

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E
PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DA UVA ISABEL PARA A REMOÇÃO DE
DICLOFENACO DE SÓDIO EM MEIO AQUOSO

MÁRJORE ANTUNES

Caxias do Sul

2011

MÁRJORE ANTUNES

**UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DA UVA ISABEL PARA A REMOÇÃO DE
DICLOFENACO DE SÓDIO EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Andreia Neves Fernandes

Caxias do Sul

2011

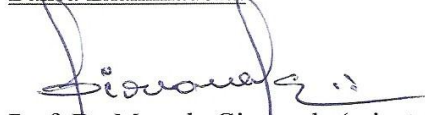
“Utilização do bagaço da uva Isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso”.

Márjore Antunes


Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 09 dezembro de 2011.


Banca Examinadora:

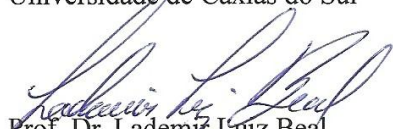

Prof. Dr. Marcelo Giovanela (orientador)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dra. Andreia Neves Fernandes (co-orientadora)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida
Universidade Estadual do Centro-Oeste


Prof. Dra. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Irajá do Nascimento Filho
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Lademir Luiz Beal
Universidade de Caxias do Sul

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

A636u Antunes, Márjore, 1986-
Utilização do bagaço da uva Isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso / Márjore Antunes. - 2011. 92 f. : il. ; 30 cm.

Apresenta bibliografia e anexos.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2011.
“Orientação: Prof. Dr. Marcelo Giovanela, Co-orientação: Profª. Drª. Andreia Nevês Fernandes.”

1. Adsorção 2. Uva - Absorção e adsorção. 3. Agentes antiinflamatórios. I. Título.

CDU 2.ed.: 544.723

Índice para o catálogo sistemático:

- | | |
|------------------------------|----------------|
| 1. Adsorção | 544.723 |
| 2. Uva – Absorção e adsorção | 663.26:544.723 |
| 3. Agentes antiinflamatórios | 615.262.1 |

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecário
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/1974

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pela saúde e orientação em todas as horas;
- À minha família, em especial aos meus pais e à minha irmã, por acreditarem na minha capacidade e me apoiarem em todos os momentos;
- Ao Luís, pelo amor, amizade, paciência e companheirismo em todos os momentos da realização desse trabalho;
- Aos amigos, pela força e agradável convivência;
- À Vinícola Waldemar Milani Ltda, por ter gentilmente cedido o bagaço da uva Isabel;
- Aos membros da banca examinadora;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Materiais pela bolsa concedida;
- A todos que contribuíram para a realização desse trabalho, em especial aos professores Marcelo Giovanela e Andreia N. Fernandes.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS	iv
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 Fármacos: um problema ambiental	4
3.1.1 Rotas de fármacos no meio ambiente	6
3.1.2 Diclofenaco de sódio	9
3.1.3 Estratégias para a redução da entrada de fármacos no meio ambiente	12
3.2 Adsorção	14
3.2.1 Cinética do processo de adsorção	15
3.2.2 Isotermas de adsorção	20
3.2.3 Termodinâmica do processo de adsorção	23
3.3 Bagaço de uva	24
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
4.1 Reagentes	28
4.2 Procedimentos de limpeza	28
4.3 Coleta e processamento do bagaço de uva	28
4.4 Caracterização do bagaço de uva	29
4.4.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido	29
4.4.2 Análise elementar	29
4.4.3 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier	29
4.4.4 Análise termogravimétrica	29
4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura	30
4.4.6 Diâmetro médio das partículas	30

4.4.7	<i>Área superficial</i>	30
4.4.8	<i>pH no ponto de carga zero</i>	31
4.5	Ensaio de adsorção	31
4.5.1	<i>Efeito da massa de bagaço de uva</i>	32
4.5.2	<i>Efeito da velocidade de agitação</i>	33
4.5.3	<i>Cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo de adsorção</i>	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	Caracterização do bagaço de uva	34
5.1.1	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido</i>	34
5.1.2	<i>Análise elementar e espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier</i>	36
5.1.3	<i>Análise termogravimétrica</i>	38
5.1.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	39
5.1.5	<i>Diâmetro médio</i>	40
5.1.6	<i>Área superficial</i>	41
5.1.7	<i>pH no ponto de carga zero</i>	43
5.2	Ensaio de adsorção	45
5.2.1	<i>Otimização do processo de adsorção</i>	45
5.2.1.1	<i>Efeito da massa de bagaço de uva</i>	45
5.2.1.2	<i>Efeito da velocidade de agitação</i>	46
5.2.2	<i>Efeito do tempo de contato e da concentração inicial de fármaco</i>	47
5.2.2.1	<i>Dessorção do fármaco</i>	50
5.2.3	<i>Cinética do processo de adsorção</i>	51
5.2.4	<i>Equilíbrio do processo de adsorção</i>	57
5.2.5	<i>Termodinâmica do processo de adsorção</i>	59
5.2.6	<i>Mecanismo do processo de adsorção</i>	62
6	CONCLUSÕES	64
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
	REFERÊNCIAS	66
	ANEXO 1	76
	ANEXO 2	77
	ANEXO 3	78
	ANEXO 4	79

