



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Avaliação do potencial de adsorção do engaço de uva: um estudo bibliográfico

*Autor: Juliano Carraro Casagrande*

*Orientador: Liliana Amaral Feris*

*Co-orientadora: Keila Guerra Pacheco Nunes*

Porto Alegre, maio de 2021



Autor: Juliano Carraro Casagrande

# Avaliação do potencial de adsorção do engaço de uva: um estudo bibliográfico

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia  
Química*

Orientadora: Lílana Amaral Feris  
Co-orientadora: Keila Guerra Pacheco Nunes

Banca Examinadora:

Professor Dr. Evandro Steffani, Departamento de Engenharia Química - UFRGS

Professor Dr. Diego Cardoso Estumano, Instituto de Ciências biológicas - UFPA

Porto Alegre

2021

## AGRADECIMENTOS

É uma experiência maravilhosa trabalhar com a Liliana e com a Keila e gostaria de deixar um agradecimento especial pela oportunidade de ter realizado esse trabalho em conjunto. Fui muito bem orientado nesses últimos meses e tive sempre o apoio que precisei.

Agradeço aos meus pais e meu irmão, por todo suporte e convicção em mim ao longo desses anos na UFRGS, sendo essa a fase que mais abriu a minha cabeça. Agradeço também minha namorada Caroline pela compreensão e força que tem me proporcionado nos últimos meses.

Agradeço aos meus professores do curso, que foram, sem dúvida nenhuma, grande influência para minhas decisões.

Ao departamento de engenharia química, pela oportunidade de realizar uma formação de nível excepcional no Brasil.

E por fim, aos meus amigos da UFRGS, pelos momentos de descontração e luta nesse grande universo que é o curso de engenharia química. Em especial ao Wagner e Elvis pela grande amizade que construímos nesse curso.

## RESUMO

O vinho é um produto consumido em larga escala no mundo todo, e sua produção começa com o plantio das uvas. No Brasil, o principal produtor de uva é o Rio Grande do Sul, sendo responsável por 46% da produção da fruta no ano de 2019. Nesse contexto, um dos principais resíduos da indústria vitivinícola é o engaço da uva. O engaço é um composto de natureza lignocelulósica (tendo celulose, hemicelulose e lignina como componentes estruturais) característica que lhe confere um alto potencial de uso como adsorvente. Devido à ineficiência de processos de tratamento de efluentes tradicionais em remover totalmente determinados compostos, o uso da adsorção tem apresentado grande potencial, especialmente com a aplicação de bioadsorventes, que estão disponíveis em grande quantidade. Assim, o presente trabalho analisou os parâmetros que influenciam no processo de adsorção de metais, fármacos, pesticidas e corantes quando se utiliza o engaço da uva como adsorvente. A pesquisa consistiu em buscas de artigos em plataformas de referência e avaliação dos parâmetros experimentais e resultados apresentados pelos autores. Os resultados demonstram que o engaço apresenta capacidade de adsorção comparável com outros bioadsorventes e com carvão ativado comercial. Além disso, demonstrou que o pH interfere significativamente nos mecanismos de sorção e que a faixa de pH influencia na capacidade de adsorção, sendo que para metais o pH mais ácido demonstrou ser satisfatório, já para outros compostos, é preciso avaliar a estrutura química para entender os mecanismos. Além disso, a cinética de pseudo-segunda ordem adequou-se aos dados experimentais na maioria dos casos. A técnica de remoção de contaminantes com engaço se mostrou satisfatória e passível de aplicação em diversas situações.

**Palavras-chave:** *adsorventes, bioadsorventes, engaço de uva, resíduos vitivinícolas, tratamento de efluentes.*

## ABSTRACT

Wine is a beverage consumed on a large scale worldwide, and its production begins with the plantation of grapes. In Brazil, the main grape producer is the state of Rio Grande do Sul, being responsible for 46% of the fruit production in 2019. In this context, one of the main residues of the wine industry is the grape stalk. Stalk is a compound of lignocellulosic nature (with cellulose, hemicelluloses and lignin as components) that gives it a high potential for use as an adsorbent. Due to the inefficiency of traditional effluent treatment processes in completely removing certain compounds, the use of adsorption has great potential, especially with the application of biosorbents, which are available in large quantities. Thus, the present work analyzed the parameters that influence the process of adsorption of metals, drugs, pesticides and dyes when using grape stalk as an adsorbent. The research consisted of searching for articles on reference platforms and evaluating the experimental parameters and results obtained by the authors. The results show that the stalk has adsorption capacity comparable with other biosorbents and with commercial activated carbon. In addition, showed that the pH interferes in the sorption mechanisms and that a pH range influences the adsorption capacity, whereas for metals the more acidic pH proved to be satisfactory, for other compounds, it is necessary to evaluate the chemical structure to understand the mechanisms. A pseudo-second order kinetics was adapted for experimental data in most cases. The technique of removing contaminants with stalks proved to be satisfactory and amenable to application in several situations.

**Keywords:** adsorbents, biosorbents, *grape stalk*, *wine residues*, *wastewater treatment*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Produção mundial de uvas, em toneladas, de 2009 a 2019 .....	2
<b>Figura 2:</b> Etapas do processo de produção de vinho .....	4
<b>Figura 3:</b> Variação da isoterma de adsorção utilizando diferentes concentrações iniciais de adsorvato .....	8
<b>Figura 4:</b> Efeito da variação da temperatura no fenômeno de adsorção .....	9
<b>Figura 5:</b> Dados cinéticos para adsorção de urânio (VI) com engaço de uva .....	19

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Produção de frutas, em ordem de maior produção, no ano de 2017, 2018 e 2019 .	3
<b>Tabela 2:</b> Consumo por tipo de bebida em porcentagem.....	3
<b>Tabela 3:</b> Quantidade de uva consumida, em toneladas, de 2016 a 2019 .....	3
<b>Tabela 4:</b> Distribuição da produção de uvas, em toneladas, por estados no Brasil.....	4
<b>Tabela 5:</b> Composição química do engaço da uva.....	6
<b>Tabela 6:</b> Resultados obtidos a partir de trabalhos utilizando o engaço de uva como adsorvente. ....	12
<b>Tabela 7:</b> Comparativo da capacidade máxima de adsorção do Cr(VI) entre biossorventes..	21
<b>Tabela 8:</b> Comparativo entre capacidade de adsorção do engaço de uva para o cobre .....	23
<b>Tabela 9:</b> Comparativo entre a capacidade de adsorção do engaço de uva para o níquel ....	23

## SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Panorama mundial e brasileiro da indústria vitivinícola	2
2.2	A indústria do vinho e a geração de resíduos.	4
2.3	Engaço da uva: resíduo sólido com potencial adsorvente	6
2.4	Adsorção	6
2.4.1	Fatores que influenciam no processo de adsorção	7
3	Materiais e Métodos	11
4	Resultados e discussão	12
4.1	Influência do pH	17
4.2	Influência da temperatura	17
4.3	Influência do tempo de contato	18
4.4	Influência da concentração de adsorvente	19
4.5	Capacidade de adsorção do engaço de uva em comparação com adsorventes tradicionais ou outros biossorventes	20
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	24
	REFERÊNCIAS	25



## 1 Introdução

Em decorrência do crescente desenvolvimento da sociedade e da evolução de processos industriais, a busca por processos alternativos para tratamento de efluentes tem se intensificado nos últimos anos, visto que é necessário garantir condições mínimas de tratamento de água para consumo ou para descarte após as etapas de fabricação industrial. Uma série de fatores também podem acarretar a aplicação de tratamento de efluentes, sejam elas questões ambientais, legislações e escassez da água em localidades com difícil acesso.

As tecnologias disponíveis para o tratamento de águas abrangem muitas opções, e dentro desse contexto, o uso de adsorventes surge como uma opção viável e eficiente para o tratamento em suas etapas finais. A adsorção consiste em transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para uma superfície sólida. No processo de adsorção diversos materiais podem ser usados como adsorventes e a sua caracterização é necessária para a aplicação adequada e otimizada.

Existem diversas etapas dentro da produção agrícola e industrial que geram resíduos, e dentro desse cenário, é possível adicionar mais uma etapa no ciclo de vida de subprodutos da indústria vitivinícola: utilizar como biossorvente. Da uva destinada à vinificação, aproximadamente 30% do peso corresponde a resíduo sólido, de modo a resultar em quase 20 milhões de toneladas desse resíduo descartadas a cada ano no mundo (MELO et al., 2015). Assim, o estudo do aproveitamento dos resíduos vitivinícolas para diferentes finalidades, inclusive biossorventes, é de grande interesse ambiental, uma vez que adsorventes convencionais costumam ser mais caros e de difícil regeneração.

Metais pesados no meio ambiente podem ser prejudiciais para uma variedade de espécies vivas. Os metais podem ser diferenciados de outros poluentes tóxicos, uma vez que não são biodegradáveis e podem se acumular em tecidos vivos, causando várias doenças e distúrbios. (VILLAESCUSA et al., 2004). Outro tipo de contaminante que pode ser encontrado em águas residuais são os fármacos, que não podem ser removidos totalmente por processos de tratamentos comuns, e precisam de um tratamento específico, uma vez que suas propriedades químicas são persistentes e eles possuem baixa biodegradabilidade.

Dentro desse contexto, o objetivo do trabalho consiste em analisar as contribuições de pesquisas sobre a adsorção de contaminantes de água a partir do engaço da uva, especialmente metais e fármacos, devido aos riscos que esses contaminantes apresentam para a vida. Os parâmetros que influenciam no processo também foram pontos importantes de avaliação, a fim de encontrar dados que possam otimizar processos de adsorção futuros.

