

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

**APROVEITAMENTO DO ENGAÇO DA UVA PARA
REMOÇÃO DE CAFEÍNA POR ADSORÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Rodrigo Portinho

Porto Alegre
2016

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

**APROVEITAMENTO DO ENGAÇO DA UVA PARA
REMOÇÃO DE CAFEÍNA POR ADSORÇÃO**

Rodrigo Portinho

Dissertação de mestrado apresentada como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e
Operações Unitárias

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris

COORIENTADOR: Prof. Dr. Odivan Zanella

Porto Alegre
2016

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 Dissertação Aproveitamento do engaço da uva para remoção de cafeína por adsorção, elaborada por Rodrigo Portinho, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcio Schwaab

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Dr^a. Fernanda Abreu dos Santos

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, professores e funcionários pela infraestrutura e qualidade do serviço oferecido.

Aos meus pais por todo incentivo, ajuda e apoio incondicional.

Aos meus amigos Aline, Bruno, Daniel, João e Juliana pela ajuda na aquisição de material para o trabalho e desenvolvimento do mesmo.

À Capes pela concessão de bolsa de mestrado.

À Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves e pesquisadores do LACER pelas análises fornecidas.

Às colegas de LASOP por toda ajuda e crescimento como pesquisador que me proporcionaram.

Aos meus orientadores Prof.^a Dr.^a Liliana Amaral Féris e Prof. Dr. Odivan Zanella pela orientação, dedicação, disponibilidade e ensinamentos.

RESUMO

A preocupação com a presença de poluentes emergentes em meios hídricos vem crescendo, justificando a busca por técnicas alternativas ou adicionais às aplicadas nos processos convencionais de tratamento de água. A utilização da adsorção com resíduos agrícolas diretamente como adsorventes ou como precursores para síntese de carvão ativado apresenta-se como um método viável, aliando eficiência de remoção, baixo custo e biodegradabilidade do material aplicado. O presente trabalho objetivou estudar a empregabilidade do engaço da uva, um resíduo do processo de industrialização da uva sem aplicação prática efetiva, na remoção de cafeína de solução aquosa. Este poluente emergente foi selecionado por ser amplamente encontrado em águas superficiais, subterrâneas e até mesmo potáveis, além de ser a substância alteradora de comportamento mais consumida mundialmente. O engaço foi utilizado como adsorvente em formas distintas: bruto com apenas ajuste da granulometria (ENG), modificado através da ação do ácido fosfórico (ENGI) e na forma de carvões ativados (CAE50%, CAE70% e CAE85%). No caso do ENG e ENGI foi estudada a variação dos parâmetros pH, tempo de residência e concentração de sólido adsorvente, de forma a encontrar as condições ideais para os processos em batelada. Para o carvão ativado que apresentou melhores resultados (CAE85%), por outro lado, os percentuais de remoção de cafeína foram elevados, mesmo para a menor quantidade de adsorvente possível de ser medida com precisão aceitável, não justificando a variação do parâmetro de concentração. Foram observados maiores índices de remoção em soluções ácidas, com os valores de pH considerados ideais de 2,0 para ENG e ENGI e 4,0 para o CAE85%. Os tempos de residência e concentrações de sólidos adsorventes ideais foram de 40 min e 25 g L⁻¹ (ENG), 30 min e 15 g L⁻¹ (ENGI) e 30 min (CAE85%). Ademais, o equilíbrio foi avaliado a partir da construção das isotermas de adsorção, as quais foram mais bem representadas pelo modelo de Sips, exibindo coeficientes de determinação R² iguais a 0,994, 0,999 e 0,987 e capacidades máximas de adsorção q_{máx} iguais a 89,2, 129,6 e 916,7 mg g⁻¹. Características particulares dos sólidos adsorventes como áreas específicas superficiais e volumes de microporos também foram determinadas, resultando para o ENG, ENGI e CAE85% em 6,23, 4,21 e 1099,86 m² g⁻¹ e 0,003, 0,002 e 0,568 cm³ g⁻¹, respectivamente.

Palavras-chave: poluentes emergentes, tratamento de água, adsorção, engaço da uva, carvão ativado, cafeína, Sips.

ABSTRACT

Concern over emerging pollutants presence in water resources is growing, justifying the search for alternative or additional techniques to those applied in conventional water treatment processes. Use of adsorption with agricultural wastes directly as adsorbents or as precursors for activated carbon synthesis is a viable method, combining removal efficiency, low cost and biodegradability of the material applied. This study investigated the employability of grape stalk, a waste from grape industrialization process without effective use, in caffeine removal from aqueous solution. This emerging pollutant was selected because it is widely found in surface water, groundwater and even drinking water, besides being the most consumed behaviorally active substance. Grape stalk was used in different forms: raw with only grain size adjustment (ENG), modified by phosphoric acid action (ENGI) and as activated carbons (CAE50%, CAE70% and CAE85%). In the case of ENG and ENGI, parameters pH, retention time and adsorbent concentration were varied in order to find the ideal batch process conditions. For the activated carbon that presented better results (CAE85%), on the other hand, caffeine removal percentages were high even for the least amount of adsorbent that could be measured with acceptable accuracy, which did not justify variation of the concentration parameter. Better removal percentages were observed in acid solutions, with ideal pH values being considered as 2.0 for ENG and ENGI and 4.0 for CAE85%. Ideal residence time and adsorbent concentration were 40 min and 25 g L⁻¹ (ENG), 30 min and 15 g L⁻¹ (ENGI) and 30 min (CAE85%). Moreover, equilibrium was evaluated through adsorption isotherms construction, which were best represent by Sips model, displaying determination coefficient R² equal to 0.994, 0.999 and 0.987 and maximum adsorption capacities equal to 89.2, 129.6 and 916.7 mg g⁻¹. Adsorbents particular characteristics such as specific surface areas and micropore volumes were also determined, resulting in 6.23, 4.21 and 1099.86 m² g⁻¹ and 0.003, 0.002 and 0.568 cm³ g⁻¹ for ENG, ENGI and CAE85%, respectively.

Keywords: emerging pollutants, water treatment, adsorption, grape stalk, activated carbon, caffeine, Sips.

SUMÁRIO

RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Água e a poluição dos meios hídricos.....	17
2.2 Fármacos.....	19
2.3 Cafeína.....	22
2.4 Métodos de tratamento para remoção de cafeína de soluções aquosas.....	24
2.5 Sorção.....	27
2.5.1 Isoterma de equilíbrio de adsorção.....	29
2.5.2 Modelos de isoterma de adsorção.....	33
2.6 Sólidos adsorventes.....	36
2.7 Carvão ativado.....	38
2.7.1 Processo de ativação.....	40
2.7.2 Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas.....	41
2.8 Resíduos do processo de industrialização da uva.....	43
2.8.1 Bagaço.....	44
2.8.2 Semente.....	45
2.8.3 Engaço.....	46
2.9 Viticultura e geração de engaço.....	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 Material precursor.....	49
3.2 Adsorventes.....	49

3.2.1 ENG	50
3.2.2 ENGI.....	50
3.2.3 CAE50%, CAE70% e CAE85%	52
3.3 Caracterização dos adsorventes	53
3.4 Solução sintética de cafeína	53
3.5 Ensaio de adsorção	54
3.5.1 Ensaio de pH	55
3.5.2 Ensaio de tempo de residência	55
3.5.3 Ensaio de concentração de sólido adsorvente	55
3.5.4 Isotermas de equilíbrio de adsorção.....	56
3.5.5 Determinação da concentração de cafeína.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1 Síntese dos adsorventes	59
4.2 Caracterização dos adsorventes	60
4.3 Determinação das condições ideais de adsorção	62
4.3.1 Determinação do pH ideal de adsorção	62
4.3.2 Determinação do tempo de residência ideal de adsorção	65
4.3.3 Determinação da concentração de sólido adsorvente	68
4.3.4 Determinação das isotermas de equilíbrio de adsorção	70
4.4 Análise econômica e ambiental da utilização do engaço da uva	78
5 CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS.....	83
APÊNDICE A.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicações com relação à presença de fármacos em diferentes matrizes aquosas ao longo dos anos.....	19
Figura 2. Fórmula estrutural da cafeína.....	22
Figura 3. Tipos comuns de isotermas de adsorção.	30
Figura 4. Classificação IUPAC de isotermas de adsorção.	31
Figura 5. Classificação de isotermas de adsorção proposta por Giles et al. (1960)	33
Figura 6. Estrutura porosa dos carvões ativados.	39
Figura 7. Produção mundial anual de uva.	47
Figura 8. Esquema da preparação do precursor.....	50
Figura 9. Moinho de facas do Laboratório de Siderurgia (LaSid) utilizado no trabalho.	50
Figura 10. Etapas da síntese do adsorvente ENGI.....	51
Figura 11 - Procedimento de síntese dos carvões ativados.	54
Figura 12. Variação do percentual de remoção da cafeína de acordo com o pH da solução. Condições: tempo de residência de 30 min, concentração de ENG de 10 g L ⁻¹ , 100 mL de solução com concentração de 20 mg L ⁻¹ de cafeína.	64
Figura 13. Variação do percentual de remoção da cafeína de acordo com o pH da solução. Condições: tempo de residência de 30 min, concentração de ENGI de 10 g L ⁻¹ , 100 mL de solução com concentração de 20 mg L ⁻¹ de cafeína.	65
Figura 14. Variação do percentual de remoção da cafeína de acordo com o pH da solução. Condições: tempo de residência de 30 min, concentração do respectivo carvão ativado de 1 g L ⁻¹ , 100 mL de solução com concentração de 20 mg L ⁻¹ de cafeína.	65
Figura 15. Efeito da variação do tempo de residência na remoção de cafeína. Condições: pH 2,0, concentração de ENG de 10 g L ⁻¹ , 100 mL de solução com concentração de 20 mg L ⁻¹ de cafeína.....	66
Figura 16. Efeito da variação do tempo de residência na remoção de cafeína. Condições: pH 2,0, concentração de ENGI de 10 g L ⁻¹ , 100 mL de solução com concentração de 20 mg L ⁻¹ de cafeína.....	67

Figura 17. Efeito da variação do tempo de residência na remoção de cafeína. Condições: pH 4,0, concentração de CAE85% de 1 g L ⁻¹ , 100 mL de solução com concentração de 20 mg L ⁻¹ de cafeína.....	67
Figura 18. Efeito da concentração de ENG na remoção de cafeína. Condições: pH 2,0, tempo de residência de 40 min, 100 mL de solução com concentração inicial de 20 mg L ⁻¹ de cafeína.....	68
Figura 19. Efeito da concentração de ENGI na remoção de cafeína. Condições: pH 2,0, tempo de residência de 30 min, 100 mL de solução com concentração inicial de 20 mg L ⁻¹ de cafeína.....	69
Figura 20. Dados experimentais das isotermas de adsorção da cafeína para os adsorventes ENG, ENGI e CAE85%. Condições: pH 2,0 (ENG e ENGI) e 4,0 (CAE85%), tempo de adsorção de 60 min, concentração de sólido adsorvente de 25 g L ⁻¹ (ENG), 15 g L ⁻¹ (ENGI) e 1 g L ⁻¹ (CAE85%).....	70
Figura 21. Dados experimentais das isotermas de adsorção da cafeína para os adsorventes ENG e ENGI. Condições: pH 2,0, tempo de adsorção de 60 min, concentração de sólido adsorvente de 25 g L ⁻¹ (ENG) e 15 g L ⁻¹ (ENGI).....	72
Figura 22. Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips e os dados experimentais de adsorção de cafeína. Condições: pH 2,0, tempo de adsorção 60 min, concentração de ENG 25 g L ⁻¹	73
Figura 23. Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips e os dados experimentais de adsorção de cafeína. Condições: pH 2,0, tempo de adsorção 60 min, concentração de ENGI 15 g L ⁻¹	74
Figura 24. Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips e os dados experimentais de adsorção de cafeína. Condições: pH 4,0, tempo de adsorção 60 min, concentração de CAE85% 1 g L ⁻¹	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Evolução da demanda de água pelo homem.....	17
Tabela 2. Concentrações médias de fármacos encontrados no efluente de estações de tratamento de esgoto.....	21
Tabela 3. Relação entre o parâmetro de equilíbrio e o tipo de isoterma.	35
Tabela 4. Diâmetro médio de poro e área superficial de adsorventes comerciais.....	38
Tabela 5. Análise elementar de precursores selecionados.....	42
Tabela 6. Análise centesimal de precursores selecionados.	42
Tabela 7. Rendimentos obtidos no processo de síntese dos respectivos adsorventes.	60
Tabela 8. Compilação de resultados encontrados na literatura sobre síntese de carvão ativado a partir de diversos materiais precursores com diferentes condições de impregnação e carbonização.	61
Tabela 9. Área superficial específica, volume de microporos e ponto de carga zero dos adsorventes sintetizados.	62
Tabela 10. Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção utilizados no estudo e respectivos coeficientes de determinação para os três adsorventes.....	76
Tabela A1. Equipamentos utilizados na síntese dos adsorventes e respectivos consumos energéticos.....	91

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da história diversas modificações aconteceram quanto ao número de habitantes no planeta. Somente no final do século XVII e início do XVIII o crescimento populacional no mundo intensificou-se, atingindo seu ápice no século XX. Paralelamente, quase tudo o que o homem moderno consome ou utiliza passa por algum processo de industrialização, tornando necessário o avanço da indústria agropecuária e de geração de bens de consumo para sustentar o aumento populacional. Por outro lado, todo este desenvolvimento acarreta em adversidades que devem ser contornadas, tais como o maior consumo dos recursos naturais e a degradação dos mesmos causada pela geração de poluentes.

Um dos recursos de grande preocupação ambiental é a água, por ser essencial para o desenvolvimento humano e dos demais seres do planeta. Os meios hídricos são submetidos a vários poluentes inorgânicos e orgânicos provenientes de águas residuais urbanas, industriais e agropecuárias. Neste contexto, os contaminantes emergentes ganham destaque. Esta classe de poluentes foi reconhecida apenas recentemente como um problema ambiental e não se encontra em listas regulatórias de poluentes (VILLAESCUSA et al., 2011). Com o desenvolvimento tecnológico, tais contaminantes, encontrados em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , puderam ser identificados nas águas superficiais e subterrâneas do mundo inteiro, incentivando o desenvolvimento de pesquisas que objetivam a remoção e/ou eliminação destes compostos.

Ao se abordar o tópico de contaminantes emergentes, a classe dos fármacos é ressaltada pelo crescimento de interesse evidente apresentado pela comunidade científica. Estes compostos aparecem principalmente em efluentes municipais e hospitalares, sendo provenientes tanto da excreção natural da população quanto pelo descarte inapropriado de medicamentos fora do prazo de validade ou excedentes de um tratamento (PEDROSO, 2007). O interesse marcante nos fármacos pode ser justificado pela preocupação com os antibióticos e hormônios, os quais podem aumentar a resistência patogênica e causar disfunções endócrinas (DOMÍNGUEZ et al., 2011). Ademais, os métodos tradicionais de tratamento de água e esgoto são incapazes de removê-los, gerando a necessidade de desenvolver novas técnicas de tratamento.

A cafeína pode ser classificada como um fármaco devido ao fato de ser utilizada como componente auxiliar em combinações analgésicas de medicamentos. Desta forma, ela aparece em diversos remédios para gripe e analgésicos, os quais são vendidos indistintamente e em

grandes volumes por não necessitarem de prescrição médica. Isto, juntamente com o fato da cafeína estar presente em diversos produtos de consumo diário, como café, chá e outras bebidas e alimentos, justifica o seu aparecimento nos meios hídricos. Assim como os demais contaminantes fármacos, é importante garantir a remoção completa deste componente.

No tratamento de fármacos a remoção completa pode ser garantida com a utilização de tecnologias avançadas (MARGOT et al., 2013). Entre elas destaca-se a adsorção por ser uma técnica eficiente, com baixo requerimento energético e que não forma subprodutos. O principal sólido adsorvente utilizado é o carvão ativado comercial pela reconhecida eficiência de remoção de poluentes e facilidade de regeneração. Em contrapartida, o custo associado à aquisição e aplicação desse material no processo pode ser limitante, levando a necessidade de empregar adsorventes alternativos.

Uma possibilidade é a utilização de resíduos agrícolas diretamente como adsorventes ou como precursores para a síntese de carvão ativado. Esses materiais são interessantes por apresentarem baixo custo de aquisição e grande disponibilidade, além do fato de se obter um destino e gerar valor agregado a um material muitas vezes sem valor econômico.

O engaço da uva, que corresponde à parte lenhosa do cacho, já foi estudado como sólido adsorvente na remoção de íons metálicos (FIOL, ESCUDERO e VILLAESCUSA, 2008; MARTÍNEZ et al., 2006; VILLAESCUSA et al., 2004) e fármacos (VILLAESCUSA et al., 2011; NURCHI et al., no prelo), além de ter sido empregado como precursor para síntese de carvão ativado (DEIANA et al., 2009; OZDEMIR et al., 2014; ZANELLA, 2015). Este resíduo do processo de industrialização da uva é gerado em grandes quantidades, principalmente no Rio Grande do Sul onde a viticultura é uma atividade economicamente importante para o estado, e não possui aplicação prática efetiva.

Com base nos fatos citados, o objetivo geral do trabalho foi avaliar a possibilidade de utilização do engaço da uva em diferentes formas para remover cafeína de solução aquosa. Como objetivos específicos, buscou-se:

- sintetizar e testar cinco adsorventes a partir do engaço da uva, sendo três deles carvões ativados;
- determinar qual o melhor entre os três carvões ativados sintetizados com base nos percentuais de remoção de cafeína de solução, rendimentos, gerações de resíduos e gastos energéticos;
- caracterizar os materiais sintetizados;

- determinar as condições ótimas para os processos de adsorção da cafeína em batelada;e
- construir as isotermas de equilíbrio de adsorção de cafeína, ajustando os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos pontos experimentais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo tem por objetivo apresentar fundamentos teóricos pertinentes ao desenvolvimento do trabalho, assim como proporcionar uma melhor compreensão do que foi realizado. Tópicos relacionados ao poluente e adsorvente empregado, juntamente com aspectos relevantes à adsorção são apresentados na sequência.

2.1 Água e a poluição dos meios hídricos

A água é um recurso essencial para o desenvolvimento da vida humana e dos demais seres no planeta. A abundância deste elemento gera a falsa sensação de que se trata de um recurso inesgotável, o que é facilmente negado com a apresentação de alguns dados. Apesar de 71% da superfície terrestre ser coberta por água, 97,5% do volume desta é composto por oceanos, mares e baías, não sendo própria ao consumo, à indústria ou à agricultura. A quantidade de água potável representa apenas 2,5% do total presente no planeta, sendo que, desta quantidade, 68,7% é composto por geleiras e calotas polares, além de 30,1% de águas subterrâneas, restando somente 1,2% de água potável superficial. A principal fonte de captação para consumo é proveniente de rios, os quais representam apenas 0,49% das águas potáveis superficiais, ou seja, menos de 0,0002% do percentual total de água presente no planeta (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2007).

O crescimento rápido da população mundial, assim como o aumento das atividades industriais e agrícolas tem acarretado em um maior consumo dos recursos hídricos, fato que também colabora para a desmistificação de que a água é inesgotável. Além disso, analisando apenas o consumo doméstico, nota-se de imediato que a demanda de água per capita apresenta um acréscimo significativo com o passar do tempo, assim como é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Evolução da demanda de água pelo homem.

Homem	Demanda (Litros/dia)
100 anos a.C.	12
Romano	20
Século XIX (cidades pequenas)	40
Século XIX (cidades grandes)	60
Século XX	800

Fonte: Macêdo (2001).

Deve ser levado em conta que a água apresenta usos variados, não sendo empregada apenas para o abastecimento público. Inclusive, a demanda doméstica colabora com apenas 8% do consumo total, sendo o restante utilizado na indústria (22%) e na agricultura (70%) (MACÊDO, 2001).

O uso cada vez maior dos recursos hídricos tem resultado em problemas não só de carência dos mesmos, como também de deterioração da sua qualidade devido à poluição. Qualquer que seja a modificação da água que prejudique seu uso ou resulte em prejuízos aos organismos vivos é considerada poluição, sendo esta formalmente definida, no Brasil, através da Lei N° 6.938 de 31 de agosto de 1981 em seu artigo 3° inciso III.

Ao abordar o tópico de poluição, é importante esclarecer que todo sistema aquático é capaz de receber certa quantidade de determinado tipo de poluente sem que isso o prejudique. Nesta situação, a carga poluidora é convertida, por mecanismos físicos, químicos e biológicos (exclusivamente naturais), em produtos mineralizados inertes, sendo este fenômeno conhecido como autodepuração (POLETO e GONÇALVES, 2012).

As principais fontes de poluição são a urbanização e as atividades industrial e agrícola. Segundo Macêdo (2001), no Brasil 92% do esgoto doméstico é lançado em rios e no mar sem nenhum tipo de tratamento. Este tipo de efluente é constituído 99,9% de água e 0,1% de sólidos orgânicos e inorgânicos, estando suspensos e dissolvidos, além de um elevado teor de microorganismos, como bactérias, fungos, protozoários, vírus e helmintos. O principal efeito ecológico desse tipo de poluição com elevada carga orgânica é a redução do oxigênio dissolvido na água, que é provocada pela ação dos microorganismos ao degradarem a matéria orgânica. Esse fato acaba por reduzir ou até mesmo eliminar as populações de organismos com elevada exigência de oxigênio (POLETO e GONÇALVES, 2012).

No caso da indústria agrícola, os pesticidas e fertilizantes são a principal fonte de poluição. Ambos são largamente utilizados visando um ganho econômico, devido ao aumento considerável de produção que proporcionam. Os pesticidas são empregados no controle de pragas, doenças e ervas daninhas, porém podem ser persistentes, acumulando-se no solo e na biota, podendo até mesmo atingir águas superficiais e subterrâneas próximas. Segundo Gonçalves (2009), fertilizantes podem conter em sua composição alguns elementos-traço perigosos, tais como cádmio, chumbo e níquel, os quais tendem a se acumular em órgãos e a aumentar sua concentração ao avançar na cadeia alimentar.

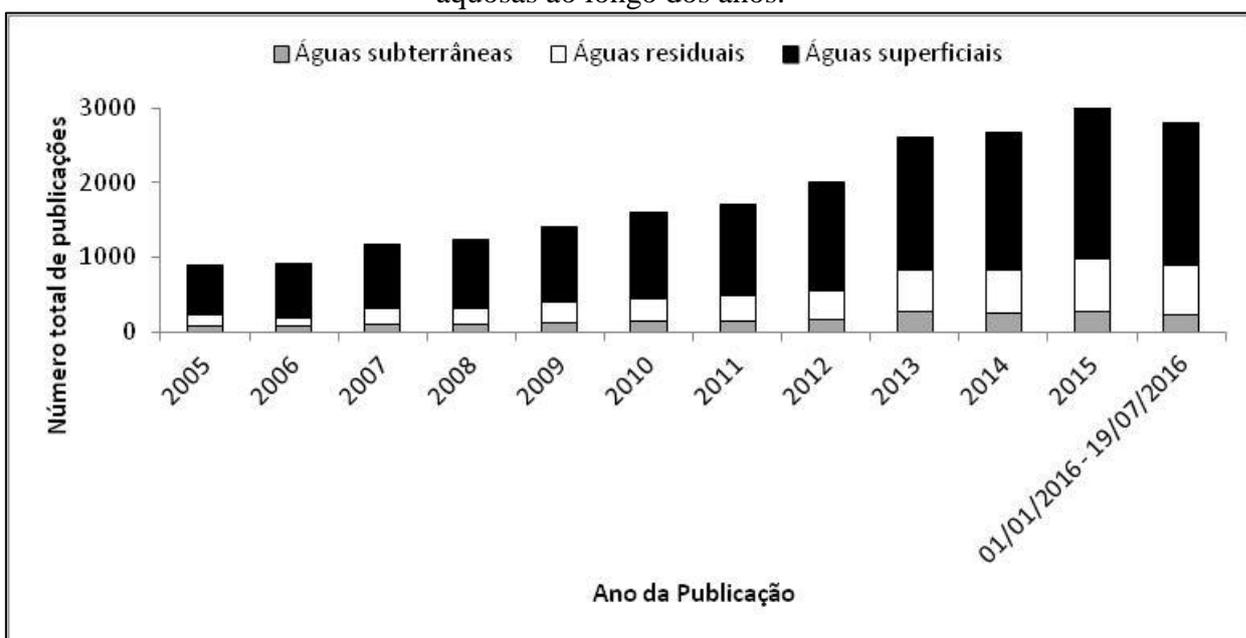
A poluição causada por indústrias é bastante variada, já que existem diversos seguimentos industriais completamente diferentes. De forma geral, a água é empregada no processo produtivo e torna-se contaminada por resíduos do processo ou dos próprios

equipamentos. Esta água contaminada pode apresentar caráter tóxico, devido à presença de substâncias como metais e micropoluentes orgânicos, o que é capaz de afetar ou inviabilizar seu tratamento da forma convencional.

2.2 Fármacos

Os compostos fármacos são importantes ao se abordar o tópico de poluição. Estes compostos são caracterizados como contaminantes emergentes pelo fato de terem sido reconhecidos recentemente como um problema ambiental. Desta forma, ainda não estão em uma lista regulatória de poluentes, visto que dados sobre suas ocorrências e riscos ao meio ambiente estão sendo avaliados (VILLAESCUSA et al., 2011). Apesar disso, a importância dada aos fármacos vem crescendo significativamente com o passar do tempo. Isto é comprovado com a apresentação da Figura 1, a qual mostra o aumento do número de publicações a respeito da presença de fármacos em diferentes matrizes aquosas ao longo dos anos.

Figura 1. Número de publicações com relação à presença de fármacos em diferentes matrizes aquosas ao longo dos anos.



Fonte: Pesquisa no Science Direct utilizando os termos *occurrence/pharmaceuticals/wastewater – surface water – groundwater*.