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

- β = coeficiente de transferência externa de massa (m min^{-1})
- BET = Brunauer, Emmett e Teller
- C_e = concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1})
- CHNS = análise elementar
- C_i = concentração inicial do soluto (mg L^{-1})
- C_t = concentração da solução no tempo t (mg L^{-1})
- d = diâmetro médio das partículas (m)
- DCF = diclofenaco de sódio
- D_{int} = coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$)
- DTG = primeira derivada da curva termogravimétrica
- ETA = estação de tratamento de água
- ETE = estação de tratamento de efluente
- $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ = variação da energia livre de Gibbs do processo de adsorção (kJ mol^{-1})
- h = taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
- $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ = variação da entalpia do processo de adsorção (kJ mol^{-1})
- IV = infravermelho
- K_C = constante de equilíbrio do processo de adsorção (adimensional)
- K_F = constante de Freundlich (L g^{-1})
- k_{int} = constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
- K_L = constante de Langmuir (L mg^{-1})
- k_1 = constante de velocidade para o modelo cinético de pseudoprimeira ordem (min^{-1})
- k_2 = constante de velocidade para o modelo cinético de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
- λ_{max} = comprimento de onda em que a absorvância é máxima (nm)
- m = massa de adsorvente (g)
- MEV = microscopia eletrônica de varredura
- n = parâmetro relacionado à intensidade da adsorção
- OMS = Organização Mundial da Saúde
- pH_{PCZ} = pH no ponto de carga zero
- pK_a = cologaritmo da constante de acidez
- q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})
- $q_{e,\text{exp}}$ = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}) obtida experimentalmente
- q_{max} = capacidade máxima de adsorção obtida pela isoterma de Langmuir (mg g^{-1})

q_t = capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1})

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

RMN ^{13}C = ressonância magnética nuclear de carbono-13

r^2 = coeficiente de determinação

S = área específica do material adsorvente ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)

SAMAE = Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto

STP = Standard Temperature and Pressure

$\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ = variação da entropia do processo de adsorção ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

t = tempo (min)

T = temperatura absoluta (K)

TG = análise termogravimétrica

UV = ultravioleta

V = volume da solução (L)

V_{ads} = volume de gás adsorvido ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente.	6
Figura 2. Caminhos de transformação dos fármacos (CO: composto original; M: metabólito; PT: produto de transformação).	7
Figura 3. (a) Produtos da metabolização do DCF; (b) Taxas de remoção do DCF em ETE. ..	11
Figura 4. Tipos de isotermas: ■ favorável; ◆ linear; ● desfavorável.....	20
Figura 5. Efeito dos diferentes valores da constante n na isoterma de Freundlich.....	23
Figura 6. Bagaço da uva Isabel originado na produção de vinho.....	25
Figura 7. Agitador mecânico utilizado nos ensaios de adsorção.....	32
Figura 8. Curva de calibração por padronização externa para o DCF.....	32
Figura 9. Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do bagaço de uva.....	34
Figura 10. Estruturas químicas presentes no bagaço de uva: (a) grupo acetato = hemicelulose; (b) celulose; (c) unidades guaiacil e siringil da lignina.	34
Figura 11. Análise elementar do bagaço de uva.	36
Figura 12. Espectro de IV do bagaço de uva.	37
Figura 13. Curvas de TG (–) e DTG (–) do bagaço de uva.	38
Figura 14. Micrografias do bagaço de uva com aumentos de (a) 500 x e (b) 1000 x.	39
Figura 15. Distribuição do tamanho das partículas do bagaço de uva.	40
Figura 16. Isotermas de adsorção/dessorção do N_2 pelo bagaço de uva a 77 K.....	41
Figura 17. Curva para a determinação do pH_{PCZ}	43
Figura 18. Modificação na estrutura do DCF em função do pH do meio.	44
Figura 19. Efeito da massa de bagaço de uva no processo de adsorção. Concentração inicial de fármaco: 10 mg L^{-1} ; volume de solução: 50 mL; velocidade de agitação: 500 rpm.	45
Figura 20. Efeito da velocidade de agitação no processo de adsorção do DCF. Concentração inicial do fármaco: 10 mg L^{-1} ; massa de bagaço de uva: 5 mg; volume de solução: 25 mL....	46
Figura 21. Concentração de DCF remanescente em solução durante o processo de adsorção.	48
Figura 22. Percentual de remoção do DCF pelo bagaço de uva em função do tempo de contato.	49
Figura 23. Eficiência de remoção do DCF pelo bagaço de uva a 22°C	49
Figura 24. Percentual de dessorção do DCF a 22°C	51
Figura 25. Capacidade de adsorção do DCF pelo bagaço de uva. Concentrações iniciais do fármaco: (a) 5 e 10 mg L^{-1} ; (b) 15, 20 e 30 mg L^{-1} (primeira etapa); (c) 15, 20 e 30 mg L^{-1} (segunda etapa).	52