## 2 Revisão Bibliográfica

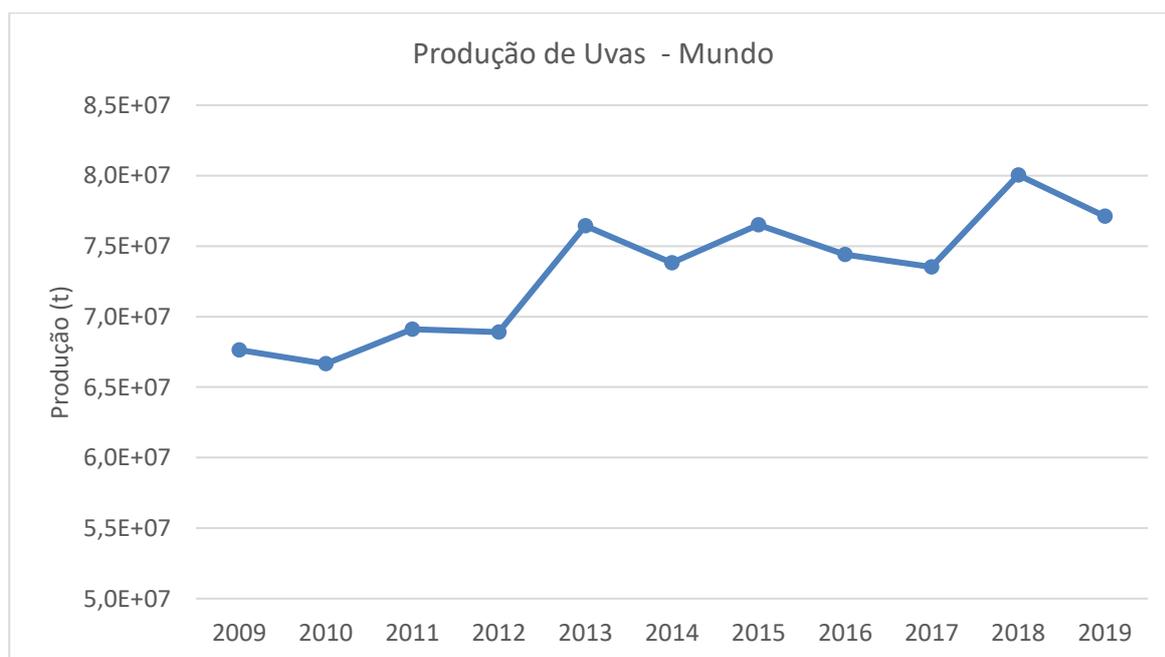
### 2.1 Panorama mundial e brasileiro da indústria vitivinícola

A produção de uvas engloba um complexo processo que requer conhecimento e atenção do agricultor ao longo do cultivo. Desde a escolha da região até o processo de colheita são fatores que interferem no produto. As videiras compreendem inúmeras espécies e, comercialmente, são classificadas basicamente em dois grupos: as finas (*Vitis vinifera L.*), sendo as mais cultivadas no mundo, e as rústicas ou comuns (cultivares americanas *V. labrusca* e *V. bourquina*, além dos híbridos). O vinhedo deve ser localizado preferencialmente em regiões de temperatura elevada, com alta incidência solar e com baixa umidade relativa (SEBRAE, 2016).

No Brasil, as principais cultivares da espécie *V. labrusca* são Isabel, Bordô e Concord. Já da espécie *V. bourquina* são os tipos Jacquez, Herbemont e Cynthiana. As duas supracitadas são espécies geralmente utilizadas para produção de sucos, mas tem aptidão para vinhos. Já dentre as uvas finas, as principais espécies são Cabernet Sauvignon, Merlot, Cabernet Franc, Tannat e Pinot Noir, mais expressivamente cultivadas no sul do país. No Nordeste, a principal espécie é a Syrah. No caso de uvas finas brancas, no Sul, destacam-se Moscato branco, Riesling Itálico, Chardonnay, Prosecco e na região nordeste Chenin Blanc, Moscato Canelli e Itália (EMBRAPA).

A produção mundial de uva vem demonstrando crescimento na última década, como visto na evolução de produção apresentada na Figura 1. A demanda com consumo do produto e uso para processamento demonstra a importância dessa fruta na economia mundial. No ano de 2019, foram produzidas 77,1 milhões de toneladas de uva, sendo a 5ª fruta mais produzida a nível mundial, conforme apresentado na Tabela 1.

**Figura 1:** Produção mundial de uvas, em toneladas, de 2009 a 2019



Fonte: FAO (2021).

**Tabela 1:** Produção de frutas, em ordem de maior produção, nos anos de 2017, 2018 e 2019

<b>Produção (t)</b>			
<b>Fruta</b>	<b>2017</b>	<b>2018</b>	<b>2019</b>
Tomates	177.816.529	179.897.928	180.766.329
Bananas	112.236.373	115.766.423	116.781.658
Melancias	100.954.611	100.458.926	100.414.933
Maças	83.135.970	85.823.680	87.236.221
Uvas	73.535.115	80.047.687	77.137.016

Fonte: Food and Agriculture Organization - (2021).

No mundo, o uso das uvas para produção de vinho é de 57%, sendo que no ano de 2018 a produção de vinhos atingiu a marca de 292 milhões de hectolitros (International Organisation of Vine and Wine, ANO). O vinho é considerado a terceira bebida alcóolica mais consumida no mundo e no Brasil, conforme dados apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Consumo por tipo de bebida em porcentagem

<b>Consumo por tipo de bebida (%) - 2016</b>				
	<b>Cerveja</b>	<b>Destilados</b>	<b>Vinho</b>	<b>Outros</b>
<b>Mundo</b>	42,9	29,7	16,3	11,1
<b>Brasil</b>	61,8	34,3	3,4	0,5

Fonte: World Health Organization – (2021)

No Brasil, um dos principais produtos dos cultivos de frutas é a uva, sendo ela a quinta mais produzida no país (SEBRAE, 2015). No ano de 2019, mais de 1,4 milhão de toneladas foi produzida no Brasil (EMBRAPA, 2019). Dentro desse mercado, aproximadamente 50 % da fruta é utilizada para processamento (vinhos, sucos e derivados), sendo o restante para consumo in natura, conforme observado na Tabela 3.

**Tabela 2:** Quantidade de uva consumida, em toneladas, de 2016 a 2019

<b>Uso (t)</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>	<b>2018</b>	<b>2019</b>
Processamento	345.623	818.783	818.287	698.045
Consumo in natura	641.436	861.237	773.955	747.660
<b>Total</b>	<b>987.059</b>	<b>1.680.020</b>	<b>1.592.242</b>	<b>1.445.705</b>

Fonte: Adaptado de EMBRAPA, 2019.

Do total de uvas consumidas, seja na forma processada ou in natura, o Rio Grande do Sul é o estado que mais fornece a fruta, com 46% do total produzido no país. A distribuição da produção por estados pode ser observada na Tabela 4.

**Tabela 4:** Distribuição da produção de uvas, em toneladas, por estados no Brasil

<b>Estados</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>	<b>2018</b>	<b>2019</b>
Rio Grande do Sul	413.640	956.913	822.689	666.423
Pernambuco	242.967	390.300	423.382	420.830
São Paulo	144.110	133.118	128.327	148.379
Bahia	62.740	51.090	75.378	74.142
Santa Catarina	33.849	65.800	61.256	59.525
Paraná	66.000	56.295	54.000	48.000
Minas Gerais	11.224	13.070	15.763	17.307
Espírito Santo	2.469	3.608	3.090	3.207
Paraíba	2.636	2.620	2.600	2.600
Goiás	2.566	1.974	2.121	1.565
Mato Grosso	1.351	1.247	1.297	1.304
Distrito Federal	1.300	1.700	1.425	1.235
Ceará	760	708	422	561
Rondônia	197	69	187	219
Rio de Janeiro	101	287	170	206
Mato Grosso do Sul	981	981	72	72
Piauí	168	240	51	24
Tocantins	-	-	12	12
<b>Brasil</b>	<b>987.059</b>	<b>1.680.020</b>	<b>1.592.242</b>	<b>1.445.705</b>

Fonte: Adaptado de EMBRAPA (2019)

No que se refere a produção de vinhos, o maior produtor também é o Rio Grande do Sul. No ano de 2019, a produção de vinhos foi de 508,74 milhões de litros (EMBRAPA, 2019).

## 2.2 A indústria do vinho e a geração de resíduos.

Cada espécie de uva é utilizada para determinado tipo de vinho, além de possíveis combinações entre elas. As principais espécies pertencem a *Vitis vinifera*, comumente utilizada na produção de vinhos finos. Já as espécies *V. labrusca* e *V. bourquina* são insumos para vinhos de mesa e sucos de uva (CAMARGO; MAIA; RITSCHER, 2015). A diferença das espécies de uvas interfere no processo de produção do vinho.

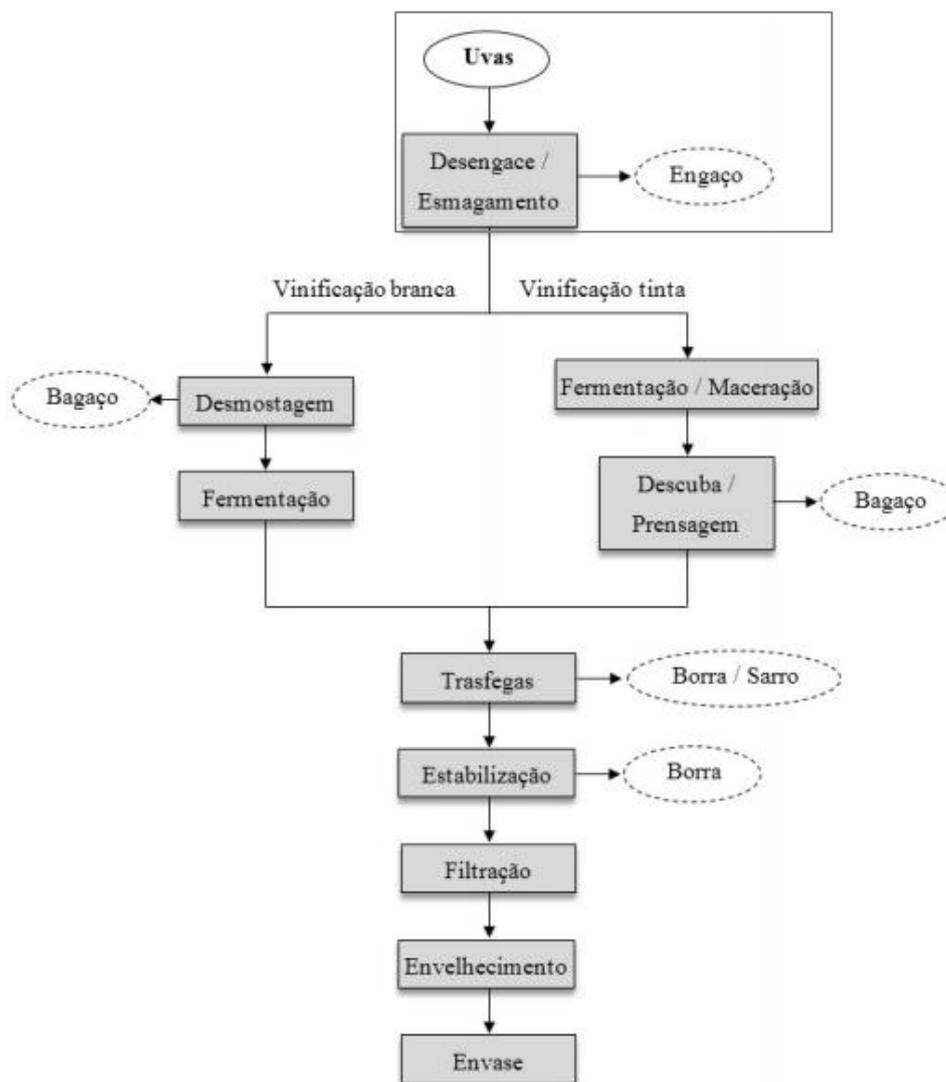
A primeira etapa da produção do vinho a nível industrial, após o plantio e colheita, consiste na confirmação da espécie e avaliação da uva, que deve apresentar bom estado de maturação (tanto em açúcar, como acidez, compostos fenólicos e outros aromáticos) (RIZZON; DALL'AGNOL, 2007).