Após a aplicação, os fármacos são excretados através da urina e fezes tanto de pessoas como de animais, estando inalterados ou na forma de metabólitos. Adicionalmente, o descarte

inapropriado de medicamentos fora do prazo de validade ou excedentes de um tratamento também contribui para o aparecimento desses contaminantes em águas residuais (PEDROSO, 2007). Segundo Fatta-Kassinos, Meric e Nikolaou (2011), os compostos fármacos já foram detectados em uma grande variedade de amostras coletadas, tais como esgotos e águas superficiais e subterrâneas, com concentrações variando de traços a partes por bilhão. As principais fontes poluidoras são os efluentes hospitalares (LANGFORD e THOMAS, 2009; KÜMMERER, 2001) e municipais (YUAN et al., 2014), onde é possível detectar uma série de compostos. As classes mais comumente encontradas são anti-inflamatórios, analgésicos, antibióticos, reguladores de metabolismo de lipídeos, esteroides e hormônios relacionados, bloqueadores beta e terapêuticos para câncer.

Um problema associado aos fármacos reside no fato de que boa parte deles não é completamente removida com os métodos tradicionais de tratamento de água e esgoto. Isto acarreta na entrada destes compostos no meio ambiente e no seu aparecimento até mesmo na água potável. A maior preocupação é com os antibióticos e hormônios, os quais podem causar desenvolvimento de resistência patogênica e disfunções endócrinas (DOMÍNGUEZ et al., 2011). Santos et al. (2009) investigaram a presença de quatro anti-inflamatórios, um antipirético e cafeína no afluente e efluente de estações de tratamento de água na Espanha, provando a presença destes compostos em ambas as correntes e fornecendo percentuais de remoção. Hernando et al. (2006), realizaram uma compilação de estudos mostrando a presença de fármacos no efluente de estações de tratamento de esgoto, tornando possível a criação da Tabela 2.

Existe uma série de problemas com relação à remoção de poluentes fármacos de uma matriz aquosa, justificando a dificuldade atual das estações de tratamento. Em primeiro lugar é possível citar a grande variedade de produtos desse segmento e a não homogeneidade do mesmo. Atualmente, os fármacos já representam mais de 4.000 moléculas em mais de 10.000 especialidades diferentes, com pesos moleculares e estruturas muito variadas (CASTRO et al., 2009). Desta forma, o desenvolvimento de um método com abrangência suficiente para remover todos estes compostos é bastante desafiador.

Os fármacos também são considerados compostos persistentes ou pseudopersistentes, outro fator que dificulta sua remoção completa. Quando liberados no meio ambiente, estes compostos sofrem os mesmos processos de degradação natural dos demais contaminantes orgânicos. Por outro lado, o processo de degradação biótico, ou seja, através da ação de microorganismos, é ineficiente ou inexistente para a maioria dos fármacos, visto que em geral eles são projetados para ter uma boa resistência à biodegradação (a estabilidade aumenta a

ação farmacológica desejada). É esperado que a maioria dos fármacos seja eliminada através de processos de degradação abióticos, tais como hidrólise, fotólise e reações redox (FATTA-KASSINOS, MERIC e NIKOLAOU, 2011). Mesmo que em alguns casos exista a possibilidade de degradação, esses compostos ainda devem ser considerados como pseudopersistentes. A contínua inserção dos mesmos nos meios hídricos acaba garantindo uma concentração aproximadamente constante ou gradualmente crescente e a natureza polar e não volátil da grande maioria dos fármacos impede que eles escapem do meio aquoso (HERNANDO et al., 2006).

Tabela 2. Concentrações médias de fármacos encontrados no efluente de estações de tratamento de esgoto.

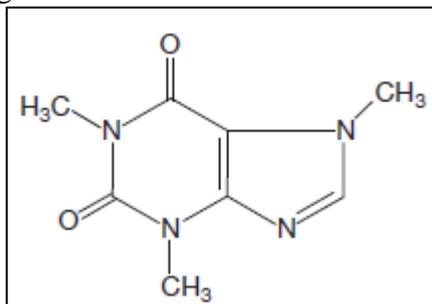
Classe do medicamento	Medicamento	Concentração média (ng L⁻¹)
Antibióticos	Trimetoprima	154
	Sulfametoxazol	128
	Eritromicina	886
	Roxitromicina	680
Analgésicos e anti-inflamatórios	Diclofenaco	1276
	Ibuprofeno	2134
	Naproxeno	1847
	Cetoprofeno	733
Reguladores de metabolismo de lipídeos	Bezafibrato	2353
	Fenofibrato	110
	Genfibrozila	2366
Bloqueadores beta	Propranolol	676
	Betaxolol	190
	Metoprolol	777
Antiepiléptico	Carbamazepina	1625
Hormônios esteróides	17- α -Etil Estradiol	7
	Dietilestilbestrol	20
	Acetato de Dietilestilbestrol	18

Fonte: Adaptado de Hernando et al., 2006.

2.3 Cafeína

A cafeína é um alcaloide pertencente à família das metilxantinas. Quando pura, apresenta-se na forma de um sólido branco, sem odor e com um leve gosto amargo. Sua fórmula química é $C_8H_{10}N_4O_2$ e sua estrutura é representada pela Figura 2.

Figura 2. Fórmula estrutural da cafeína.



Fonte: Preedy, 2012.

A cafeína é um estimulante do sistema nervoso capaz de aumentar a vigilância ao mesmo tempo em que reduz a fadiga e o tempo de reação para algumas tarefas. Muitas vezes este componente é classificado como um fármaco, o que pode ser explicado por sua grande utilização como adjuvante em combinações analgésicas de medicamentos. A cafeína pode ser encontrada em remédios para gripe e analgésicos, além de anorexígenos, estimulantes e cosméticos com absorção transdérmica (BENOWITZ, 1990; OESTREICH-JANZEN, 2016).

O metabolismo da cafeína no corpo humano é bastante elevado e rápido, sendo apenas uma pequena quantidade excretada. Adicionalmente, ela é um componente biodegradável, necessitando de três a seis semanas para ser naturalmente mineralizada (OESTREICH-JANZEN, 2016). Mesmo assim, esse componente aparece em vários estudos a respeito de águas superficiais e residuais, sendo inclusive utilizado como um indicador de influência antropogênica.

Loos et al. (2009) coletaram cento e vinte e duas amostras de rios europeus de vinte e sete países diferentes, analisando a presença de trinta e cinco compostos selecionados. A cafeína foi encontrada em 95% das amostras, apresentando uma concentração média de 963 ng L^{-1} , com valor máximo de 39.813 ng L^{-1} , os maiores valores encontrados entre todos os compostos analisados.

Santos et al. (2009) monitoraram a presença de seis fármacos no afluente e efluente de quatro estações de tratamento de água na Espanha ao longo de um ano, totalizando sessenta e três amostras. A cafeína foi encontrada em todas elas, apresentando concentração média de

6,17 e 2,02 $\mu\text{g L}^{-1}$ no afluente e efluente, respectivamente. A concentração máxima no efluente foi de 182 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o percentual de remoção médio variou entre 44 e 75% para as estações.

Pereira et al. (2016) investigaram a presença de trinta e três componentes na Baía de Santos, coletando água de cinco pontos diferentes nas profundidades de um e oito metros, totalizando dez amostras. Nove compostos foram encontrados, com a cafeína apresentando concentrações entre 84,4 e 648,9 ng L^{-1} .

Deblonde, Cossu-Leguille e Hartemann (2011) coletaram dados de quarenta e quatro publicações com análises de poluentes emergentes no afluente e efluente de estações de tratamento de água. No total, cinquenta e seis componentes foram listados no estudo, sendo que a cafeína apresentou a maior concentração no afluente: média de 56,634 $\mu\text{g L}^{-1}$ e máximo de 118 $\mu\text{g L}^{-1}$. A concentração de cafeína média no efluente foi de 1,771 $\mu\text{g L}^{-1}$, totalizando um percentual de remoção médio de 96,9%.

Canela et al. (2014) analisaram a presença de cafeína em cem amostras de água para consumo humano coletadas entre 2011 e 2012 de vinte e uma capitais mais o Distrito Federal do Brasil, concluindo que 93% das amostras apresentavam contaminação. Os valores encontrados variaram de 1,8 a 2.769 ng L^{-1} para as cidades de Porto Velho e Porto Alegre, respectivamente. Além de apresentar a maior concentração, a cidade gaúcha exibiu o maior valor médio (1.211 ng L^{-1}).

Uma explicação para a presença marcante da cafeína nos meios hídricos reside no fato dela ser a substância alteradora de comportamento mais consumida mundialmente, com uma média estimada de 70 a 76 mg por pessoa por dia (FREDHOLM et al., 1999). Os seres humanos ingerem cafeína através de bebidas produzidas a partir de plantas que contém esta substância, tais como café, chá, mate, guaraná e cola, além dos refrigerantes, aos quais ela é adicionada artificialmente. Ademais, alguns alimentos como o chocolate também contém cafeína e medicamentos que possuem este componente em suas fórmulas usualmente não necessitam de prescrição médica, sendo vendidos livremente e em grandes volumes.

É importante destacar que o consumo em quantidades moderadas de cafeína não causa efeitos adversos significativos à saúde humana. A ingestão máxima indicada é de até 200 mg em uma única dose ou 400 mg ao longo de um dia (OESTREICH-JANZEN, 2016). Isto pode levar à conclusão de que não é necessário avaliar a influência de concentrações muito pequenas encontradas nos estudos citados e demais trabalhos presentes na literatura, as quais estão na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . Contudo, sempre deve ser levado em conta o efeito que a

cafeína pode causar nas demais formas de vida presentes nos meios hídricos e possíveis efeitos tóxicos sinérgicos quando combinada com outros poluentes comumente encontrados.

2.4 Métodos de tratamento para remoção de cafeína de soluções aquosas

Como citado anteriormente e comprovado através de estudos (CANELA et al., 2014; DEBLONDE, COSSU-LEGUILLE E HARTEMANN, 2011; SANTOS et al., 2009), a cafeína, assim como outros compostos fármacos, não é completamente removida em estações de tratamento de água. Isto leva a conclusão de que os métodos tradicionais de coagulação, sedimentação, filtração e desinfecção não apresentam eficiência adequada para a remoção deste componente. Gadipelly et al. (2014) afirmam que métodos de tratamento biológicos, incluindo aeróbio e anaeróbio, têm sido empregados tradicionalmente para lidar com efluentes contaminados com fármacos. Por outro lado, a baixa biodegradabilidade desses compostos leva a uma eficiência insuficiente deste tipo de tratamento. Segundo Villaescusa et al. (2011) uma remoção completa pode ser garantida com a utilização de tecnologias avançadas, como ozonização e processos oxidativos avançados, osmose inversa, filtração por membrana e adsorção.

A filtração por membrana é um processo de separação proporcionado por uma barreira semipermeável, a qual normalmente é formada por um fino filme polimérico não poroso, mas que também pode ser constituída por um material polimérico poroso, cerâmico ou metálico. Esta barreira irá separar a corrente de alimentação em duas novas correntes, chamadas de concentrado (ou retido) e permeado (ou filtrado) (SEADER e HENLEY, 1998). Os poluentes presentes na alimentação serão retidos pela membrana devido a três efeitos principais: estérico, exclusão por carga ou adsorção na superfície da membrana (SUI et al., 2010).

Processos que utilizam membrana têm sido aplicados como uma tecnologia promissora para o tratamento de micropoluentes orgânicos da água, principalmente a nanofiltração e osmose inversa. Ultrafiltração e microfiltração são capazes de remover apenas alguns contaminantes emergentes.

Mahlangu et al. (2014) investigaram a nanofiltração de solução aquosa contendo 10 mg L^{-1} de cafeína em uma membrana Dow-Filmtec NF-270. O resultado obtido foi uma rejeição percentual de 85%.

Sui et al. (2010) estudaram a presença de cafeína e outros quatorze componentes no efluente de quatro estações de tratamento de água na China. Uma das estações possui unidade de tratamento avançado com microfiltração e osmose inversa em série, a qual, como

observado pelos autores, foi capaz de remover todos os componentes abaixo do limite detectável, com exceção da cafeína que apresentou percentual de remoção de 50 a 80%.

Urutiaga et al. (2013) utilizaram ultrafiltração e osmose inversa em série para tratar o efluente de uma estação de tratamento de água na Espanha. As membranas utilizadas foram AquaFlex™ (Norit) e LCF1-4040 (Hydranautics) para a ultrafiltração e osmose inversa, respectivamente. Dentre os componentes analisados, a cafeína foi a que apresentou a maior concentração no efluente da estação de tratamento, com $5,8 \mu\text{g L}^{-1}$. Observou-se que a ultrafiltração foi incapaz de reter a cafeína, porém a osmose inversa apresentou um total de 99,8% de retenção.

Apesar da utilização de membranas ser uma tecnologia promissora, duas desvantagens marcantes podem ser apontadas. A primeira delas é a colmatação ou *fouling*, que consiste no depósito ou adsorção de substâncias na superfície ou interior dos poros da membrana. Esta característica é responsável por reduzir a qualidade e a vazão da água tratada, assim como o tempo de vida da membrana (MAHLANGU et al., 2014). Adicionalmente, este método de tratamento não mineraliza os poluentes nem os remove da solução aquosa. Estes componentes são acumulados na corrente concentrada, tornando necessária a utilização de uma etapa adicional de tratamento e elevando o custo do processo (URTIAGA et al., 2013). Benner et al. (2008) afirmam que o concentrado proveniente da osmose inversa pode apresentar uma concentração de poluentes três a quatro vezes maior que da corrente afluenta do processo, além de constituir de 20 a 50% do volume total desta.

Os processos oxidativos avançados apresentam-se como uma boa opção para o tratamento de águas residuais contaminadas com micropoluentes, pelo fato de promoverem a eliminação destes compostos mesmo em concentrações muito baixas. Além disso, diferentemente de outros métodos, os processos oxidativos avançados são capazes de degradar os poluentes através da ação do radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$), mineralizando-os ao invés de promover uma mudança de fase ou separação. Para a remoção de cafeína de solução aquosa, as tecnologias que se destacam na literatura são o foto-Fenton e a combinação entre peróxido de hidrogênio e fotólise UV.

Trovó et al. (2013) investigaram a degradação da cafeína por foto-Fenton em três matrizes aquosas: uma solução sintética com água ultrapura, água superficial de um rio responsável pelo abastecimento da cidade de Uberlândia e o efluente de uma estação de tratamento de esgoto desta mesma cidade. Os parâmetros variados para otimização do processo foram as concentrações de cafeína, de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio. Na condição ideal, que correspondeu às concentrações de 52, 10 e 42 mg L^{-1} , respectivamente,

atingiu-se o limite de quantificação da cafeína em 20 min e em 120 min 78% de mineralização foi obtida. Este resultado foi observado para a solução sintética e água superficial. No caso do efluente da estação de tratamento, foi necessário 40 min para remoção total do poluente. O pH utilizado em todos os casos foi fixado na faixa de 2,5 a 2,8.

Afonso-Olivares et al. (2016) testaram a eficiência de UV e UV/H₂O₂ na degradação de vinte e três componentes fármacos presentes após a etapa de microfiltração e antes da osmose inversa de uma estação de tratamento de água na Espanha. A concentração inicial de cafeína utilizada foi de 1.410 ng L⁻¹. O tratamento exclusivamente com UV, realizado em um reator com quatro lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão de 14 W, teve um tempo de reação de 45 min e apresentou 10,99% de degradação da cafeína. No caso do tratamento com UV/H₂O₂, a concentração ideal de peróxido de hidrogênio foi determinada como sendo 20 mg L⁻¹, totalizando 81% de degradação da cafeína.

Desvantagens também são encontradas na aplicação de processos oxidativos avançados. Fatta-Kassinos, Meric e Nikolaou (2011) citam a possibilidade de geração de novos compostos que podem ser mais ativos biologicamente, ou seja, podem apresentar maior toxicidade. Secco (2015) afirma que o custo de implementação dos processos oxidativos avançados é elevado, o que, juntamente com a utilização de reagentes instáveis, dificulta a aplicação destes processos em larga escala. Além disso, as reações Fenton apresentam forte dependência com o pH e a utilização de ferro no processo gera a contaminação do meio com este elemento.

Margot et al. (2013) indicam a ozonização e a adsorção em carvão ativado como os métodos atuais capazes de remover micropoluentes com potencial para aplicação em larga escala, levando em conta a eficiência, custo e requerimento energético dos processos. Estes autores realizaram um estudo em escala piloto em uma estação de tratamento de água na Suíça, comparando tanto eficiência quanto custos associados à ozonização e adsorção em carvão ativado em pó. A cafeína apresentou uma remoção maior que 92% para a ozonização e de 65% para a adsorção, com custos calculados para os métodos de 0,176 e 0,161 €/m³, respectivamente. De forma geral, com 5,7 mg L⁻¹ de ozônio e 15 mg L⁻¹ de carvão ativado, obteve-se uma remoção média de 80% dos mais de setenta poluentes analisados.

Ternes et al. (2003) também utilizaram a ozonização para remover a cafeína juntamente com outros vinte e nove componentes. Em pH 7,2, com 18 min de tempo de reação e 10 mg L⁻¹ de ozônio, a concentração de cafeína ficou abaixo do limite detectável, totalizando uma remoção percentual maior que 87%.

Na ozonização o ozônio ataca seletivamente certos grupos funcionais de moléculas orgânicas através de mecanismos eletrofílicos, promovendo a degradação (GADIPELLY et al., 2014). Estes mecanismos geram o mesmo problema dos processos oxidativos avançados: a formação de subprodutos desconhecidos que podem apresentar toxicidade superior aos poluentes originais. Por esse motivo, a adsorção é preferível, visto que produz efluentes de alta qualidade sem formar subprodutos. A remoção de cafeína por adsorção já foi abordada (MARGOT et al., 2013; MESTRE et al., 2014; NAM et al., 2014; SOTELO et al., 2012a; SOTELO et al., 2012b; SOTELO et al., 2014), apresentando percentuais de remoção entre 67 e 96,6%.

Os itens subsequentes abordarão melhor o fenômeno de sorção, o qual compreende a adsorção. Serão mostrados modelos para representar as isotermas de equilíbrio de adsorção, classificações usuais para estas isotermas, assim como informações relevantes a respeito do carvão ativado, o adsorvente mais conhecido e empregado.

2.5 Sorção

A sorção é um processo de transferência de massa de um ou mais componentes de uma fase fluida para a superfície ou o interior de uma fase sólida, sendo o primeiro caso designado mais especificamente como adsorção e o segundo como absorção. Frequentemente ambos os processos ocorrem simultaneamente, justificando o emprego do termo genérico sorção (BRUNAUER, 1943).

Três nomenclaturas importantes são utilizadas no estudo da sorção: soluto, sorvato e sorvente. O último se refere ao sólido que retém o componente de interesse em sua superfície, interior ou ambos. Os demais são atribuídos ao componente em transição, fazendo a distinção da fase em que este se encontra presente. Quando na fase fluida, é dito soluto e quando sorvido pelo sólido, é dito sorvato.

Em um processo exclusivamente adsorptivo, moléculas, átomos ou íons em um gás ou líquido difundem-se para a superfície de um sólido, onde formam ligações químicas ou são retidos por forças intermoleculares fracas. A concentração preferencial na superfície é justificada pela presença de forças não balanceadas do adsorvente nesta região. Em seu interior, por outro lado, todas as suas moléculas são cercadas por outras iguais, tornando as forças balanceadas (CRITTENDEN e THOMAS, 1998).

As ligações na superfície, como já citado, podem ser físicas ou químicas, gerando duas classificações importantes que distinguem o processo de adsorção em fisissorção e

quimissorção. O primeiro caso é caracterizado por ocorrer de forma rápida e não específica, onde há apenas interações de van der Waals, eletrostáticas ou hidrofóbicas entre adsorvente e adsorvato, ou seja, sem transferência de elétrons. Estas interações são de longo alcance, mas fracas e facilmente reversíveis, apresentando uma entalpia da ordem de grandeza da condensação, com valores típicos em torno de 20 kJ mol^{-1} . Uma molécula fisicamente adsorvida mantém suas características, forma e ligações, podendo apenas ocorrer uma polarização provocada pelo adsorvente. Uma peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de formação de multicamadas adsorvidas, fato que é possibilitado pelas forças de longo alcance (ATKINS e DE PAULA, 2004; MORENO-CASTILLA, 2004; RUTHVEN, 1984).

Na quimissorção, o adsorvato se liga quimicamente com o adsorvente, formando ligações, normalmente, covalentes. Este processo é específico e pode ser lento e irreversível devido à energia de ativação necessária à reação. Diferentemente do caso anterior, a entalpia deste processo é mais elevada, atingindo a ordem de grandeza de entalpias de reações químicas (na faixa de 200 kJ mol^{-1}). Vale destacar também que a adsorção química enfraquece ou até rompe as ligações das moléculas do adsorvato, o que explica o porquê dos adsorventes serem muitas vezes empregados como catalisadores. Outras diferenças importantes são a formação exclusiva de monocamada e a possibilidade do processo ocorrer em uma faixa de temperaturas mais ampla (ATKINS e DE PAULA, 2004; RADEKI, 1999; RUTHVEN, 1984).

Diversos fatores influenciam a adsorção, sendo possível relacioná-los em quatro categorias: características do adsorvato, do adsorvente, da solução e do ambiente. No caso do adsorvato, o tamanho das partículas, a solubilidade no solvente e os grupos funcionais presentes são preponderantes. O tamanho define a acessibilidade aos poros do adsorvente, desta forma moléculas pequenas como o fenol podem acessar microporos, enquanto matéria orgânica natural e bactérias tem acesso apenas a mesoporos e macroporos, respectivamente. A solubilidade, por outro lado, influi sobre a hidrofobicidade do soluto e, conseqüentemente, as interações hidrofóbicas entre este e o adsorvente. Da mesma forma, os grupos funcionais apresentam grande influência sobre as interações adsorvato-adsorvente (MORENO-CASTILLA, 2004).

As características do adsorvente que influenciam na adsorção são: área superficial, estrutura dos poros, grupos funcionais e matéria inorgânica. A área superficial é diretamente proporcional ao número de sítios ativos disponíveis para adsorver o soluto, assim quanto maior for a área, maior será a quantidade adsorvida, desde que não ocorra impedimento estérico das moléculas do adsorvato. A estrutura dos poros e os grupos funcionais apresentam

as mesmas funções já citadas. A primeira interfere na difusão das moléculas para áreas internas do adsorvente, enquanto que os grupos funcionais influenciam as interações adsorvato-adsorvente. Por fim, por ser não porosa, a matéria inorgânica tem um efeito prejudicial para adsorventes como os carvões ativados, reduzindo a capacidade de adsorção, além de tornar o sólido mais hidrofílico (MORENO-CASTILLA, 2004).

No caso da solução, o pH é um dos fatores chave que controlam o processo de adsorção. Ele determina a carga superficial do adsorvente e a dissociação ou protonação do soluto, caso este seja um eletrólito. Portanto, o pH controla as interações eletrostáticas entre adsorvente-adsorvato e soluto-soluto (MORENO-CASTILLA, 2004).

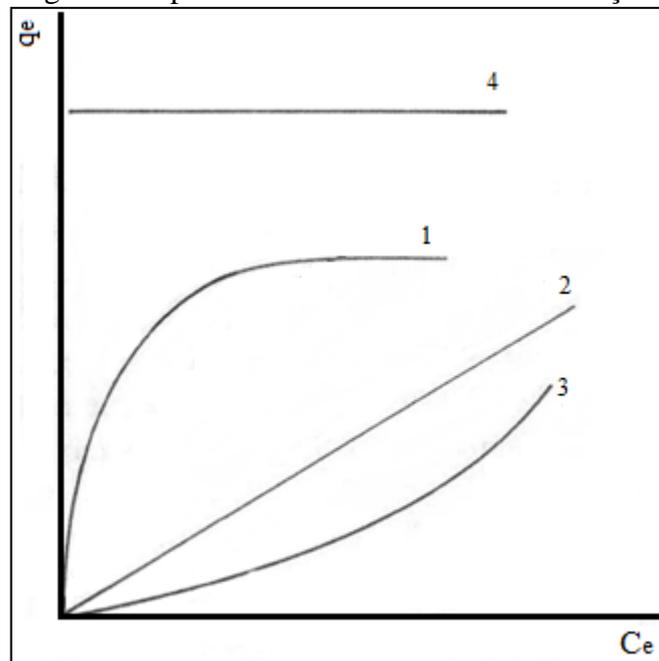
As características ambientais estão relacionadas com a temperatura e pressão que o sistema adsorvativo é exposto. O caso da pressão é mais simples, com seu incremento significando um aumento no desempenho do processo, mesmo que pequeno. A temperatura já apresenta uma influência um pouco mais complexa. No caso de processos onde o adsorvato é um componente puro, a adsorção é sempre prejudicada em termos de quantidade adsorvida no equilíbrio com o aumento da temperatura. Isto ocorre por se tratar de um processo exclusivamente exotérmico, sendo que o aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a reação endotérmica (dessorção), de acordo com o Princípio de Le Chatelier. Por outro lado, quando o adsorvato encontra-se em uma mistura, como é o caso da adsorção de poluentes em misturas aquosas, a temperatura apresenta influência nas interações adsorvato-adsorvente e soluto-solvente, além de sempre incrementar a difusão para o interior dos poros do adsorvente. Por estes motivos, em alguns sistemas é possível obter resultados mostrando que um aumento da temperatura acarreta em uma maior capacidade de adsorção (FONTECHA-CÁMARA et al., 2006; HONGXIA et al., 2016). Adicionalmente, deve ser levado em conta que a velocidade em que o processo atinge o equilíbrio é sempre maior com o aumento da temperatura, independentemente do caso (BRUNAUER, 1943).

2.5.1 Isoterma de equilíbrio de adsorção

Um conceito importante para avaliar o processo de adsorção consiste na isoterma de adsorção. Ela representa o equilíbrio estabelecido a uma temperatura constante entre a concentração de soluto presente na fase líquida (C_e) e a quantidade de adsorvato retida na superfície do sólido por grama deste sólido, a qual é expressa em termos de capacidade de adsorção (q_e). Caso a fase fluida seja um gás, a concentração é então substituída pela pressão parcial.