Figura 26. Mecanismos de difusão para a adsorção do DCF pelo bagaço de uva:	55
Figura 27. Porções lineares de difusão intrapartícula para as concentrações	56
Figura 28. Isotermas do processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva a 22°C. (a) Langmuir; (b) Freundlich.	57
Figura 29. Gráfico da equação de van't Hoff para a adsorção do DCF pelo bagaço de uva para uma concentração inicial de 10 mg L ⁻¹	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características químicas, espectroscópicas e físico-químicas do DCF.	10
Tabela 2. Estratégias para reduzir a entrada de fármacos no meio ambiente.	13
Tabela 3. Principais diferenças entre a adsorção física e química.	14
Tabela 4. Áreas integradas dos principais picos de ressonância observados no espectro de RMN ¹³ C no estado sólido do bagaço de uva.	35
Tabela 5. Área superficial específica de diferentes biomassas.	42
Tabela 6. Modificação na carga superficial do bagaço de uva em função do pH do meio.	44
Tabela 7. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva.	53
Tabela 8. Parâmetros cinéticos da segunda etapa do processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva.	54
Tabela 9. Parâmetros relacionados aos mecanismos de difusão externa e intrapartícula.	54
Tabela 10. Eficiência de remoção do DCF por diferentes materiais adsorventes.	58
Tabela 11. Variação da energia livre atrelada ao processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva, a 22°C, para diferentes concentrações iniciais.	59
Tabela 12. Parâmetros de equilíbrio e termodinâmicos para a adsorção do DCF pelo bagaço de uva, em diferentes temperaturas, para uma concentração inicial de 10 mg L ⁻¹	61

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a capacidade adsorvente do bagaço da uva Isabel (*Vitis labrusca* x *Vitis vinifera*) na remoção do fármaco diclofenaco de sódio (DCF) presente em meio aquoso. O material foi inicialmente caracterizado por meio de diversas técnicas, incluindo a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido (RMN ^{13}C), a análise elementar (CHNS), a espectroscopia de infravermelho com Transformada de *Fourier* (IV), a análise termogravimétrica (TG), e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A área superficial específica, assim como o diâmetro médio das partículas e o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}), foram igualmente determinados. Posteriormente, a capacidade de adsorção do bagaço de uva foi investigada, sob agitação mecânica, utilizando-se a técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta (UV). Os parâmetros como massa de adsorvente e velocidade de agitação foram previamente otimizados, a fim de se conseguir acompanhar esse processo. O efeito do pH, do tempo de contato, da concentração inicial de DCF, e da temperatura também foram avaliados. Verificou-se que o processo de adsorção, para concentrações de DCF maiores do que 10 mg L^{-1} , ocorreu em duas etapas. O modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor descreveu a velocidade do processo na primeira etapa. Além disso, o percentual de remoção (~20%) foi semelhante para todas as concentrações estudadas. Para a segunda etapa, o processo de difusão intrapartícula foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sendo que o percentual de remoção aumentou com o aumento da concentração inicial do fármaco (de 57 a 74%). No que se refere ao equilíbrio do processo, a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos resultados experimentais a 22°C , sendo que a adsorção do DCF pelo bagaço de uva apresentou um valor de K_F e de n iguais a $1,72 \text{ L g}^{-1}$ e 1,18, respectivamente. Do ponto de vista termodinâmico, o processo foi exotérmico ($\Delta H^\circ_{\text{ads}} = -36,86 \text{ kJ mol}^{-1}$), não-espontâneo ($\Delta G^\circ_{\text{ads}} > 2,99 \text{ kJ mol}^{-1}$), ocorrendo com uma diminuição na aleatoriedade do sistema ($\Delta S^\circ_{\text{ads}} = -135,85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Isso aconteceu possivelmente pelo fato de ambas as espécies (bagaço de uva e DCF) estarem carregadas negativamente na condição de pH avaliada (pH em torno de 5,0).

Palavras-chave: bagaço de uva; diclofenaco de sódio; adsorção.

ABSTRACT

The aim of the present work was to evaluate the adsorption capacity of the Isabel grape bagasse (*Vitis labrusca x Vitis vinifera*) in the removal of the pharmaceutical diclofenac sodium (DCF) present in aqueous media. The biomass was initially characterized by several techniques including solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C NMR), elemental analysis (CHNS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM). The specific surface area as well as the average diameter of the particles and the pH at the point of zero charge (pH_{PZC}) were also determined. Subsequently, the adsorption capacity of the grape bagasse was investigated, under mechanical stirring, by molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet (UV) region. The parameters such as adsorbent mass and stirring speed were previously optimized in order to be able to follow this process. The effect of pH, contact time, initial concentration of DCF, and temperature were also evaluated. It was observed that the adsorption process for DCF concentrations greater than 10 mg L^{-1} occurred in two stages. The pseudo-second-order kinetic model was more significant in the rate-controlling step in the first stage. In addition, the removal percentage ($\sim 20\%$) was similar for all concentrations studied. For the second step, on the other hand, the intraparticle diffusion process showed the best fit to the experimental data and the removal percentage increased with increasing initial concentration of the drug (from 57 to 74%). Concerning to the equilibrium process, the Freundlich isotherm showed the best fit to the experimental results at 22°C , and the adsorption of DCF onto grape bagasse presented a value of K_F and n equal to 1.72 g L^{-1} and 1.18, respectively. From the thermodynamic point of view, the process was exothermic ($\Delta H^\circ_{\text{ads}} = -36.86 \text{ kJ mol}^{-1}$), non-spontaneous ($\Delta G^\circ_{\text{ads}} > 2.99 \text{ kJ mol}^{-1}$), occurring with a decrease in the randomness of the system ($\Delta S^\circ_{\text{ads}} = -135.85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). This occurred probably because both species (grape bagasse and DCF) were negatively charged at pH condition evaluated (pH around 5.0).