Após a etapa primária de análise, a uva passa por máquinas conhecidas como desengaçadeiras-esmagadeiras. Esse processo é responsável pela separação do engaço e esmagamento da uva, para liberar o mosto. É uma etapa de elevada importância e influência no resultado do vinho. Nessa etapa é gerado o engaço, que pode representar até 30% do volume de resíduos no processo de vinificação (SCHUMACHER, 2007).

O mosto, agora separado do engaço, é acondicionado num recipiente de vinificação, onde será realizada a primeira etapa de fermentação em conjunto com a maceração, conforme é possível observar na Figura 2 após o desengace. A maceração é o período que o mosto e os sólidos da uva mantêm contato para obtenção de aromas. Há uma pequena diferença na produção de vinhos tintos e vinhos brancos, uma vez que para produção de vinhos brancos o bagaço é retirado do processo antes da fermentação.

Após a maceração, a parte sólida remanescente do mosto é retirada num processo conhecido como descuba, processo de separação do mosto e da parte sólida. Nessa etapa, há geração de resíduos, como borras e mosto. As borras são sedimentos naturais formados no processo de fermentação e nas etapas de filtração ou de centrifugação do vinho. (BENVENUTI, 2019). O mosto extraído sem auxílio de prensa origina um vinho conhecido como vinho gota. Já o bagaço que no processo de descuba é separado do vinho, passa por um processo de prensagem e origina um vinho conhecido como vinho prensa, que possui uma qualidade inferior. O mosto obtido da descuba, somado com o que foi obtido da primeira prensagem agora irá novamente para o processo de fermentação. O restante do prensado origina um vinho de qualidade inferior, que é destilado (RIZZON, 2006). Finalmente, após a fermentação o vinho é destinado ao processo de envelhecimento para ser envasado quando conveniente.

**Figura 2:** Etapas do processo de produção de vinho



Fonte: adaptado de: (TONON et al., 2018)

### 2.3 Engaço da uva: resíduo sólido com potencial adsorvente

O engaço é o esqueleto de sustentação do cacho, e é rico em fibras como lignina, celulose e hemicelulose. Essas substâncias possuem em sua estrutura grupos químicos funcionais como hidroxilas, metilas e carbonilas, que são responsáveis pela sorção. A composição química de uvas da espécie *Vitis vinífera* é apresentada na Tabela 5.

**Tabela 5:** Composição química do engaço da uva

Componente	Teor (%)
Celulose	30,3
Hemicelulose	21,0
Lignina	17,4
Taninos	15,9

Proteínas	6,1
-----------	-----

Fonte: adaptado de (PROZIL, Sónia O.; EVTUGUIN; LOPES, 2012)

O engaço da uva é o principal subproduto do processo de vinificação e representa aproximadamente 2,5% a 7,5% do peso da fruta (PUJOL et al., 2013). O mesmo já foi estudado quanto sua aplicação para compostagem, na indústria de cosméticos e na indústria de embalagens (BERTRAN et al., 2004; LEAL et al., 2020; ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019). No entanto, seu principal uso é pelos próprios agricultores como fertilizante, devido ao seu alto teor de potássio e outros minerais (BUSTAMANTE et al., 2007).

Apesar do engaço não ser um resíduo perigoso, o alto teor de matéria orgânica e sua produção sazonal podem contribuir para problemas de poluição, especialmente no que diz respeito a demanda química e bioquímica de oxigênio de águas subterrâneas (PROZIL, Sónia et al., 2013). Os resíduos da uva usada no processo de vinificação correspondem a aproximadamente 20% do peso da uva, sendo que cerca de 88% são bagaço de uva (casca e sementes) e 12% engaço (MELLO; SILVA, 2014; GUARDIA et al., 2018).

## 2.4 Adsorção

O processo de adsorção a partir de resíduos sólidos tornou-se um método de grande interesse em função de seu potencial de aplicabilidade para remoção de vários compostos. Esse processo vem sendo estudado na remoção de metais como cádmio, zinco e cobre de efluentes a partir de biossorventes produzidos com resíduos de cana de açúcar, casca de maçã, sabugo de milho e serragem (ABDOLALI et al., 2014; GARG et al., 2008; ŠĆIBAN et al., 2007), remoção de corantes em efluentes de tintura a partir de resíduos da indústria coureira (PICCIN, 2013; MELLA, 2017), hormônios a partir de borra de café e serragem (ROVANI, 2015), efluentes de galvanoplastia utilizando casca da noqueira-pecã (MOREIRA, 2010), entre outros.

A adsorção é o nome que se dá ao fenômeno pelo qual resulta uma maior concentração na superfície de um líquido ou de um sólido que no interior dele. A adsorção pode ser descrita como uma operação de transferência de massa, que avalia qual a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existem em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando assim a separação destes compostos dos fluídos (NASCIMENTO et al., 2014).

O composto retido na superfície do material sólido é conhecido por adsorvato. Em contrapartida, o composto que fará o papel de capturar esse material de interesse sólido, é conhecido como adsorvente. O estudo dos diferentes mecanismos de adsorção é um critério importante no momento de definição se o processo é viável.

A adsorção pode acontecer essencialmente de duas maneiras: adsorção física e adsorção química. A primeira, de natureza física, é denominada fisiossorção. Nesse caso, os átomos aderem a superfície do adsorvente por meio de forças de Van de Waals, de natureza fraca, onde não é capaz de estabelecer ligações químicas, por isso é um processo de especificidade baixa, e a quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente. Esse tipo de adsorção é acompanhado por uma diminuição da energia livre e da entropia do sistema, ou seja, sempre de comportamento exotérmico e reversível. (DABRAWSKI, 2001). O calor envolvido na fisiossorção geralmente é na ordem de 20 kJ/mol (PORTINHO et al., 2016).

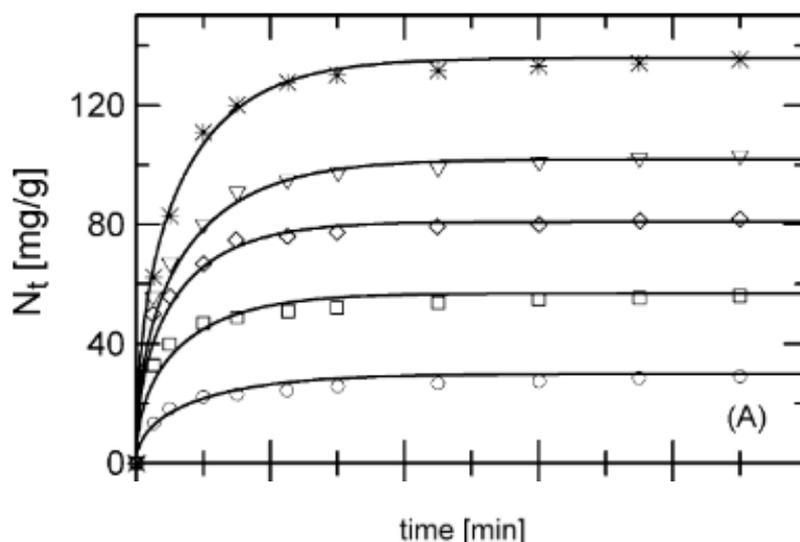
Já a adsorção química, chamada de quimiossorção, consiste em fortes ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato. O tipo de ligação depende das substâncias que estão envolvidas no processo. É um processo específico pois nem toda superfície sólida possuem sítios ativos com capacidade de adsorver por meio de ligações químicas um adsorvato. Aqui, ambos adsorvato e adsorvente influenciam na quantidade adsorvida. Do ponto de vista termodinâmico, o calor de adsorção é da ordem do calor da reação, dessa forma, será acima de 20 kcal/mol (NASCIMENTO et al., 2014). O estudo sobre a cinética de adsorção de processos sólido/solução é feito através da construção das isotermas de adsorção, sendo as principais: Langmuir, Freundlich e Sips.

#### 2.4.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção

Há diversos fatores que influenciam na eficiência do processo de adsorção. Podemos citar a concentração inicial do adsorvato em solução, a área superficial do adsorvente, o tamanho de partícula adsorvente, condições de operação como temperatura e o pH (YAGUB et al., 2014), bem como as propriedades particulares do adsorvato e do adsorvente.

A adsorção, de forma genérica, ocorre até que uma certa fração de sítios disponíveis sejam ocupados, ou seja, até atingir o equilíbrio. Quando se aumenta a concentração inicial da solução, uma quantidade maior de sítios de adsorção é ocupada, deslocando o equilíbrio e levando o sistema para uma nova condição de equilíbrio. Na Figura 3 é possível observar como diferentes concentrações iniciais de adsorvato interferem na cinética de adsorção.

**Figura 3:** Variação da isoterma de adsorção de corante azul utilizando diferentes concentrações iniciais de adsorvato



initial concentrations:  $c^{(in)} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$  ( $\circ$ ),  $c^{(in)} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$  ( $\square$ ),  $c^{(in)} = 150 \text{ mg dm}^{-3}$  ( $\diamond$ ),  $c^{(in)} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$  ( $\nabla$ ) and  $c^{(in)} = 300 \text{ mg dm}^{-3}$  (\*).