O formato da isoterma é uma característica importante, visto que pode fornecer informações relevantes tal como a porosidade do adsorvente. Ele depende principalmente da natureza do adsorvato e do adsorvente e, de forma simplificada e inicial, apresenta quatro variedades diferentes, assim como é mostrado na Figura 3. A curva 1 indica que a adsorção é favorável, já que para pequenas concentrações de soluto na fase fluida há uma elevada adsorção. Diferentemente desta, a curva 3 é desfavorável, visto que necessita de maiores concentrações de adsorvato na fase fluida para se obter uma boa adsorção. A curva 2 representa apenas uma variação linear da capacidade de adsorção com a concentração, enquanto a 4 representa uma isoterma irreversível, onde a concentração do adsorvato não altera o equilíbrio (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 1985).

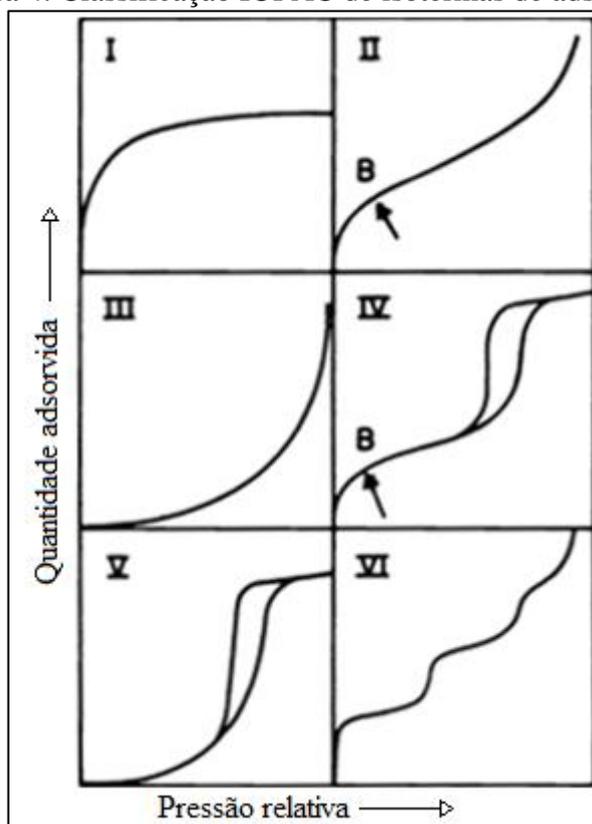
Figura 3. Tipos comuns de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1985).

Classificações mais específicas e que permitem uma melhor avaliação do processo adsorptivo são descritas pela IUPAC (1985) e Giles et al. (1960). A classificação da IUPAC (1985) foi criada para adsorção física de gases e vapores, dividindo as isotermas em seis tipos, assim como é mostrado na Figura 4.

Figura 4. Classificação IUPAC de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de IUPAC (1985).

Tipo I: É a mais comum, sendo conhecida como isoterma de Langmuir. Ela é característica de sólidos microporosos com área superficial externa relativamente pequena e tende a um valor constante quando a pressão relativa tende a 1, já que há formação de monocamada. Neste tipo de isoterma o limite de adsorção é restringido pelo volume de microporo acessível, sendo que quando todos os microporos são preenchidos, o limite de saturação é atingido.

Tipo II: É característica de sólidos não-porosos ou macroporosos. Neste caso ocorre primeiro a formação da monocamada e a partir do ponto B inicia-se a formação das multicamadas.

Tipo III: As isotermas tipo III são incomuns, com a característica marcante de serem sempre convexas em relação ao eixo da pressão relativa. Nesse caso a interação entre as moléculas de adsorvato é maior que a interação adsorvato-adsorvente. A adsorção é significativa a partir do momento em que a monocamada é completamente formada.

Tipo IV: Associada a materiais mesoporosos. Ela apresenta histerese, que é o fenômeno no qual as curvas de adsorção-dessorção não coincidem. A histerese ocorre devido

a condensação do adsorvato nos mesoporos do adsorvente. Até o ponto B é formada a monocamada e depois há a formação de multicamada.

Tipo V: É incomum e semelhante a tipo III, apresentando uma interação fraca entre adsorvato e adsorvente, podendo aparecer em certos materiais porosos. Também apresenta o fenômeno de histerese.

Tipo VI: Característica de materiais não-porosos com superfície uniforme. Esse tipo de isoterma apresenta degraus, onde cada degrau corresponde a uma camada adsorvida.

A classificação de Giles et al. (1960) foi desenvolvida para adsorção de componentes orgânicos de uma mistura aquosa e divide as isotermas em quatro classes principais: S (*sigmoidal*), L (Langmuir), H (*high affinity*) e C (*Constant partition*), fazendo a distinção de acordo com a inclinação da porção inicial da isoterma. Estas classes e seus subgrupos são retratados na Figura 5.

A classe L é a mais conhecida, com a L2 ocorrendo na grande maioria dos casos de adsorção de soluções diluídas. O fenômeno físico presente nesta classe é caracterizado pelo preenchimento gradativo dos sítios presentes no adsorvente, o que torna cada vez mais difícil para uma molécula de soluto encontrar um sítio vazio disponível à adsorção. Para aumentar a quantidade adsorvida, faz-se necessário aumentar a concentração de soluto na solução. O processo ocorre até o ponto onde não há mais sítios vacantes, estabilizando a isoterma.

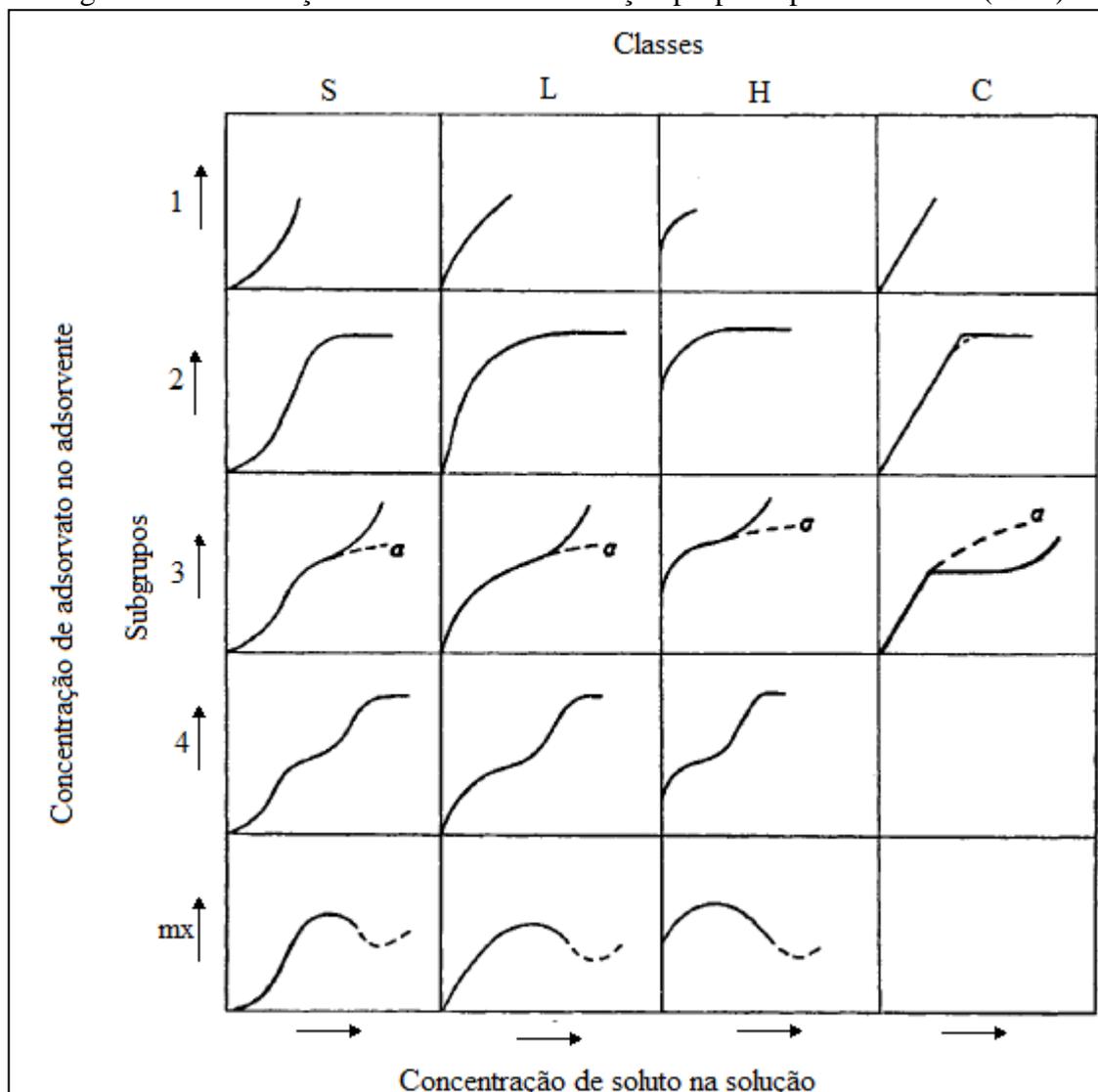
A classe H é um caso específico da anterior, onde a afinidade do soluto pelo adsorvente é forte o suficiente para que esse seja quase que completamente removido da solução. Esta classe é caracterizada por possuir seu trecho inicial quase que perfeitamente vertical, devido ao soluto ser adsorvido na forma de micelas iônicas. A parte final da isoterma apresenta o mesmo comportamento já descrito.

O caso da classe S assemelha-se aos anteriores em sua parte final, porém no trecho inicial é possível observar um aumento da inclinação da isoterma com o incremento da concentração, ou seja, quanto mais adsorvato é adsorvido, mais fácil se torna a adsorção. Este fenômeno é específico desta classe e ocorre devido às interações entre as próprias moléculas adsorvidas.

As isotermas pertencentes à classe C são caracterizadas por apresentarem uma inclinação constante, que representa uma relação fixa entre o soluto na solução e na forma de adsorvato. Esta característica se mantém até certo ponto, onde o adsorvente é completamente saturado e a isoterma se torna abruptamente horizontal. Analisando o formato linear, é possível concluir que o número de sítios ativos vacantes permanece o mesmo até o momento

da saturação. Isso pode ser explicado pela ação do adsorvato que é capaz de romper ligações do adsorvente, gerando novos sítios ativos disponíveis.

Figura 5. Classificação de isotermas de adsorção proposta por Giles et al. (1960)



Fonte: Adaptado de Giles et al. (1960).

2.5.2 Modelos de isoterma de adsorção

De acordo com Crittenden e Thomas (1998), uma grande variedade de modelos de isoterma de adsorção tem sido proposta, sendo que alguns apresentam fundamentação teórica e outros possuem uma natureza mais empírica. Dentre todos os modelos presentes na literatura, os de Freundlich (1906) e Langmuir (1918) ganham destaque, tanto por serem amplamente aceitos quanto pela simplicidade e facilidade de linearização. Adicionalmente, o modelo de Sips (1948) elimina algumas das limitações presentes nos anteriores, além de

possuir três parâmetros de ajuste. A partir de tais premissas, os modelos citados foram utilizados no presente trabalho.

Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir, representado pela Equação 1, foi desenvolvido inicialmente para a quimissorção, mas é amplamente utilizado para fisissorção, se ajustando bem aos dados experimentais de isotermas tipo I (SEADER e HENLEY, 1998).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

onde: q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio [mg g^{-1}]; $q_{\text{máx}}$ é a constante de capacidade máxima de adsorção [mg g^{-1}]; K_L é a constante de energia de adsorção [L mg^{-1}]; e C_e é a concentração de soluto na solução após o equilíbrio ter sido atingido [mg L^{-1}].

Por ter sido elaborado para a adsorção química, o modelo de Langmuir não prevê a formação de multicamadas. Inclusive, uma das premissas é que o processo adsorptivo ocorre somente até o ponto onde a superfície do adsorvente é completamente preenchida, ou seja, todos os sítios ativos são ocupados por moléculas de adsorvato. Adicionalmente, é presumido que o número de sítios ativos é fixo, sendo equivalentes e possuindo a mesma probabilidade de adsorver uma única molécula de adsorvato, independentemente da ocupação de sítios vizinhos (ATKINS e DE PAULA, 2004; RADEKI, 1999).

Outras hipóteses importantes do modelo são a perfeita uniformidade a nível microscópico da superfície, que determina a possibilidade igual de qualquer sítio ser preenchido, e o fato do calor de adsorção ser constante e independente do grau de recobrimento do adsorvente (ATKINS e DE PAULA, 2004).

De acordo com Langmuir (1918), o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, uma constante adimensional dada pela Equação 2, pode ser utilizado para avaliar características da isoterma. A Tabela 3 mostra a relação destas características com os respectivos valores do parâmetro.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_m} \quad (2)$$

onde: R_L é o parâmetro de equilíbrio; e C_m é a maior concentração inicial do soluto na solução.

Tabela 3. Relação entre o parâmetro de equilíbrio e o tipo de isoterma.

Parâmetro de equilíbrio R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Isoterma de Freundlich

A Equação 3 é atribuída a Freundlich, mas foi idealizada anteriormente por van Bemmelen em 1888 e Boedecker em 1895 (SEADER e HENLEY, 1998).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde: q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio [mg g^{-1}]; K_f é a capacidade de adsorção [$\text{mg g}^{-1} \cdot [\text{L mg}^{-1}]^{1/n}$]; n é um parâmetro empírico adimensional; e C_e é a concentração de soluto na solução após o equilíbrio ter sido atingido [mg L^{-1}].

Este modelo é utilizado para fisissorção, já que considera o processo reversível e prevê a formação de múltiplas camadas. A grande vantagem em relação ao modelo de Langmuir reside no fato da superfície ser considerada heterogênea, o que permite assumir a distribuição não uniforme de calor adsortivo. Conforme o adsorvente vai sendo coberto, a tendência é que o calor de adsorção diminua, o que é previsto pelo modelo de Freundlich. Além disso, as interações entre as moléculas do adsorvato não são negligenciadas, uma hipótese mais realista (CRITTENDEN e THOMAS, 1998).

É importante salientar que o modelo de Freundlich não apresenta um limite para a capacidade de adsorção, tendendo ao infinito com o aumento da concentração do soluto. Isto o impede de representar adequadamente isotermas com patamares, como as do tipo I, IV e V.

De acordo com Seader e Henley (1998), o parâmetro empírico n apresenta valores em torno de um a cinco. Este parâmetro é importante para avaliar o tipo de isoterma. Observando-se a natureza da função é simples de deduzir que quando $0 < n < 1$, a isoterma apresentará um

comportamento desfavorável. Opostamente, $n > 1$ tornará a isoterma favorável. Por fim, n é igual a um para uma isoterma linear e igual à zero para isotermas irreversíveis.

Isoterma de Sips

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos apresentados anteriormente. Por este motivo, é usualmente encontrado na literatura como modelo de Freundlich-Langmuir, sendo representado pela Equação 4.

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_S \cdot C_e^\gamma}{1 + K_S \cdot C_e^\gamma} \quad (4)$$

onde: q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio [mg g^{-1}]; $q_{\text{máx}}$ é a constante de capacidade máxima de adsorção [mg g^{-1}]; K_S é a constante de equilíbrio de Sips [L mg^{-1}] $^\gamma$; γ é um parâmetro empírico adimensional; e C_e é a concentração de soluto na solução após o equilíbrio ter sido atingido [mg L^{-1}].

O modelo de Sips apresenta melhorias em relação aos anteriores. Primeiramente, o parâmetro γ indica o grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente conforme se afasta da unidade, eliminando a restrição de superfícies uniformes presente no modelo de Langmuir. Adicionalmente, a presença da constante de capacidade máxima de adsorção indica um limite para q_e , diferentemente do modelo de Freundlich, onde q_e tende ao infinito com o aumento da concentração de soluto na solução.

Vale destacar que a Equação 4 se reduz ao modelo de Langmuir quando γ é igual a um. Além disso, com baixas concentrações de soluto na solução, ou quando a constante de equilíbrio de Sips apresenta valores reduzidos, o termo $K_S \cdot C_e^\gamma$ torna-se muito pequeno em relação a unidade e o modelo de Sips se torna igual ao de Freundlich.

2.6 Sólidos adsorventes

A maioria dos sólidos tem a habilidade de adsorver componentes de gases e líquidos, porém somente alguns apresentam as características fundamentais que tornam o adsorvente apto a ser utilizado comercialmente. De acordo com Seader e Henley (1998), essas características são:

- alta seletividade para possibilitar separações finas;
- alta capacidade para minimizar a quantidade de adsorvente necessária;
- estabilidade química, térmica e insolubilidade no fluido de contato, visando preservar a quantidade de adsorvente e suas propriedades;
- estabilidade mecânica de forma a minimizar desgaste do adsorvente;
- inexistência de tendência a promover reações químicas indesejadas;
- capacidade de regeneração para reaproveitamento do material;
- cinética favorável que propicie um processo rápido; e
- baixo custo de síntese e do material precursor de forma a tornar a adsorção economicamente competitiva com outras técnicas de separação e purificação.

O requisito da elevada capacidade de adsorção restringe a escolha a sólidos microporosos, por possuírem uma grande área superficial. Isto inclui os adsorventes comerciais mais comumente utilizados: carvão ativado, sílica gel, alumina ativada e zeólitas. Estes materiais são encontrados normalmente na forma de *pellets*, grãos ou pó, apresentando áreas superficiais variando entre 200 e 1.200 m² g⁻¹ (SEADER e HENLEY, 1998). A Tabela 4 apresenta alguns valores representativos de diâmetro médio de poro (d_p) e área superficial dos adsorventes comerciais citados.

O diâmetro médio de poro é uma característica importante de um adsorvente. De acordo com a IUPAC (1985), sólidos podem ser classificados como macroporosos ($d_p > 50$ nm), mesoporosos (2 nm $< d_p < 50$ nm) e microporosos ($d_p < 2$ nm). Faz-se a ressalva que a maioria dos adsorventes é amorfa, ou seja, não possui uma estrutura bem definida, apresentando redes interconectadas de microporos, mesoporos e macroporos (CRITTENDEN e THOMAS, 1998).

Tabela 4. Diâmetro médio de poro e área superficial de adsorventes comerciais.

	Diâmetro médio de poro (nm)	Área superficial (m² g⁻¹)
Alumina ativada	1 - 7,5	320
Sílica gel		
Poros pequenos	2,2 - 2,6	750 - 850
Poros grandes	10 - 15	300 - 350
Carvão ativado		
Poros pequenos	1 - 2,5	400 - 1200
Poros grandes	> 3	200 - 600
Zeólita	0,3 - 1	600 - 700

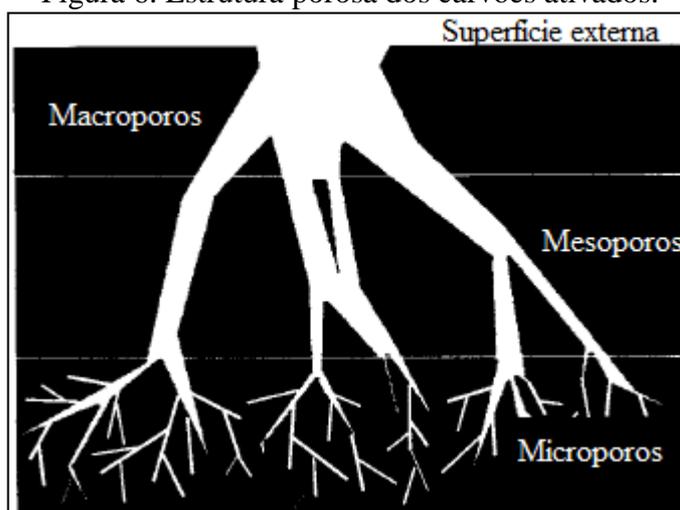
Fonte: Adaptado de Seader e Henley (1998).

2.7 Carvão ativado

O carvão ativado é um material amorfo que não possui uma forma química específica, sendo, possivelmente, o sólido mais utilizado em processos de adsorção. Isto se deve a duas características marcantes: sua reconhecida eficiência de remoção de compostos orgânicos apolares ou fracamente polares de correntes líquidas e gasosas contaminadas e a facilidade de regeneração do material. Estas características podem ser explicadas pela estrutura altamente porosa, representada pela Figura 6, e caráter hidrofóbico da superfície, assim como pelas interações fracas normalmente formadas entre adsorvente-adsorvato (SEADER e HENLEY, 1998). Ruthven (1984) cita as aplicações deste material na descoloração do açúcar, purificação de água, recuperação de solventes e adsorção de vapores da gasolina em sistemas automotivos.

A síntese do carvão ativado é realizada a partir da oxidação parcial de uma variedade de materiais. Estes materiais são nomeados precursores e os mais comuns são a casca de coco, caroços de frutas, madeira, carvão, linhita, turfa, resíduos de petróleo e ossos, devido ao baixo custo de aquisição, elevado teor de carbono e pequeno percentual de cinzas (CRITTENDEN e THOMAS, 1998). Menéndez-Díaz e Martín-Gullón (2006) afirmam que quase qualquer material carbonoso pode ser transformado em carvão ativado, sendo que parte da matéria inorgânica (cinzas) do precursor utilizado fará parte do adsorvente sintetizado, apresentando influência negativa por reduzir a capacidade de adsorção.

Figura 6. Estrutura porosa dos carvões ativados.



Fonte: Adaptado de Menéndez-Díaz e Martín-Gullón (2006)

Além da matéria inorgânica, Menéndez-Díaz e Martín-Gullón (2006) indicam outras duas características significativas em um carvão ativado: a estrutura porosa e os grupos funcionais superficiais. Os altos valores de área superficial de carvões ativados devem-se principalmente a contribuição dos microporos, com 90 a 95% do total da área superficial sendo devida a eles. É importante levar em conta o fato de que a capacidade de adsorção não é necessariamente proporcional à área superficial, visto que em algumas situações as moléculas de adsorvato podem ser grandes o suficiente para não alcançarem os microporos. Geralmente, carvões ativados altamente microporosos são utilizados para adsorção de gases e vapores, enquanto que meso e macroporosos são necessários para a adsorção em fase líquida. Esta distinção é mostrada na Tabela 4, onde há a presença de carvão ativado de poro pequeno e grande.

Com relação aos grupos funcionais, os carvões ativados possuem átomos diferentes do carbono em sua composição, tais como oxigênio e hidrogênio. Estes elementos formam grupos funcionais superficiais que concedem propriedades químicas diferentes ao adsorvente. Apesar de serem responsáveis por uma diminuta porção da área superficial total do carvão ativado, pequenas variações dos grupos funcionais podem produzir mudanças importantes da capacidade de adsorção, pelo fato de influenciarem as interações entre adsorvato e adsorvente. Este fenômeno pode ser justificado por dois fatores: a modificação do caráter hidrofóbico do carvão ou a mudança da carga da superfície. No primeiro caso, o acréscimo dos grupos polares contendo oxigênio aumenta a hidrofiliabilidade do carvão ativado, devido à formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água. Com relação à carga da superfície, os carvões ativados são naturalmente anfóteros, ou seja, apresentam grupos funcionais ácidos e

básicos que coexistem, mas podem ter suas cargas alteradas com mudanças nos grupos (MENÉNDEZ-DÍAZ e MARTÍN-GULLÓN, 2006).

2.7.1 Processo de ativação

A forma de ativação pode ser classificada em dois grupos: física, que também é conhecida como ativação térmica, e química, havendo diferenças significativas entre os procedimentos e agentes ativantes utilizados.

Ativação física

A ativação física geralmente, mas não necessariamente, consiste de duas etapas consecutivas. A primeira delas é a carbonização térmica em atmosfera inerte do precursor. Nesta etapa há a desvolatilização de parte do sólido, gerando uma porosidade inicial e um material rico em carbono. O segundo passo é a ativação propriamente dita, onde o produto da etapa anterior é parcialmente gaseificado com um agente oxidante (normalmente vapor ou dióxido de carbono). Quando as duas etapas ocorrem simultaneamente, o processo é chamado de ativação direta.

A faixa de temperaturas utilizada para a carbonização é de 400 a 850 °C e o resultado desta etapa, além do sólido obtido, é uma fração gasosa rica em hidrocarbonetos leves, dióxido e monóxido de carbono, oxigênio e hidrogênio, juntamente com alcatrão (a fase líquida). Vale destacar que o material sólido obtido nesta etapa apresenta uma porosidade apenas inicial, não sendo propício para utilização em processos de adsorção (YAHYA, AL-QODAH e NGAH, 2015).

Com o fim da carbonização, os poros formados estarão obstruídos com resíduo líquido. A ativação, que ocorre em temperaturas usualmente entre 600 e 900 °C, tem como objetivo remover esse líquido e oxidar parcialmente o carvão, tornando a porosidade do material mais desenvolvida (YAHYA, AL-QODAH e NGAH, 2015).

Ativação química

Diferentemente da ativação física, a ativação química (ou oxidação úmida) é realizada com uma única etapa de tratamento térmico. O precursor é primeiramente impregnado com um agente químico inorgânico e depois sofre o processo de carbonização da mesma forma

que anteriormente. Depois da carbonização, o material deve ser lavado para eliminar o excesso de agente ativante, juntamente com os demais componentes presentes nos poros do carvão ativado. A temperatura de carbonização depende do reagente utilizado, ficando geralmente em torno de 400 a 800 °C (MENÉNDEZ-DÍAZ e MARTÍN-GULLÓN, 2006; YAHYA, AL-QODAH e NGAH, 2015).

Neste tipo de ativação, os agentes químicos têm como função oxidar e desidratar o material precursor, aumentando sua porosidade. Vários compostos inorgânicos podem ser utilizados como agentes ativantes, alterando não apenas a porosidade do adsorvente resultante, mas também os grupos superficiais formados. No caso de materiais lignocelulósicos, ou seja, biomassa de origem vegetal, os compostos mais comumente utilizados são o ácido fosfórico e o cloreto de zinco. Apesar de o último gerar carvões ativados com área superficial maior e estrutura microporosa mais bem desenvolvida, o ácido fosfórico é preferível. Isto se deve ao impacto ambiental que o cloreto de zinco é capaz de causar devido à presença de zinco residual no adsorvente sintetizado (YAHYA, AL-QODAH e NGAH, 2015).