Keywords: grape bagasse; diclofenac sodium; adsorption.

1 INTRODUÇÃO

A presença de fármacos em corpos hídricos tem recebido a atenção de inúmeros pesquisadores nesses últimos 20 anos, devido principalmente a sua incompleta remoção nos processos convencionais de tratamento de efluentes. Esta preocupação tem sido refletida pelo aumento exponencial no número de estudos a respeito dessa classe emergente de contaminantes, sobretudo a partir da década de 1990 (Mompelat *et al.*, 2009). Dessa forma, os fármacos são hoje considerados contaminantes onipresentes em águas, solos e sedimentos (Kümmerer, 2009; Silva *et al.*, 2011), que podem causar diversos efeitos em organismos aquáticos e possivelmente à saúde humana, como será discutido posteriormente.

Dentre os fármacos comumente encontrados nos ambientes aquáticos, pode ser citado o diclofenaco de sódio (DCF). Essa substância, detectada em águas superficiais de diversos países, incluindo o Brasil, é, em conjunto com o hormônio sintético 17 α -etinilestradiol, um dos poucos produtos farmacêuticos que teve sua toxicidade comprovada, sendo capaz de afetar ecossistemas aquáticos e terrestres.

Nesse sentido, muitos métodos envolvendo separação por membranas e processos oxidativos avançados têm sido propostos para remover esse e outros fármacos presentes em efluentes, e em águas superficiais e subterrâneas. No entanto, em função do complexo panorama sanitário no Brasil, a implantação desses processos de tratamento pelos órgãos responsáveis pelo saneamento é pouco viável, tendo em vista o seu alto custo (Reis Filho *et al.*, 2007). Dessa forma, a busca por tecnologias limpas, que tenham aliadas a elas o baixo custo de implantação e de operação, é um dos objetos de estudo da área de Ciência e Engenharia de Materiais.

Um processo que atende a essas necessidades é a adsorção, em que podem ser utilizados resíduos agroindustriais como materiais adsorventes em substituição ao carvão ativado. Na Serra Gaúcha, um resíduo produzido em larga escala é o bagaço de uva, subproduto da indústria do vinho. Em geral, esse resíduo é descartado diretamente no solo dos parreirais, principalmente pelas vinícolas de pequeno porte, ao invés de receber um tratamento adequado, o que pode resultar em danos ambientais. Assim, a sua reutilização em processos de adsorção pode ser uma forma de auxiliar, inclusive, no gerenciamento dos resíduos sólidos das vinícolas. No entanto, pouco se sabe sobre as suas características químicas e morfológicas, bem como sobre a sua capacidade de adsorção frente a contaminantes orgânicos.

É nesse contexto que este trabalho se insere. O mesmo está dividido em 7 capítulos. O capítulo 2 apresenta os objetivos dessa dissertação. No capítulo 3 é apresentado o referencial teórico relacionado à problemática da presença dos fármacos em matrizes ambientais, suas principais rotas de entrada no meio aquático, enfatizando-se o fármaco DCF, que é a substância que se deseja remover de soluções aquosas. No capítulo 3 também são apresentadas algumas estratégias que visam diminuir a entrada de produtos farmacêuticos no meio aquático, sendo que há um item relacionado especificamente ao processo de adsorção e ao bagaço de uva. O capítulo 4, por sua vez, detalha os procedimentos experimentais utilizados na coleta, no processamento e na caracterização do bagaço de uva, bem como os aspectos inerentes aos ensaios de adsorção para a avaliação cinética, de equilíbrio e termodinâmica do processo. O capítulo 5 apresenta os resultados experimentais desse trabalho, bem como a discussão dos mesmos e, por fim, os capítulos 6 e 7 sumarizam as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros, respectivamente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade adsorvente do bagaço de uva da variedade Isabel (*Vitis labrusca* x *Vitis vinifera*) na remoção do fármaco DCF presente em meio aquoso, mais especificamente em soluções preparadas com água Milli-Q.

2.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar o bagaço de uva por meio das seguintes técnicas: ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido (RMN ^{13}C); análise elementar (CHNS); espectroscopia de infravermelho com Transformada de *Fourier* (IV); análise termogravimétrica (TG); e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- b) Determinar o diâmetro médio das partículas de bagaço de uva por meio de difração a *laser*, e estimar a área superficial dessas partículas por meio da isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET);
- c) Determinar o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do bagaço de uva;
- d) Quantificar o fármaco DCF, presente nas soluções aquosas, utilizando a técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta (UV);
- e) Otimizar os parâmetros experimentais, tais como a massa de adsorvente, o volume de solução a ser tratada e a velocidade de agitação do meio, para posterior estudo da capacidade de adsorção do bagaço de uva frente ao DCF em meio aquoso;
- f) Avaliar a cinética do processo de adsorção por meio dos modelos de pseudoprimeira e de pseudossegunda ordem, além dos mecanismos de difusão externa e intrapartícula;
- g) Avaliar o equilíbrio do processo de adsorção utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich;
- h) Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, tais como as variações da energia livre de Gibbs (ΔG°_{ads}), da entropia (ΔS°_{ads}) e da entalpia (ΔH°_{ads}).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Fármacos: um problema ambiental

No Brasil, há uma drogaria para cada 3 mil habitantes, mais do que o dobro do recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (Morais e Nunes, 2003). Além disso, são comercializados no país mais de 32 mil medicamentos, com variações de 12 mil substâncias, valor muito superior se for considerada a lista de medicamentos essenciais para o bem-estar, proposta pela OMS, que contém apenas 350 substâncias (Morais e Nunes, 2003; WHO, 2010).