Fonte: adaptado de: RUDZINSKI; PLAZINSKI, 2007

A adsorção é um fenômeno de natureza superficial. Dessa forma, a área superficial do adsorvente pode ser definida como a quantidade de área total disponível para adsorção. A quantidade adsorvida é maior quanto mais finamente estiver dividido o adsorvente, e quanto mais poroso for o material. É possível avaliar a influência da área superficial utilizando tamanhos variados de partículas, mantendo a quantidade inicial igual de adsorvente. (MCKAY; OTTERBURN; SWEENEY, 1980)

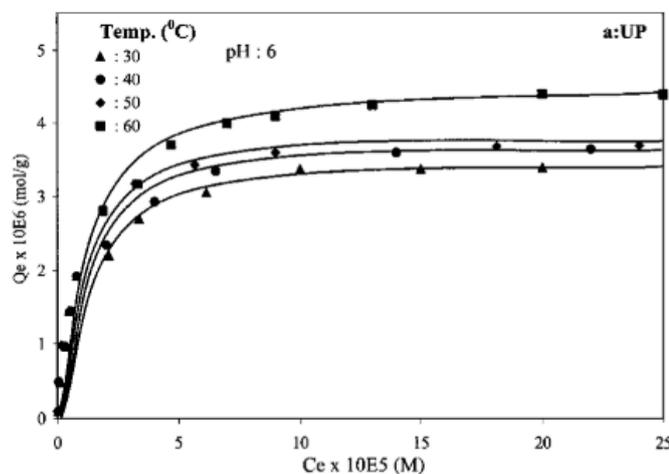
O tamanho das partículas também influencia no processo uma vez que partículas menores obtêm maior adsorção de íons metálicos em um adsorvente sólido por apresentarem maior superfície de contato. No entanto, moléculas maiores do adsorvato podem encontrar dificuldades em acessar os poros do adsorvente, dificultando a adsorção (ESPASANDIM et al., 2019).

O pH define a intensidade das interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato. Ele afeta a carga dos sítios de adsorção do adsorvente, seus graus de ionização e quantidade de adsorvato na solução. Uma caracterização importante dentro das condições de operação é a definição do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). O ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra. Para valores de pH inferiores ao  $pH_{PCZ}$ , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida. Já para valores de pH superiores ao  $pH_{PCZ}$ , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (NASCIMENTO et al., 2014).

A temperatura afeta essencialmente a constante de velocidade de adsorção. Os principais efeitos no processo de adsorção são: o aumento que ela provoca na velocidade de difusão das moléculas de soluto como consequência da diminuição da viscosidade da solução, e a alteração do estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato.

Outro fato que pode ser observado com aumento da temperatura é que ela pode produzir um efeito de aumento dos poros, de modo que partículas maiores de adsorvato consigam penetrar com mais facilidade. É possível observar esse efeito na Figura 4 (DEMIRBAŞ; ALKAN; DOĞAN, 2002).

**Figura 4:** Efeito da variação da temperatura no fenômeno de adsorção de sálvia-azul em perlita.



Fonte: adaptado de: DEMIRBAŞ; ALKAN; DOĞAN, 2002

O material adsorvente junto com os contaminantes adsorvidos é classificado como resíduo tóxico de acordo com a ABNT NBR 10004, que trata sobre a classificação de resíduos sólidos. Dessa forma, a disposição final mais comum para esse tipo de resíduos é incineração controlada ou em aterros de resíduos industriais perigosos.

A partir dos dados previamente apresentados neste trabalho, como o volume de produção uvas tem apresentado crescimento, o interesse no entendimento dos usos desses resíduos e a disposição final deles tem ganhado espaço nas indústrias e comunidade acadêmica, a fim de se obter o melhor aproveitamento de todos os componentes dos processos de vinificação.

### **3 Materiais e Métodos**

O trabalho foi realizado com base na pesquisa bibliográfica a fim de analisar estudos que contemplem uso do engaço de uva como potencial adsorvente de diferentes contaminantes.

O estudo adotou como metodologia a busca em bancos de dados como Lume UFRGS, Scientific Electronic Library Online (SCIELO), Science Direct e Springer. A estratégia de busca foi selecionar artigos com publicação no período de 2000 a 2020, utilizando a combinação entre as palavras “engaço de uva” e “adsorção” em inglês e português, quando cabível.

As etapas para o desenvolvimento do estudo foram baseadas na seguinte sequência

1. Leitura exploratória, onde verificou-se qual o potencial do artigo para o estudo a partir de uma leitura de reconhecimento;
2. Leitura seletiva, a fim de determinar se o material interessava a pesquisa a partir dos parâmetros escolhidos: capacidade de adsorção, pH, contaminantes de efluentes;
3. Leitura interpretativa, onde teve por objetivo relacionar os dados e resultados e buscar significados dentro do contexto da pesquisa

Os artigos encontrados foram organizados no software Mendeley e as condições operacionais dos trabalhos foram registradas na Tabela 6, que se encontra na sessão 4 deste trabalho.

## **4 Resultados e discussão**

Os trabalhos avaliados para análise do potencial de adsorção do engaço estão apresentados na Tabela 6. São apresentados quais contaminantes de efluentes foram tratados com engaço, as variáveis do processo e o resultado da capacidade de adsorção.

**Tabela 3:** Resultados obtidos a partir de trabalhos utilizando o engaço de uva como adsorvente.

Contaminante	Tempo	pH	Quantidade de adsorvente	Concentração do contaminante	Capacidade máxima de adsorção	Resultados obtidos	Referência
<b>Níquel (II)</b>	0,23 a 0,33h	6	1,7-1,8g	30 e 70 mg.L <sup>-1</sup>	12 a 14 g Kg <sup>-1</sup>	A variação da concentração do contaminante altera pouco a capacidade de adsorção, em função de que na maior concentração de contaminante o adsorvente saturou mais rapidamente.	(VALDERRAMA et al., 2010)
<b>Chumbo (II) Cádmio (II)</b>	2h	5,5	0,1g	Pb: 0,15–1,9 mmol.L <sup>-1</sup> Cd: 0,039 a 4,5 mmol.L <sup>-1</sup>	Pb: 0,241 mmol.g <sup>-1</sup> Cd: 0,248 mmol.g <sup>-1</sup>	O engaço da uva é um adsorvente eficaz na adsorção de ambos os metais em solução e pH quase neutros. Além disso, a capacidade de sorção é fortemente dependente da concentração inicial do metal e do pH da solução.	(MARTÍNEZ et al., 2006)
<b>Corante Azure A</b>	420 min	1 a 5,5	7,5 mg	1,1 a 6,1 mg.L <sup>-1</sup>	7,2 mg g <sup>-1</sup>	O engaço pode ser usado com sucesso como adsorvente para remoção de Azure A de soluções aquosas. A quantidade adsorvida aumentou com o aumento da concentração inicial do corante e com aumento do pH.	(GEÇIBESLER; TOPRAK, 2017)
<b>Cobre (II) Níquel (II)</b>	24h	5,2	0,1g	5–300 mg.L <sup>-1</sup>	Cu: 42.92 mg g <sup>-1</sup> Ni: 38.31 mg g <sup>-1</sup>	A adsorção dos metais foi realizada com sucesso, mas demonstrou dependência essencialmente do pH.	(ESCUDERO et al., 2008)

Contaminante	Tempo	pH	Quantidade de adsorvente	Concentração do contaminante	Capacidade máxima de adsorção	Resultados obtidos	Referência
<b>Cádmio (II)</b>	60min	6	10g.L <sup>-1</sup>	25-400 mg.L <sup>-1</sup>	21,5 mg.g <sup>-1</sup>	A quantidade máxima de cádmio que foi removido de soluções aquosas está baseada nas condições apresentadas, evidenciando que é possível utilizar o engaço para remoção do metal.	(ERDEM et al., 2015)
<b>Ofloxacina (OF) e Crisoidina (CD)</b>	2 a 3h	4,7 e 9; 4 e 7	0,5g	OF: 0,5 a 0,7 mM CD: 0,04 a 3,2 mM	OF: 137,3mg.g <sup>-1</sup> CD: 48,8 mg.g <sup>-1</sup>	No caso dos medicamentos, o pH mais baixo demonstrou maior capacidade de adsorção, no entanto, não se trata de uma adsorção com mecanismo eletrostático, já que ambos adsorvato e adsorvente estão positivamente carregados. Além disso, o estudo sugere que a melhor forma de avaliar casos de medicamentos é utilizando a base de mmol/g.	(NURCHI et al., 2019)
<b>Paracetamol</b>	48h	6	0,05 a 0,5g	20 mg.L <sup>-1</sup>	2,18 mg.g <sup>-1</sup>	Mesmo com uma capacidade de adsorção modesta quando comparada com sorventes artificiais, o engaço mostrou-se eficiente na adsorção no paracetamol. Por ser um biossorvente que não necessita de tratamentos, o mesmo pode ser usado na adsorção do paracetamol de efluentes, e após isso, incinerado em câmaras de combustão controladas.	(VILLAESCUSA et al., 2011)

Contaminante	Tempo	pH	Quantidade de adsorvente	Concentração do contaminante	Capacidade máxima de adsorção	Resultados obtidos	Referência
<b>Urânio (VI)</b>	24h	4,5	0,01g	25-800 mg.L <sup>-1</sup>	115 mg. g <sup>-1</sup>	O engajo demonstrou capacidade de sorção ao U(VI) satisfatória, especialmente para remover urânio de meios aquáticos ácidos e efluentes ricos em nitratos e cloretos. Nesse caso, nenhum modelo de adsorção comum (Langmuir e Freundlich) foram capazes de descrever corretamente as isotermas de sorção.	(ANAGNOSTOPOULOS; KOUTSOUKOS; SYMEOPOULOS, 2015)
<b>Cobre (II) e Níquel (II)</b>	60min	6	10mg.mL <sup>-1</sup>	2,4.10 <sup>-4</sup> a 2,4.10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	Cu: 1,593.10 <sup>-4</sup> mol g <sup>-1</sup> Ni: 1,818.10 <sup>-4</sup> mol g <sup>-1</sup>	A adsorção dos metais demonstrou dependência do pH e adsorção máxima ocorreu na faixa de pH 6. A partir disso, conclui-se que o engajo é um resíduo que pode ser utilizado como descontaminante de efluentes.	(VILLAESCUSA et al., 2004)
<b>Cromo (VI)</b>	48h	3	0,1g	10-1000 mg.L <sup>-1</sup>	59,8 mg g <sup>-1</sup>	A sorção do metal demonstrou ser máxima no pH 3. Observou-se que a adsorção do Cromo hexavalente pode ser atribuída a adsorção física, especialmente em pHs baixos. O engajo apresentou capacidade de adsorção satisfatória para o metal.	(FIOL et al., 2003)

Contaminante	Tempo	pH	Quantidade de adsorvente	Concentração do contaminante	Capacidade máxima de adsorção	Resultados obtidos	Referência
<b>Pesticidas Terbutilazina (TBR), Metribuzin (MTR) e metalaxil (MTX)</b>	16h	-	2g	2-10 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$	TBR: 53 $\text{L}.\text{kg}^{-1}$ MTR: 15 $\text{L}.\text{kg}^{-1}$ MTX: 16 $\text{L}.\text{kg}^{-1}$	O estudo demonstra que o engaço, por tratar-se de um material lignocelulósico, pode substituir a palha em sistemas <i>bio-bed</i> para adsorção de pesticidas do solo.	(KARANASIOS et al., 2010)
<b>Cafeína</b>	40min	2	25 $\text{g}.\text{L}^{-1}$	20 a 5000 $\text{mg}.\text{L}^{-1}$	89,19 $\text{mg g}^{-1}$	O engaço mostrou-se viável para adsorção de cafeína em meio aquoso. Para o caso da cafeína, a isoterma de adsorção que melhor se adequou aos dados foi a de Sips. Em comparação com engaço a partir do carvão ativado, o engaço é menos eficiente na remoção, no entanto, não necessita de nenhum tratamento prévio.	(PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017)

A partir dos estudos apresentados na Tabela 6, podemos compará-los e avaliar qual a influência de determinado parâmetro no processo de adsorção em relação aos contaminantes e contaminantes da mesma família.