Além do agente químico utilizado, Menéndez-Díaz e Martín-Gullón (2006) e Yahya, Al-Qodah e Ngah (2015) afirmam que as principais variáveis que afetam a ativação química são a temperatura, taxa de aquecimento e tempo da carbonização, fluxo de nitrogênio (ou outro gás inerte utilizado) e a razão de impregnação, a qual corresponde à razão entre a massa de agente ativante e de material precursor.

É inevitável realizar uma comparação entre as duas formas de ativação. Na maioria dos casos a química é superior à física. Ela precisa de temperaturas menores, necessita de apenas uma etapa com aquecimento, apresenta um maior rendimento e gera carvões ativados com maior área superficial e estrutura microporosa mais bem desenvolvida. Por outro lado, a corrosividade do agente químico utilizado é um problema, assim como o destino que deve ser dado a ele com o fim do processo. Adicionalmente, os carvões ativados obtidos através da ativação química apresentam uma resistência mecânica menor do que os ativados fisicamente, o que pode dificultar sua utilização na forma de grãos (MENÉNDEZ-DÍAZ e MARTÍN-GULLÓN, 2006).

2.7.2 Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas

Em processos de separação ou purificação o custo dos adsorventes comerciais pode ser limitante, gerando a necessidade de desenvolver novos materiais com investimentos menores

ao mesmo tempo em que as características fundamentais já destacadas são mantidas. Uma alternativa é a sintetização de carvão ativado utilizando resíduos agrícolas como precursores. Estes materiais são interessantes por ser uma fonte barata, ou até mesmo gratuita, disponível em grandes quantidades e renovável. Adicionalmente, resíduos agrícolas apresentam como característica um alto teor de carbono e de conteúdo volátil, juntamente com baixa quantidade de matéria inorgânica. As Tabelas 5 e 6 exemplificam o que foi citado através da análise elementar e centesimal de alguns precursores.

Tabela 5. Análise elementar de precursores selecionados.

Resíduo agrícola	Análise elementar (% m/m)				
	C	H	N	S	O
Casca de palmeira	50,01	6,90	1,90	0,00	41,00
Tronco de palmeira	45,56	5,91	0,82	-	47,71
Engaço da uva	46,14	5,74	0,37	0,00	36,60
Bambu	43,80	6,60	0,40	0,00	-
Casca de coco	48,63	6,51	0,14	0,08	44,64
Casca de amêndoa	50,50	6,60	0,20	0,01	42,69
Casca de noz	45,10	6,00	0,30	0,00	48,60
Caroço de azeitona	44,80	6,00	0,10	0,01	49,09

Fonte: Adaptado de Yahya, Al-Qodah e Ngah (2015).

Tabela 6. Análise centesimal de precursores selecionados.

Resíduo agrícola	Análise centesimal (% m/m)		
	Umidade	Cinzas	Voláteis
Casca de palmeira	7,96	1,10	72,47
Tronco de palmeira	6,06	4,02	72,39
Engaço da uva	15,69	10,16	51,08
Bambu	-	3,90	80,60
Casca de coco	8,21	0,10	73,09
Casca de amêndoa	10,00	0,60	80,30
Casca de noz	11,00	1,30	71,80
Caroço de azeitona	10,40	1,40	74,40

Fonte: Adaptado de Yahya, Al-Qodah e Ngah (2015).

Yahya, Al-Qodah e Ngah (2015) destacam que em comparação com os precursores utilizados comercialmente, o teor de carbono dos resíduos agrícolas é menor, o que resulta em um rendimento de carvão ativado também menor. Por outro lado, a obtenção de uma utilidade para um resíduo, assim como o baixo custo associado a estes precursores alternativos podem compensar o rendimento inferior.

Diversos estudos podem ser encontrados na literatura com carvões ativados sintetizados a partir de resíduos agrícolas para a remoção de poluentes de soluções aquosas. A remoção da cafeína com tais adsorventes, por outro lado, já é menos abordada.

Mestre et al. (2014) utilizaram o granulado de cortiça expandido, um subproduto da indústria de cortiça, para sintetizar carvão ativado quimicamente e fisicamente. No primeiro caso, empregou-se como agentes ativantes o carbonato de potássio e o hidróxido de potássio. Na ativação física o vapor foi utilizado. Seis compostos fármacos foram removidos com a utilização dos carvões ativados sintetizados, estando entre eles a cafeína. Esta foi testada apenas com o carvão ativado fisicamente, obtendo-se uma capacidade de adsorção de $153,4 \text{ mg g}^{-1}$.

Galhetas et al. (2014) sintetizaram diversos carvões ativados em diferentes condições a partir da madeira do pinheiro, carvão e uma mistura dos dois, sendo estes materiais provenientes do processo de gaseificação para produção energética. O agente ativante utilizado foi o carbonato de potássio em razões de impregnação variáveis. O adsorvente que apresentou o melhor desempenho na remoção da cafeína foi sintetizado a partir da madeira do pinheiro com razão de impregnação 3:1, temperatura e tempo de carbonização de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e duas horas, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 362 mg g^{-1} .

Torrellas et al. (2015) utilizaram o caroço de pêssigo como precursor para sintetizar três carvões ativados distintos e nomeados PC, O-PC e He-PC. O primeiro deles foi sintetizado com ácido fosfórico, servindo também como precursor para gerar os outros dois adsorventes. O objetivo foi aumentar e reduzir os grupos superficiais do carvão ativado para o O-PC e He-PC, respectivamente. Desta forma, esse foi modificado com a utilização de ácido nítrico, enquanto que o He-PC sofreu um tratamento térmico com hélio como fase gasosa. Os três adsorventes foram aplicados para a adsorção de cafeína, diclofenaco e carbamazepina. No caso da cafeína, os carvões ativados PC e He-PC apresentaram valores de capacidade de adsorção iguais a 260 mg g^{-1} , enquanto que o O-PC mostrou uma redução devido ao seu caráter mais hidrofílico que causou uma competição pelos sítios ativos entre as moléculas de cafeína e água.

2.8 Resíduos do processo de industrialização da uva

A atividade industrial, de forma geral, gera quantidades significativas de resíduos, sendo que, em muitos casos, estes podem vir a causar sérios problemas ambientais.

Resíduo é todo material descartado pela ação humana, animal ou por fenômenos naturais, que seja nocivo à saúde, ao meio-ambiente ou ao bem-estar da população. A Resolução CONAMA n° 313 define um resíduo sólido industrial como:

Todo o resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi-sólido, gasoso - quando contido, e líquido - cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

Neste contexto, torna-se possível analisar o processo de industrialização da uva, definindo e avaliando os principais resíduos gerados, juntamente com possíveis formas de aproveitamento dos mesmos. Como se sabe, a partir da uva é possível produzir uma variedade de produtos, tais como vinho, suco e uva passa, ou consumi-la *in natura*. De acordo com o processo produtivo, o tipo e a quantidade de resíduos produzidos irão variar e, por este motivo, o objetivo aqui será analisar apenas os três principais, que são o bagaço, a semente e o engaço.

2.8.1 Bagaço

O bagaço é o produto resultante da prensagem dos grãos ou bagas. Ele é constituído pela película, sementes e restos da polpa da uva, representando, normalmente, 15% do peso total do grão. Este material contém água, restos de açúcar, proteínas, lipídios, sais minerais, celulose e outras substâncias, sendo o principal resíduo do processo de vinificação (CZAMANSKI, 2013; SCHÄFFER, 2015).

A cada 100 kg de vindima (operação de colheita da uva para vinificação), 12 a 14 kg são de bagaço, com uma pequena fração deste material podendo ser aproveitada para a produção de destilado de uva. O restante é usualmente empregado como ração animal ou para adubação do solo. Devido à presença de fibras, o uso como ração animal é interessante, mas só pode ser aproveitado como complemento, visto que a quantidade de fibras é elevada e há a presença de compostos tânicos, os quais podem causar diversos danos aos animais como diminuição da taxa de crescimento e baixa eficiência de alimentação ou até mesmo a morte, caso a concentração de taninos ultrapassa os 5% (CZAMANSKI, 2013; DESHPANDE, 2002; SCHÄFFER, 2015).

Na literatura encontram-se diversos usos para o bagaço. A partir dele é possível recuperar o tartarato de potássio e de cálcio, assim como extrair compostos corantes, tais como as autocianinas e os taninos, que são utilizados na indústria alimentícia (SCHÄFFER, 2015). Demiral e Ayan (2011) produziram bio-óleo com um rendimento de 27,6% a partir do

bagaço através do processo de pirólise. Antunes et al. (2012) conseguiram remover diclofenaco sódico de uma solução aquosa por adsorção, atingindo um percentual de remoção entre 16,4 e 22,8%. Utilizou-se o bagaço sem nenhum tipo de tratamento físico ou químico, o material foi apenas fatiado e peneirado até um diâmetro menor que 150 μm . Farinella et al. (2008) removeram Cd (II) e Pb (II) de uma solução aquosa com o bagaço por adsorção, também sem nenhum tipo de tratamento físico ou químico anterior. Conseguiu-se atingir uma capacidade de adsorção de 0,774 e 0,428 mmol g^{-1} para o Cd (II) e Pb (II), respectivamente.

2.8.2 Semente

As sementes representam entre 2 e 5% do peso da baga, sendo um resíduo de grande interesse dos processos de industrialização da uva. Isso se deve ao óleo presente neste material, o qual constitui de 10 a 20% do peso da semente e é rico em ácidos graxos e compostos fenólicos, além de exibir uma elevada quantidade de vitamina E (60 a 120 mg por 100 g), um antioxidante natural. Ismail, Moawed e Mohamed (2015) ressaltam a importância do óleo da semente de uva apresentando alguns compostos existentes nele. Segundo estes autores, entre os ácidos graxos há 69 - 78% de ácido linoléico, 5 - 11% de ácido palmítico, 15 - 20% de ácido oléico e 3 - 6% de ácido esteárico. Os compostos fenólicos presentes são o ácido gálico, catequina, epicatequina e procianidinas.

Apesar da possibilidade de extração de um óleo de qualidade da semente da uva, em muitos casos este material é utilizada como adubo juntamente com o bagaço e o engaço. Devido à lenta biodegradabilidade, seu uso como adubo é desaconselhável, visto que a conversão total da matéria orgânica não será atingida de uma safra para a outra (CZAMANSKI, 2013).

De acordo com Freitas (2007), o óleo proveniente da semente de uva já é industrializado na Europa, sendo utilizado na indústria alimentícia, de cosméticos e farmacêutica. Na indústria alimentícia, o óleo de semente de uva pode substituir praticamente todos os óleos vegetais, já que apresenta excelente digestibilidade e é ideal para dietas que buscam uma redução dos níveis de colesterol. No caso da indústria de cosméticos, o óleo é utilizado para produção de sabonetes finos, sabões e emulsões, sendo especialmente recomendado para o tratamento de estrias nas gestantes devido a presença de vitamina E e compostos fenólicos. Na indústria farmacêutica, o óleo desempenha papel importante na elaboração de medicamentos, atuando com seu poder antioxidante que pode proteger vitaminas e outros compostos da degradação.

2.8.3 Engaço

O engaço corresponde à parte lenhosa do cacho da uva, apresentando como funções dar suporte e servir como via de alimentação às bagas. Ele é formado por tecidos lignificados, exibindo um elevado teor de fibras, tais como lignina, celulose e hemicelulose (DEIANA et al., 2009; ZANELLA, 2015). Prozil, Evtuguin e Lopes (2012) realizaram um estudo para determinar a composição química do engaço da uva *Vitis vinifera L.*, definindo que ele apresenta 30,3% de celulose, 21% de hemicelulose e 17,4% de lignina, além de outros componentes.

Em termos volumétricos, o engaço é o principal resíduo dos vinhedos. Ele representa apenas 3 a 7% da massa da vindima, mas em volume corresponde a 30% do total, o que o torna um material de difícil armazenamento (SCHUMACHER, 2007). Além disso, é relatado por Deiana et al. (2009) que o acúmulo do engaço pode atrair insetos e roedores, sendo que, para evitar este problema, usualmente espalhada-se este material sobre o solo da plantação.

Quando comparado ao bagaço e às sementes, o engaço é provavelmente o resíduo de menor utilidade atualmente, justificando uma maior exploração sobre novas aplicações deste material. Mesmo com a existência de alguns estudos sobre seu aproveitamento, ele é utilizado basicamente como fertilizante devido à presença de potássio e alguns outros minerais, tais como sódio, cálcio e magnésio. Por outro lado, sua lenta biodegradabilidade e a possibilidade de alteração da composição química do solo o tornam um fertilizante de pouca qualidade. Além disso, seu baixo valor nutritivo impossibilita sua utilização como alimento complementar para a indústria pecuária e seu elevado teor de umidade dificulta o emprego como combustível (DEIANA et al., 2009; PROZIL, 2008; PROZIL, EVTUGUIN e LOPES, 2012; ; ZANELLA, 2015).

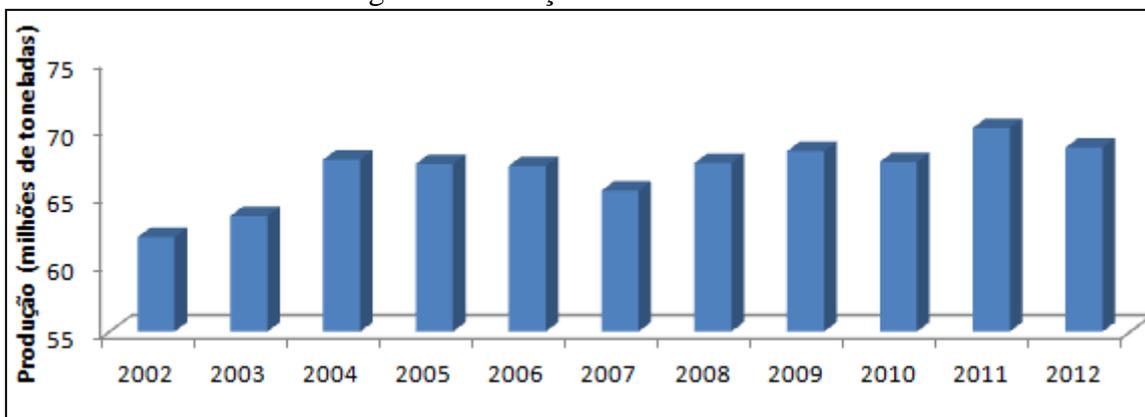
Entre os estudos realizados que buscaram gerar um valor agregado ao engaço da uva, encontram-se pesquisas para a obtenção de compostos antioxidantes (SPIGNO e FAVERI, 2007; SÁNCHEZ-VALPEÑAS, 2015), produção de biogás (DINUCCIO, 2010), recuperação de açúcares fermentescíveis para produção de bioetanol (EGÜÉS et al., 2013) e recuperação de celulose e hemicelulose (SPIGNO, PIZZORNO e FAVERI, 2008). Contudo, é nítido que a principal linha de pesquisa é sobre sua utilização como adsorvente, ocorrendo ou não a transformação em carvão ativado. Martínez et al. (2006) removeram Pb (II) e Cd(II) de uma solução aquosa com a utilização de engaço fatiado e peneirado. Da mesma forma, Villaescusa et al. (2011) estudaram o mecanismo de remoção do paracetamol da água utilizando alguns resíduos vegetais e concluindo que o engaço da uva foi o mais efetivo. Deiana et al. (2009),

Ozdemir et al. (2014) e Zanella (2015) sintetizaram carvão ativado a partir do engaço da uva com a utilização de diferentes agentes oxidantes (ácido fosfórico, cloreto de zinco e ácido nítrico, respectivamente).

2.9 Viticultura e geração de engaço

A viticultura é uma atividade economicamente importante no mundo globalizado. Isso é facilmente comprovado através da análise da produção mundial da uva. Em 2012, essa produção ficou em 67.068 milhões de quilos, apresentando uma redução em relação ao ano anterior, mas um aumento quando comparado aos demais anos, assim como é mostrado na Figura 7 (FAO, 2012).

Figura 7. Produção mundial anual de uva.



Fonte: FAO (2015).

No Brasil, a viticultura é uma atividade importante para a sustentabilidade da pequena propriedade e tem se tornado igualmente relevante no desenvolvimento de algumas regiões (MELLO, 2013). Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2015), atualmente, 81 mil hectares são utilizados para o cultivo de vinhedos, estendendo-se desde o extremo Sul até regiões próximas a Linha do Equador. Nesta área, no ano de 2012, foram produzidas 1.515 milhões de quilos de uva, o que tornou o Brasil o décimo segundo maior produtor desta *commodity* (FAO, 2012).

Mello (2012) apresenta alguns dados de crescimento de produção e de área cultivada da indústria vinícola nacional. No ano de 2010 o Brasil ocupou a vigésima colocação no ranking mundial de área cultivada com videiras, apresentando um aumento de 36,32% em relação ao ano de 1990. Durante este mesmo período houve um crescimento de 62,24% na produção da uva.

Dentre os estados brasileiros produtores, o Rio Grande do Sul é o que ganha o maior destaque. Neste estado são produzidos, em média, 777 milhões de quilos de uva por ano em uma área de aproximadamente 48,3 mil hectares. A fruta é utilizada, em sua maioria, na elaboração de vinhos, concentrando mais de 90% da produção do país e gerando, em média, 330 milhões de litros de vinho e mosto anualmente. Os fatores naturais da Serra Gaúcha favorecem a produção da uva, o que justifica a força do estado nesse setor agrícola (DULLIUS, 2012; MAPA, 2015).

Os dados fornecidos comprovam a importância da viticultura a nível mundial, nacional e principalmente regional. Em contrapartida, uma adversidade intrínseca ao processo torna-se preocupante: a geração de grandes quantidades de engaço sem aplicação prática efetiva. Zanella (2015) estima que a cada quilo de uva processada industrialmente, cerca de 60 g de engaço são gerados. Utilizando-se esta estimativa para os dados de produção, chega-se a uma geração de 47 milhões de quilos de engaço de uva por ano apenas no estado do Rio Grande do Sul. Mundialmente, esta quantidade, para o ano de 2012, atingiu 4.024 milhões de quilos, apresentando tendência de crescimento proporcional a maior produção de uva mostrada na Figura 7.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo especificar os materiais utilizados, explicitando metodicamente os procedimentos de preparação, síntese e caracterização dos adsorventes utilizados. Além disso, a metodologia dos procedimentos experimentais de adsorção é descrita em detalhes.

3.1 Material precursor

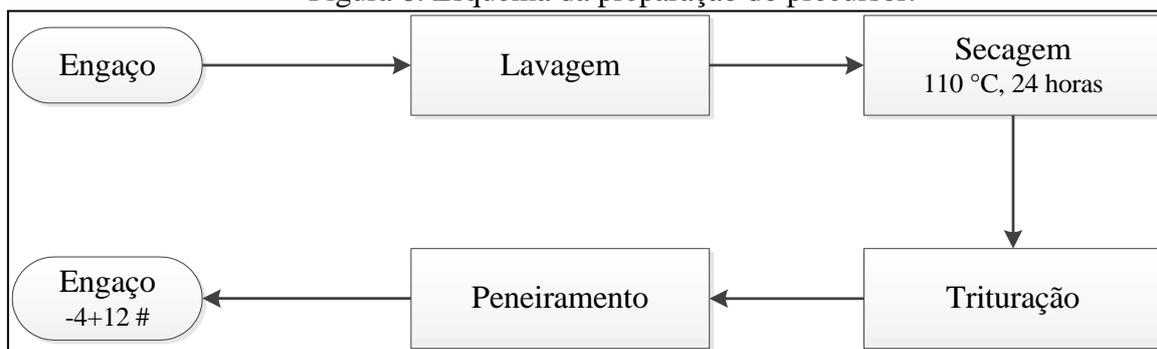
O engaço da uva proveniente da espécie *Vitis Vinífera*, incluindo as variedades *Cabernet Sauvignon*, *Tannat*, *Merlot*, *Chardonnay*, *Pinnot Noir* e *Cabernet Franc*, foi utilizado como material precursor para síntese dos adsorventes. Este material foi fornecido por uma indústria vinícola do estado do Rio Grande do Sul, não tendo sofrido nenhum tipo de ação química durante a separação dos grãos. Como a época da requisição do engaço não correspondeu com o período de safra da uva, o material encontrava-se armazenado em um depósito aberto há seis meses, fato este que não apresentou grande influência sobre a qualidade do precursor por tratar-se de um material bastante estável e de longo tempo de deterioração.

O procedimento de preparação do engaço ocorreu de acordo com a Figura 8. A primeira etapa consistiu em realizar uma lavagem intensiva do material com água corrente até o ponto onde não se observou nenhum tipo de resíduo na água de lavagem. Posteriormente, o engaço foi secado a 110 °C durante vinte e quatro horas em uma estufa DeLeo. Para finalizar o processo de preparação, o material foi triturado no moinho de facas tipo Williye modelo STAR FT-50 da Fortinox, representado pela Figura 9, e peneirado em uma faixa granulométrica de 4 a 12 # (equivalente a um diâmetro médio de partícula de 3,22 mm) em peneiras da marca Bertel Indústria Metalúrgica LTDA.

3.2 Adsorventes

Cinco adsorventes distintos foram sintetizados e testados no presente trabalho: engaço, engaço impregnado com ácido fosfórico 85% e carvões ativados impregnados com ácido fosfórico nas concentrações de 50, 70 e 85%, sendo tais percentuais mássicos. Os adsorventes foram nomeados como ENG, ENGI, CAE50%, CAE70% e CAE85%, respectivamente.

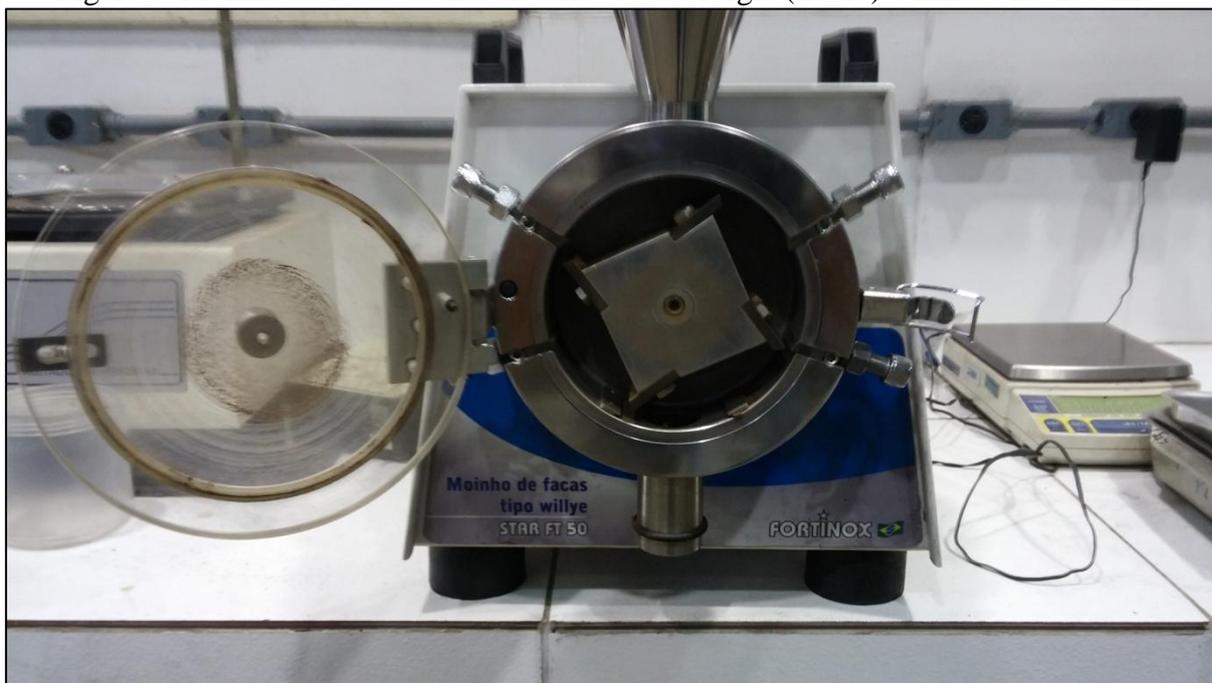
Figura 8. Esquema da preparação do precursor.



3.2.1 ENG

Para o preparo deste adsorvente, utilizou-se novamente o moinho de facas, porém com redução da distância entre as lâminas rotatórias e fixas, a fim de transformar o precursor em um pó. Adicionalmente, uma peneira com aberturas de diâmetro de aproximadamente 1 mm foi empregada de forma a homogeneizar o tamanho das partículas.

Figura 9. Moinho de facas do Laboratório de Siderurgia (LaSid) utilizado no trabalho.



