁻¹ como catalisador. A dispersão resultante foi mantida sob agitação, com auxílio de um agitador magnético, em temperatura ambiente por cerca de 48 horas, quando ocorreu a gelificação completa. Após a gelificação, os materiais obtidos passaram pelo processo de secagem, em temperatura ambiente, para a evaporação do solvente. A sílica obtida por esse processo pertence à classe dos chamados xerogéis. Os materiais obtidos foram triturados em almofariz de porcelana, peneirados e lavados com água destilada para remoção do álcool residual proveniente da síntese. Nos resultados (artigos 1, 2 e 3) foram nomeados como SGGB para o material híbrido do bagaço (*sol-gel from grape bagasse*) e SGGS para o material híbrido do engaço (*sol-gel from grape stalk*).

3.3 Dopagem das sílicas adsorventes com cobre

As sílicas híbridas sintetizadas (SGGB e SGGS) foram dopadas com 10% de cobre, partindo de hidróxido de cobre em pó, oriundo de um produto comercial utilizado na própria

cultura da uva, com 45% equivalente em cobre metálico. As misturas foram submetidas a tratamento térmico por 60 min a 673 K em forno mufla. Os materiais obtidos foram designados nos resultados (Artigo 3) como SGGB_Cu e SGGS_Cu para a dopagem das sílicas com bagaço e engaço de uva, respectivamente.

3.4 Caracterização dos adsorventes obtidos

Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de potencial zeta, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), porosimetria de nitrogênio (método BET), distribuição de tamanho de poro (método BJH) e tamanho de partícula (DLS) em equipamentos do Laboratório LACOURO e da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas em equipamento do Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS.

As medidas de potencial zeta foram realizadas em um equipamento Zetasizer (Malvern Instruments Ltd, modelo Nano-Z). O Zetasizer é equipado com um laser He-Ne de 4 mV, uma célula capilar e utiliza o modelo de Smoluchowski (HUNTER, 1981) para o cálculo do potencial zeta. Para as análises, as partículas foram suspensas em água ultra-pura por sonicação durante 10 minutos, em uma concentração de 1 mg mL⁻¹. Para a titulação potenciométrica, o pH foi ajustado com soluções de HCl 0,25 mol L⁻¹ e NaOH 0,25 mol L⁻¹ e 0,01 mol L⁻¹. O equipamento foi programado para realizar 100 corridas por leitura e em triplicata por amostra, e os resultados foram considerados a partir da média dos valores obtidos.

Os espectros de FT-IR dos materiais foram adquiridos utilizando o espectrômetro (Perkin-Elmer, modelo Frontier). O espectro foi obtido na faixa de 4000 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹, em modo de transmitância, com 32 varreduras e 4 cm⁻¹ de resolução com pastilhas de KBr na proporção de 1:100.

As estruturas das fases dos materiais foram determinadas utilizando um difratômetro de raios-X (DRX) (Bruker, modelo D2 Phaser) equipado com um ânodo de Cu (radiação Cu (K α), $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) operando a 30 kV e 40 mA. As medições foram realizadas ao longo do intervalo 2 θ de 5 - 75° com varredura de 0,02 ° s⁻¹.

As análises termogravimétricas (TGA) dos adsorventes foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo SDT Q600. Para tanto, aproximadamente 10 mg de cada amostra foi aquecida até 1073 K a uma taxa de 10 K min⁻¹, vazão de nitrogênio de 100 mL min⁻¹.

A análise de porosimetria de nitrogênio foi realizada a 77 K em um Analisador de Área Superficial e de Tamanho de Poros (Quantachrome Instruments, modelo NOVA 4200e). As amostras foram desgaseificadas por 6 horas a 383 K. A área superficial específica foi calculada usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller ($P/P_0 = 0,05-0,35$). O diâmetro médio de poro e a distribuição de tamanho de poro foram calculados pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) baseado na isoterma de dessorção.

Para a medição do tamanho das partículas, a medida de espalhamento de luz dinâmica (DLS) foi realizada em um equipamento Zetasizer Nano ZS (laser He-Ne 633 nm) com um ângulo de dispersão de 173°. A amostra foi diluída com água deionizada, sonicada por 15 minutos e introduzida em uma célula (modelo DTS0012) para leitura.

A morfologia da superfície dos adsorventes foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, modelo JSM 6060) operando a 5 kV. As amostras foram depositadas sobre fita de carbono em um porta-amostras de alumínio e metalizadas com uma fina camada de ouro sob vácuo.

3.5 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em tubos de ensaio de vidro com tampa rosqueável com capacidade de 15 mL. O material adsorvente permaneceu em contato com cada adsorbato em incubadora refrigerada com agitação pelo tempo e temperatura estipulados para cada ensaio e, em seguida, a solução sobrenadante foi centrifugada para a separação do adsorvente e analisada. A porcentagem de remoção do adsorbato e a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente foram calculadas conforme as equações (1) e (2).

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{c_0 - c_f}{m \times V} \quad (2)$$

Onde, q indica a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg g^{-1}), C_0 é a concentração de soluto na solução inicial (mg L^{-1}), C_f é a concentração final de soluto na solução (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente utilizado (g) e V é o volume da solução de adsorbato (L). Os experimentos foram realizados em triplicata. Com isso, o cálculo dos fatores leva em consideração a média dos valores encontrados.

3.5.1 Estudo da influência do pH da solução de adsorbato

Para esse experimento, a concentração inicial da solução de adsorbato foi mantida fixa, sendo testados diversos valores de pH, ajustados a partir da adição de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A medida do pH da solução de adsorbato foi realizada com um medidor de pH de bancada (DM-22, Digimed). A dosagem de adsorvente foi fixada em 1 mg mL^{-1} para evidenciar o efeito da variação do pH. Adsorvente e adsorbato permaneceram em contato por 4 horas em incubadora refrigerada com agitação a temperatura constante. As amostras foram centrifugadas e a solução sobrenadante foi analisada para determinar a remoção do adsorbato.

3.5.2 Estudo da influência da dosagem de adsorvente

Para a determinação da massa ideal de adsorvente a ser utilizada foram avaliadas diferentes dosagens de adsorvente ($0,5$ a $5,0 \text{ g L}^{-1}$) para o mesmo volume de adsorbato e concentração de adsorbato no pH ideal de cada material adsorvente. As soluções permaneceram em contato com os materiais por 4 horas sob agitação à temperatura constante (298 K). Posteriormente, as amostras foram centrifugadas e a solução sobrenadante foi analisada para determinar a remoção do adsorbato.