#### 4.1 Influência do pH

Ao avaliar o uso de engaço no processo de adsorção, uma das principais variáveis foi o pH. Isso ocorre porque o pH influencia na especificação química do contaminante em solução, e na ionização de sítios quimicamente ativos no adsorvente (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998). Como visto no item 2.4.1, para pH abaixo do valor de  $pH_{PCZ}$ , a superfície sólida é carregada positivamente e a adsorção de ânions é favorecida. Já para valores de pH superiores ao  $pH_{PCZ}$ , a superfície do sorvente é carregada negativamente e pode interagir com espécies positivas. O  $pH_{PCZ}$  do engaço da uva é 5,0 (FIOL; VILLAESCUSA, 2009). Assim, trabalhando com efluentes com pH natural, removeria com eficiência fármacos de efluentes hospitalares (pH 7) (LIMA et al., 2018) e metais de efluentes de galvanoplastia (pH 2 a 4) (KUMAR; BISHNOI, 2020).

A troca iônica é um dos mecanismos propostos envolvidos na biossorção de cátions metálicos. No caso de soluções metálicas, o pH foi identificado como a variável mais importante que rege a sorção em sólidos hidratados. Isso se deve, em parte, ao fato de que os próprios íons de hidrogênio são adsorvatos competidores fortes, e em parte, o pH da solução influencia a especiação química dos íons metálicos (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998). No caso dos metais, o pH utilizado para as análises foi superior ao  $pH_{PCZ}$ . A baixa capacidade de sorção em valores de pH baixos para os metais avaliados na Tabela 6 pode ser explicada pelo fato supracitado: em valores baixos de pH a concentração do  $H^+$  é alta, podendo competir com cátions dos metais. No caso do chumbo e do cobre, pHs superiores a 6 não puderam ser avaliados, uma vez que nessa faixa ocorre a precipitação de hidróxido de cobre e hidróxido de chumbo (ABDOLALI; NGO; et al., 2014).

No caso do Cr (VI), uma solução de pH ácido e inferior ao  $pH_{PCZ}$  foi observada como melhor meio para adsorção, e isso ocorre devido à atração eletrostática entre grupos carregados positivamente na superfície do material e o ânion  $HCrO_4^-$ , que é espécie dominante em pHs ácidos. A diminuição da sorção com o aumento do pH pode ocorrer devido à diminuição da atração eletrostática e a competitividade entre as espécies aniônicas do cromo ( $HCrO_4^-$  e  $CrO_4^{2-}$ ) e íons  $OH^-$  nos sítios ativos do material adsorvente. A partir disso, sugere-se que a remoção do cromo ocorre por adsorção física (FIOL et al., 2003).

Para a remoção do paracetamol, o pH do meio de adsorção observado foi de 6. O fato de o paracetamol ser submetido a adsorção em pH neutro é porque, seja em meio básico ou em meio ácido ele hidrolisa, de modo a acarretar erro em medidas de adsorção. (CONNORS; AMIDON; STELLA, 1986). No que diz respeito ao mecanismo de adsorção, observou-se que não são interações eletrostáticas as responsáveis pela sorção, uma vez que para os pHs avaliados o paracetamol está principalmente em sua forma molecular. Pode-se considerar nesse caso, interações  $\pi$ - $\pi$  entre o engaço da uva e o paracetamol, para explicar os mecanismos de sorção.

Já para a ofloxacina, de acordo com Nurchi et al (2019), o pH baixo (inferior a 4) exclui mecanismos eletrostáticos de sorção, uma vez que ambos adsorvato e adsorvente estão carregados positivamente. Em pH 4 uma interação  $\pi$ - $\pi$  deve ser máxima entre os compostos aro-

máticos da ofloxacina e da lignina. Já em pHs 7 a ofloxacina é encontrada na forma zwitteriônica, ou seja, carregada negativamente no grupo carboxílico e positivamente no nitrogênio. Essa conformação leva a uma drástica diminuição na sorção por razões eletrostáticas. Em pH 9 ocorre um aumento da adsorção, que poder ser imaginada em função da interação do par de átomos de nitrogênio com algum ácido de Lewis na superfície do adsorvente, ou com grupos fenólicos dando origem a ligações de hidrogênio. No caso da crisoidina, a mesma encontra-se protonada em pH 4 e neutra em pH 7. Aqui, novamente citamos as interações  $\pi$ - $\pi$  entre os grupos aromáticos (NURCHI et al., 2019).

Ao avaliar a influência do pH na adsorção da cafeína, Portinho et al. (2015) observaram que a maior capacidade de adsorção correu em pH ácido 2. Ocorre que, no caso da cafeína, quando o pH da solução é menor que o  $pH_{PCZ}$ , a cafeína tem átomos de nitrogênio com pares de elétrons isolados, e como a superfície sólida do adsorvente fica predominantemente positiva, ocorre atração das moléculas doadoras de elétrons. No entanto, a cafeína é um eletrólito fraco e possui  $pK_a$  igual a 14,0, isso significa que em meio ácido ela está parcialmente protonada e não será atraída pela superfície adsorvente. A melhor eficiência de adsorção em pHs ácidos é justificada pelo fato de ocorrer ligações de hidrogênio entre adsorvente e adsorvato. (PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017)

Segundo Geçibesler e Toprak (2017), o engaço demonstrou maior capacidade de adsorção do corante Azure A em pHs elevados. O aumento da capacidade de adsorção com o aumento do valor de pH pode ser explicado como aumento na força eletrostática de atração entre o adsorvente (carregado negativamente) e as moléculas de Azure A carregadas positivamente. Além disso, em soluções ácidas, os íons de  $H^+$  competem com as moléculas de Azure A carregadas positivamente para os locais de adsorção, resultando na diminuição de adsorção.

Ao avaliar a influência do pH na adsorção de Urânio (IV), Anagnostopoulos, Koutsoukos e Symeopoulos (2015) demonstraram o aumento na capacidade de adsorção nos ensaios realizados com valores de pH variando de 1,5 a 4,5. No entanto, acima de 4,5 não foi possível realizar ensaios em função da precipitação de urânio que pode ocorrer. Ocorre que aumentando o pH da solução, uma densidade de carga negativa pode se desenvolver, devido à desprotonação dos grupos carboxílicos. Como resultado, a interação entre as espécies carregadas positivamente e os locais carregados negativamente do engaço favorecem a adsorção. Mesmo assim, o engaço demonstrou capacidade de adsorção com pHs extremamente ácidos, de modo a evidenciar que pode ser um importante adsorvente para remoção de urânio e cátiões semelhantes de efluente com pH mais ácido (KARANASIOS et al., 2010).

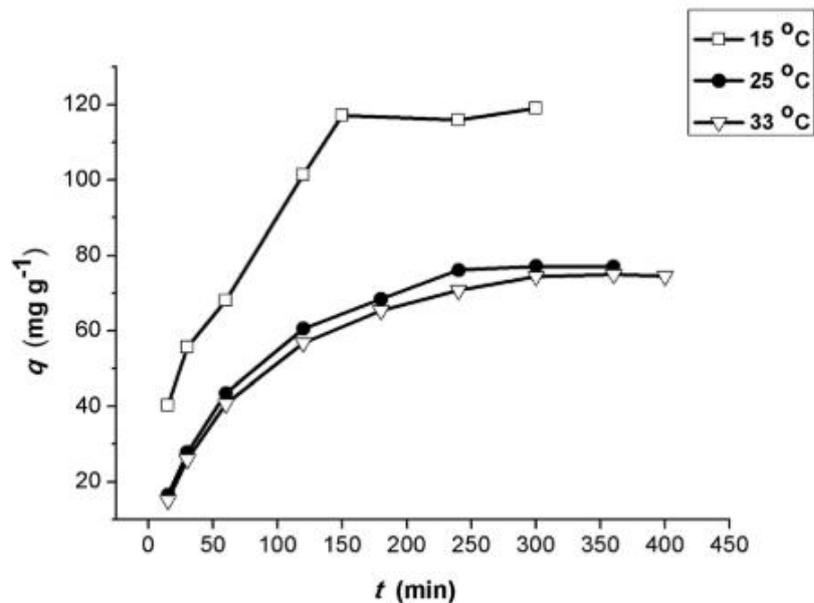
## 4.2 Influência da temperatura

Apesar da temperatura ser importante no processo de adsorção, conforme apresentado no item 2.4.1, os estudos apresentados envolvendo engaço de uva como adsorvente não apresentaram esse parâmetro para avaliação. Uma vez que o controle da temperatura exige consumo energético e equipamentos específicos, esse processo não é frequentemente viável dentro da indústria, em função de custos extras que podem apresentar. Dessa forma, os trabalhos construíram as isotermas de sorção em temperaturas ambientes, não sendo possível comparar a influência da temperatura nos diferentes contaminantes.

Apesar disso, Villaescusa et al. (2011) não observaram diferença na capacidade de adsorção entre 5 e 20°C, e apenas um ligeiro acréscimo entre 25 e 30°C, de modo a apresentar uma

capacidade de sorção similar. Anagnostopoulos et al. (2015) observaram um decréscimo na capacidade máxima de adsorção do urânio (VI) quando a temperatura variou de 15° para 33°C, fato que pode ser observado na Figura 5.

**Figura 5:** Dados cinéticos para adsorção de urânio (VI) com engaço de uva



Fonte: adaptado de: (ANAGNOSTOPOULOS; KOUTSOUKOS; SYMEOPOULOS, 2015).

A diminuição na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura observado na Figura 5 pode ser explicada pela natureza exotérmica do processo (ANAGNOSTOPOULOS; KOUTSOUKOS; SYMEOPOULOS, 2015). O mesmo comportamento já foi observado por Horsfall et al. (2005) ao avaliarem o efeito da temperatura na adsorção de cádmio e chumbo pelo tinhorão. Ocorre que, com o aumento da temperatura, as forças de atração entre a superfície do bioadsorvente e os íons são enfraquecidas e a sorção diminui. Além disso, em altas temperaturas a espessura da camada limite diminui, devido ao aumento da tendência do íon metálico de escapar da superfície do bioadsorvente para a solução, o que resulta em uma diminuição na adsorção conforme a temperatura aumenta. Essa diminuição na capacidade de adsorção sugere que a natureza de adsorção é física, ou seja, uma adsorção fraca. (HORSFALL; SPIFF, 2005).