De acordo com Scaramuzzo (2010), a economia estável no Brasil, o maior acesso da população a medicamentos e as políticas do governo na área da saúde são fatores que fizeram com que os investimentos no setor farmacêutico, no início de 2010, fossem estimados em 3 bilhões de reais. Nesses aportes, estavam incluídas aquisições no segmento de genéricos, expansão para promover o crescimento orgânico das atuais indústrias farmacêuticas instaladas no país, além de pesquisas e desenvolvimento de novos produtos.

Nesse contexto, é possível perceber o quanto a indústria farmacêutica e, conseqüentemente, a comercialização de medicamentos, participam da economia do país. No entanto, o desenvolvimento desses segmentos, não só em nível nacional como também mundial, vem acarretando um grave problema ambiental, que consiste na ocorrência de fármacos residuais em esgotos domésticos e águas naturais de vários países, como foi verificado nas revisões elaboradas por Halling-Sørensen e colaboradores (1998), Daughton e Ternes (1999), Mompelat e colaboradores (2009), e Santos e colaboradores (2010).

Na Alemanha, por exemplo, Ternes (1998) monitorou os resíduos de 32 drogas, pertencentes a diferentes classes medicinais, e 5 metabólitos em efluentes de 49 estações de tratamento de efluentes (ETE) e em águas superficiais de rios e córregos. Esse autor constatou que 80% das drogas monitoradas foram detectadas (em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$) no efluente de, no mínimo, uma das ETE. Além disso, 20 drogas e 4 metabólitos foram igualmente detectados, também na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, em águas de rios e córregos do país.

Já no Brasil, o trabalho de Stumpf e colaboradores (1999) foi o pioneiro na detecção (em $\mu\text{g L}^{-1}$) de compostos farmacêuticos e seus metabólitos em amostras de esgoto bruto e tratado, e em águas superficiais no Estado do Rio de Janeiro. Dentre as 11 espécies monitoradas, foram detectados, na maioria dos corpos hídricos avaliados, os fármacos anti-

inflamatórios DCF e naproxeno e o ácido clofíbrico, principal metabólito de fármacos reguladores de lipídios.

Recentemente, Sim e colaboradores (2011) monitoraram 24 fármacos em 24 ETE [12 municipais (esgoto doméstico), 4 de fazendas de criação de gado, 4 hospitalares, e 4 de indústrias farmacêuticas] na Coreia do Sul. Os autores constataram que, nos afluentes das ETE municipais e de indústrias farmacêuticas, 87 e 63% dos fármacos detectados, respectivamente, correspondiam a anti-inflamatórios; nas ETE das fazendas, 78% dos compostos farmacêuticos detectados pertenciam à classe dos antibióticos; e, nas ETE hospitalares, 45% dos fármacos correspondiam a anti-inflamatórios, e 49% à cafeína (estimulante) e à carbamazepina (anticonvulsivante). De todos os efluentes avaliados, os autores concluíram que as ETE que tratavam esgoto doméstico eram as que contribuíam com uma maior carga diária de fármacos (de 0,101 a 23 kg dia⁻¹) para as águas superficiais que recebiam esses efluentes tratados.

Em relação aos efluentes de indústrias farmacêuticas, Larsson e colaboradores (2007) detectaram concentrações de fármacos na ordem de mg L⁻¹ no esgoto tratado, valores muito superiores aos comumente reportados na literatura. Dos fármacos avaliados, o antibiótico ciprofloxacina foi o que apresentou as maiores concentrações (de 28 a 31 mg L⁻¹). Esses autores relataram, igualmente nesse trabalho, que o alto teor de antibióticos no efluente possivelmente estivesse diminuindo a eficiência da ETE em remover essas substâncias, devido a sua toxicidade frente aos microrganismos presentes na planta de tratamento. Além disso, os autores também reportaram que a toxicidade dessas substâncias, frente a sementes de alfafa, estava de acordo com dados publicados sobre a improdutividade de campos irrigados na região próxima à ETE, localizada no centro-sul da Índia.

Essas informações despertam para a periculosidade da presença de compostos farmacêuticos no meio ambiente. As revisões elaboradas por Halling-Sørensen e colaboradores (1998) e Santos e colaboradores (2010) apresentam informações quanto à ecotoxicidade de diferentes classes de compostos farmacêuticos frente a bactérias, algas, microcrustáceos e peixes. Quando se trata de ecotoxicidade desses compostos químicos, é preciso ter em mente que (Reis Filho *et al.*, 2007; Backhaus *et al.*, 2008):

- muitas dessas substâncias são persistentes, assim como seus produtos de degradação, e mesmo aqueles que possuem uma meia-vida curta são passíveis de causar exposições crônicas em função de seu contínuo aporte no ambiente;
- os fármacos são desenvolvidos para desencadear efeitos fisiológicos; assim, a biota se torna suscetível a impactos causados por esses compostos; e

- embora a concentração de alguns fármacos encontrados no meio ambiente seja baixa (ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$), a combinação deles pode ter efeitos pronunciados devido ao mecanismo de ação sinérgica¹. Como exemplo, pode ser citado o trabalho de Cleuvers (2003), que verificou que uma mistura contendo DCF e ibuprofeno apresentava uma toxicidade aguda (imobilização) maior do que a toxicidade de cada componente individual frente à *Daphnia magna*, uma espécie de microcrustáceo.