3.5.3 Estudo da influência do tempo de contato

Para verificação do comportamento da adsorção ao longo do tempo foram realizados testes com soluções de diferentes concentrações. A dosagem de adsorvente utilizada foi a dosagem ideal obtida a partir do resultado do experimento descrito no item 3.5.2. As soluções de adsorbato foram ajustadas para o pH ideal encontrado no ensaio do item 3.5.1. O tempo de contato entre adsorvente e adsorbato foi o necessário até atingir o equilíbrio de adsorção. Após o período de contato sob agitação e temperatura constante, as amostras foram centrifugadas e a solução sobrenadante foi coletada para a leitura da remoção do adsorbato.

Modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram utilizados para analisar os dados cinéticos de adsorção, conforme representado nas Eqs. (3) e (4), respectivamente, onde t (min) representa o tempo de agitação, q_t (mg g⁻¹) representa a quantidade de adsorbato adsorvida no material adsorvente no momento t , q_e (mg g⁻¹) representa a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio, e k_1 (min⁻¹) e k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) representam as constantes das taxas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

$$q_t = q_e \times [1 - e^{-k_1 t}] \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_e^2) + (t/q_e)} \quad (4)$$

A estimativa de parâmetros de ambos modelos cinéticos foi realizada utilizando o método dos mínimos quadrados não lineares restritos (NLLS), implementado em Matlab, usando a função *fmincon* (LINDFIELD; PENNY, 1995). A qualidade da estimativa de parâmetros foi analisada a partir do intervalo de confiança do parâmetro (I), matriz de correlação do parâmetro (C), coeficiente de determinação (r^2) e avaliação visual da qualidade do ajuste (dados preditos *versus* dados experimentais). O intervalo de confiança e a matriz de correlação foram calculados considerando uma distribuição *t-student* para uma confiança de 95%, conforme indicado nas Equações 5-11 (BATES; WATTS, 1988). O algoritmo completo é apresentado nas Equações 5-11.

$$I = p \pm t_{\alpha, (n-n_p)} \sigma_p(i) \quad (5)$$

$$\sigma_p = \sqrt{\text{diag}(v_p^2)} \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{1+0.95}{2} \quad (7)$$

$$v_p^2 = v_{exp}^2 (M^T M)^{-1} \quad (8)$$

$$v_{exp}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n v_i^2}{n-n_p} \quad (9)$$

$$M(q_e, p) = \left[\frac{\partial q_e}{\partial p} \right] \quad (10)$$

$$C_{ij} = \frac{(v_p)_{ij}}{\sqrt{(v_p)_{ii}(v_p)_{jj}}}; \text{ para } i \neq j \quad (11)$$

$$C_{ij} = 1; \text{ para } i = j$$

Onde: p é o parâmetro estimado; σ_p é o desvio-padrão do parâmetro; v_p^2 é a matriz de covariância de parâmetros; v_{exp}^2 é a variação experimental média; v_i^2 é a variação experimental do experimento i ; M é a derivada da matriz; C é a matriz de correlação; $Diag$ é a matriz de covariância (diagonal); q_e é a quantidade adsorvida de adsorbato; n é o número de pontos experimentais; n_p é o número de parâmetros ajustáveis.

3.5.4 Estudo da influência da concentração inicial da solução de adsorbato – modelos de equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas nas condições ideais de pH, dosagem de sólido adsorvente, e tempo de contato do adsorvente com adsorbato. Sendo assim, variou-se apenas a concentração da solução do adsorbato. As isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir foram usadas para analisar os dados de equilíbrio da adsorção. A estimação de parâmetros de ambas isotermas foi realizada utilizando o método dos mínimos quadrados não lineares restritos (NLLS), implementado em Matlab usando a função *fmincon*, assim como para os dados cinéticos (Eqs. 5-11). A isoterma de adsorção de Freundlich é mostrada na Equação 12. No entanto, o uso da Equação 13 nas estimativas leva a valores altamente correlacionados de k_f e $1/n$ (HIMMELBLAU, 1967).

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (12)$$

Para obter parâmetros com baixa correlação, a Equação 13 foi redefinida considerando uma nova variável $C_e^* = K C_e$. As equações 13-14 podem ser usadas no ajuste de dados a partir de uma substituição adequada de C_e^* na Equação 12. Dessa forma, parâmetros de baixa correlação podem ser estimados a partir da configuração adequada de K , permitindo que a matriz $M^T M$ na Equação 8 não seja singular (HIMMELBLAU, 1967).

$$q_e = \alpha (C_e^*)^\beta \quad (13)$$

$$q_e = \alpha K^\beta (C_e)^\beta \quad (14)$$

Onde: $k_f = \alpha K^\beta$ e $1/n = \beta$.

Infelizmente, uma modificação semelhante não é fácil de ser aplicada à isoterma de adsorção Langmuir original (Equação 15).

$$q_e = \frac{q_m k_a C_e}{1 + k_a C_e} \quad (15)$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção em equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), k_a é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) e C_e (mg L^{-1}) é a concentração do adsorbato em equilíbrio.

3.6 Adsorbatos

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados frente a diferentes classes de contaminantes: corantes, metais e pesticidas.

3.6.1 Corante

O adsorbato utilizado neste trabalho como modelo de molécula para avaliar o desempenho dos materiais produzidos como adsorventes foi um corante comercial têxtil, utilizado para fibras acrílicas, denominado *Basic Blue 41* (2-[[4-Etil(2-hidroxietil)amino]fenil]azo]-6-metoxi-3-metilbenzotiazol metil sulfato), massa molar de $482,57 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (CAS 12270-13-2). Uma solução estoque de 10.800 mg L^{-1} foi preparada a partir da diluição do corante em água destilada. Este corante apresenta pH de 3,5 em solução aquosa na concentração de 1% (m/m), densidade de $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ e carga catiônica. Este corante possui em sua estrutura molecular a ligação N=N, a qual o caracteriza como pertencente à classe dos azo-corantes.

A remoção do corante através da adsorção foi analisada por espectrofotometria molecular de absorção no UV-visível (Espectrofotômetro UV-Visível T80, PG Instruments Ltd) no comprimento de onda de máxima absorção do corante, 610 nm, em cubeta de quartzo. Para a quantificação da remoção de corante foi preparada uma curva de calibração com soluções de 1,0 a $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ de corante. Nesta faixa de concentração foi possível relacionar a absorbância lida no espectrofotômetro diretamente com a concentração.

3.6.2 Metal

O cobre foi utilizado como modelo de metal para avaliar o desempenho dos adsorventes produzidos. As soluções de cobre foram preparadas partindo de hidróxido de cobre em pó, oriundo de um produto comercial utilizado na própria cultura da uva, que possui em sua composição 69,10% (m/m) em hidróxido de cobre, 45% (m/m) equivalente em cobre metálico. Para a determinação de cobre as amostras foram analisadas através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry – F AAS), em equipamento Perkin-Elmer - PinAAcle 900T, utilizando lâmpada de cátodo oco (LUMINATM Hollow Cathode Lamp – Perkin-Elmer) e em triplicata.