### 4.3 Influência do tempo de contato

O tempo de contato é um parâmetro importante porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os parâmetros cinéticos podem fornecer as condições ótimas para uma futura aplicação do processo de adsorção em escala industrial. Ao lidar com um bioadsorvente, os modelos previstos de primeira e segunda ordem não são sempre capazes de descrever corretamente o comportamento cinético em toda faixa de adsorção, portanto, equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem costumam ser utilizadas (NURCHI et al., 2019).

A taxa em que ocorre o processo de sorção é de extrema importância ao projetar experimentos em batelada, uma vez que é importante estabelecer a dependência do tempo de tais

sistemas sob várias condições de processo. Vários modelos cinéticos de sorção têm sido usados para descrever a adsorção de metais e a equação da taxa de pseudo-segunda ordem proposta por Ho e McKay (1999) tem sido amplamente usada para descrever a sorção de íons metálicos e compostos orgânicos em diferentes biossorbentes.

Martínes et al. (2006) utilizaram o modelo de pseudo-segunda ordem para descrever a adsorção do cádmio e chumbo no engaço de modo a obter linhas retas quando plotando  $t/q_t$  contra o tempo. Isso corrobora ao fato de que a equação de pseudo-segunda ordem se ajusta aos dados experimentais, o que sugere que o processo que controla a taxa de sorção química envolve forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o sorvente e o sorvato (TATY-COSTODES et al., 2003) (MARTÍNEZ et al., 2006). Foi possível observar o equilíbrio depois de 2 horas de contato.

Erdem et al (2015) obtiveram os melhores resultados ao modelo cinético proposto por Ho e McKay na adsorção do cádmio. Nesse caso, o equilíbrio foi obtido após uma hora de contato. No caso do níquel e cobre avaliado por Escudero et al. (2008), novamente podemos citar a adequação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. No entanto, os autores utilizaram de um tempo de análise maior (24h) para avaliar a influência de outras variáveis do processo. A rápida remoção de metal tem significativa importância prática, pois facilitará o uso de pequenas quantidades de sorvente para garantir eficiência econômica (VILLAESCUSA et al., 2004).

Os estudos de adsorção de corante Azure A realizado por Geçibesler et al. (2017) também encontraram maior correlação no modelo descrito por Ho e McKay. Já no caso dos fármacos, Nurchi et al (2019), assim como Portinho et al (2017) e Villaescusa et al. (2011) utilizaram o modelo de primeira ordem, pois esse demonstrou se ajustar aos dados experimentais para determinar a cinética de adsorção. O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de uma a três horas, e uma rápida adsorção foi observada nos primeiros minutos. No entanto, os autores utilizaram um período de 24 horas, de modo a representar um tempo infinito em termos práticos e para a obtenção das isotermas, uma vez que o tempo de contato deve ser maior que o tempo de equilíbrio.

#### **4.4 Influência da concentração de adsorvente**

A importância de determinar a quantidade correta de adsorvente é garantir a eficiência do processo de adsorção evitando desperdício de adsorvente. Portinho et al. (2017) utilizaram a eficiência da remoção ao invés da capacidade de adsorção, uma vez que assim é possível a identificação ideal da concentração de adsorvente. Para o engaço da uva, um aumento da capacidade é observado com o aumento da concentração de adsorvente. Isso é explicado em função do ganho de área superficial disponível para adsorção, de modo a resultar numa maior chance para o soluto aderir ao sólido. Dessa forma, 25 g L<sup>-1</sup> de engaço de uva foi utilizado para a adsorção da cafeína, de modo a resultar numa remoção de 75%. Não foi testado o uso do carvão ativado feito a partir do engaço, uma vez que bons resultados de adsorção foram obtidos mesmo com uma baixa concentração de adsorvente (1 g L<sup>-1</sup>).

Erdem et al. (2015) avaliaram a quantidade de engaço para a adsorção de Cádmio. Geralmente, o sólido adsorve rapidamente a molécula ou íons no filme líquido ao redor. Portanto, a taxa de adsorção é maior no momento do primeiro contato, mas uma diminuição é observada com o aumento do tempo de contato e a taxa de adsorção permanece constante após

as superfícies adsorventes serem saturadas com o íon metálico. Para a adsorção do Cádmio, observou-se que  $10 \text{ g L}^{-1}$  apresentou rendimento mais eficaz. O rendimento também aumentou com o tempo de contato, e atingiu um máximo após o período avaliado de 60 minutos, e permaneceu constante.

Não foi possível realizar comparação com outros estudos, uma vez que os autores utilizaram um valor fixado pré-determinado, sem avaliar qual a concentração teria o rendimento melhor.

#### 4.5 Capacidade de adsorção do engaço de uva em comparação com adsorventes tradicionais ou outros bioadsorventes

Uma forma de avaliar a eficiência do engaço de uva como adsorvente é compará-lo com outros bioadsorventes, como casca de arvores ou frutas; ou com adsorventes tradicionais, como carvão ativado, sílica e zeólitas.

A capacidade de adsorção de Cd(II) no engaço de uva foi avaliada a partir dos resíduos da produção vinícola por Erdem et al. (2015) por meio de experimentos em batelada e utilizando as isotermas de Langmuir e Freudenlich a partir dos dados coletados. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir, onde obteve-se uma capacidade de adsorção ( $q_{\text{max}} = 21,5 \text{ mg g}^{-1}$ ) e demonstrou que forças físicas governam o processo de adsorção. Em comparação com outros estudos, o engaço demonstrou capacidade similar na adsorção, por exemplo, quando comparado com bagaço da cana de açúcar ( $q_{\text{max}} = 69,06 \text{ mg g}^{-1}$ ) (GARG *et al.*, 2008) ou com palha de arroz ( $q_{\text{max}} = 13,89 \text{ mg g}^{-1}$ ) (DING et al., 2012). Os estudos supracitados demonstraram que o cádmio é adsorvido especialmente por fortes interações com os sítios ativos do adsorvente. Outrossim, o engaço demonstrou capacidade significativa de adsorção frente aos bioadsorventes comparados.

Dentro dos estudos avaliados na Tabela 6, podemos citar a comparação da adsorção do Cromo (VI) em relação a outros bioadsorventes. O cromo (VI) é um metal hexavalente altamente cancerígeno, utilizado em tratamentos anti-corrosivos de eletrônicos. Fiol et al (2003) avaliaram a capacidade de adsorção do engaço de uva em comparação com cascas de ioimbina, caroço de azeitona e cortiça. O engaço de uva demonstrou a maior capacidade de adsorção em relação aos outros bioadsorventes citados ( $q_{\text{max}}$ ). Além disso, foi possível comparar a partir dos dados apresentados por Fiol et al (2003) com a casca de coco e com fibras de palmas (TAN; OOI; LEE, 2008), e novamente o engaço demonstrou ter maior capacidade em relação à casca de coco ou fibras de palma.

**Tabela 7:** Comparativo da capacidade máxima de adsorção do Cr(VI) entre bioadsorventes

Biosorvente	$q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
Engaço de uva	59,8
Cascas de ioimba	42,5
Cortiça	17,0
Caroço de azeitona	9,0

Casca de coco	29,0
Fibras de palmas	14,0

Fonte: adaptado de (FIOL et al., 2003)(TAN; OOI; LEE, 2008)

Conforme observado na Tabela 7, ao comparar o engaço com carvão ativado altamente poroso ( $q_{\max} = 45,2 \text{ mg g}^{-1}$ )(WANG et al., 2020), o engaço demonstrou capacidade superior de adsorção. Wang et al. (2020) observam a formação de uma camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre os poros do carvão ativado, impedido melhor adsorção do Cr(VI) de modo a necessitar uma quantidade maior de sólido para tratar o efluente (WANG et al., 2020)..

O engaço de uva pode ser utilizado como matéria-prima para produção de carvão ativado, pois trata-se de um material lignocelulósico que possui alto teor de carbono (DEIANA *et al.*, 2009). Portinho et al. (2015) avaliaram a capacidade de adsorção de cafeína com engaço de uva, e compararam os resultados obtidos com o carvão ativado obtido do engaço. A capacidade de adsorção do engaço foi de  $89,19 \text{ mg g}^{-1}$ , e do carvão ativado produzido a partir do engaço foi de  $916,67 \text{ mg g}^{-1}$ . Pode-se realizar a comparação com o carvão ativado comercial, que obteve um  $q_{\max}$  de  $326 \text{ mg g}^{-1}$  (SOTELO et al., 2012).

O valor obtido para a capacidade de adsorção do engaço foi satisfatório, uma vez que não necessita de nenhum processo de síntese complexo e caro. Geralmente, A capacidade de adsorção do carvão ativado comercial é muito superior aos biossorventes e carvões ativados produzidos a partir de resíduos, o que pode ser explicado pelos elevados valores de área superficial e volume microporoso.

Ao avaliar a capacidade de adsorção do engaço em relação ao carvão ativado para adsorção de fármacos da Tabela 6, como o paracetamol, observa-se uma capacidade consideravelmente inferior (aproximadamente 10 vezes) (BENINATI et al., 2009). Porém, isso não exclui o engaço como um candidato a adsorção, uma vez que, novamente, o engaço não exige nenhum tratamento preliminar e está disponível em grandes volumes.

Nurchi et al (2019) também compararam a capacidade de adsorção do engaço em relação à da cortiça para adsorção de crisoidina e não foram encontradas diferenças técnicas entre os adsorventes. No entanto, para a ofloxacino verificou-se um aumento significativo na capacidade de adsorção do engaço, fato que pode ser explicado pelas influências do pH citadas na sessão 4.4.1.

Geçibesler et al. (2017) realizaram o estudo de adsorção de corante Azure A. utilizando o engaço e a casca de romã. Os resultados demonstraram que a casca de romã possui um  $q_{\max}$  de  $40,9 \text{ mg g}^{-1}$ , superior ao obtido para o engaço, de  $7,2 \text{ mg g}^{-1}$ . Ao comparar o resultado do engaço com carvão ativado e carvão ativado obtido de resíduos da agricultura, percebeu-se que o engaço apresentou uma capacidade muito inferior que o carvão ativado comercial ( $q_{\max} = 834 \text{ mg g}^{-1}$ ) e similar ao do carvão ativado produzido a partir da casca de caju ( $q_{\max} = 21,8 \text{ mg g}^{-1}$ ) (SIVAKUMAR; MUTHIRULAN; SUNDARAM, 2019). Mesmo apresentando resultados inferiores da adsorção, quando comparado ao carvão ativado comercial, talvez seja uma opção interessante o uso de adsorventes de baixo custo disponíveis na região, em substituição ao carvão ativado comercial.