3.1.1 Rotas de fármacos no meio ambiente

Embora humanos e animais tratados com fármacos sejam a principal fonte dessas substâncias para o meio ambiente, esses contaminantes são qualitativa, quantitativa, espacial e temporalmente repartidos em diferentes rotas, dependendo do local em que a espécie se encontra (Mompelat *et al.*, 2009). Alguns dos possíveis caminhos que os fármacos podem percorrer no meio ambiente encontram-se na **Figura 1** (Bila e Dezotti, 2003).

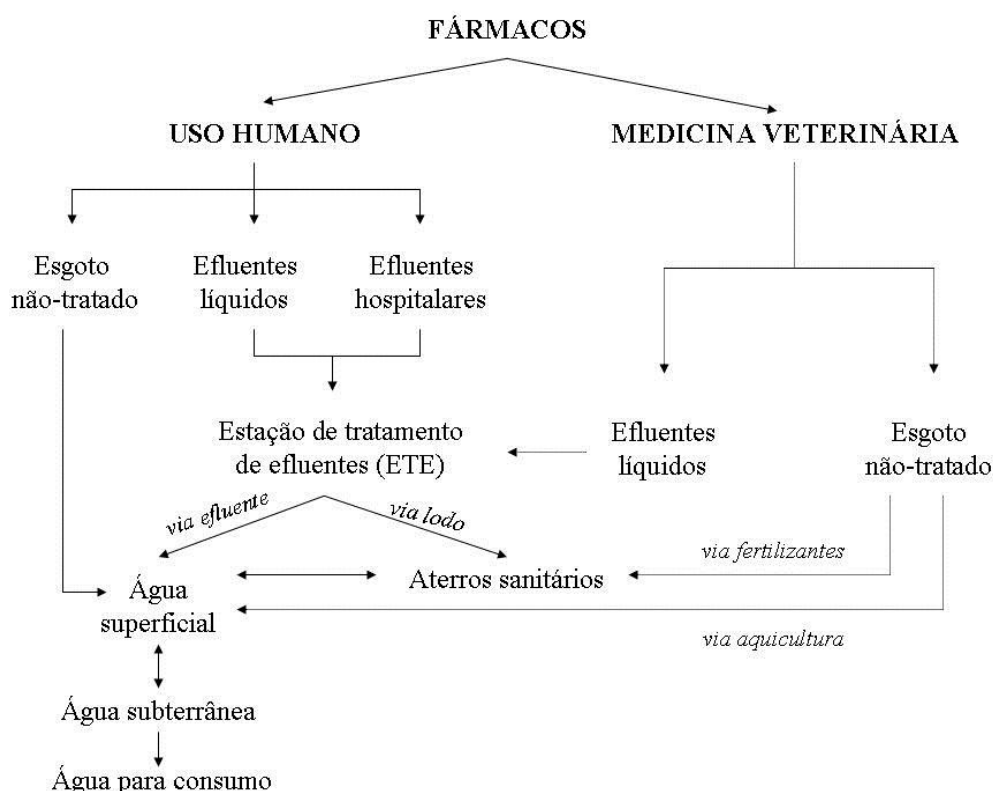


Figura 1. Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente.

¹ Um mecanismo de ação sinérgica implica que a toxicidade da mistura deve ser superior à soma da toxicidade de todos os contaminantes (Costa *et al.*, 2008).

Quando os fármacos são ingeridos, tanto pelo homem quanto por animais, esses compostos químicos passam por uma série de reações bioquímicas, que se processam principalmente no fígado. A primeira etapa de metabolização inclui reações de oxidação, redução ou hidrólise, a fim de transformar essas substâncias em outras mais polares. Em seguida, esses compostos químicos são transformados em moléculas conjugadas, com açúcares ou peptídeos, a fim de se tornarem ainda mais hidrofílicas e, dessa forma, serem mais facilmente excretadas do organismo (Halling-Sørensen *et al.*, 1998; Daughton e Ternes, 1999; Mompelat *et al.*, 2009).

No entanto, a dose de fármaco ingerida nem sempre é completamente degradada pelo organismo, pois sua metabolização depende do tipo de substância, das características metabólicas do paciente, e do tempo de administração do fármaco (Mompelat *et al.*, 2009). Como resultado, seus metabólitos em conjunto com algumas formas ainda ativas (fármaco original) são excretadas através das fezes e urina (Daughton e Ternes, 1999; Bila e Dezotti, 2003; Suárez *et al.*, 2008; Mompelat *et al.*, 2009) (**Figura 2**).