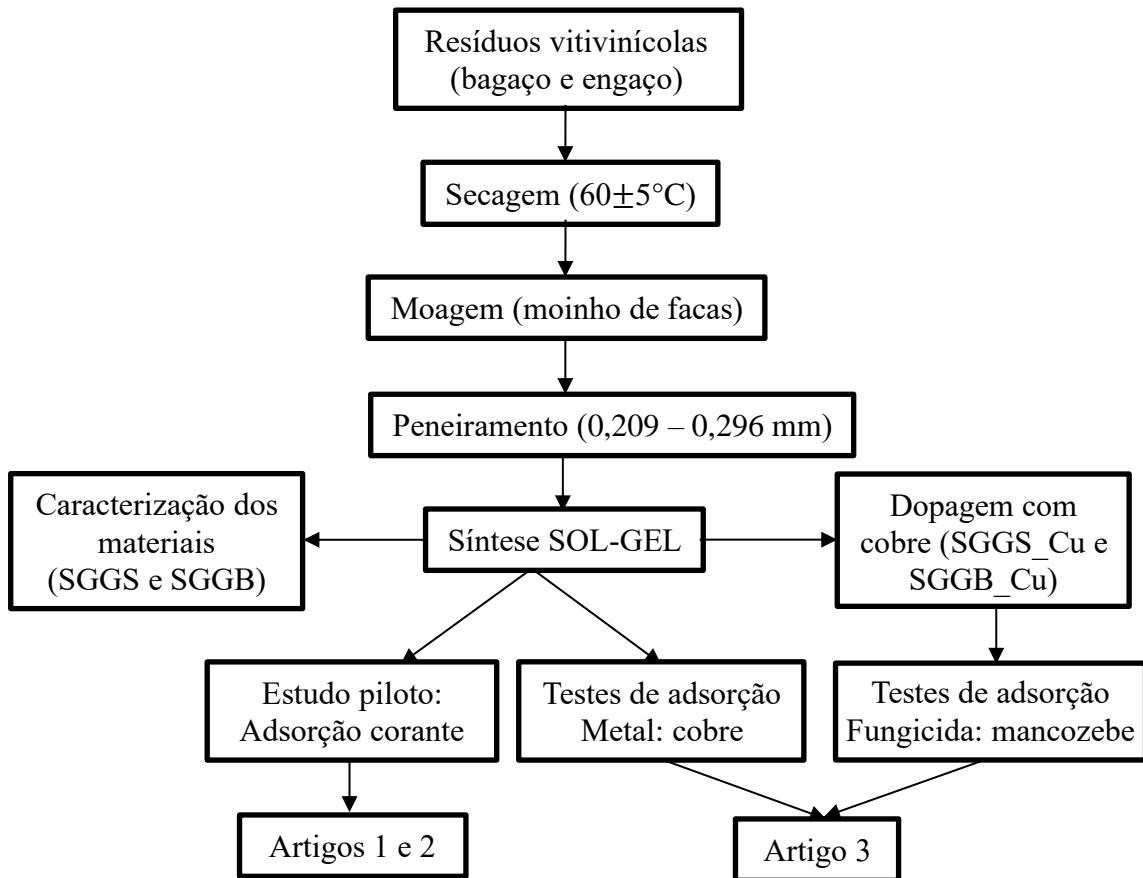
3.6.3 Pesticida orgânico

O pesticida estudado neste trabalho é um fungicida do grupo químico dos etileno-bis-ditiocarbamatos. O complexo de íons de zinco com etileno-bis-ditiocarbamato de manganês (chamado mancozebe) foi o produto comercial utilizado denominado Dithane NT (80% mancozebe). Uma solução estoque de 10.000 g L^{-1} foi preparada a partir da diluição deste fungicida em água destilada. Neste trabalho, a adsorção de mancozebe foi analisada por espectrofotometria molecular de absorção no UV-visível (Espectrofotômetro UV-Visível T80, PG Instruments Ltd) na faixa de comprimento de onda de 200 nm a 400 nm através de uma cubeta de quartzo.

3.7 Esquematização da tese

O Esquema 3.1 apresenta as etapas do desenvolvimento do trabalho experimental e os respectivos artigos gerados. Os resultados desta tese estão apresentados no formato de integração por artigos.

Esquema 3.1 – Representação das etapas de metodologia e apresentação dos resultados do trabalho



Capítulo 4

Artigo 1 - Silica-based adsorbent material with grape bagasse encapsulated by the sol-gel method for the adsorption of Basic Blue 41 dye

Journal of Environmental Chemical Engineering 7 (2019) 103342

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103342>

Autores: Jaqueline Benvenuti, Adriano Fisch, João Henrique Zimnoch dos Santos e Mariliz Gutterres

Highlights

- Grape bagasse was successful encapsulated in a silica matrix by the sol-gel method.
- The adsorbent is negatively charged favoring the adsorption of cationic substances.
- The adsorbent achieved great adsorption capacity for the dye Basic Blue 41.
- This adsorbent is an alternative to reduce environmental contamination by dyes.

Neste artigo foi abordada a síntese do material adsorvente a partir do encapsulamento de bagaço de uva em matriz de sílica, e sua aplicação na remoção do corante *Basic Blue 41* de soluções aquosas, para avaliar a capacidade de adsorção do material sintetizado.

Abstract

Grape bagasse is an agro-industrial solid waste produced in large quantities representing an environmental issue for wineries. An organic-inorganic hybrid material was obtained by the acid catalyzed sol-gel route in the presence of grape bagasse for application as dye adsorbent. Analysis by FT-IR has shown the main bands related to cellulose, hemicellulose and lignin of the grape bagasse structure and the peaks related to the silica fingerprint region. Zeta potential measurements demonstrated that the hybrid material based on grape bagasse is anionic in a wide range of pH value (2.0 – 12.0) that favors the adsorption of cationic contaminants. XRD pattern shown amorphous structure that is adequate for adsorption of large molecules as dyes. Then, the effect of pH (3.0 – 12.0), adsorbent concentration (0.5 – 5.0 g L⁻¹), and the kinetic of Basic Blue 41 (cationic azo-dye) adsorption onto the hybrid material based on grape bagasse were investigated at various temperatures. The optimal conditions for the dye adsorption were established at pH 6.0 and adsorbent concentration of 5.0 g L⁻¹. The kinetic data were best fitted to the pseudo-second order kinetic model. The maximum monolayer adsorption capacity achieved was 268.1 mg g⁻¹ at 313 K.