Por fim, na comparação realizada por Villaescusa et al (2004), novamente a capacidade de adsorção do engaço para metais, como cobre e níquel, é posto em comparação com estudos utilizando biossorventes locais, como a casca de pinheiro (AL-ASHEH; DUVNJAK, 1998), casca de ioimba e cortiça, conforme observado nas Tabelas 8 e 9. Villaescusa et al (2004) avaliaram os resíduos em condições de batelada, variando a concentração e pH e depois compararam, sob mesmas condições, os resultados dos parâmetros obtidos a partir da isoterma de Langmuir.

**Tabela 8:** Comparativo entre capacidade de adsorção do engaço de uva para o cobre

<b>Biossorvente</b>	<b><math>q_{\max}</math> (mol g<sup>-1</sup>)</b>
Engaço de uva	$1.59.10^{-4}$
Cascas de ioimba	$1,50. 10^{-4}$
Cortiça	$4,70. 10^{-5}$
Cascas de pinheiro	$1,49. 10^{-4}$

Fonte: adaptado de (VILLAESCUSA et al., 2004)

**Tabela 9:** Comparativo entre a capacidade de adsorção do engaço de uva para o níquel

<b>Biossorvente</b>	<b><math>q_{\max}</math> (mol g<sup>-1</sup>)</b>
Engaço de uva	$1.82.10^{-4}$
Cascas de ioimba	$1,50. 10^{-4}$
Cortiça	$7,00.10^{-5}$
Cascas de pinheiro	$1,07. 10^{-4}$

Fonte: adaptado de (VILLAESCUSA et al., 2004)

Mais uma vez, os autores do estudo supracitado concluem que o engaço é um resíduo adsorvente potencial para o tratamento de soluções contendo metais.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Com base nos artigos propostos e resultados obtidos pelos mesmos, o engaço de uva aplicado para remoção dos diferentes contaminantes se mostrou eficiente e passível de aplicação para diferentes efluentes. Assim, tendo conhecimento dos contaminantes, é possível ajustar as condições numa estação de tratamento para que a etapa de adsorção seja maximizada a partir dos dados propostos. Uma vez que grande parte dos estudos foi feito em processo de batelada, que tem algumas desvantagens tecnológicas e altos custos operacionais, então o processo contínuo pode ser avaliado.

A capacidade de adsorção foi muito similar a outros biossorventes e ao carvão ativado comercial para alguns contaminantes, de modo a evidenciar que o engaço é um forte potencial biossorvente substituidor de adsorventes comuns. A influência do pH se mostrou extremamente importante, visto que altera os mecanismos de adsorção, de modo que a capacidade adsorção se torne dependente do pH. Em pHs ácidos, a adsorção de metais ocorreu com mais afinidade. Já na adsorção para medicamentos, uma faixa de pH deve ser avaliada, em função dos grupos funcionais presentes nos fármacos, que podem sofrer interações distintas com os grupos funcionais do engaço. A cinética de pseudo-segunda ordem se mostrou satisfatória na descrição do modelo cinético, especialmente para adsorção de metais. Não foi possível obter conclusões satisfatórias sobre faixas de temperaturas, visto que a maioria dos estudos realizou os testes em temperatura ambiente.

Existem vantagens que podemos citar quando utilizamos biossorvetes, sendo elas: grande quantidade disponível, baixo custo de modo a agregar valor ao material, facilidade de obtenção nas regiões onde há produção, além de possuir estruturas insolúveis em água e estabilidade química. O engaço pode ser usado como biossorvente sem sofrer grandes modificações, uma vez que não é necessário alterações em suas estruturas químicas.

Como sugestão de trabalhos futuros, pode-se propor:

1. Utilizar efluentes industriais com diversos contaminantes para avaliar a competição pelos sítios ativos do adsorvente, bem como a os mecanismos de adsorção do engaço de uva para diferentes compostos;
2. Utilizar diferentes técnicas para produção de carvão ativado do engaço e avaliar seu potencial de adsorção;
3. Avaliar o potencial de adsorção do engaço com outros medicamentos de uso comum e contínuo;
4. Estudar as técnicas de adsorção do engaço de uva em ciclo contínuo e avaliar o rendimento para diferentes contaminantes.

## REFERÊNCIAS

- ABDOLALI, A.; GUO, W. S.; NGO, H. H.; CHEN, S. S.; NGUYEN, N. C.; TUNG, K. L. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. **Bioresource Technology**, vol. 160, p. 57–66, 2014. DOI 10.1016/j.biortech.2013.12.037. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.037>.
- ABDOLALI, A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; LEE, D. J.; TUNG, K. L.; WANG, X. C. Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbent. **Bioresource Technology**, vol. 160, p. 98–106, 2014. DOI 10.1016/j.biortech.2013.12.038. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.038>.
- AL-ASHEH, Sameer; DUVNJAK, Z. Separation Science and Technology Binary Metal Sorption by Pine Bark : Study of Equilibria and Mechanisms. no. November 2014, p. 37–41, 1998. <https://doi.org/10.1080/01496399808544985>.
- ANAGNOSTOPOULOS, Vasileios A.; KOUTSOUKOS, Petros G.; SYMEOPOULOS, Basil D. Removal of U(VI) from Aquatic Systems, Using Winery By-Products as Biosorbents: Equilibrium, Kinetic, and Speciation Studies. **Water, Air, and Soil Pollution**, vol. 226, no. 4, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2379-5>.
- BENINATI, Sabina; SEMERARO, Domenica; MASTRAGOSTINO, Marina; SCIENCE, Metal. Adsorption of Paracetamol and Acetylsalicylic Acid onto Commercial Activated Carbons. , p. 721–734, 2009. .
- BENVENUTI, Jaqueline. Abordagem ecotecnológica no uso de resíduos da agroindústria vitivinícola: aplicação na adsorção de poluentes. 2019. .
- BERTRAN, E.; SORT, X.; SOLIVA, M.; TRILLAS, I. Composting winery waste: Sludges and grape stalks. **Bioresource Technology**, vol. 95, no. 2, p. 203–208, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.012>.
- BUSTAMANTE, M. A.; PÉREZ-MURCIA, M. D.; PAREDES, C.; MORAL, R.; PÉREZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLES, J. Short-term carbon and nitrogen mineralisation in soil amended with winery and distillery organic wastes. **Bioresource Technology**, vol. 98, no. 17, p. 3269–3277, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.07.013>.
- CAMARGO, U. A.; MAIA, J. D. G.; RITSCHER, P. S. Cultivares de videira para processamento. **Produção integrada de uva para o processamento: implantação do vinhedo, cultivares e manejo da planta**, vol. 3, p. 25–40, 2015.
- Connors, K. A., Amidon, G. L., Stella, V. J., 1986. Chemical stability of pharmaceuticals, New York: John Wiley & Sons.
- DABROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci* 2001;93(1–3):135.

DEIANA, A. C.; SARDELLA, M. F.; SILVA, H.; AMAYA, A.; TANCREDI, N. Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 172, no. 1, p. 13–19, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.095>.

DEMIRBAŞ, Ozkan; ALKAN, Mahir; DOĞAN, Mehmet. The removal of victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material. **Adsorption**, vol. 8, no. 4, p. 341–349, 2002. <https://doi.org/10.1023/A:1021589514766>.

DING, Yang; JING, Debing; GONG, Huili; ZHOU, Lianbi; YANG, Xiaosong. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. **Bioresource Technology**, vol. 114, p. 20–25, 2012. DOI 10.1016/j.biortech.2012.01.110. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.110>.

EMBRAPA, UVA PARA PROCESSAMENTO. Disponível em <[https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/uva\\_para\\_processamento/arvore/CONT000g5f8cou802wx5ok0bb4szwyx060i6.html#>](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/uva_para_processamento/arvore/CONT000g5f8cou802wx5ok0bb4szwyx060i6.html#>). Acesso em: 25 de março de 2021

EMBRAPA - Vitivinicultura brasileira: panorama 2019. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1124189>>. Acesso em: 27 de fevereiro de 2021.

ENGEL, Juliana B.; AMBROSI, Alan; TESSARO, Isabel C. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, vol. 225, no. August, p. 115234, 2019. DOI 10.1016/j.carbpol.2019.115234. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115234>.

ERDEM, Mehmet; DURAN, Halime; ŞAHİN, Mehmet; OZDEMİR, Işıl. Kinetics, thermodynamics, and isotherms studies of Cd(II) adsorption onto grape stalk. **Desalination and Water Treatment**, vol. 54, no. 12, p. 3348–3357, 2015. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.907753>.

ESCUADERO, Carlos; GABALDÓN, Carmen; MARZAL, Paula; VILLAESCUSA, Isabel. Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 152, no. 2, p. 476–485, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.013>.

ESPASANDIM, João Victor Fernandes; CHAVES, Lorrane De Souza; NEVES, Márcia Angélica Fernandes e Silva; HENRIQUE JÚNIOR, Sérgio De Souza. Fatores Que Influenciam a Capacidade De Adsorção De Cobre (II) No Pó Da Casca De Coco Verde. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia - ISSN: 1984-5693**, vol. 11, p. 155–169, 2019. <https://doi.org/10.22407/1984-5693.2019.v11.p.155-169>.

FAO. FAOSTAT – DATA – PRODUCTION – CROPS. Disponível em <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em 26 de fevereiro de 2021.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J.; SERAROLS, J. Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. **Environmental Chemistry Letters**, vol. 1, no. 2, p. 135–139, 2003. <https://doi.org/10.1007/s10311-003-0027-6>.

FIOL, Núria; VILLAESCUSA, Isabel. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, vol. 7, no. 1, p. 79–84, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>.

GARG, Umesh; KAUR, M. P.; JAWA, G. K.; SUD, Dhiraj; GARG, V. K. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 154, no. 1–3, p. 1149–1157, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.040>.

GEÇIBESLER, İbrahim Halil; TOPRAK, Mahmut. Azure A Removal from Aqueous System Using Natural and Modified (Grape Stalk and Pomegranate Peel) Adsorbents. **Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A - Physical Sciences**, vol. 87, no. 2, p. 171–179, 2017. <https://doi.org/10.1007/s40010-017-0352-y>.