3.2.2 ENGI

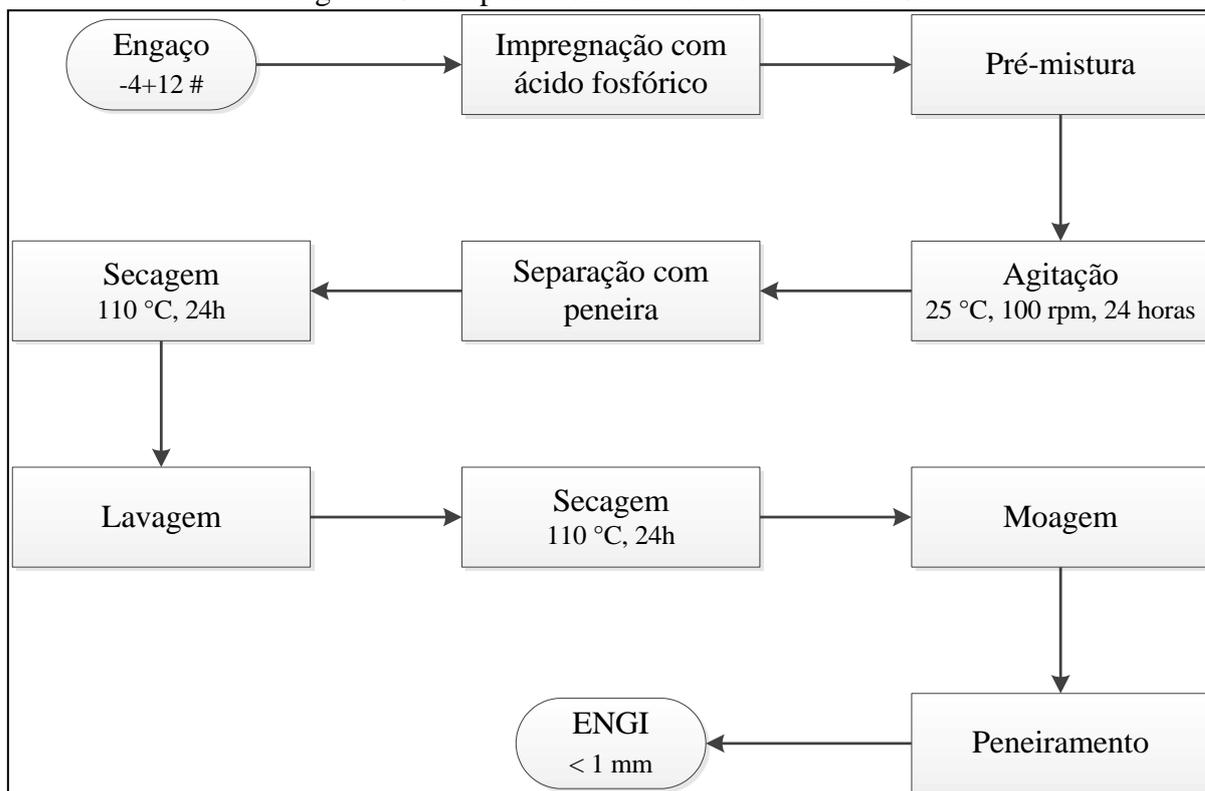
O material precursor peneirado foi separado em porções de 10 gramas, utilizando, para tal, uma balança semi-analítica modelo AR3130 da OHAUS. Estas quantidades foram

devidamente depositadas em frascos de vidro Schott de 250 mL, completando-se com volume suficiente de solução de ácido fosfórico 85% (Sigma-Aldrich) para atingir uma razão de impregnação de 4,22 g de agente ativante por grama de material precursor (4,22:1). Com auxílio de um bastão de vidro, o precursor foi pré-misturado, visando impedir uma concentração do sólido na superfície da solução e garantindo uma boa molhabilidade. Posteriormente, os frascos foram posicionados em um agitador tipo Shaker modelo MA563 da Marconi, onde a temperatura foi ajustada para 25 °C com cem rotações por minuto, sendo o tempo de contato de vinte e quatro horas.

O produto resultante da etapa anterior foi retirado dos frascos e passou por uma peneira, possibilitando a separação do material de interesse da solução. O sólido foi, então, colocado na estufa por vinte e quatro horas a uma temperatura de 110 °C, prosseguindo-se com uma lavagem severa com água corrente até um pH aproximadamente neutro, o qual foi medido com pHmetro Starter 3100 da OHAUS. Finalizou-se a etapa de síntese com nova secagem em estufa a 110 °C por vinte e quatro horas. O ajuste da granulometria do adsorvente foi realizada através da moagem com gral e pistilo e, posteriormente, com auxílio da peneira de 1 mm.

Todo o processo descrito é representado pela Figura 10.

Figura 10. Etapas da síntese do adsorvente ENGI.



Vale destacar que a primeira etapa de secagem apresenta como função incrementar a impregnação, assim como é descrito por Molina-Sábio et al. (1995). Estes autores mostraram melhoras de características dos adsorventes sintetizados, como o volume de microporos e área superficial específica, com a adição desta etapa de secagem complementarmente a impregnação. A segunda secagem, por outro lado, tem por objetivo apenas eliminar a água do material adquirida na lavagem.

3.2.3 CAE50%, CAE70% e CAE85%

O procedimento para síntese dos carvões ativados é mostrado na Figura 11, tendo sido baseado no trabalho de Deiana et al. (2009), onde observou-se melhores resultados de área específica superficial e volume de microporos com o aumento da concentração do ácido fosfórico ao mesmo tempo em que a temperatura de carbonização era reduzida. Os estudos de Romero-Anaya et al. (2012) e Yorgun e Yildiz (2015) corroboram com esta tendência, visto que foram obtidos carvões ativados a partir de diferentes precursores com áreas superficiais superiores a $2.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ao se utilizar ácido fosfórico 85% e temperaturas de 450 e 400 °C, respectivamente.

O procedimento foi semelhante ao anterior, com a diferença de que houve a adição do tratamento térmico antes da lavagem e, como mencionado, as concentrações do ácido fosfórico foram variadas de acordo com o adsorvente visado, tornando necessária a realização de diluições do ácido para atingir as concentrações de 50 e 70%. Vale destacar que a razão de impregnação foi mantida constante em 4,22:1 para os três adsorventes.

O tratamento térmico foi executado no Laboratório de Processos de Separação do Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS), consistindo na realização do processo de carbonização em um forno modelo F2 – DM Monofásico da Fornitec Indústria e Comércio LTDA, com atmosfera inertizada através da passagem de $2.000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de nitrogênio. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, indo da temperatura ambiente até a temperatura de carbonização e mantendo-a durante duas horas. As temperaturas de carbonização utilizadas foram de 520, 470 e 420 °C para os carvões ativados CAE50%, CAE70% e CAE85%, respectivamente.

Os sólidos resultantes do tratamento térmico foram lavados com água corrente em abundância, secados a 110 °C por vinte e quatro horas, moídos com gral e pistilo e, finalmente, peneirados com a peneira de 1 mm.

3.3 Caracterização dos adsorventes

A caracterização consistiu na determinação da área superficial específica (A_{BET}), volume de microporos (V_{micro}) e ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes ENG, ENGI e CAE85%. As análises foram realizadas em um analisador de adsorção volumétrica NOVA 1000 fabricado pela Quantachrome Instruments e disponibilizado pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Para determinação da área superficial específica utilizou-se o método de Brunauer, Emmett e Teller (1938). O volume de microporos foi calculado através da aplicação do método de Dubinin e Radushkevich (1947).

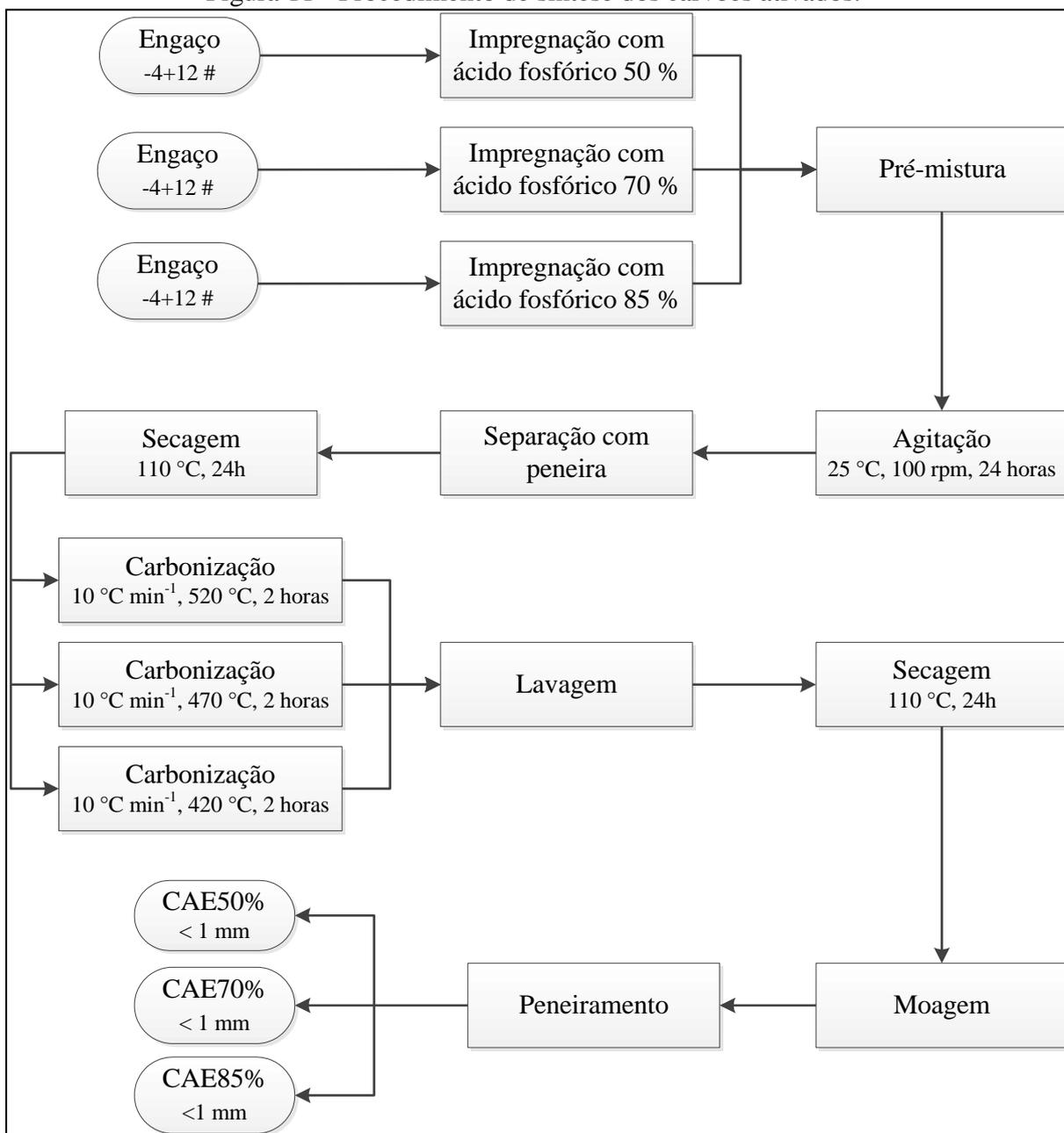
O ponto de carga zero dos adsorventes, definido como o pH em que a superfície do material apresenta carga neutra, foi obtido através do experimento dos onze pontos (REGALBUTO e ROBLES, 2004). Para a realização deste experimento, 50 mg de adsorvente e 50 mL de água foram colocados em contato em onze frascos Schott de 250 mL. Os valores de pH foram ajustados em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 através da adição de ácido nítrico e hidróxido de sódio, tendo como auxiliar um agitador magnético Fisatom modelo 706. Após o ajuste, o contato foi promovido por um Agitador de Wagner Marconi modelo MA160BP durante vinte e quatro horas a trinta rotações por minuto. Para finalizar o procedimento, o pH das soluções foi novamente medido, montando-se um gráfico do pH final versus o pH inicial. O ponto de carga zero corresponde à média aritmética entre os pontos que tendem a um mesmo valor.

3.4 Solução sintética de cafeína

A cafeína utilizada nos experimentos foi adquirida da Sigma-Aldrich, apresentando pureza $\geq 99,0\%$ e solubilidade em água de 15.000 mg L^{-1} .

Uma solução estoque de 5.000 mg L^{-1} do componente foi preparada, com as demais soluções utilizadas nos experimentos sendo obtidas a partir de diluições dela em água destilada.

Figura 11 - Procedimento de síntese dos carvões ativados.



3.5 Ensaios de adsorção

Todos os ensaios foram realizados em frascos Schott de 250 mL, completando-se com 100 mL de solução de cafeína na concentração desejada do experimento e adicionando-se a massa necessária de sólido adsorvente. Duplicatas foram realizadas em todos os experimentos, calculando-se o desvio padrão para avaliar a dispersão dos pontos experimentais.

Testou-se as condições ideais de adsorção ao variar os parâmetros pH, tempo de residência e concentração de sólido adsorvente. Adicionalmente, a isoterma de equilíbrio de adsorção foi construída.

Para o caso dos carvões ativados sintetizados, apenas o ensaio de pH foi realizado em uma primeira etapa. O que apresentou o melhor resultado passou pelos demais testes, juntamente com os adsorventes ENG e ENGI.

3.5.1 Ensaio de pH

A concentração de cafeína utilizada nestes ensaios foi de 20 mg L^{-1} , juntamente com 10 g L^{-1} de sólido adsorvente para o caso do ENG e ENGI e 1 g L^{-1} para os carvões ativados. Esta diferença justifica-se pela maior capacidade de adsorção apresentada pelos últimos em relação aos primeiros, a qual excluiria a necessidade de otimização do processo.

Cinco valores de pH foram testados: 2, 4, 6, 8 e 10. Após adicionar a solução e o respectivo adsorvente aos frascos, o pH foi ajustado através da adição de ácido nítrico e hidróxido de sódio. Com o pH no valor desejado, o contato entre adsorvente e solução foi promovido por um Agitador de Wagner durante trinta minutos a trinta rotações por minuto. Os ensaios foram finalizados com a filtração e análise das soluções obtidas.

3.5.2 Ensaio de tempo de residência

Onze frascos tiveram os valores de pH ajustados de acordo com os valores considerados ideais nos ensaios anteriores e foram colocados sob agitação. Nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75 e 90 min o frasco correspondente foi retirado do agitador e filtrado para posterior análise.

As condições de concentração de solução e de sólido adsorvente utilizadas nestes ensaios foram as mesmas dos anteriores.

3.5.3 Ensaio de concentração de sólido adsorvente

Este tipo de teste foi realizado apenas para os adsorventes ENG e ENGI. Sete frascos foram preenchidos com solução de cafeína 20 mg L^{-1} e concentrações de sólido adsorvente de 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 g L^{-1} . As misturas tiveram os valores de pH ajustados e foram

colocadas sob agitação, sendo, posteriormente, retiradas e filtradas para análise. As condições ideais de pH e tempo de residência obtidas nos ensaios anteriores foram utilizadas.

3.5.4 Isotermas de equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas para os adsorventes ENG, ENGI e CAE85%, tendo sido realizadas à temperatura ambiente com utilização das condições consideradas ideais de pH e concentração de sólido adsorvente. Os tempos de residência utilizados foram os julgados necessários para atingir capacidades de adsorção próximas aos valores encontrados no equilíbrio. Todas as variáveis citadas tiveram seus valores definidos a partir dos testes precedentes

A construção das isotermas foi realizada com ensaios de adsorção da mesma forma que anteriormente, sendo a diferença essencial a variação da concentração da cafeína na solução. Os valores utilizados foram de 20, 40, 80, 120, 200, 300, 400, 500, 1.000, 1.500, 2.000, 3.000, 4.000 e 5.000 mg L⁻¹.

A quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente foi determinada através de um balanço de massa, representado pela Equação 5.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m_s} V \quad (5)$$

onde: q_e é a quantidade de soluto adsorvida na fase sólida [mg g⁻¹]; C_i é a concentração de soluto na solução inicialmente [mg L⁻¹]; C_e é a concentração de soluto na solução após o equilíbrio ter sido atingido [mg L⁻¹]; m_s é a massa de adsorvente [g]; e V é o volume de solução [L].

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips, determinando-se seus parâmetros e avaliando-se a qualidade do ajuste através do coeficiente de determinação (R^2). Este procedimento foi realizado com auxílio do Microsoft Office Excel 2007, onde se utilizou o método dos mínimos quadrados para regressão não linear.

3.5.5 Determinação da concentração de cafeína

A concentração de cafeína, tanto nas soluções iniciais quanto nas tratadas pelos adsorventes, foi determinada pelo método de espectrofotometria na região do ultravioleta,

sendo o comprimento de onda de maior absorvância, equivalente a 273 nm, obtido através de uma varredura. Estes procedimentos foram realizados em um espectrofotômetro ThermoFischer Scientific modelo G10S.

A conversão da absorvância para concentração foi feita através da Equação 6, com o coeficiente linear sendo obtido a partir da curva de calibração da cafeína.

$$C = \frac{A}{a} \quad (6)$$

onde: C é a concentração do soluto [mg L^{-1}]; A é a absorvância a 273 nm; e a é o coeficiente linear da curva de calibração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão mostrados os resultados, juntamente com a discussão pertinente dos experimentos realizados. Inicialmente serão abordados tópicos com relação à síntese e caracterização dos adsorventes, seguido pelos ensaios de adsorção.

4.1 Síntese dos adsorventes

A forma inicial de comparar os adsorventes sintetizados é através do rendimento, sendo os valores obtidos mostrados na Tabela 7. Como se pode observar, o ENGI apresentou um rendimento significativamente maior, enquanto que a síntese dos demais adsorventes gerou valores próximos. Este fenômeno é devido ao tratamento térmico aplicado aos carvões ativados. Como é relatado por González et al. (2003), a celulose e hemicelulose dos precursores lignocelulósicos formam a fração volátil, sendo parcialmente eliminadas no processo de carbonização. No caso do ENGI, a perda de massa foi devida exclusivamente a ação do agente ativante ácido fosfórico, o qual é responsável por degradar e desidratar o material precursor.

A Tabela 8 auxilia na avaliação do rendimento obtido para os carvões ativados. É possível se observar que os valores ficam aquém dos relatados por Deiana et al. (2009), mesmo no caso do CAE50%, cujas condições de impregnação e carbonização foram muito próximas. Por outro lado, analisando-se estudos que empregaram o mesmo material precursor ou o mesmo agente ativante, percebe-se rendimentos na faixa de 19,0 a 42,6%, levando a conclusão de que os valores exibidos no presente trabalho foram bons e não são discrepantes com relação à literatura.

Os bons rendimentos obtidos para os carvões ativados podem ser explicados devido a dois fatores relevantes: temperatura de carbonização e tamanho de partícula empregada. Demirbas (2004) demonstrou que tanto o incremento da temperatura quanto a redução do diâmetro de partícula influenciam negativamente o rendimento. Este efeito é justificado pelo aumento da taxa de aquecimento, o qual favorece a formação da fração líquida e não da sólida. No presente trabalho, utilizaram-se temperaturas de carbonização baixas com relação às empregadas usualmente, as quais, como já mencionado, ficam em torno de 400 a 800 °C. Com relação às partículas, o diâmetro médio entre 4 e 12 # (equivalente a 3,22 mm), é superior ao valor utilizado nos estudos da Tabela 8, onde a maior granulometria ficou entre 1 e 2 mm (OULD-IDRISS et al. 2011).

Tabela 7. Rendimentos obtidos no processo de síntese dos respectivos adsorventes.

Adsorvente	Rendimento (%)
ENGI	65,1
CAE50%	45,5
CAE70%	40,8
CAE85%	48,0

Em processos de síntese de adsorventes, o rendimento é um fator importante para tornar o sólido viável economicamente. Contudo, deve ser levado em conta que com objetivo de se obter um aumento da área específica superficial do material, é necessário que ocorra perda de massa. Esta perda, causada conjuntamente pela ação do agente ativante e do processo térmico, é responsável por criar a estrutura porosa do adsorvente através da degradação e volatilização de parte da matéria. Por este motivo, processos de síntese de carvões ativados dificilmente atingem valores muito elevados de rendimento.

Vale destacar que o rendimento da síntese do ENG não foi calculado no desenvolvimento do trabalho. Isto é justificado pelo seu processo produtivo bastante simples e que envolve custos reduzidos, tornando desnecessária a preocupação com o rendimento.

4.2 Caracterização dos adsorventes

Os valores obtidos de área superficial específica, volume de microporos e ponto de carga zero para os três adsorventes sintetizados são mostrados na Tabela 9. Com relação ao ENG, observa-se uma discrepância em sua área superficial quando comparada a outros resultados encontrados na literatura. Florido et al. (2010), Martínez et al. (2006) e Zanella (2015) obtiveram valores iguais a 0,42, 0,38 e 0,22 m² g⁻¹, respectivamente. Esta diferença significativa não pode ser justificada pelo tamanho de partícula utilizada nos estudos, que variou entre 0,1 e 1,5 mm, enquanto no presente trabalho empregou-se uma granulometria menor que 1 mm. Uma possível explicação reside no fato do engaço ter sido adquirido em um período que não correspondeu com a época de safra da uva. O material encontrava-se em um depósito aberto e exposto ao ambiente há seis meses, resultando no processo de intemperismo natural, o qual pode ser responsável por causar alterações na superfície da biomassa vegetal, como mudança de coloração, aumento da aspereza e aparecimento de rachaduras (Mohebbi e Saei, 2015). Este processo atinge uma profundidade de 0,5 a 2,5 mm (Mohebbi e Saei, 2015), mas que já pode ser suficiente para causar o aumento da área superficial específica observado.

Tabela 8. Compilação de resultados encontrados na literatura sobre síntese de carvão ativado a partir de diversos materiais precursores com diferentes condições de impregnação e carbonização.

Material precursor	Impregnação			Carbonização			Caracterização			Fonte
	Agente ativante	Concentração (%)	Razão de impregnação (g/g)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)	Área BET (m ² g ⁻¹)	Volume de microporo (cm ³ g ⁻¹)	Rendimento (%)	
Engaço da uva	H ₃ PO ₄	50	4,22	520	1,0	-	1676	0,77	71,0	Deiana et al. (2009)
Engaço da uva	HNO ₃	33	-	700	1,5	10	741	0,25	19,0	Zanella (2015)
Engaço da uva	ZnCl ₂	-	2,00	700	2,0	20	1411	-	26,5	Ozdenir et al. (2014)
Fibra de coco	H ₃ PO ₄	70	4,10	400	1,0	10	2569	1,01	37,0	Romero-Anaya et al. (2012)
Pseudocaule da bananeira	H ₃ PO ₄	85	5,00	450	1,0	10	2068	0,79	38,0	Romero-Anaya et al. (2012)
Madeira de videiro	H ₃ PO ₄	50	1,50	600	1,0	3	761	0,30	-	Budinova et al. (2006)
Folhas de caniço de água	H ₃ PO ₄	60	0,88	500	2,0	5	1474	0,56	-	Xu et al. (2014)
Madeira de Paulownia	H ₃ PO ₄	85	4,00	400	1,0	10	2806	1,20	42,6	Yorgun e Yildiz (2015)
Madeira de oliveira	H ₃ PO ₄	-	3,50	550	1,0	10	904	0,33	21,7	Ould-Idriss et al. (2011)

Tabela 9. Área superficial específica, volume de microporos e ponto de carga zero dos adsorventes sintetizados.

Adsorvente	$A_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	pH_{PCZ}
ENG	6,23	0,003	7,77
ENGI	4,21	0,002	7,54
CAE85%	1099,86	0,568	7,46

No caso do ENGI, é interessante observar a redução tanto da área superficial quanto do volume de microporos frente ao ENG. Este resultado não era esperado, visto que Yahya, Al-Qodah e Ngah (2015) relatam que agentes ativantes são responsáveis por oxidar e desidratar o material precursor, aumentando sua porosidade. Em contrapartida, Torrellas et al. (2015) afirmam que o ácido fosfórico adiciona grupos oxigenados à superfície do adsorvente, sendo que estes grupos podem ser formados na entrada ou nas paredes dos microporos, bloqueando-os e diminuindo a área superficial e volume de microporos do material.

Diferentemente dos outros adsorventes sintetizados, o CAE85% apresentou elevada área superficial específica e volume de microporos, ressaltando a importância do tratamento térmico na síntese do material. Isso pode não ser nítido ao se comparar com os resultados presentes na Tabela 8, onde foram selecionados apenas estudos que produziram adsorventes de qualidade. Por outro lado, comparando-se com os valores típicos de carvões ativados comerciais, presentes na Tabela 4, percebe-se que o CAE85% atingiu uma área superficial próxima ao limite superior destes materiais ($1.200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Mais além, o volume de microporos do adsorvente sintetizado mostrou-se superior ao volume total de poros de carvões ativados comerciais, os quais apresentam entre $0,15$ e $0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (RUTHVEN, 1984).

4.3 Determinação das condições ideais de adsorção

4.3.1 Determinação do pH ideal de adsorção

As Figuras 12, 13 e 14 apresentam o efeito do pH na adsorção de cafeína pelo ENG, ENGI e carvões ativados, respectivamente.

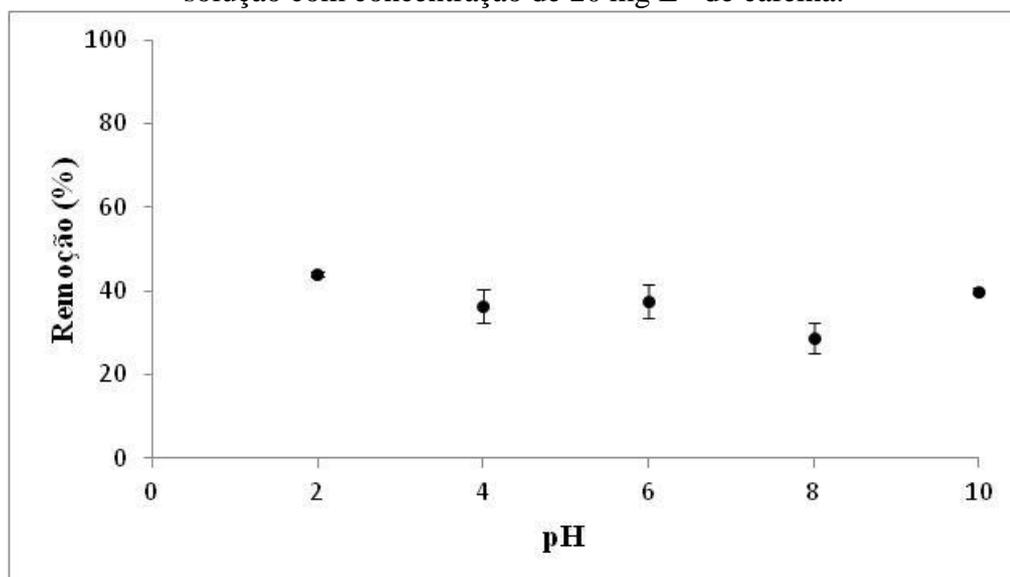
Os maiores percentuais de remoção obtidos para o ENG e ENGI foram de 44,2% e 73,8%, ocorrendo em pH 2,0 para ambos os adsorventes. Estes resultados estão de acordo com os estudos de Sotelo et al. (2012a) e Couto Junior et al. (2015), onde a cafeína também foi removida por adsorção com maior eficiência em meios ácidos. De acordo com Galhetas et al. (2014), quando o pH da solução é menor que o pH de carga zero do adsorvente, este

apresenta uma densidade de cargas superficiais predominantemente positiva, levando a atração de moléculas doadoras de elétrons. A cafeína apresenta diversos átomos de nitrogênio com pares de elétrons não ligantes e o pH_{PCZ} do ENG e ENGI correspondem a 7,77 e 7,54, respectivamente, o que torna suas cargas superficiais predominantemente positivas em pH 2,0. Por outro lado, a cafeína é um eletrólito fraco com pK_a a 25 °C igual a 14,0 (SIGMA-ALDRICH, 1999), ou seja, em meios ácidos este componente se encontra parcialmente protonado, não sendo atraído pela superfície positivamente carregada dos adsorventes. Sotelo et al (2012a) justificam a maior remoção em valores baixos de pH devido a efeitos não-eletrostáticos que envolvem ligações de hidrogênio entre adsorvente-adsorvato. Estas ligações de hidrogênio ocorrem preferencialmente quando a superfície do adsorvente apresenta carga superficial positiva, sendo desfavorecido com cargas superficiais negativas.