Keywords: agricultural solid wastes; grape bagasse; cationic dyes; adsorption; hybrid material; sol-gel process

Capítulo 5

Artigo 2 - Hybrid sol-gel silica adsorbent material based on grape stalk applied to cationic dye removal

Autores: Jaqueline Benvenuti, Adriano Fisch, João Henrique Zimnoch dos Santos e Mariliz Gutterres

Neste trabalho foi abordada a síntese do material adsorvente a partir do engaço da uva encapsulado em matriz de sílica, pelo processo sol-gel, e sua aplicação na remoção do corante *Basic Blue 41* de soluções aquosas, para avaliar a capacidade de adsorção do material sintetizado. Este artigo está em processo de revisão na revista *Environmental Progress & Sustainable Energy* (consulta em <http://lattes.cnpq.br/5791637754969217>).

Abstract

The removal of azo-dyes, recalcitrant compounds found in several industrial effluents, was investigated by an environmentally friendly hybrid adsorbent material based on grape stalk encapsulated by the sol-gel method. The winemaking process produces a large amount of grape stalk. This solid waste represents an environmental problem for wineries. The hybrid adsorbent based on grape stalk was synthesized by the acid catalyzed sol-gel route and characterized by different techniques. According to the zeta potential values, the resulting hybrid material is negatively charged at a wide pH range (2.0 – 12.0). The adsorption of the cationic azo-dye Basic Blue 41 onto the hybrid material was evaluated in aqueous solution. The studies of pH (3.0 – 12.0), adsorbent concentration (0.5 – 5.0 g L⁻¹), kinetic and adsorption equilibrium were investigated at 303 K. The kinetic data were best fitted to the pseudo-second order kinetic model. Equilibrium studies showed that the hybrid material achieved a maximum adsorption capacity of 205.3 mg g⁻¹.

Keywords: agricultural solid waste; grape waste; encapsulation; dye adsorption.

Capítulo 6

Artigo 3 - Pesticide and metal removal onto hybrid materials based on winery wastes and silica matrix produced by the sol-gel method

Autores: Jaqueline Benvenuti, Alan dos Santos da Silva, Mariliz Gutterres e João Henrique Zimnoch dos Santos

Neste trabalho foi abordado o estudo da adsorção de cobre e de mancozebe, provenientes de pesticidas inorgânico e orgânico, respectivamente, utilizados no cultivo da uva. Os materiais adsorventes utilizados foram os sintetizados a partir do bagaço e do engaço da uva encapsulados em matriz de sílica, dopados ou não com cobre. Este artigo está em processo de submissão na revista *Environmental Research* (consulta em <http://lattes.cnpq.br/5791637754969217>).

Abstract

This work reports the performance of four adsorbents prepared from solid waste of the winemaking process in the removal of copper and an organic pesticide derived from chemical inputs used in grapevines. Grape wastes were encapsulated within silica matrix by the sol-gel method, followed by doping with copper and calcination. The materials revealed microporous properties (0.96 nm pore diameter) and high specific surface areas (ca. 350 m² g⁻¹) according to nitrogen porosimetry. Potentiometric titration indicated that the adsorbents presented a negative zeta potential over a wide pH range (2.0 to 10.0). The adsorbents were able to remove copper in low concentrations (1.0 to 14.0 mg L⁻¹) and the copper-doped materials remained effective at removing mancozeb, an organic pesticide largely used in grape growing, even at high concentrations (up to 7,000 mg L⁻¹, 35% removal) from aqueous solution. The adsorbents produced indicated the potential application of winery wastes in the remediation process of contaminated water and wastewater. The use of winery wastes to remove substances from grape cultivation itself is a substantial opportunity for resource recycling which close the loop of the winemaking sector.

Key-words: winery wastes; sol-gel process; copper removal; mancozeb; silica; sustainability.

Capítulo 7

Conclusões

Conforme apresentado nos capítulos precedentes, a proposta da tese consistiu em explorar a utilização de resíduos vitivinícolas no desenvolvimento de materiais adsorventes através do seu encapsulamento em matriz de sílica pelo método sol-gel com aplicação na remoção de poluentes de três diferentes classes: corante, metal e pesticida orgânico.

Na primeira etapa (Artigo 1) foi empregado o bagaço de uva (mescla de cascas e sementes), moído e seco, e encapsulado em matriz de sílica pelo método sol-gel com catalisador ácido. O material resultante foi caracterizado por análises texturais, estruturais e morfológicas, e avaliado frente à adsorção do corante denominado *Basic Blue 41*. Nesta etapa pode-se concluir que:

- i. A sílica híbrida com bagaço de uva encapsulado (SGGB) apresentou em sua composição os grupos químicos relacionados à estrutura da sílica, e à celulose, hemicelulose e lignina do bagaço de uva. Em uma ampla faixa de pH (2,0 a 12,0), o material SGGB tem sua superfície carregada negativamente, de acordo com as medidas de potencial zeta, o que favoreceu a adsorção das moléculas catiônicas do corante.
- ii. Assim, o material SGGB obteve êxito na remoção do corante catiônico *Basic Blue 41* de soluções aquosas. A adsorção apresentou comportamento de modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e a capacidade máxima de adsorção em

monocamada alcançada foi de 268 mg g^{-1} a 313 K, indicando o alto potencial do material SGGB como adsorvente para remoção de corantes.

A respeito da segunda etapa (Artigo 2) foi empregado o engaço de uva (estrutura/esqueleto do cacho da uva), moído e seco, e encapsulado em matriz de sílica pelo método sol-gel com catalisador ácido. O material adsorvente resultante (SGGS) foi caracterizado por análises texturais e estruturais, e a sua capacidade máxima de adsorção foi também avaliada frente à adsorção do corante denominado *Basic Blue 41*. Assim, nesta etapa pode-se concluir que:

- i. Um benefício do encapsulamento foi que o material híbrido SGGS apresentou maior estabilidade térmica do que o resíduo in natura, devido à presença da sílica proveniente do precursor inorgânico da síntese sol-gel (TEOS). SGGS também apresentou carga negativa em sua superfície em uma ampla faixa de pH (2,0 - 12,0).
- ii. Portanto, quando o corante catiônico *Basic Blue 41* foi empregado para os testes de adsorção, a capacidade máxima de adsorção pelo material híbrido foi alta, alcançando 205.3 mg g^{-1} a 303 K.