GUARDIA, Laura; SUÁREZ, Loreto; QUEREJETA, Nausika; PEVIDA, Covadonga; CENTENO, Teresa A. Winery wastes as precursors of sustainable porous carbons for environmental applications. **Journal of Cleaner Production**, vol. 193, p. 614–624, 2018. DOI 10.1016/j.jclepro.2018.05.085. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.085>.

HORSFALL, Michael; SPIFF, Ayebaemi I. Effects of temperature on the sorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass. **Electronic Journal of Biotechnology**, vol. 8, no. 2, p. 162–169, 2005. <https://doi.org/10.2225/vol8-issue2-fulltext-4>.

International Organisation of Vine and Wine - 2019 STATISTICAL REPORT ON WORLD VITIVINICULTURE – Disponível em <<https://www.oiv.int/public/medias/6782/oiv-2019-statistical-report-on-world-vitiviniculture.pdf>>. Acesso em 26 de fevereiro de 2021.

KARANASIOS, Evangelos; TSIROPOULOS, Nikolaos G.; KARPOUZAS, Dimitrios G.; MENKISSOGLU-SPIROUDI, Urania. Novel biomixtures based on local Mediterranean lignocellulosic materials: Evaluation for use in biobed systems. **Chemosphere**, vol. 80, no. 8, p. 914–921, 2010. DOI 10.1016/j.chemosphere.2010.06.003. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.003>.

KRATOCHVIL, David; VOLESKY, Bohumil. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, vol. 16, no. 7, p. 291–300, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(98\)01218-9](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(98)01218-9).

KUMAR, Mukesh; BISHNOI, Narsi R. Bioresource Technology Reports Statistical approach in optimum conditions simulation and kinetic modeling for the confirmed electroplating industrial effluents treatment. **Bioresource Technology Reports**, vol. 10, no. January, p. 100416, 2020. DOI 10.1016/j.biteb.2020.100416. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100416>.

LEAL, Carla; GOUVINHAS, Irene; SANTOS, Rafaela A.; ROSA, Eduardo; SILVA, Amélia M.; SAAVEDRA, Maria José; BARROS, Ana I.R.N.A. Potential application of grape (*Vitis vinifera* L.) stem extracts in the cosmetic and pharmaceutical industries: Valorization of a by-product. **Industrial Crops and Products**, vol. 154, no. June, p. 112675, 2020. DOI 10.1016/j.indcrop.2020.112675. Available at:

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112675>.

LIMA, João A; TONETTI, Adriano L; VIDAL, Cristiane; MONTAGNER, Cassiana C; PUPO, Raquel F. Applied Catalysis B : Environmental Simultaneous degradation of ciprofl oxacin , amoxicillin , sulfathiazole and sulfamethazine , and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irr. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 224, no. November 2017, p. 761–771, 2018. DOI 10.1016/j.apcatb.2017.11.021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.021>.

MARTÍNEZ, María; MIRALLES, Núria; HIDALGO, Soraya; FIOL, Núria; VILLAESCUSA, Isabel; POCH, Jordi. Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 133, no. 1–3, p. 203–211, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.030>.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents-III. Silica: Rate processes. **Water Research**, vol. 14, no. 1, p. 15–20, 1980. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90037-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90037-8).

MELLA, Bianca. Resíduo sólido de depilação como adsorvente de corantes para tingimento de couro. 2017.

MELLO, Loiva Maria Ribeiro; SILVA, Gildo Almeida. Disponibilidade e Características de Resíduos Provenientes da Agroindústria de Processamento de Uva do Rio Grande do Sul. **Embrapa: Comunicado Técnico 155**, vol. Fevereiro, p. 1–6, 2014. .

MELO, Priscilla Siqueira; MASSARIOLI, Adna Prado; DENNY, Carina; DOS SANTOS, Luciana Ferracini; FRANCHIN, Marcelo; PEREIRA, Giuliano Elias; VIEIRA, Thais Maria Ferreira De Souza; ROSALEN, Pedro Luiz; DE ALENCAR, Severino Matias. Winery by-products: Extraction optimization, phenolic composition and cytotoxic evaluation to act as a new source of scavenging of reactive oxygen species. **Food Chemistry**, vol. 181, p. 160–169, 2015. DOI 10.1016/j.foodchem.2015.02.087. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.087>.

MOREIRA, Danna Rodrigues. Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia. , p. 79, 2010.

NASCIMENTO, R F; MELO, D Q; LIMA, A C A; BARROS, A L; VIDAL, C B; RAULINO, G S C. **Equilíbrio de adsorção**. [S. l.: s. n.], 2014.

NURCHI, Valeria M.; CRESPO-ALONSO, Miriam; PILO, Maria I.; SPANO, Nadia; SANNA, Gavino; TONIOLO, Rosanna. Sorption of ofloxacin and chrysoidine by grape stalk. A representative case of biomass removal of emerging pollutants from wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 12, no. 7, p. 1141–1147, 2019. DOI 10.1016/j.arabjc.2015.01.006. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.006>.

PICCIN, J. S. Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes, 2013.

PORTINHO, Rodrigo; ZANELLA, Odivan; FÉRIS, Liliana Amaral. Grape stalk application for

caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, vol. 202, p. 178–187, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.033>.

PORTINHO, Rodrigo; ZANELLA, Odivan; FÉRIS, Liliana Amaral. APROVEITAMENTO DO ENGAÇO DA UVA PARA REMOÇÃO DE CAFEÍNA POR ADSORÇÃO, p. 28, 2016.

PROZIL, Sónia; MENDES, Joana; EVTUGUIN, Dmitry; LOPES, Luísa P. Cruz. Characterization of Grape Stalks and Evaluation of Its Potential As Lignocellulosic Raw Materials. **Millenium**, vol. 44, no. January, p. 23–40, 2013. .

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**, vol. 35, no. 1, p. 178–184, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.06.035>.

PUJOL, David; LIU, Chang; FIOL, Nuria; OLIVELLA, M. Àngels; GOMINHO, Jorge; VILLAESCUSA, Isabel; PEREIRA, Helena. Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. **Industrial Crops and Products**, vol. 50, p. 494–500, 2013. DOI 10.1016/j.indcrop.2013.07.051. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.051>.

RIZZON, Luiz Antenor; DALL'AGNOL, Irineo. **Vinho Tinto**. [S. l.: s. n.], 2007.

ROVANI, Suzimara. Preparo E Caracterização De Carvão E Carvão Ativado a Partir De Resíduos Agroindustriais E Aplicação Na Remoção De Estrogênios. vol. 53, no. 9, p. 132, 2015. .

RUDZINSKI, Wladyslaw; PLAZINSKI, Wojciech. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces. On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. **Applied Surface Science**, vol. 253, no. 13 SPEC. ISS., p. 5827–5840, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.038>.

ŠĆIBAN, Marina; RADETIĆ, Bogdanka; KEVREŠAN, Žarko; KLAŠNJA, Mile. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. **Bioresource Technology**, vol. 98, no. 2, p. 402–409, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.014>.

SCHUMACHER, Werner. A desengaçadeira e o gosto de engaçó. *Adega*, v. 23, 2007. Disponível em: [http://revistaadega.uol.com.br/artigo/a-desengacadeira-e-o-gosto-de-engaco\\_7415.html](http://revistaadega.uol.com.br/artigo/a-desengacadeira-e-o-gosto-de-engaco_7415.html). Acesso em: 02 de março de 2021.

SEBRAE – BOLETIM DE INTELIGÊNCIA, 2015, AGRONEGOCIO – FRUTICULTURA. Disponível em: <https://bis.sebrae.com.br/bis/conteudoPublicacao.zhtml>. Acesso em: 10 de março de 2021.

SEBRAE - O CULTIVO E O MERCADO DA UVA, 2016. Disponível em: <https://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-da-uva,ae8da5d3902e2410VgnVCM100000b272010aRCRD>. Acesso em: 10 de março de 2021.

SIVAKUMAR, S; MUTHIRULAN, P; SUNDARAM, M Meenakshi. Adsorption kinetic and isotherm

studies of Azure A on various activated carbons derived from agricultural wastes. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 12, no. 7, p. 1507–1514, 2019. DOI 10.1016/j.arabjc.2014.10.028. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.028>.

SOTELO, José L; RODRÍGUEZ, Araceli R; MATEOS, María M; HERNÁNDEZ, Sergio D; TORRELLAS, A; RODRÍGUEZ, Juan G. Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. **Journal of Environmental Science and Health**, no. October 2013, p. 37–41, 2012. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.668462>.

TAN, W T; OOI, S T; LEE, C K. Removal of chromium (VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibres. **Environmental Technology**, no. August 2014, p. 37–41, 2008. <https://doi.org/10.1080/09593339309385290>.

TATY-COSTODES, V. Christian; FAUDUET, Henri; PORTE, Catherine; DELACROIX, Alain. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 105, no. 1–3, p. 121–142, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.07.009>.

TONON, Renata Valeriano; SILVA, Caroline Mellinger; GALDEANO, Melicia Cintia; SANTOS, Karina Maria Olbrich dos. Tecnologias para o Aproveitamento Integral dos Resíduos da Indústria Vitivinícola. , p. 41, 2018. Available at: [www.embrapa.br/fale-conosco/sac](http://www.embrapa.br/fale-conosco/sac).

VALDERRAMA, César; ARÉVALO, Jaime A.; CASAS, Ignasi; MARTÍNEZ, María; MIRALLES, Nuria; FLORIDO, Antonio. Modelling of the Ni(II) removal from aqueous solutions onto grape stalk wastes in fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 174, no. 1–3, p. 144–150, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.028>.

VILLAESCUSA, Isabel; FIOL, Núria; MARTÍNEZ, María; MIRALLES, Núria; POCH, Jordi; SERAROLS, Joan. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. **Water Research**, vol. 38, no. 4, p. 992–1002, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.040>.

VILLAESCUSA, Isabel; FIOL, Núria; POCH, Jordi; BIANCHI, Antonio; BAZZICALUPI, Carla. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, vol. 270, no. 1–3, p. 135–142, 2011. DOI 10.1016/j.desal.2010.11.037. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.037>.

WANG, Yongmei; PENG, Changsheng; PADILLA-ORTEGA, Erika; ROBLEDO-CABRERA, Aurora; LÓPEZ-VALDIVIESO, Alejandro. Cr(VI) adsorption on activated carbon: Mechanisms, modeling and limitations in water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 8, no. 4, p. 104031, 2020. DOI 10.1016/j.jece.2020.104031. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104031>.

YAGUB, Mustafa T; SEN, Tushar Kanti; AFROZE, Sharmeen; ANG, H M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 209, p. 172–184, 2014. DOI 10.1016/j.cis.2014.04.002. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.

World Health Organization, 2021. Disponível em:  
<<https://www.who.int/data/gho/data/indicators>> Acesso em: 25 de março de 2021.