O maior percentual de remoção do ENGI frente ao ENG também deve ser analisado. Observando-se a Tabela 9, percebe-se um pequeno incremento de área superficial do segundo em relação ao primeiro. Como o número de sítios ativos presentes para adsorver as moléculas de adsorvato é diretamente proporcional à área superficial do sólido, a tendência seria um percentual de remoção ligeiramente maior do ENG. Em contrapartida, Menéndez-Díaz e Martín-Gullón (2006) afirmam que a natureza e quantidade dos grupos funcionais superficiais do adsorvente também apresentam influência significativa no processo de adsorção, por alterarem as interações entre adsorvato-adsorvente. A utilização do ácido fosfórico é responsável por adicionar grupos superficiais oxigenados (TORRELLAS et al., 2015), aumentando o caráter hidrofílico do ENGI e favorecendo a adsorção de moléculas polares como a cafeína. Ademais, como mencionado anteriormente, a interação entre adsorvato-adsorvente é fortemente influenciada pelo pH do meio, o que explica a queda acentuada do percentual de remoção do ENGI de 73,8% em pH 2,0 para 38,4% em pH 10,0. Comparando-se com o ENG, onde a interação não é tão forte, uma queda mais sutil é observada, com 44,2% de remoção em pH 2,0 e 40,0% em pH 10.

A partir dos resultados obtidos, optou-se por fixar o pH das soluções dos experimentos subsequentes em 2,0 para o ENG e ENGI, visando obter a melhor eficiência do processo.

Figura 12. Variação do percentual de remoção da cafeína de acordo com o pH da solução. Condições: tempo de residência de 30 min, concentração de ENG de 10 g L^{-1} , 100 mL de solução com concentração de 20 mg L^{-1} de cafeína.



No caso dos carvões ativados, o percentual de remoção apresentado foi significativamente superior em relação ao ENG e ENGI. Este fenômeno é devido tanto à área superficial substancialmente superior, mostrada na Tabela 9, quanto pela presença dos grupos funcionais superficiais adicionados pelo agente ativante.

O experimento de determinação do pH ideal de adsorção também foi fundamental para definir qual dos três carvões ativados seria utilizado nos testes posteriores. Todos apresentaram o melhor resultado em pH 4,0, com percentuais de remoção variando entre 95,3 e 96,4%. A Figura 14 e a Tabela 7 mostram que o CAE85% exibiu resultados superiores aos demais em termos de adsorção e rendimento, apesar da diferença ser pequena. Os fatores preponderantes para a escolha deste carvão frente aos demais foram o menor volume de resíduo gerado, visto que ao se utilizar a mesma razão de impregnação reagentes mais concentrados são necessários em menor volume, e a menor temperatura de carbonização, que resulta em menos gasto energético. Com relação à condição ideal escolhida para utilizar nos demais experimentos, o pH 4,0 foi selecionado, visando melhores resultados e praticidade operacional, já que a adição do CAE85% a solução aquosa reduzia o pH a valores próximos de 4,0. Apesar desta escolha, fica claro pela Figura 14 que bons percentuais de remoção da cafeína foram obtidos em todas as condições testadas do experimento.

Figura 13. Variação do percentual de remoção da cafeína de acordo com o pH da solução. Condições: tempo de residência de 30 min, concentração de ENGI de 10 g L^{-1} , 100 mL de solução com concentração de 20 mg L^{-1} de cafeína.

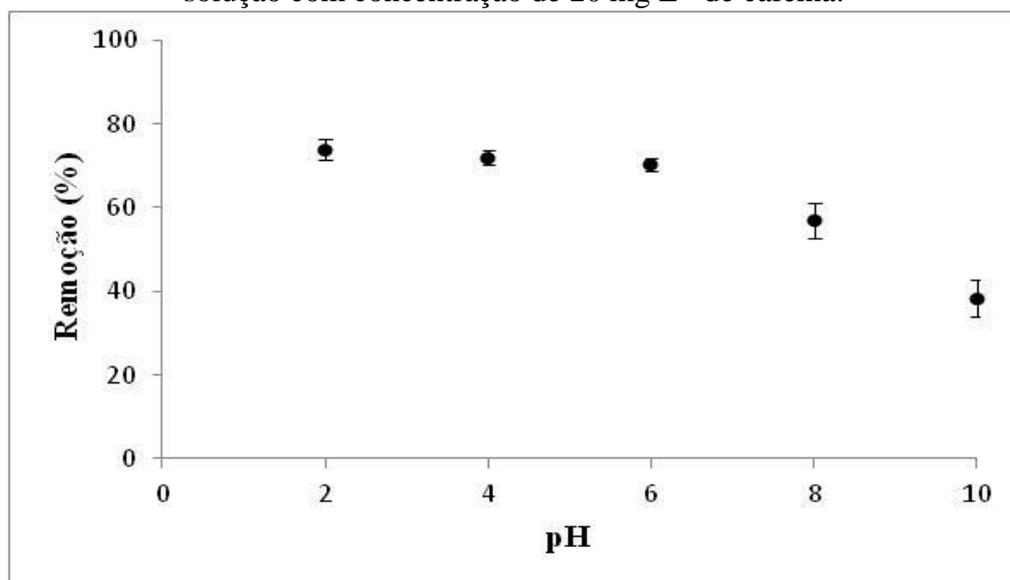
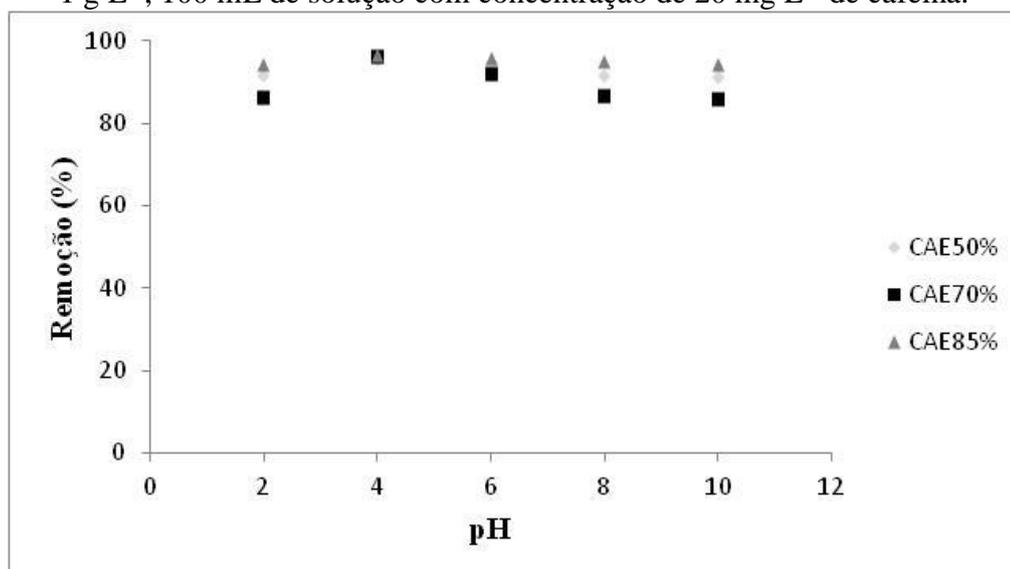


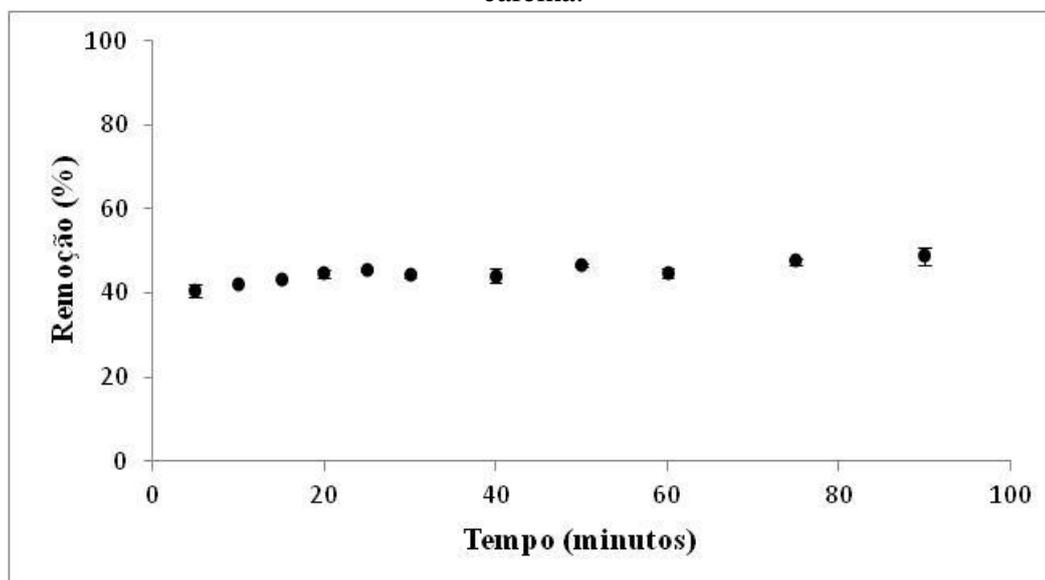
Figura 14. Variação do percentual de remoção da cafeína de acordo com o pH da solução. Condições: tempo de residência de 30 min, concentração do respectivo carvão ativado de 1 g L^{-1} , 100 mL de solução com concentração de 20 mg L^{-1} de cafeína.



4.3.2 Determinação do tempo de residência ideal de adsorção

As Figuras 15, 16 e 17 apresentam a influência do tempo de residência sobre o percentual de remoção de cafeína em solução.

Figura 15. Efeito da variação do tempo de residência na remoção de cafeína. Condições: pH 2,0, concentração de ENG de 10 g L^{-1} , 100 mL de solução com concentração de 20 mg L^{-1} de cafeína.



Observa-se que a cinética do processo é rápida para o ENG e CAE85%, com uma diferença de remoção entre os tempos de 5 e 90 min de apenas 8,3 e 3,3%, respectivamente. A boa cinética de adsorção pode ser justificada pela alta afinidade observada por Stoeckli et al. (1995) entre a cafeína e materiais com elevado teor de carbono, como é o caso dos carvões ativados e do engaço da uva, que possui 46,1% deste elemento (DEIANA et al., 2009). Adicionalmente, Galhetas et al. (2014) estimaram as dimensões da molécula de cafeína com o software Gaussian-09, chegando aos valores de comprimento, largura e espessura de 1,06, 0,85 e 0,45 nm. Com tais medidas, os autores concluíram que a difusão das moléculas para os microporos não deve ser restringida por efeitos estéricos, resultando em uma cinética de adsorção rápida. Por fim, o pequeno aumento com o tempo do percentual de remoção é devido a crescente dificuldade das moléculas da cafeína de ocuparem sítios ativos vacantes, o que é causado pelos efeitos repulsivos das próprias moléculas já adsorvidas do poluente (SOTELO et al., 2012b).

Figura 16. Efeito da variação do tempo de residência na remoção de cafeína. Condições: pH 2,0, concentração de ENGI de 10 g L^{-1} , 100 mL de solução com concentração de 20 mg L^{-1} de cafeína.

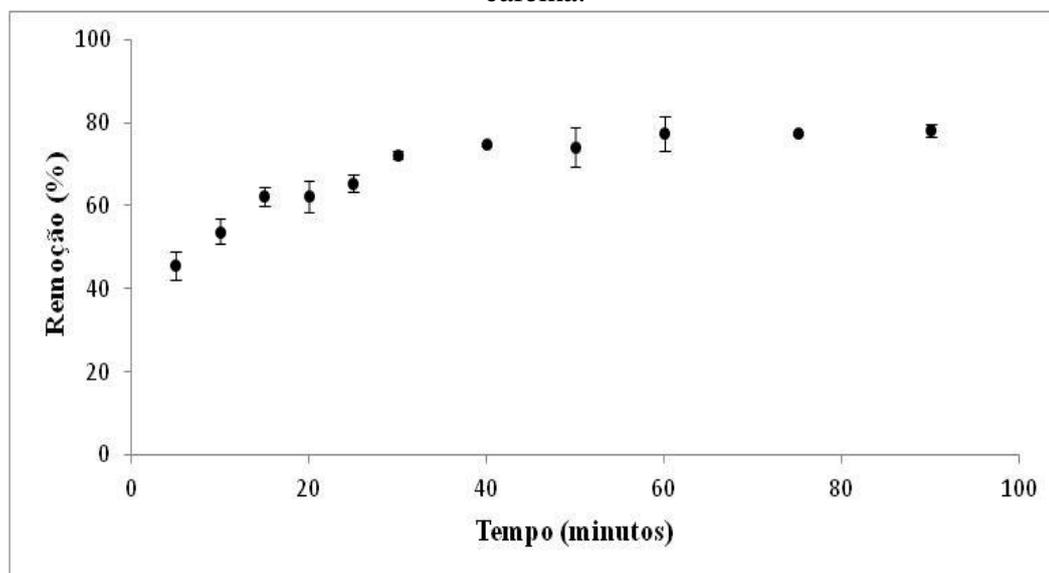
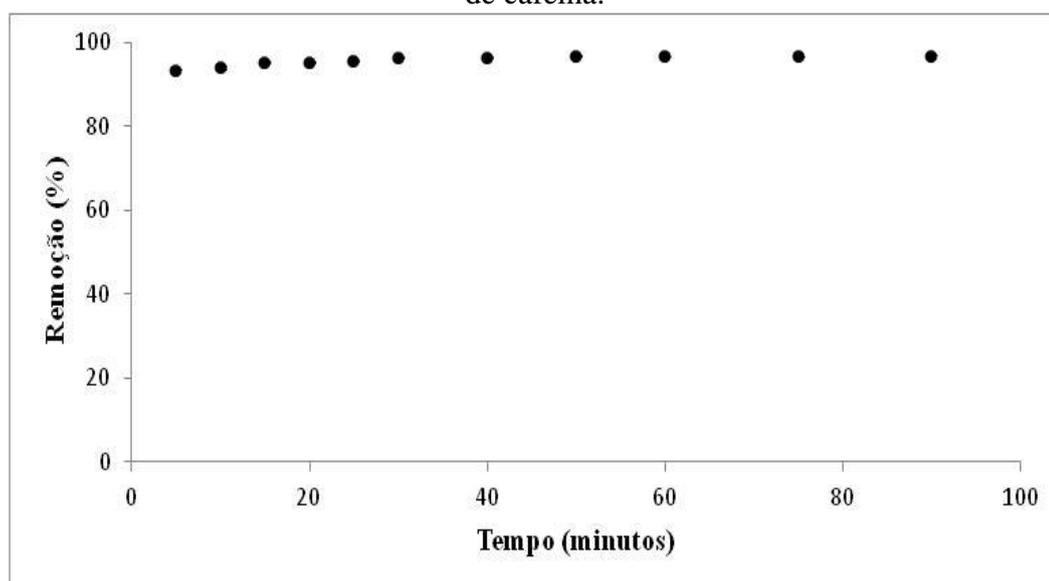


Figura 17. Efeito da variação do tempo de residência na remoção de cafeína. Condições: pH 4,0, concentração de CAE85% de 1 g L^{-1} , 100 mL de solução com concentração de 20 mg L^{-1} de cafeína.



A Figura 16 mostra uma característica um pouco diferente do ENGI, onde a cinética do processo adsorptivo é mais lenta e a diferença no percentual de remoção entre os tempos de 5 e 90 min é de 32,5%, um valor mais significativo. Este maior tempo necessário para que as moléculas de cafeína sejam adsorvidas provavelmente está relacionado com as interações entre adsorvato-adsorvente, visto que com 5 min o percentual de remoção proporcionado pelo ENG e ENGI é muito próximo (40,6% e 45,6%).

Com base nos dados obtidos, definiu-se 40 min como o tempo de contato ideal entre adsorvente e adsorvato para o ENG nas condições utilizadas. No caso dos demais, o tempo escolhido foi de 30 min. Nestes tempos os percentuais de remoção obtidos foram de 44,1, 72,4 e 96,4%, para o ENG, ENGI e CAE85%, respectivamente, correspondendo a uma diferença de apenas 4,9, 5,7 e 0,4% quando comparado com os valores obtidos em 90 min. A justificativa destas escolhas reside no fato de que tempos muito grandes devem ser evitados visando diminuir custos energéticos referentes ao processo de agitação da mistura, na mesma medida em que tempos muito pequenos dificultam a operação e podem não ser suficientes caso a concentração do poluente seja aumentada.

4.3.3 Determinação da concentração de sólido adsorvente

O efeito da concentração de sólido adsorvente na adsorção da cafeína de solução é mostrado nas Figuras 18 e 19, onde foram utilizados o ENG e ENGI, respectivamente. Este tipo de teste é fundamental para otimizar a quantidade ideal de material, evitando gastos desnecessários.

Figura 18. Efeito da concentração de ENG na remoção de cafeína. Condições: pH 2,0, tempo de residência de 40 min, 100 mL de solução com concentração inicial de 20 mg L^{-1} de cafeína.

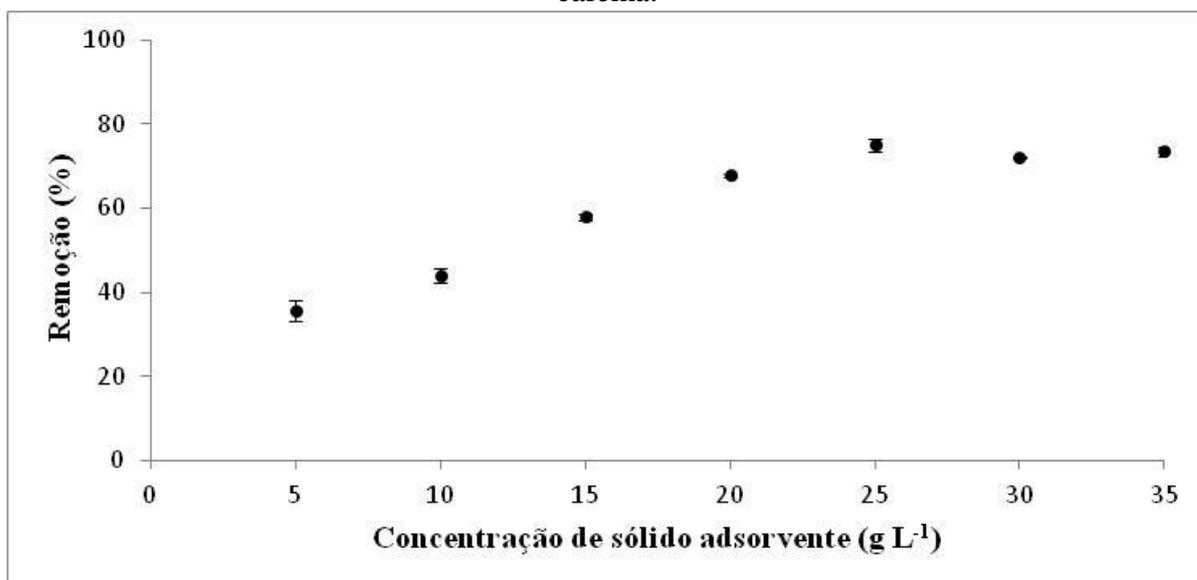
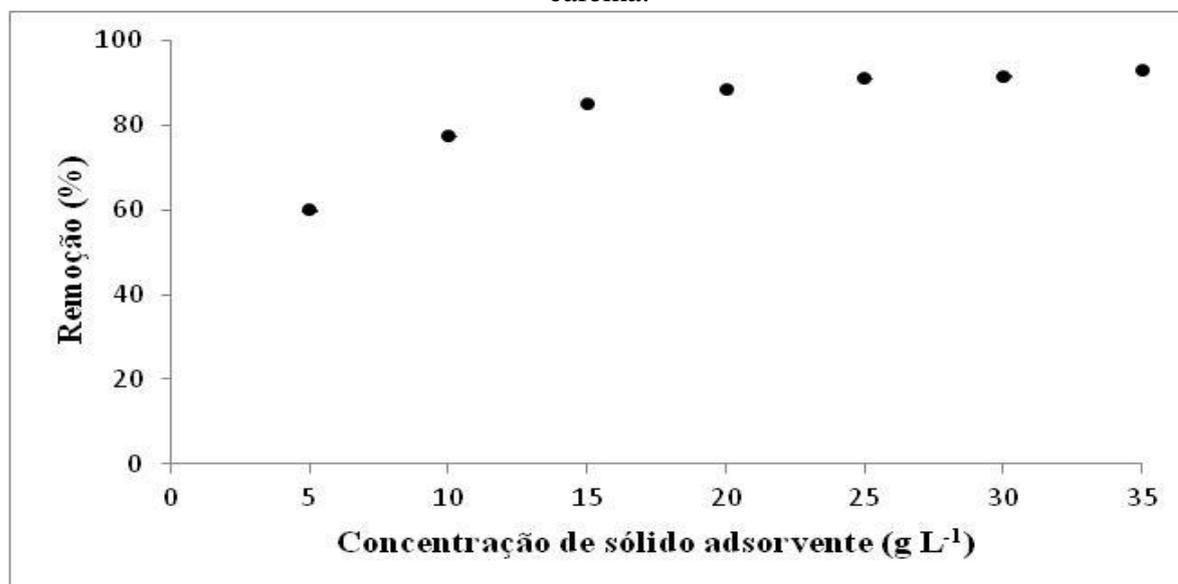


Figura 19. Efeito da concentração de ENGI na remoção de cafeína. Condições: pH 2,0, tempo de residência de 30 min, 100 mL de solução com concentração inicial de 20 mg L⁻¹ de cafeína.



O crescimento do percentual de remoção com a concentração de sólido adsorvente observado nas duas figuras é devido ao aumento de área superficial disponível para adsorção, causando uma maior oportunidade de o soluto aderir à superfície do ENG e ENGI (NAM et al. 2014). O patamar que se estabelece é resultante do equilíbrio entre o soluto na fase líquida e adsorvido, o que torna infrutífera a adição extra do adsorvente.

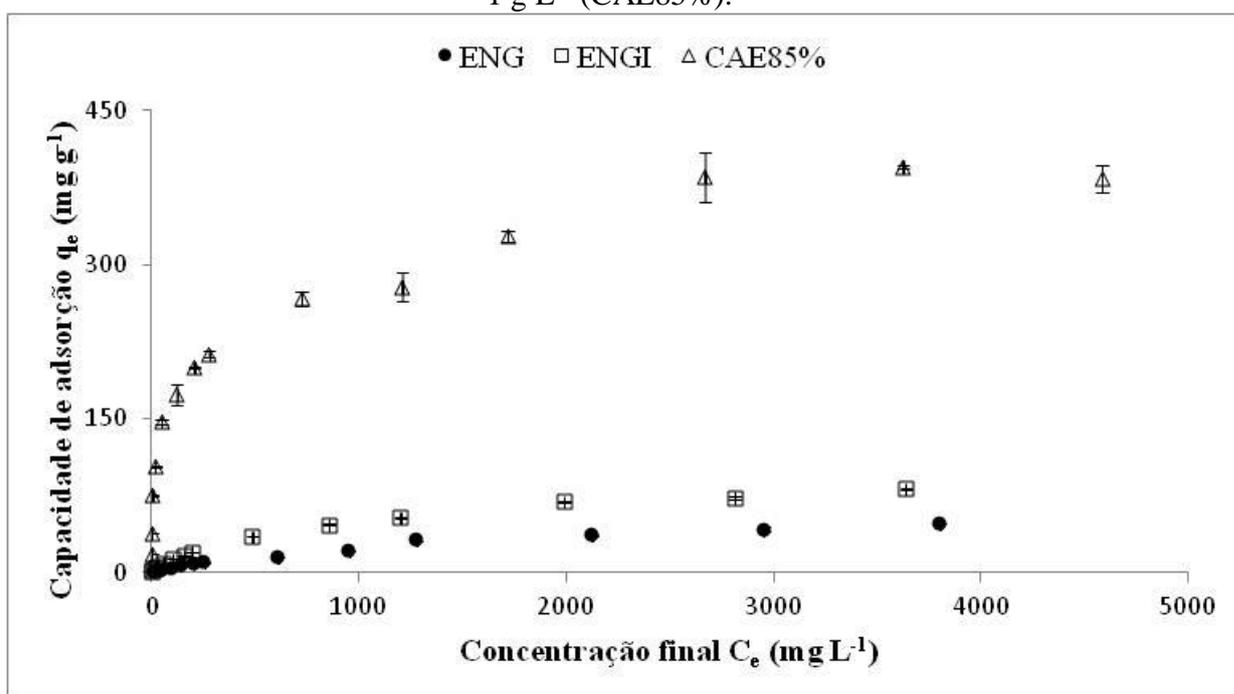
Para as condições testadas, as concentrações ideais de sólido adsorvente escolhidas foram de 25 g L⁻¹ para o ENG e 15 g L⁻¹ para o ENGI, resultando em percentuais de remoção de 75,0 e 85,1%. No primeiro caso selecionou-se a concentração que apresentou o melhor resultado. Para tal, levou-se em conta o baixo custo de síntese do ENG, o que não justificaria a escolha de concentrações menores com objetivo de redução da despesa do processo. No caso do ENGI, o melhor percentual de remoção (93,0%) foi obtido com 35 g L⁻¹ de adsorvente. Diferentemente do caso anterior, os custos associados à síntese deste material são mais elevados, tornando interessante selecionar a concentração de 15 g L⁻¹ como ponto ideal de operação. Esta escolha resulta em uma perda de remoção de 7,9%, em compensação 57,1% menos adsorvente será empregado no processo.