A terceira etapa (Artigo 3) baseou-se na utilização dos dois materiais desenvolvidos anteriormente (SGGB e SGGS) na remoção de cobre em solução aquosa, além do desenvolvimento de dois novos materiais adsorventes provenientes da dopagem dos materiais anteriores com cobre e posterior calcinação (SGGB_Cu e SGGS_Cu). Estes últimos materiais dopados foram avaliados frente à remoção de um pesticida orgânico, mancozebe, de solução aquosa. Ambos os contaminantes utilizados neste artigo, metal e pesticida, são oriundos de insumos químicos agrícolas utilizados no próprio cultivo da uva. Para esta etapa pode-se concluir:

- i. Os resíduos encapsulados em sílica (SGGB e SGGS) apresentam elevada área superficial específica, alcançando cerca de $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, característica interessante para sua aplicação como material adsorvente. Estes materiais foram efetivos na remoção de cobre de solução aquosa, tendo ótimo desempenho à baixas concentrações do metal.

- ii. Quando SGGB e SGGS são dopados com cobre tornam-se capazes de remover outra classe de contaminantes, os pesticidas orgânicos, mantendo-se efetivos em uma ampla faixa de concentração de mancozebe.

Conclui-se, portanto, que adsorventes produzidos a partir de resíduos sólidos agroindustriais da produção vinícola, encapsulados em sílica gel e dopados, ou não, com cobre, apresentaram elevada área superficial e considerável capacidade de adsorção para contaminantes ambientais, tanto para moléculas como corante, como para o cobre e um pesticida orgânico, que comumente são aplicados na produção de uvas. Isso permite fechar o ciclo do processo produtivo, inserindo o próprio resíduo como agente remediador do local, iniciando-se pela eficiência da remoção de contaminantes em meio aquoso.

A pesquisa atingiu aos objetivos propostos de avaliar as potencialidades e limitações da utilização de resíduos vitivinícolas encapsulados em matriz sol-gel como adsorventes para poluentes de diferentes classes, corante, metal e pesticida orgânico que podem estar presentes em águas e efluentes contaminados inclusive por insumos químicos agrícolas utilizados no próprio cultivo da uva.

Referências

ABDOLALI, A. et al. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 57–66, 2014. a.

ABDOLALI, A. et al. Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbent. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 98–106, 2014. b.

ABNT. **ABNT NBR ISO 14001 : sistemas da gestão ambiental - requisitos com orientações para uso**. Rio de Janeiro.

AGUSTINI, Caroline; DA COSTA, Marisa; GUTTERRES, Mariliz. Biogas production from tannery solid wastes – Scale-up and cost saving analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 158–164, 2018.

AIRES, Alfredo; CARVALHO, Rosa; SAAVEDRA, Maria José. Valorization of solid wastes from chestnut industry processing: Extraction and optimization of polyphenols, tannins and ellagitannins and its potential for adhesives, cosmetic and pharmaceutical industry. **Waste Management**, v. 48, p. 457–64, 2016.

AL-ZABEN, M. I.; MEKHAMER, W. K. Removal of 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid pesticide using coffee wastes from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1523–S1529, 2017.

AL BAHRI, M. et al. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with

phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 348–356, 2012.

AL BSOUL, Abeer et al. Adsorption of copper ions from water by different types of natural seed materials. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 31–33, p. 5876–5882, 2014.

AMENDOLA, D. et al. Autohydrolysis and organosolv process for recovery of hemicelluloses, phenolic compounds and lignin from grape stalks. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 267–274, 2012.

ANAGNOSTOPOULOS, V. A.; KOUTSOUKOS, P. G.; SYMEOPOULOS, B. D. Removal of U(VI) from Aquatic Systems, Using Winery By-Products as Biosorbents: Equilibrium, Kinetic, and Speciation Studies. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 4, 2015.

ANTUNES, Márjore et al. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 114–121, 2012.

ARANTES, Mabel Karina et al. Treatment of brewery wastewater and its use for biological production of methane and hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 42, p. 26243–26256, 2017.

ARAÚJO, Maurílio Arruda De et al. Sustentabilidade empresarial em agroindústrias pernambucanas. **Revista Livre de Sustentabilidade e Empreendedorismo**, v. 4, n. 1, p. 200–208, 2019.

AVANTAGGIATO, G. et al. Assessment of multi-mycotoxin adsorption efficacy of grape pomace. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 2, p. 497–507, 2014.

BARCIA, Milene Teixeira et al. Phenolic composition of grape and winemaking by-products of Brazilian hybrid cultivars BRS Violeta and BRS Lorena. **Food Chemistry**, v. 159, p. 95–105, 2014.

BARROS, Ana et al. Grape stems as a source of bioactive compounds: application towards added-value commodities and significance for human health. **Phytochemistry Reviews**, v. 14, n. 6, 2015.

BATES, Douglas M.; WATTS, Donald G. **Nonlinear Regression Analysis and Its Applications**. 1st. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1988.

BELAYACHI, Hanane et al. The use of TiO₂ immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015.

BERES, Carolina et al. Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process: A review. **Waste Management**, v. 68, p. 581–594, 2017.

BHARATHI, K. S.; RAMESH, S. T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. **Applied Water Science**, v. 3, n. 4, p. 773–790, 2013.

BONFIGLI, M. et al. Comparison between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 207, p. 56–72, 2017.

BRENES, Agustín et al. Use of polyphenol-rich grape by-products in monogastric nutrition. A review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 211, p. 1–17, 2016.

BURG, Vanessa et al. Valorization of an untapped resource: Energy and greenhouse gas emissions benefits of converting manure to biogas through anaerobic digestion. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 136, p. 53–62, 2018.

CALVETE, Tatiana et al. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 8, p. 1695–1706, 2010.

CATANEO, C. B. et al. Antioxidant activity and phenolic content of agricultural by-products from wine production . **Semina:Ciencias Agrarias**, IC PIBIC, CNPq, Farmácia e Bioquímica UFSC, Brazil, v. 29, n. 1, p. 93–102, 2008.

CHATZIPAVLIDIS, Iordanis et al. **Status and trends of the conservation and sustainable use of microorganisms in agroindustrial processes**. 2013. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/meeting/028/mg339e.pdf>>. Acesso em: 3 jul. 2018.

CHAYID, Marwa A.; AHMED, Muthanna J. Amoxicillin adsorption on microwave

prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1592–1601, 2015.

COPELLO, G. J. et al. Polyphenol-SiO₂ hybrid biosorbent for heavy metal removal. Yerba mate waste (*Ilex paraguariensis*) as polyphenol source: kinetics and isotherm studies. **Colloids and surfaces. B, Biointerfaces**, v. 102, p. 218–226, 2013.

CURRAN, Matthew D.; STIEGMAN, A. .. Morphology and pore structure of silica xerogels made at low pH. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 249, n. 1, p. 62–68, 1999.

DA FONTOURA, Juliana Tolfo et al. Defatted microalgal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye from tannery effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 5076–5084, 2017.

DA SILVA, William Leonardo; LANSARIN, Marla Azário; DOS SANTOS, João H. Z. Industrial and agroindustrial wastes: an echotechnological approach to the production of supported photocatalysts. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 1, p. 28–38, 2015.