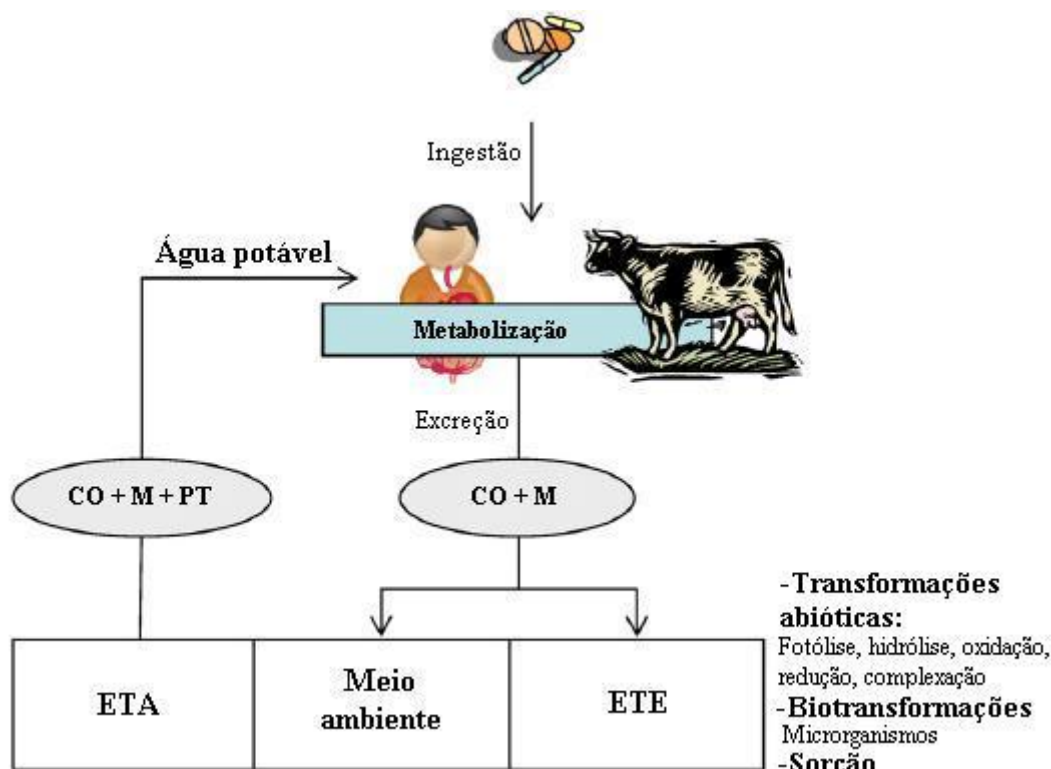


Figura 2. Caminhos de transformação dos fármacos (CO: composto original; M: metabólito; PT: produto de transformação).

No caso de fármacos administrados em animais (em sua maioria antibióticos, acaricidas e nematicidas), sua excreção pode ocasionar a contaminação do solo, do lençol freático e de águas superficiais por meio da lixiviação de áreas agrícolas que utilizam esterco animal como fertilizante. No caso de antibióticos presentes em aditivos alimentares para peixes, a contaminação da água superficial pode ocorrer de uma forma ainda mais direta (Halling-Sørensen *et al.*, 1998; Almeida e Weber, 2005).

Já com relação aos produtos do metabolismo humano, esses são carregados por meio do esgoto doméstico ou hospitalar para as ETE, quando estas existem nos municípios. No Brasil, por exemplo, em pesquisa realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010), apenas 28,5% dos municípios brasileiros apresentavam, em 2008, um sistema de coleta e tratamento de esgoto. No caso do Estado do Rio Grande do Sul, esse percentual era de apenas 15,1%, ou seja, apenas 75 dentre os 496 municípios existentes no Estado coletavam e tratavam o esgoto doméstico. Já em termos municipais, de acordo com o Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto (SAMAE) de Caxias do Sul, o município trata, atualmente, 15% do esgoto, sendo que, com o Plano de Despoluição dos Arroios, a previsão é de que 80% do esgoto da cidade seja tratado a partir de 2012 (SAMAE, 2011).

No entanto, de acordo com Zhang e colaboradores (2008), as ETE constituem-se como uma das principais fontes de resíduos farmacêuticos para os corpos hídricos. Isso ocorre porque o tratamento convencional, utilizado na grande maioria dessas instalações, não é capaz de remover esses contaminantes em sua totalidade, devido a fatores como a baixa volatilidade e a alta polaridade dessas substâncias químicas (Daughton e Ternes, 1999). Conseqüentemente, os fármacos podem atingir os corpos hídricos e, se não forem efetivamente eliminados nas estações de tratamento de água (ETA), eles acabam por serem ingeridos pelo homem (Kümmerer, 2009).

Esse fato pode ser constatado no trabalho de Stackelberg e colaboradores (2004) que, em um estudo conduzido pela *US Geological Survey* e pelo Centro de Prevenção e Controle de Doenças norte-americano, detectaram a presença (em nível de $\mu\text{g L}^{-1}$) de fármacos em amostras de água potável. Dentre eles, estão estimulantes (caféina) e anticonvulsivos (carbamazepina), além de metabólitos da nicotina (presente no tabaco), da nifedipina (fármaco usado em casos de insuficiência coronária e hipertensão arterial), e da digoxina (fármaco usado no tratamento de insuficiência cardíaca).

Vulliet e colaboradores (2009) realizaram o monitoramento de 51 substâncias (fármacos e hormônios) em águas superficiais (água bruta) e água tratada de 8 ETA na França. Esses autores detectaram 25 compostos farmacêuticos na água tratada (em nível de

ng L⁻¹), sendo o ácido salicílico o mais frequentemente encontrado. Já no Brasil, Sodré e colaboradores (2010), ao investigarem amostras de água potável de residências da cidade de Campinas (SP), detectaram a presença de cafeína (em nível de µg L⁻¹), uma droga não-prescritiva que atua como estimulante, em todas as amostras analisadas.