Não houve necessidade de otimização do uso do CAE85%. Isto ocorreu devido aos bons resultados apresentados por este adsorvente mesmo na concentração de 1 g L⁻¹. Concentrações mais baixas não foram testadas, visto que erros experimentais significativos poderiam ser obtidos na medição e manuseio de massas muito pequenas do sólido.

4.3.4 Determinação das isotermas de equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção para o ENG, ENGI e CAE85% são mostradas na Figura 20, tendo sido construídas utilizando as condições consideradas ideais de pH e concentração de sólido adsorvente nos experimentos precedentes. Nesta figura também estão destacadas as condições, juntamente com o tempo de contato. Mesmo que o equilíbrio não tenha sido atingido em nenhum dos testes cinéticos, o tempo de residência selecionado foi de 60 min para a construção das três isotermas, com objetivo de otimizar a duração dos experimentos sem perdas significativas na capacidade de adsorção. Tempos de equilíbrio entre duas e quatro horas são relatados por Couto Júnior et al. (2015), Nam et al. (2014) e Torrellas et al. (2015) para adsorção de cafeína em carvão ativado. Mesmo assim, Torrellas et al. (2015) destaca que a maior parte do processo adsorptivo ocorre nos primeiros 5 min.

Figura 20. Dados experimentais das isotermas de adsorção da cafeína para os adsorventes ENG, ENGI e CAE85%. Condições: pH 2,0 (ENG e ENGI) e 4,0 (CAE85%), tempo de adsorção de 60 min, concentração de sólido adsorvente de 25 g L⁻¹ (ENG), 15 g L⁻¹ (ENGI) e 1 g L⁻¹ (CAE85%).



A partir da Figura 20 algumas conclusões podem ser obtidas com base no formato da isoterma do CAE85%. Por ser côncava em relação ao eixo da concentração final, ela é dita favorável, apresentando elevada capacidade de adsorção mesmo em concentrações baixas do poluente, um indicativo da boa afinidade do carvão pela cafeína. Adicionalmente, percebe-se

que a isoterma possui uma inclinação elevada inicialmente com tendência a diminuir com o aumento da concentração de equilíbrio, além da formação de patamar em um valor de 395 mg g^{-1} de capacidade de adsorção. Estas características são marcantes da classe L subgrupo 2 da classificação de Giles et al.(1960) mostrada na Figura 5.

Por apresentarem capacidades de adsorção significativamente menores que o CAE85%, as isotermas do ENG e ENGI são difíceis de avaliar pela Figura 20. Por este motivo, a Figura 21 é mostrada, onde a escala do eixo das ordenadas possui valores mais baixos de forma a possibilitar a visualização correta do formato das isotermas. Assim como anteriormente, a concavidade de ambas é voltada para baixo, indicando uma adsorção favorável. Em contrapartida, um patamar não é observado em nenhum dos casos, levando a conclusão de que, apesar de pertencerem à classe L, o subgrupo mais adequado é o 1. Além disso, a afinidade entre os adsorventes e a cafeína não é tão intensa como no caso do CAE85%, visto que as capacidades de adsorção e a inclinação das isotermas são menores. Os valores experimentais mais elevados das capacidades de adsorção obtidas para o ENG e ENGI foram de 48 e 81 mg g^{-1} , respectivamente.

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam os dados obtidos experimentalmente das isotermas do ENG, ENGI e CAE85%, juntamente com os valores preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Os parâmetros destes modelos para a adsorção da cafeína em solução aquosa são apresentados na Tabela 10, assim como os respectivos coeficientes de determinação. Um parâmetro interessante é o n do modelo de Freundlich, o qual permite avaliar quantitativamente o comportamento das isotermas, tendo em vista que valores maiores do que a unidade indicam uma adsorção favorável. Os adsorventes ENG, ENGI e CAE85%, apresentaram n igual a 1,711, 2,097 e 4,067, respectivamente, levando a conclusão de que a análise qualitativa feita anteriormente está correta.

Figura 21. Dados experimentais das isotermas de adsorção da cafeína para os adsorventes ENG e ENGI. Condições: pH 2,0, tempo de adsorção de 60 min, concentração de sólido adsorvente de 25 g L⁻¹ (ENG) e 15 g L⁻¹ (ENGI).

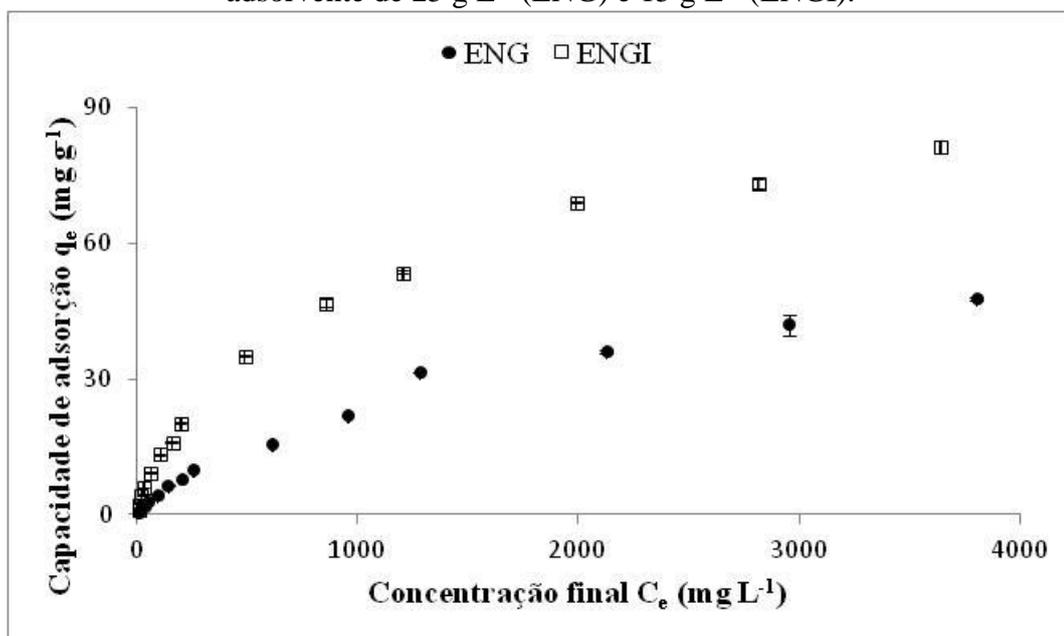


Figura 22. Comparação entre os valores preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips e os dados experimentais de adsorção de cafeína. Condições: pH 2,0, tempo de adsorção 60 min, concentração de ENG 25 g L⁻¹.

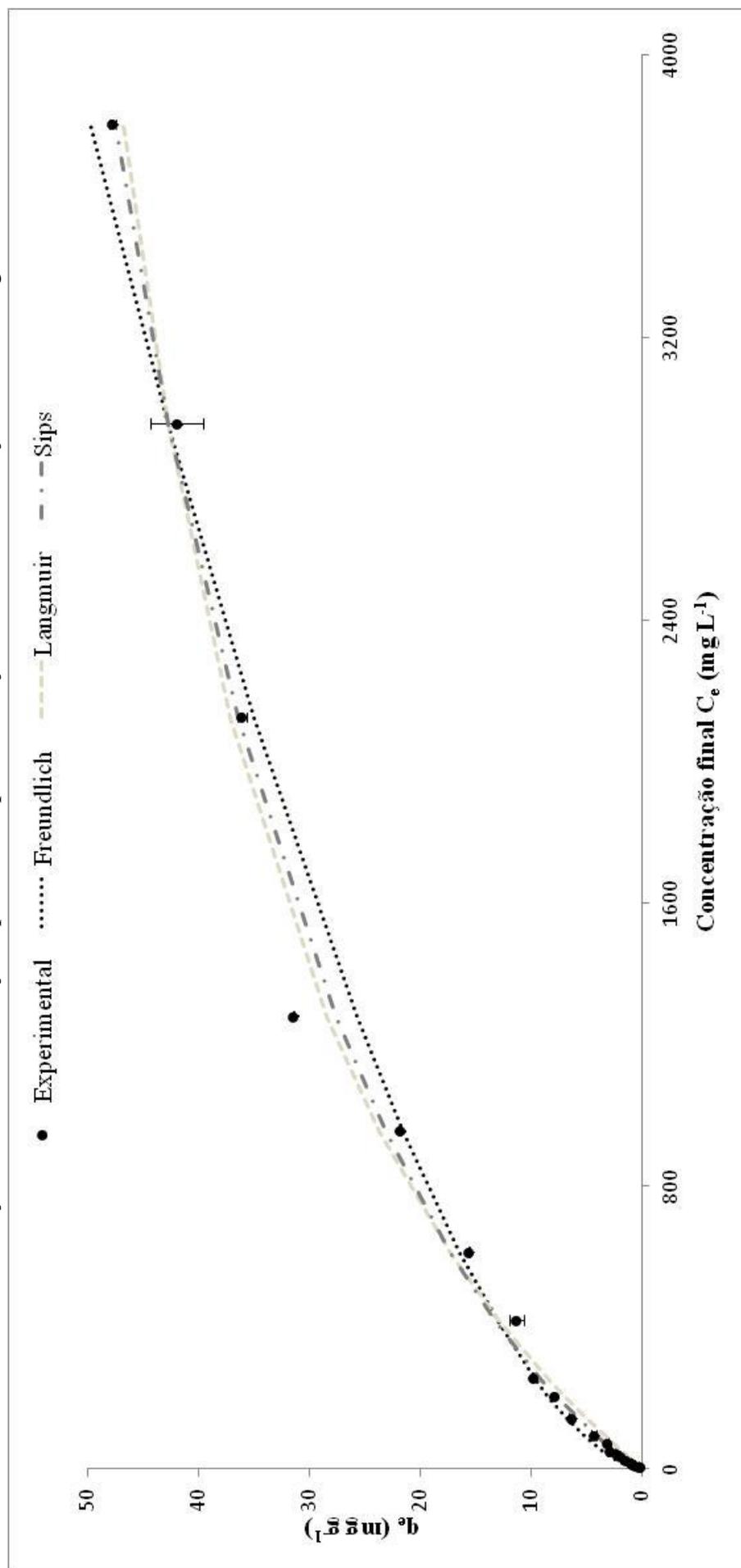


Figura 23. Comparação entre os valores preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips e os dados experimentais de adsorção de cafeína. Condições: pH 2,0, tempo de adsorção 60 min, concentração de ENGI 15 g L⁻¹.

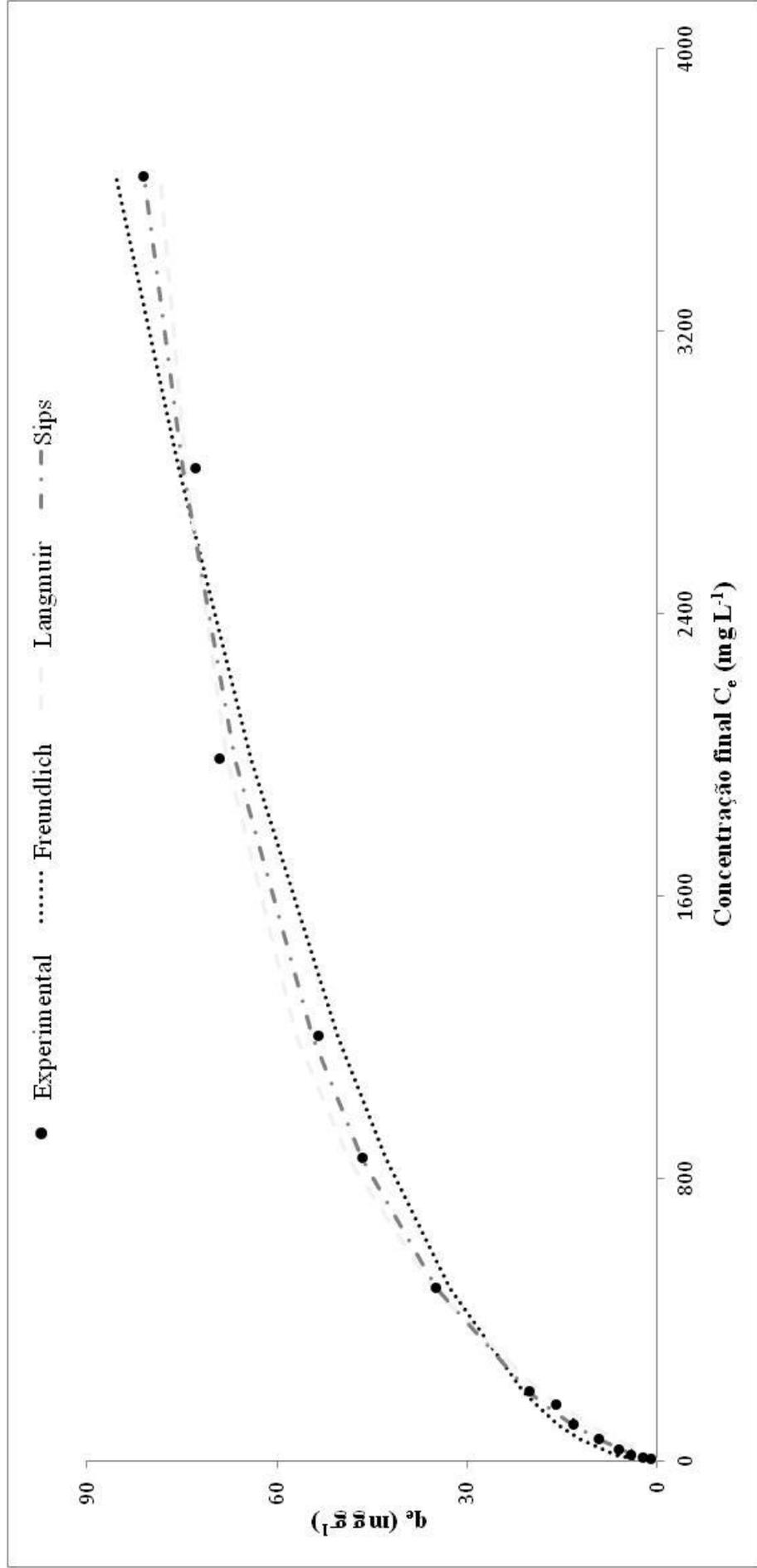


Figura 24. Comparação entre os valores preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips e os dados experimentais de adsorção de cafeína. Condições: pH 4,0, tempo de adsorção 60 min, concentração de CAE85% 1 g L⁻¹.

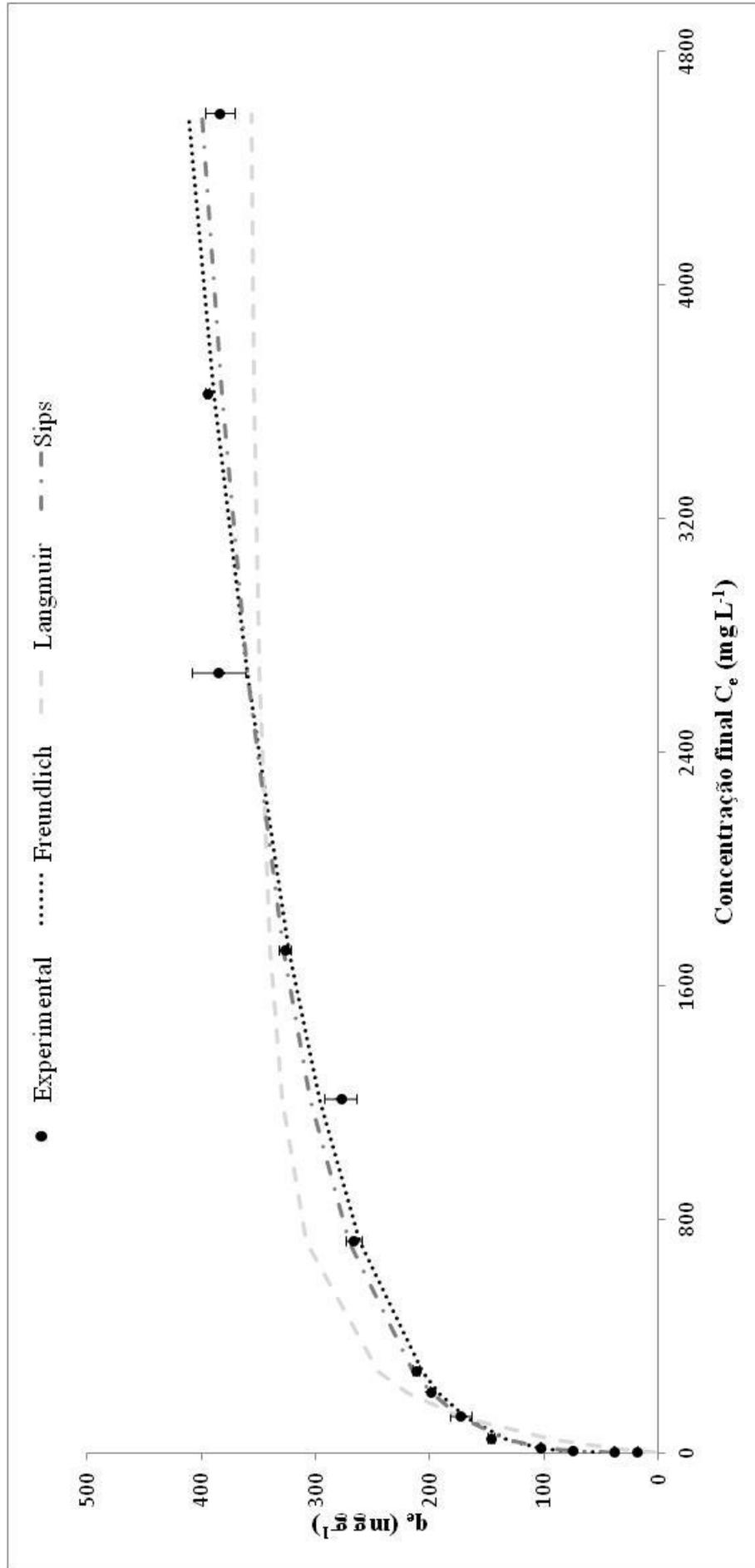


Tabela 10. Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção utilizados no estudo e respectivos coeficientes de determinação para os três adsorventes.

	Freundlich		Langmuir		Sips	
ENG	K_F	0,400	K_L	$5,589.10^{-4}$	K_S	0,001
	n	1,711	$q_{m\acute{a}x}$	68,633	$q_{m\acute{a}x}$	89,194
					γ	0,841
	R^2	0,988	R^2	0,993	R^2	0,994
ENGI	K_F	1,714	K_L	$1,203.10^{-3}$	K_S	0,004
	n	2,097	$q_{m\acute{a}x}$	96,401	$q_{m\acute{a}x}$	129,568
					γ	0,750
	R^2	0,989	R^2	0,994	R^2	0,999
CAE85%	K_F	51,803	K_L	$7,187.10^{-3}$	K_S	0,047
	n	4,067	$q_{m\acute{a}x}$	367,216	$q_{m\acute{a}x}$	916,679
					γ	0,332
	R^2	0,983	R^2	0,895	R^2	0,987

Ainda sobre o modelo de Freundlich, percebe-se, pelo coeficiente de determinação R^2 , que o ajuste foi bom para os três adsorventes. Este modelo prevê que não há um limite para a capacidade de adsorção com o aumento da concentração do soluto na solução, ou seja, não é possível observar um patamar na isoterma. Isto pode ser verificado no presente estudo no caso do ENG e ENGI, onde não se obteve um limite claro para q_e . Por outro lado, é relatado por ZANELLA (2012) que o modelo de Freundlich tende a ajustar melhor os dados experimentais para concentrações iniciais, apresentando um erro crescente para concentrações finais do poluente. Este fato realmente é verificado e, observando-se as Figuras 22 e 23, percebe-se que as equações de Langmuir e Sips representam com mais precisão o último ponto experimental, assim como a tendência de estabilização da capacidade de adsorção. No caso do CAE85%, apesar do bom coeficiente de determinação obtido, o modelo de Freundlich não é adequado, tendo em vista que um patamar é claramente formado nos três últimos pontos experimentais.

O modelo de Langmuir foi utilizado na adsorção de fármacos pelo engaço da uva (NURCHI et al., no prelo; VILLAESCUSA et al., 2011), assim como na adsorção de cafeína por carvão ativado (GALHETAS et al., 2014), sendo que bons ajustes aos dados experimentais foram obtidos. No presente trabalho, este modelo representou com qualidade o processo adsorptivo ocorrido nos adsorventes ENG ($R^2=0,993$) e ENGI ($R^2=0,994$), indicando a formação de monocamada na superfície de ambos, uma característica específica do modelo

de Langmuir e retratada pelo parâmetro $q_{m\acute{a}x}$. Por outro lado, o ajuste aos dados experimentais do CAE85% não apresentou a mesma qualidade ($R^2=0,895$), inclusive sendo inferior ao modelo de Freundlich. Este fenômeno pode ser justificado pela heterogeneidade da superfície dos adsorventes, a qual não é prevista pelo modelo de Langmuir. Nesta situação, a equação de Sips pode ser utilizada por apresentar o parâmetro γ , que indica o quanto a superfície do adsorvente é heterogênea conforme se afasta da unidade. Torrellas et al. (2015) e Sotelo et al. (2012a) empregaram esta equação na adsorção de cafeína em carvão ativado e obtiveram bons resultados. No caso do ENG e ENGI, o valor de γ é um pouco inferior à unidade, indicando uma superfície aproximadamente homogênea, o que causa pouca influência no modelo de Langmuir e permite um ajuste bom tanto deste quanto do modelo de Sips. Para o CAE85%, o valor de γ é igual a 0,332, ou seja, indica uma superfície bastante heterogênea, fato que já era esperado devido à ação conjunta do ácido fosfórico e tratamento térmico sobre o material precursor. Por este motivo, a equação de Langmuir não deve ser utilizada na adsorção de cafeína pelo CAE85%.

Vale destacar a capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Sips, onde $q_{m\acute{a}x}$ foi igual a 89,194, 129,568 e 916,679 mg g^{-1} para o ENG, ENGI e CAE85%, respectivamente. Para o ENG esse valor é inferior ao obtido por Sotelo et al. (2012a) na remoção de cafeína em carvão ativado comercial, onde $q_{m\acute{a}x}=326,000 \text{ mg g}^{-1}$ na melhor situação testada. Por outro lado, é esperado que carvões ativados comerciais apresentem capacidade de adsorção superior a adsorventes alternativos, inclusive pelo maior custo de aplicação envolvido. Ademais, comparando-se com a capacidade de adsorção do paracetamol pelo engaço da uva observado por Villaescusa et al. (2011) ($q_{m\acute{a}x}=2,180 \text{ mg g}^{-1}$), percebe-se que o resultado obtido foi bom. No caso do ENGI e CAE85%, resultados superiores são esperados devido ao processo de síntese mais complexo e custoso. Desta forma, uma comparação direta com o resultado apresentado por Sotelo et al. (2012a) pode ser feita. Observa-se que a capacidade máxima de adsorção do ENGI é bastante inferior, mostrando a importância do tratamento térmico na síntese de carvões ativados. O CAE85%, por outro lado, apresenta um resultado significativamente maior a todos os demais, revelando a qualidade do adsorvente sintetizado. No entanto, deve ser levado em conta que a isoterma de adsorção mostrada na Figura 24 apresenta um patamar bem definido em torno de 395 mg g^{-1} , o que torna irreal o valor de capacidade máxima de adsorção superior a 900 mg g^{-1} fornecido pelo modelo de Sips.

4.4 Análise econômica e ambiental da utilização do engaço da uva

Por ter apresentado bons resultados nos experimentos de adsorção de cafeína, um balanço superficial sobre a utilização do engaço da uva para aplicação em tratamentos terciários de águas pode ser realizado, levando em conta custos e resíduos associados aos processos de síntese, além das eficiências de remoção do poluente testado.

Com relação à formação de resíduos, a impregnação realizada tanto para o ENGI quanto para o CAE85% foi responsável por gerar soluções ricas em ácido fosfórico com matéria orgânica diluída. Como descrito na seção de materiais e métodos, tais soluções foram separadas por peneira do material sólido e totalizaram aproximadamente 0,5 mL por grama de precursor ou, em termos de produto final, 1,2 e 0,8 mL por grama de CAE85% e ENGI, respectivamente. Vale destacar que não foi gerada uma quantidade maior de resíduo no processo de síntese do CAE85%, mas por apresentar um rendimento menor frente ao ENGI, a quantidade de resíduo por grama de sólido adsorvente foi superior.

No caso dos custos associados aos processos de síntese, uma estimativa é mais complicada de ser feita por envolver gastos energéticos dos equipamentos, onde o preço da energia elétrica varia mensalmente. Desta forma, a tarifa foi calculada tendo como base os valores aplicados para o mês de maio de 2016, o que resultou em R\$ 0,638300 por kWh. Adicionalmente, o custo do agente ativante ácido fosfórico deve ser levado em conta, visto que é utilizado em uma quantidade significativa. O preço usado como base foi o da Sigma-Aldrich (R\$ 30,00 o frasco de 1L). Demais custos associados à lavagem e peneiramento dos materiais, assim como depreciação dos equipamentos foram descartados. Com base nisso, os custos estimados por grama de adsorvente sintetizado foram de R\$ 0,10, 0,73 e 1,63 para o ENG, ENGI e CAE85%, respectivamente. Maiores detalhes sobre os cálculos realizados são mostrados no Apêndice A.