DALY, Herman E. Toward some operational principles of sustainable development. **Ecological Economics**, v. 2, n. 1, p. 1–6, 1990.

DANTAS, Mara Suyane Marques et al. Production and morphological components of sunflower on soil fertilized with cassava wastewater. **Revista Ceres**, v. 64, p. 77–82, 2017.

DE SOUZA, Franck da Rosa et al. Extraction of Bovine Hair Keratin From Unhairing Waste of Hides. In: XXXIII IULTCS CONGRESS 2015, Novo Hamburgo. **Anais...** Novo Hamburgo

DEMIRAL, Hakan; GÜNGÖR, Cihan. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 103–113, 2016.

DEMIRAL, İlknur; AYAN, Emine Asli. Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 4, p. 3946–3951, 2011.

DEVESA-REY, R. et al. Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. **Waste Management**, v. 31, n. 11, p. 2327–2335, 2011.

DOS SANTOS, Cristiane et al. Structural, textural and morphological characteristics of tannins from *Acacia mearnsii* encapsulated using sol-gel methods: Applications as antimicrobial agents. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 151, p. 26–33, 2017.

ERDEM, M. et al. Kinetics, thermodynamics, and isotherms studies of Cd(II) adsorption onto grape stalk. **Desalination and Water Treatment**, Department of Environmental Engineering, Firat University, Elazığ, Turkey, v. 54, n. 12, p. 3348–3357, 2015.

ERM. **SustainAbility**. 2019. Disponível em: <<http://sustainability.com/sustainability/>>. Acesso em: 2 set. 2019.

ESCUDERO-OÑATE, C.; POCH, J.; VILLAESCUSA, I. Adsorption of Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Cd(II) from Ternary Mixtures: Modelling Competitive Breakthrough Curves and Assessment of Sensitivity. **Environmental Processes**, v. 4, n. 4, p. 833–849, 2017.

ESCUDERO, C. et al. Modeling of kinetics of Cr(VI) sorption onto grape stalk waste in a stirred batch reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 286–291, 2009.

EXAME. **Ranking traz as 400 maiores do agronegócio brasileiro**. 2017. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/revista-exame/400-maiores-do-agronegocio/>>. Acesso em: 3 jul. 2018.

FABBRI, Andrea; BONIFAZI, Giuseppe; SERRANTI, Silvia. Micro-scale energy valorization of grape marcs in winery production plants. **Waste Management**, v. 36, p. 156–165, 2015.

FAO. **What is meant by the term “sustainability”?** 2010. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/ai388e/AI388E05.htm>>. Acesso em: 2 set. 2019.

FERRARO, Vincenza; ANTON, Marc; SANTÉ-LHOUELIER, Véronique. The “sisters” α -helices of collagen, elastin and keratin recovered from animal by-products: Functionality, bioactivity and trends of application. **Trends in Food Science & Technology**, v. 51, p. 65–75, 2016.

FERREIRA, Jéssica S. et al. Effect of sludge from wastewater treatment processing of a tobacco agroindustry in ceramics matrix. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 16, n. 3, p. 1050–1059, 2019.

FERRI, Maura et al. Recovery of polyphenols from red grape pomace and assessment of their antioxidant and anti-cholesterol activities. **New Biotechnology**, v. 33, n. 3, p. 338–344, 2016.

FIGUEROA-TORRES, G. M. et al. Kinetic studies of heavy metals biosorption by acidogenic biomass immobilized in clinoptilolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 241–246, 2016.

FOMINA, Marina; GADD, Geoffrey Michael. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3–14, 2014.

GEÇIBESLER, İ. H.; TOPRAK, M. Azure A Removal from Aqueous System Using Natural and Modified (Grape Stalk and Pomegranate Peel) Adsorbents. **Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A - Physical Sciences**, v. 87, n. 2, p. 171–179, 2017.

GELAIN, L. et al. Removal of Zinc(II) from Aqueous Solutions using an Eco-Friendly Biosorbent Originating from the Winery Industry. **Separation Science and Technology**, v. 49, n. 14, p. 2212–2220, 2014.

GEORGIN, Jordana et al. Biosorption of cationic dyes by Pará chestnut husk (*Bertholletia excelsa*). **Water Science and Technology**, 2018.

GFN. **Earth Overshoot Day**. 2019. Disponível em: <<https://www.footprintnetwork.org/our-work/earth-overshoot-day/>>. Acesso em: 2 set. 2019.

GIACOBBO, A. **Recuperação de polifenóis e polissacarídeos de efluentes vinícolas através de processos de separação por membranas**. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

GIACOBBO, Alexandre et al. Concentration Polarization in Ultrafiltration/Nanofiltration for the Recovery of Polyphenols from Winery Wastewaters. **Membranes**, v. 8, n. 3, 2018.

GOMES, C. S.; PICCIN, J. S.; GUTTERRES, M. Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 98–106, 2016.

GUARDIA, Laura et al. Winery wastes as precursors of sustainable porous carbons for environmental applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, p. 614–624, 2018.

GULLÓN, Beatriz et al. Yerba mate waste: A sustainable resource of antioxidant compounds. **Industrial Crops and Products**, v. 113, p. 398–405, 2018.

HAAS, Isabel Cristina da Silva et al. Extraction optimization for polyphenolic profiling and bioactive enrichment of extractives of non-pomace residue from grape processing. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 593–601, 2018.

HANSUPALAK, Nanthiya et al. Biogas reduces the carbon footprint of cassava starch: a comparative assessment with fuel oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 134, p. 539–546, 2016.

HIMMELBLAU, David M. **Process analysis by statistical methods**. 2nd. ed. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, 1967.

HUANG, Xin et al. Adsorptive recovery of Au³⁺ from aqueous solutions using bayberry tannin-immobilized mesoporous silica. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1, p. 793–798, 2010.

HUNTER, Robert J. **Zeta potential in colloid science : principles and applications**. 1st. ed. London; New York: Academic Press, 1981.

IBGE. **Estatística da produção agrícola**. 2019. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/2415/epag_2019_ago.pdf>. Acesso em: 11 set. 2019.

IBRAVIN; MAPA; SEAPDR-RS. **CADASTRO VINÍCOLA**. 2019. Disponível em: <<https://www.ibravin.org.br/admin/arquivos/estatisticas/1564503491.pdf>>. Acesso em: 11 set. 2019.

IOANNIDOU, Ourania A. et al. Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. **Chemosphere**, v. 80, n. 11, p. 1328–1336, 2010.

ISO. **ISO 14000**. Milwaukee, Wis.: ASQC - American Society for Quality Control, 1996.

KALARUBAN, Mahatheva et al. Enhanced removal of nitrate from water using amine-grafted agricultural wastes. **Science of The Total Environment**, v. 565, p. 503–510, 2016.

KARANASIOS, E. et al. Novel biomixtures based on local Mediterranean lignocellulosic materials: Evaluation for use in biobed systems. **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 914–921, 2010.

KOCAOBA, Sevgi; ARISOY, Munevver. The use of a white rot fungi (*Pleurotus ostreatus*) immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent in trace metal determination. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 8035–8039, 2011.

LAUFENBERG, Günther; KUNZ, Benno; NYSTROEM, Marianne. Transformation of vegetable waste into value added products:: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 2, p. 167–198, 2003.

LEITE, Anderson J. B. et al. Activated carbon from avocado seeds for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 71, p. 168–181, 2017.

LINDFIELD, G. R.; PENNY, J. E. T. **Numerical methods using MATLAB (Ellis Horwood Series in Mathematics & Its Applications)**. 1st. ed. London: Prentice Hall PTR, 1995.

LIONETTO, Maria Giulia et al. Biomonitoring of water and soil quality: a case study of ecotoxicological methodology application to the assessment of reclaimed agroindustrial wastewaters used for irrigation. **Rendiconti Lincei**, v. 27, n. 1, p. 105–112, 2016.

LOREK, Sylvia; FUCHS, Doris. Strong sustainable consumption governance – precondition for a degrowth path? **Journal of Cleaner Production**, v. 38, p. 36–43, 2013.

MASON, Matthew. **What Is Sustainability and Why Is It Important?** 2019. Disponível em: <<https://www.environmentalscience.org/sustainability>>. Acesso em: 2 set. 2019.

MATTOS, Gabriela N. et al. Grape by-product extracts against microbial proliferation and lipid oxidation: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 4, 2017.

MAURYA, Nityanand Singh; MITTAL, Atul Kumar. Kinetic model for the immobilised biosorbents: Uptake of cationic dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 571–578, 2014.

MECHATI, F. et al. Effect of hard and soft structure of different biomasses on the porosity development of activated carbon prepared under N₂/microwave radiations. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1928–1938, 2015.

MELLA, B. et al. Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 137–145, 2017.

MELO, Priscilla Siqueira et al. Winery by-products: Extraction optimization, phenolic composition and cytotoxic evaluation to act as a new source of scavenging of reactive oxygen species. **Food Chemistry**, v. 181, p. 160–169, 2015.

MICHALAK, Izabela; CHOJNACKA, Katarzyna; WITEK-KROWIAK, Anna. State of the Art for the Biosorption Process - a Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 6, p. 1389–1416, 2013.

MORAES, Sandra Lúcia De et al. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. **Revista ITP - Tecnologia e Inovação**, v. 1, n. 4, p. 58–73, 2017.

MORENO, Laura et al. Feasibility of a novel use for agroindustrial biogas. **Journal of Cleaner Production**, v. 144, p. 48–56, 2017.

NAYAK, A. et al. Development of a green and sustainable clean up system from grape pomace for heavy metal remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4342–4353, 2016.

NEVES, Cristina et al. Cassava processing wastewater as a platform for third generation biodiesel production. **Scientia Agricola**, v. 73, p. 412–416, 2016.

NGUYEN, T. A. H. et al. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 574–585, 2013.

NGUYEN, Thai Anh; FU, Chun-Chieh; JUANG, Ruey-Shin. Biosorption and biodegradation of a sulfur dye in high-strength dyeing wastewater by *Acidithiobacillus*

thiooxidans. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 265–271, 2016.

NORTHUP, Robert R.; DAHLGREN, Randy A.; MCCOLL, John G. Polyphenols as regulators of plant-litter-soil interactions in northern California's pygmy forest: A positive feedback? In: VAN BREEMEN, Nico (Ed.). **Plant-induced soil changes: Processes and feedbacks**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1998. p. 189–220.

NZIHOU, Ange. Toward the Valorization of Waste and Biomass. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 3–7, 2010.

OIV. **Wine production in 2018**. 2019. Disponível em: <<http://www.oiv.int/public/medias/6782/oiv-2019-statistical-report-on-world-vitiviniculture.pdf>>. Acesso em: 11 set. 2019.

OLIVEIRA, Jacineumo F. De et al. Chemical properties of soil fertirrigated with dairy and slaughterhouse wastewater. **Engenharia Agrícola**, v. 37, p. 1244–1253, 2017.

OLIVELLA, M. A. et al. A Mechanistic Approach to Methylene Blue Sorption on Two Vegetable Wastes: Cork Bark and Grape Stalks. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 3340–3354, 2012.

OMO-OKORO, Patricia N.; DASO, Adegbenro P.; OKONKWO, Jonathan O. A review of the application of agricultural wastes as precursor materials for the adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances: A focus on current approaches and methodologies. **Environmental Technology & Innovation**, v. 9, p. 100–114, 2018.

PACHIEGA, Renan et al. Hydrogen bioproduction with anaerobic bacteria consortium from brewery wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 1, p. 155–163, 2019.

PEIXOTO, Carla M. et al. Grape pomace as a source of phenolic compounds and diverse bioactive properties. **Food Chemistry**, v. 253, p. 132–138, 2018.

PEREZ-AMENEIRO, M. et al. Removal of pigments from aqueous solution by a calcium alginate–grape marc biopolymer: A kinetic study. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 954–960, 2014.

PÉREZ, C. et al. Supercritical fluid extraction of grape seeds: Extract chemical composition, antioxidant activity and inhibition of nitrite production in LPS-stimulated Raw

264.7 cells. **Food and Function**, v. 6, n. 8, p. 2607–2613, 2015.

PETROSELLI, Andrea et al. Integrated System of Phytodepuration for Agroindustrial Wastewater: Three Different Case Studies. **International Journal of Phytoremediation**, v. 17, n. 12, p. 1227–1236, 2015.

PETROVIĆ, Jelena T. et al. Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb²⁺ from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 292–300, 2016.

PICCIN, Jeferson S. et al. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1061–1067, 2016.

PING, Lan et al. Evaluation of grape stalks as a bioresource. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 200–204, 2011.

PINTAĆ, Diandra et al. Solvent selection for efficient extraction of bioactive compounds from grape pomace. **Industrial Crops and Products**, v. 111, p. 379–390, 2018.

POPP, J. et al. The effect of bioenergy expansion: Food, energy, and environment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 559–578, 2014.

PORTINHO, Rodrigo; ZANELLA, Odivan; FÉRIS, Liliana Amaral. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 178–187, 2017.

POVEDA, J. M. et al. Revalorization of winery by-products as source of natural preservatives obtained by means of green extraction techniques. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 617–625, 2018.

PRIEBE, G. P. S. et al. Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, 2016.