Com base nos custos por grama obtidos, torna-se importante realizar um comparativo com carvões ativados comerciais, mesmo que estes não tenham sido caracterizados ou utilizados para a remoção de cafeína no presente trabalho. A Sigma-Aldrich comercializa carvão em pó quimicamente ativado Norit[®] a R\$ 454,00 a embalagem de 1.000 g, totalizando R\$ 0,45 por grama. Este valor é superior ao do ENG, o que já era esperado pelo fato do processo de preparação deste adsorvente ser simples. Comparando-se com o ENGI e CAE85%, por outro lado, percebe-se que a aquisição do carvão ativado comercial é mais vantajosa economicamente, sendo mais de três vezes inferior ao custo de síntese do último. No entanto, enfatiza-se que a produção dos adsorventes foi feita em escala laboratorial, onde a

capacidade volumétrica total dos equipamentos não foi explorada, gerando menos produto final e encarecendo o processo. Observando-se a Tabela A1, é possível perceber que a estufa é a maior responsável pelo elevado custo dos produtos finais devido a sua grande utilização por longos períodos de tempo, sendo que tanto ela quanto o agitador não tiveram seus volumes totais ocupados durante os processos de síntese. Os únicos custos que podem ser classificados como variáveis no presente trabalho e que dificilmente apresentariam potencial para redução são a quantidade de ácido fosfórico utilizada e o consumo energético do moinho.

Por fim, destaca-se o potencial de utilização do engaço da uva na remoção de cafeína em tratamentos terciários de águas através de hipotéticas condições operacionais de uma planta piloto. Margot et al. (2013) estudaram a remoção de compostos fármacos em uma planta piloto com a utilização de carvão ativado comercial em pó, onde uma vazão total de 10 a 15 L s⁻¹ era tratada em um vaso de adsorção de 30 m³, sendo o processo contínuo com adição permanente de adsorvente para manter a concentração. O material era removido da solução de saída do vaso de adsorção através de ultrafiltração. Este sistema contínuo não poderia ser indicado no presente trabalho por falta de experimentos que comprovem sua aplicação, porém é interessante utilizar a vazão fornecida pelos autores como base para uma planta piloto com processo em batelada. Desta forma, estipulando um tempo de residência de uma hora, dois vasos de adsorção de 54 m³ operando em paralelo alternadamente seriam necessários para manter o abastecimento de 15 L s⁻¹ de forma contínua.

Por serem aplicados após os tratamentos convencionais, os terciários são responsáveis por remover poluentes em concentrações usualmente reduzidas e inferiores às testadas no presente estudo. Em contrapartida, efluentes reais não apresentam somente um poluente, o que proporciona competição pelos sítios ativos do adsorvente e conseqüente redução do percentual de remoção individual de cada contaminante. Desta forma, supõe-se uma concentração inicial de cafeína significativamente superior a valores reais de águas residuais e tratadas, sendo o valor de 80 mg L⁻¹ definido para a planta piloto. Nesta concentração o CAE85% foi capaz de remover 95,1% do poluente com as condições de 1 g L⁻¹, pH 4,0 e tempo de residência de uma hora, conforme os experimentos de isoterma de adsorção. Segundo Zen (2016), estações de tratamento de efluentes industriais buscam alcançar índices próximos a 90%, indicando que o CAE85% é aplicável. Na situação hipotética descrita, seria necessário utilizar 54 kg de sólido adsorvente em cada vaso de adsorção, tendo uma solução de saída com 3,95 mg L⁻¹ de cafeína.

O destino final dado ao sólido adsorvente após sua utilização no processo também deve ser considerado na análise de empregabilidade do material. Existem três opções

possíveis: regeneração para reutilização, incineração e disposição em Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP). No primeiro caso, torna-se necessário um estudo aprofundado a respeito da viabilidade operacional e econômica da regeneração. Ainda assim, destaca-se que os processos regenerativos não apresentam 100% de eficiência, ou seja, a cada ciclo o sólido adsorvente tende a apresentar uma redução de sua capacidade de adsorção, culminando em um tempo de vida útil para o material. Desta forma, certamente será necessária à incineração ou disposição em aterros.

Por se tratar de um material particulado com granulometria inferior a 1 mm, espera-se que o volume residual do sólido adsorvente seja pequeno frente ao volume de lodo produzido nos processos convencionais de tratamento de água. Ademais, a desidratação causada pela prensagem do resíduo gerado diminui ainda mais seu volume, facilitando a disposição em aterros.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, a utilização do engaço da uva como adsorvente nas diferentes formas testadas mostrou-se possível para a remoção da cafeína. O processo foi beneficiado por meios ácidos, onde a superfície positivamente carregada dos adsorventes favoreceu a formação de ligações de hidrogênio com o adsorvato. Os melhores percentuais de remoção obtidos para o ENG e ENGI foram de 44,2 e 73,8% em pH 2,0, sendo esta condição considerada como ideal na utilização de ambos. O melhor resultado do segundo frente ao primeiro não é devido à diferença entre as áreas superficiais, mas sim causado pela maior presença de grupos funcionais superficiais oxigenados, os quais aumentam a polaridade do adsorvente e facilitam a adsorção de moléculas polares como a cafeína. No caso dos carvões ativados, melhores remoções ocorreram em pH 4,0, variando entre 95,3 e 96,4%, sendo o CAE85% selecionado para os demais testes principalmente por gerar menor volume de resíduo, ao mesmo tempo em que necessita de temperatura de carbonização inferior.

Observou-se uma cinética de adsorção rápida para o ENG e CAE85%, causada tanto pela alta afinidade da cafeína por materiais com elevado teor de carbono, como pela facilidade de difusão das moléculas de adsorvato para os microporos dos adsorventes. O ENGI, por outro lado, apresentou uma cinética mais lenta, possivelmente associada às interações entre adsorvato-adsorvente. Os tempos de residência selecionados foram de 40 min (ENG) e 30 min (ENGI e CAE85%), visando facilitar a operação, ao mesmo tempo em que uma boa capacidade de adsorção foi garantida. Nestas condições os percentuais de remoção obtidos foram de 44,1, 72,4 e 96,4%.

Com relação às concentrações, considerou-se como ideal 25, 15 e 1 g L⁻¹ para o ENG, ENGI e CAE85%, respectivamente, resultando em remoções de cafeína iguais a 75,0, 85,1 e 96,4%. Estas quantidades garantiram áreas superficiais suficientes para obter bons percentuais de remoção. Para o ENG, escolheu-se a concentração que apresentou o melhor resultado, visto que seu baixo custo de síntese não justifica a utilização de concentrações menores. No caso do ENGI, por outro lado, o melhor percentual de remoção não foi escolhido, já que apresentava um acréscimo pequeno de eficiência frente ao aumento da quantidade empregada de adsorvente, o qual possui um custo de síntese mais elevado. Por último, o CAE85% apresentou bons resultados mesmo na menor concentração possível de ser medida com precisão, não justificando a realização do teste de concentração de adsorvente.

A isoterma de adsorção construída para o CAE85% foi classificada como L2 na classificação de Giles et al. (1960), apresentando um patamar em 395 mg g⁻¹. No caso do

ENG e ENGI, tal patamar não foi observado, sendo mais correto classificar as isothermas como L1. Todas as isothermas de adsorção foram mais bem representadas pelo modelo de Sips, dado que Freundlich tende a apresentar discrepância com relação ao valor experimental em concentrações muito elevadas do poluente e Langmuir considera a superfície do adsorvente como perfeitamente homogênea, fato que não é verdadeiro em nenhum dos casos, como mostra o parâmetro γ de Sips. Adicionalmente, o valor obtido para a capacidade máxima de adsorção prevista pelo modelo mostrou-se satisfatório para o ENG ($q_{\text{máx}}=89,194 \text{ mg g}^{-1}$), tendo em vista seu valor superior ao obtido para a remoção de outro fármaco sob o mesmo adsorvente. O ENGI, por outro lado, apresentou capacidade de adsorção bem inferior ao CAE85% (129,568 contra 916,679 mg g^{-1}), mostrando a importância do tratamento térmico na síntese de carvões ativados.

Relativamente à caracterização dos adsorventes, observou-se uma área superficial específica do ENG superior aos valores encontrados na literatura. Este fenômeno possivelmente foi causado pela exposição do material às condições ambientais, provocando o processo de intemperismo natural. No caso do ENGI, valores inferiores de área superficial e volume de microporos foram obtidos comparativamente ao ENG. Segundo Torrellas et al. (2015), a justificativa plausível reside no fato do ácido fosfórico adicionar grupos oxigenados à superfície do adsorvente, provocando o bloqueio de alguns microporos. Diferentemente dos demais, o CAE85% apresentou elevados valores de área superficial específica e volume de microporos, o que, novamente, comprova a importância do tratamento térmico no processo de síntese de carvões ativados.

Para finalizar, estimou-se o custo por grama dos adsorventes sintetizados no presente trabalho, assim como a quantidade de resíduo gerada. De acordo com os cálculos explicitados no Apêndice A, o investimento necessário foi de R\$ 0,10, 0,73 e 1,63 por grama para o ENG, ENGI e CAE85%, respectivamente. No caso dos dois últimos, o custo é superior ao da aquisição de carvão ativado comercial (Norit[®] comercializado pela Sigma-Aldrich), o qual é vendido a R\$ 454,00 a embalagem de 1.000 g. Por outro lado, reduções nos custos associadas ao melhor aproveitamento volumétrico dos equipamentos são possíveis. Com relação aos resíduos formados, apenas o ENGI e CAE85% foram responsáveis por gerar soluções ricas em ácido fosfórico com matéria orgânica diluída em uma razão de 0,5 mL por grama de material precursor. Em termos de produto final esta razão ficou em 0,8 e 1,2 mL por grama de adsorvente para o ENGI e CAE85%, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- AFONSO-OLIVARES, C. et al. Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H₂O₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 329, p. 130-138, 2016.
- ANTUNES, Márjore. et al.; Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 114-121, 2012.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. 6a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora LTC, p.539, 2004.
- BENNER, Jessica et al. Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. **Water Research**, v. 42, p. 3003-3012, 2008.
- BENOWITZ, Neal L. Clinical pharmacology of caffeine. **Annual Review of Medicine**, v. 41, p. 277-288, 1990.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. **Uva**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/uva>>. Acesso em: 07 dez 2015.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente – MMA. Resolução CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. **Diário Oficial da União**, Brasília, 22 nov de 2002.
- BRUNAUER, Stephen. **The Adsorption of Gases and Vapors**. Princeton University Press, 1943.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- BUDINOVA, T. et al. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 899-905, 2006.
- CANELA, Maria Cristina et al. **Cafeína em Águas de Abastecimento Público no Brasil**. Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA). São Carlos: Cubo, 2014. 96 p.
- CASTRO, F. J. de et al. Avaliação da toxicidade do fármaco cloridrato de fluoxetina sobre o organismo daphnia similis. **Revista Ceciliana**, p. 155-160, 2009.
- CEEE - Companhia Estadual de Energia Elétrica. **Tarifas e Custos dos Serviços**, 2016a. Disponível em: <http://www.ceee.com.br/pportal/ceee/archives/Tarifas/Tarifas_Grupo_B_2016.pdf>. Acesso em: 22 out 2016.
- CEEE - Companhia Estadual de Energia Elétrica. 2016b. Disponível em: <http://www.ceee.com.br/pportal/ceee/Component/BTFormService_PisCofins.aspx>. Acesso em: 22 out 2016.

CEEE - Companhia Estadual de Energia Elétrica. 2016c. Disponível em: <http://www.cee.com.br/pportal/cee/Component/BTFormService_VigenciaBandeiraTarifaria.aspx>. Acesso em: 22 out 2016.

COUTO JUNIOR, Osorio Moreira et al. Effect of Solution pH and Influence of Water Hardness on Caffeine Adsorption onto Activated Carbons. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, p. 68-77, 2015.

CRITTENDEN, Barry; THOMAS, W. John. **Adsorption Technology & Design**. Boston: Butterworth-Heinemann, 1998. 271 p.

CZAMANSKI, Raquel Teresinha. **Prospecção de Atividade Antibacteriana em Resíduos da Viticultura na Perspectiva da Desinfecção e Antissepsia Aplicadas à Saúde e à Produção Animal, bem como à Agroindústria Familiar**. 2013. 191 f. Tese (Doutorado em Ciências Veterinárias) – Faculdade de Medicina Veterinária, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

DEBLONDE, Tiphanie; COSSU-LEGUILLE, Carole; HARTEMANN, Philippe. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, p. 442-448, 2011.

DEIANA, A. C. et al. Use of grape stalk, a waste of viticulture industry, to obtain activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 13-19, 2009.

DEMIRAL, Ilkinur; AYAN, Emine A. Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3946-3951, 2011.

DEMIRBAS, Ayan. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 243-248, 2004.

DESHPANDE, S. S. **Handbook of Food Toxicology**. New York: Marcel Dekker, 2002. 907 p.

DINUCCIO, E. et al. Evaluation of the biogas productivity potential of some Italian agro-industrial biomasses. **Bioresource Technology**, v. 101 p. 3780-3783, 2010.

DOMÍNGUEZ, Joaquín R. et al. Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs. **Desalination**, v. 296, p. 231-238, 2011.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Proceedings of the USSR Academy of Sciences**, v. 55, p. 331-335, 1947.

DULLIUS, Mariana de Vasconcellos. **Perfil de Autocianinas e Potencial Antioxidante de Vinhos Tintos Brasileiros**. 2012. 156 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

EGÜÉS, I. et al. Fermentable sugars recovery from grape stalk for bioethanol production. **Renewable Energy**, v. 60, p. 553-558, 2013.

FAO. FAOSTAT. **Countries by Commodity**: Top productions – Grapes – 2011. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 24 nov. 2015.

FARINELLA, N. V. et al.; Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 1007-1012, 2008.

FATTA-KASSINOS, Despo; MERIC, Sureyya; NIKOLAOU, Anastasia. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, p. 251-275, 2011.

FIOL, Núria; ESCUDERO, Carlos; VILLAESCUSA, Isabel. Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5030-5036, 2008.

FLORIDO, Antonio et al. Application of two sites non-equilibrium sorption model for the removal of Cu(II) onto grape stalk wastes in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 298-304, 2010.

FONTECHA-CÁMARA, M. A. et al. About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber. **Carbon**, v. 44, p. 2335-2338, 2006.

FREDHOLM, Bertil B. et al. Actions of Caffeine in the Brain with Special Reference to Factors That Contribute to Its Widespread Use. **Pharmacological Reviews**, v. 51, p. 83-133, 1999.

FREITAS, Lisiane dos Santos. **Desenvolvimento de Procedimentos de Extração do Oleo de Sementes de Uva e Caracterização Química dos Compostos Extraídos**. 2007. 205 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57 p. 385-470, 1906.

GADIPELLY, Chandrakanth et al. Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 11571-11592, 2014.

GALHETAS, Margarida et al. Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 433, p. 94-103, 2014.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES, Veridiana Cardozo. **Cádmio, Chumbo e Níquel: Teores em Fertilizantes Fosfatados e Fracionamento e Sorção em Solos do Rio Grande do Sul**. 2009. 133 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GONZÁLEZ, Juan F. et al. Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 67, p. 165-190, 2003.

HERNANDO, M. D. et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, p. 334-342, 2006.

HONGXIA, Zhang et al. Adsorption behavior of Th (IV) onto illite: Effect of contact time, pH value, ionic strength, humic acid and temperature. **Applied Clay Science**, v. 127-128, p. 35-43, 2016.

ISMAIL, Amel F. M.; MOAWED Fatma S. M.; MOHAMED Marwa Abdelhameed. Protective mechanism of grape seed oil on carbon tetrachloride-induced brain damage in γ -irradiated rats. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v. 153, p. 317-323, 2015.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

KÜMMERER, Klaus. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. **Chemosphere**, v. 45, p. 957-969, 2001.

LANGFORD, Katherine; THOMAS, Kevin V. Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works. **Environment International**, v.35, p. 766-770, 2009.

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

LOOS, Robert et al. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 561-568, 2009.

MACÊDO, Jorge Antônio Barros de. **Águas & Águas**. São Paulo: Varela, 2001. 505 p.

MAHLANGU, T. O. et al. Rejection of pharmaceuticals by nanofiltration (NF) membranes: Effect of fouling on rejection behavior. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 76-78, p. 28-34, 2014.

MARGOT, Jonas et al. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? **Science of the Total Environment**, v. 461-462, p. 480-498, 2013.

MARTÍNEZ, Maria. et al. Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solution using grape stalk waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, p. 203-211, 2006.

McCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1985. 960 p.

MELLO, L. M. R. **Vitivinicultura Brasileira: Panorama 2012**. Comunicado técnico 137. Junho, 2013. Bento Gonçalves, RS. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/comunicado/cot137.pdf>>. Acesso em: 25 nov 2015.

MELLO, L. M. R. **Vitivinicultura Mundial: Principais Países e Posição do Brasil**. Comunicado técnico 121. Agosto, 2012. Bento Gonçalves, RS. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/comunicado/cot121.pdf>>. Acesso em: 25 nov 2015.

MENÉNDEZ-DÍAZ, J. A.; MARTÍN-GULLÓN, I. Types of carbon adsorbents and their production. **Interface Science and Technology**, v. 7, p. 1-47, 2006.

MESTRE, Ana S. et al. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 408-417, 2014.

MOHEBBY, Behbood; SAEI, Amir Mootab. Effects of geographical directions and climatological parameters on natural weathering of fir wood. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 684-690, 2015.

MOLINA-SÁBIO, M. et al. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. **Carbon**, v. 33, p. 1105-1113, 1995.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83-94, 2004.

NAM, Seung-Woo et al. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 144-152, 2014.

NURCHI, Valeria M. et al. Sorption of ofloxacin and chrysoidine by grape stalk. A representative case of biomass removal of emerging pollutants from wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, no prelo.

OESTREICH-JANZEN, S. Caffeine: characterization and properties. **Encyclopedia of food and health**, p. 556-572, 2016.

OULD-IDRISS, A. et al. Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H₃PO₄. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 261-265, 2011.

OZDEMIR, Işilay. et al. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200-206, 2014.

PEDROSO, Rosana Cristina Ribeiro. **Desenvolvimento de Métodos de Análise por CLAE-UV para os Antimicrobianos Tetraciclina, Sulfametoxazol e Trimetoprima Utilizando Materiais a Base de Sílica e Poliméricos como Sistemas de Pré-Concentração**. 2007. 105f. Dissertação (Mestre em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

PEREIRA, Camilo D. Seabra et al. Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. **Science of the Total Environment**, v. 548-549, p. 148-154, 2016.

POLETO, Cristiano; GONÇALVES, Julio Cesar de Souza Inácio. **Recursos Hídricos**. Volume 2. Uberaba: Editora da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 2012. 112 p.

PREEDY, Victor R. **Caffeine: chemistry, analysis, function and effects**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2012. 423p.

PROZIL, Sónia O., EVTUGUIN, Dmitry V., LOPES, Luísa P. Cruz. Chemical composition of grape stalks of *Vitis Vinifera L.* from red grape pomaces. **Industrial Crops and Products**, v. 35, p. 178-184, 2012.

PROZIL, Sónia Oliveira. **Caracterização Química do Engaço da Uva e Possíveis Aplicações**. 2008 88 f. Dissertação (Mestrado em Materiais Derivados de Recursos Renováveis) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

RADECKI, Peter P. **Emerging separation and separative reaction technologies for process waste reduction : adsorption and membrane systems**. New York: Center for Waste Reduction Technologies, 1999. 319 p.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004.

ROMERO-ANAYA, A. J. et al. Hydrothermal and conventional H₃PO₄ activation of two natural bio-fibers. **Carbon**, v. 50, p. 3158-3169, 2012.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: Wiley, 1984. 464 p.

SÁNCHEZ-VALPEÑAS, V. et al. Effect of instant controlled pressure drop (DIC) pre-treatment on conventional solvent extraction of phenolic compounds from grape stalk powder. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 545-549, 2015.

SANTOS, J. L. et al. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1509-1516, 2009.

SCHÄFFER, Naihana. **Caracterização de Resíduos Vitivinícolas e Compostos Orgânicos Comerciais da Serra Gaúcha**. 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SCHUMACHER, Werner. A desengaçadeira e o gosto de engaço. **Adega**, v. 23, 2007. Disponível em: <http://revistaadega.uol.com.br/artigo/a-desengacadeira-e-o-gosto-de-engaco_7415.html>. Acesso em: 09 dez 2015.

SEADER, J. D.; HENLEY, Ernest J. **Separation Process Principles**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 888 p.

SECCO, Morgana Rafaela. **Descoloração de Solução Aquosa Contendo Rodamina B via Processos Oxidativos (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e Foto-Fenton)**. 2015. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SIGMA-ALDRICH. Product information of caffeine, 1999. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Product_Information_Sheet/c0750pis.pdf>. Acesso em: 15 out 2016.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490-495, 1948.

SPIGNO, Giorgia; FAVERI, Dante Marco de. Antioxidants from grape stalk and marc: Influence of extraction procedure on yield, purity and antioxidant power of the extracts. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 793-801, 2007.

SPIGNO, Giorgia; PIZZORNO, Tiziana; FAVERI, Dante Marco de. Cellulose and hemicellulose recovery from grape stalks. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4329-4337, 2008.

SOTELO, José L. et al. Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 47:7, p. 640-652, 2012a.

SOTELO, J. L. et al. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 967-974, 2012b.

SOTELO, José Luis et al. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 443-453, 2014.

STOECKLI, Fritz et al. Characterization of industrial activated carbons by adsorption and immersion techniques and by STM. **Fuel**, v. 74, p. 1582-1588, 1995.

SUI, Qian et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. **Water Research**, v. 44, p. 417-426, 2010.

TERNES, Thomas, A. et al. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Research**, v. 37, p. 1976-1982, 2003.

TORRELLAS, Silvia Álvarez et al. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 788-798, 2015.

TROVÓ, Alam G. et al. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**, v. 90, p. 170-175, 2013.

URTIAGA, A. M. et al. Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate. **Desalination**, v. 331, p. 26-34, 2013.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. **The world's water**. 2007. Disponível em: <<http://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html>>. Acesso em: 08 fev 2016.

VILLAESCUSA, Isabel. et al. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, v. 270, p. 135-142, 2011.

VILLAESCUSA, Isabel et al. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. **Water Research**, v. 38, p. 992-1002, 2004.

XU, Jianzhong et al. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H_3PO_4 . **Applied Surface Science**, v. 320, p. 674-680, 2014.

YAHYA, Mohd Adib; Al-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Zanariah. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218-235, 2015.

YORGUN, Sait; YILDIZ, Derya. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H_3PO_4 . **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 122-131, 2015.

YUAN, Xiangjuan et al. Rapid detection of multiple class pharmaceuticals in both municipal wastewater and sludge with ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Environmental Sciences**, v.26, p.1949-1959, 2014.

ZANELLA, Odivan. **Produção de Carvão Ativado a Partir do Engaço da Uva e Estudo da Regeneração Eletroquímica do Mesmo em um Reator Desenvolvido em Escala Laboratorial**. 2015. 115 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

ZANELLA, Odivan. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com $CaCl_2$: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração**. 2012. 135 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ZEN, Bárbara Potrich. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. 2016. 111 f. . Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

APÊNDICE A

O cálculo da tarifa aplicada por kWh consumido foi realizado através da utilização da Equação A1 (CEEE, 2016a).

$$P_f = \frac{100.P_h}{100 - \text{PIS} - \text{COFINS} - \text{ICMS}} \quad (\text{A1})$$

onde: P_f é o preço final [R\$ kWh⁻¹]; P_h é o preço homologado [R\$ kWh⁻¹]; PIS é um tributo referente ao Programa de Integração Social [%]; COFINS é a Contribuição para Financiamento da Seguridade Social [%]; e ICMS é o Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços [%].

Os valores referentes aos tributos aplicados para órgãos de serviço público no mês de maio de 2016 foram de 1,0101, 4,6479 e 30% para PIS, COFINS e ICMS, respectivamente (CEEE, 2016b) e o preço homologado foi de R\$ 0,410695 por kWh, tendo em vista a aplicação de bandeira verde (CEEE, 2016c). A partir de tais valores e com a utilização da Equação A1, o preço final foi calculado em R\$ 0,638300 por kWh.

Para a determinação do custo estimado dos adsorventes foi necessário especificar o gasto energético dos equipamentos utilizados no processo de síntese. Isto foi possível através da multiplicação da potência individual de cada equipamento pelo número de horas utilizadas. Tal procedimento é demonstrado na Tabela A1.

Tabela 11. Equipamentos utilizados na síntese dos adsorventes e respectivos consumos energéticos.

Adsorvente	Equipamentos Utilizados	Potência (kW)	Tempo de uso (h)	Consumo (kWh)
ENG	Estufa DeLeo	1,10	24,0	26,40
	Williye STAR FT-50	0,70	0,5	0,35
ENGI	Williye STAR FT-50	0,75	0,2	0,15
	Shaker MA563 Marconi	0,70	24,0	16,80
	Estufa DeLeo	1,10	72,0	79,20
CAE85%	Williye STAR FT-50	0,75	0,2	0,15
	Shaker MA563 Marconi	0,70	24,0	16,80
	Estufa DeLeo	1,10	72,0	79,20
	F2 - DM Monofásico Fornitec Indústria e Comércio LTDA	4,40	2,0	8,80

No caso do ENGI e CAE85%, o custo associado à utilização do ácido fosfórico também apresenta grande influência sobre o investimento total nos adsorventes. A razão de impregnação de 4,22:1 utilizada é equivalente a 2,94 mL de solução 85% de ácido fosfórico por grama de material precursor. A partir desta razão foi possível estimar um consumo total de 335 e 465 mL de agente ativante para o CAE85% e ENGI, respectivamente, sendo a diferença de consumo devido a menor quantidade de carvão ativado sintetizada. O preço utilizado como base da solução citada foi o aplicado pela SIGMA-ALDRICH, equivalente a R\$ 30,00 por litro.

Os termos restantes para o cálculo dos custos de síntese dos adsorventes são as massas totais obtidas. Para o CAE85% alcançou-se 47,286 g, porém para os demais adsorventes os valores tiveram que ser estimados por falta de acompanhamento durante a síntese. A estimativa foi baseada na massa total utilizada nos experimentos de adsorção, resultando em 165 e 103 g para o ENG e ENGI, respectivamente. Apesar de ser uma estimativa inferior ao valor real, o que aumenta o custo por grama dos adsorventes, a desconsideração dos gastos associados aos processos de lavagem e peneiramento pode compensar.

Considerando-se todos os custos citados, o investimento por grama de adsorvente foi calculado em R\$ 0,10, 0,73 e 1,63 para o ENG, ENGI e CAE85%, respectivamente.