PUCHANA-ROSETO, M. J. et al. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 504, p. 105–115, 2016.

PUCHANA-ROSETO, Mayerly Johana et al. Fungal biomass as biosorbent for the removal of Acid Blue 161 dye in aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 4, p. 4200–4209, 2017.

RAWAT, Deepak; MISHRA, Vandana; SHARMA, Radhey Shyam. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 155, p. 591–605, 2016.

REBECCHI, S. et al. Biomethane production from grape pomaces: a technical feasibility study. **Environmental Engineering and Management Journal**, Iasi, v. 12, n. S11, p. 105–108, 2013.

RENU, Madhu Agarwal et al. Removal of heavy metals from wastewater using modified agricultural adsorbents. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 9, p. 10534–10538, 2017.

RODRIGUES, A. C. et al. Tratamento de efluentes vitivinícolas: um caso de estudo na região dos vinhos verdes. **Indústria e Ambiente**, v. 40, p. 20–25, 2006.

RODRIGUES, Francisca; PIMENTEL, Filipa B.; OLIVEIRA, M. Beatri. P. P. Olive by-products: Challenge application in cosmetic industry. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 116–124, 2015.

ROVANI, Suzimara et al. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 311–320, 2014.

RUIZ-MORENO, María J. et al. Valorization of grape stems. **Industrial Crops and Products**, v. 63, p. 152–157, 2015.

RUIZ, B. et al. Sustainable porous carbons from lignocellulosic wastes obtained from the extraction of tannins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 209, 2015.

SANGON, Suwihat et al. Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon based adsorbents for dyes removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1128–1139, 2018.

SARDELLA, F. et al. Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n.

1, p. 253–260, 2015.

SERNA-LOAIZA, Sebastián et al. Integral use of plants and their residues: the case of cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) conversion through biorefineries at small scale. **Environmental Science and Pollution Research**, 2018.

ŠILLEROVÁ, H.; KOMÁREK, M. New low cost sorbents for Cr(VI) - Batch and column experiments. In: E3S WEB OF CONFERENCES 2013, **Anais...** [s.l: s.n.]

SILVA, Alexandre Rodrigues Da; OHARA, Luis Fernando; GHIZZI, Maria Luiza Pedroso. **Qualidade - ESALQ USP**. 2019. Disponível em: <<http://www.qualidade.esalq.usp.br/fase2/iso14000.htm>>. Acesso em: 2 set. 2019.

SINGH, Hemant et al. Adsorptive potential of agricultural wastes for removal of dyes from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 122–135, 2017.

SPATAFORA, Carmela et al. Grape stems from Sicilian *Vitis vinifera* cultivars as a source of polyphenol-enriched fractions with enhanced antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 542–548, 2013.

TADDEO, Raffaele et al. Nutrient management via struvite precipitation and recovery from various agroindustrial wastewaters: Process feasibility and struvite quality. **Journal of Environmental Management**, v. 212, p. 433–439, 2018.

TEIXEIRA, L.; ANDRADE, S.; GUINÉ, R. P. F. Projecto industrial de uma adegas e centro de aproveitamento de subprodutos. **Millenium Journal of Education, Technologies, and Health**, v. 13, n. 34, p. 323–333, 2008.

TEMPLUM. **Certificação ISO**. 2019. Disponível em: <<https://certificacaoiso.com.br/iso-14001/>>. Acesso em: 8 set. 2019.

TORQUATO, Lilian D. M. et al. Potential of biohydrogen production from effluents of citrus processing industry using anaerobic bacteria from sewage sludge. **Waste Management**, v. 59, p. 181–193, 2017.

TRIKAS, Evangelos D. et al. Extraction, separation and identification of anthocyanins from red wine by-product and their biological activities. **Journal of Functional Foods**, v. 25,

2016.

TSOLCHA, N. Olga et al. **Agroindustrial Wastewater Treatment with Simultaneous Biodiesel Production in Attached Growth Systems Using a Mixed Microbial Culture** *Water*, 2018.

ULLAH, Ihsan et al. Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. **Ecological Engineering**, v. 60, p. 99–107, 2013.

UN. 2005 World Summit Outcome : resolution. In: SIXTIETH SESSION UNITED NATIONS GENERAL ASSEMBLY 2005, [New York]. **Anais...** [New York]: UN, 2005.

UNEP. **Biomass Conversion Brings Profits, Environmental Benefit**. 2015. Disponível em: <<https://www.unenvironment.org/news-and-stories/press-release/biomass-conversion-brings-profits-environmental-benefit>>. Acesso em: 6 jul. 2018.

VANNI, Gabriel; ESCUDERO, Leticia Belén; DOTTO, Guilherme Luiz. Powdered grape seeds (PGS) as an alternative biosorbent to remove pharmaceutical dyes from aqueous solutions. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 5, p. 1177–1187, 2017.

VELKOVA, Zdravka et al. Immobilized microbial biosorbents for heavy metals removal. **Engineering in Life Sciences**, v. 18, n. 12, p. 871–881, 2018.

VILLAESCUSA, I. et al. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of Π - Π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, Chemical Engineering Department, Universitat de Girona, Avda. Lluís Santaló, s/n, 17002 Girona, Spain, v. 270, n. 1–3, p. 135–142, 2011.

WCED. **Brundtland Report - Our Common Future**. Oslo: Oxford University Press for the World Commission on Environment and Development, 1987.

WILSON, D. et al. Simultaneous and automated monitoring of the multimetal biosorption processes by potentiometric sensor array and artificial neural network. **Talanta**, v. 114, p. 17–24, 2013.

WITTENAUER, Judith et al. Inhibitory effects of polyphenols from grape pomace extract on collagenase and elastase activity. **Fitoterapia**, v. 101, p. 179–187, 2015.

WONG, Syieluing et al. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 361–375, 2018.

WWAP. **The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource**. Paris: UNESCO, 2017.

WWF-BRASIL. **Overshoot Day**. 2019. Disponível em: <<https://www.wwf.org.br/overshootday.cfm>>. Acesso em: 2 set. 2019.

YAÑEZ-OCAMPO, Gustavo et al. Utilization of agroindustrial waste for biosurfactant production by native bacteria from Chiapas. **Open Agriculture**, v. 2, n. 1, p. 341–349, 2017.

ZHANG, Chao et al. Enhanced biosorption of Cu(II) by magnetic chitosan microspheres immobilized *Aspergillus sydowii* (MCMAs) from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 581, p. 123813, 2019.

ZHANG, Nansen et al. Sustainable options for the utilization of solid residues from wine production. **Waste Management**, v. 60, p. 173–183, 2017.

ZHOU, Yong; ZHANG, Lei; CHENG, Zhengjun. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739–762, 2015.