No entanto, pesquisas relacionadas aos possíveis efeitos associados à saúde humana, em relação à ingestão diária de subdoses de fármacos na água potável, são ainda escassas. De acordo com Touraud e colaboradores (2011), atualmente a avaliação quantitativa do risco da exposição aos fármacos na água indica não haver risco apreciável à saúde humana. No entanto, incertezas e preocupações particulares persistem, pois, em geral, não são considerados os riscos inerentes à toxicidade de misturas de fármacos e o alvo dos estudos é a população adulta saudável. O risco pode aumentar, porém, no caso de populações sensíveis, tais como grávidas e pessoas alérgicas.

O trabalho de Collier (2007) é um dos poucos exemplos disponíveis na literatura em que se avaliou o risco da exposição de grávidas e de crianças (de 6 a 12 anos) a compostos farmacêuticos que foram detectados, inclusive, na água potável. Esse autor verificou que os fármacos mais prejudiciais no período da gestação, e que podem ser ingeridos indiretamente por meio da água potável, são os hormônios etinilestradiol e noretidona, o calmante diazepam, os anti-inflamatórios ibuprofeno e DCF, e o anti-helmíntico ivermectina. Collier (2007) alerta para o fato de que a exposição aos fármacos durante o período fetal pode induzir mudanças sutis que só se manifestarão após anos, mas que poderão ter efeitos fisiológicos, morfológicos ou cognitivos mensuráveis. Além disso, a ingestão de drogas, mesmo as que têm indicação pediátrica, via água potável, apresenta um risco relativo 8 vezes maior em crianças do que em adultos.

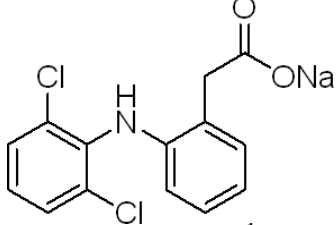
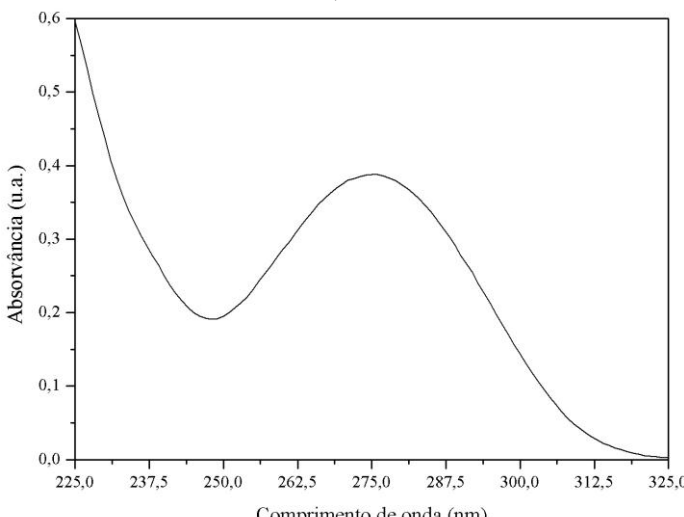
3.1.2 Diclofenaco de sódio

Como pode ser constatado anteriormente, muitos fármacos já foram detectados em corpos hídricos, com concentrações variando de ng L⁻¹ a µg L⁻¹, em vários países². Dentre eles, pode ser citado o DCF. Essa substância é uma droga não-esteroidal, com ação anti-inflamatória, comumente utilizada no tratamento de artrite reumática. Em função de sua baixa

² O método mais utilizado para a quantificação de fármacos e seus metabólitos, em concentrações da ordem de ng L⁻¹ a µg L⁻¹, em matrizes ambientais é composto por: extração em fase sólida; derivatização, detecção e confirmação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em *tandem* de alta resolução e ionização por *electrospray* ou cromatografia em fase líquida de alta eficiência.

solubilidade, o mesmo é comercializado em sua forma sódica (**Tabela 1**) (Palomo *et al.*, 1999), tais como nos medicamentos Biofenac® e Voltaren®.

Tabela 1. Características químicas, espectroscópicas e físico-químicas do DCF.

Nomenclatura ¹	Sal de sódio do ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino]benzoacético
Fórmula estrutural	
Massa molar	318,1 g mol ⁻¹
Registro no CAS*	15307-79-6
pK_a ^{2#}	4,2; 4,1
Solubilidade ^{3#}	44 g L ⁻¹
log K_{ow} ^{4#}	0,57
Espectro de absorção molecular na região do UV (λ _{max} = 276 nm)	

¹ Mehta *et al.*, 2005; ² Transição da forma neutra para a aniônica; ³ Solubilidade em meio aquoso e em pH = 8,0; ⁴ Logaritmo do coeficiente de partição octanol-água; * Número de registro único no banco de dados do *Chemical Abstracts Service*, uma divisão da *American Chemical Society*; # Rossner *et al.*, 2009.

Após administração oral, 65% da dose é excretada via urina e 35% por meio das fezes, sendo que 6% da dose é eliminada em sua forma inalterada (**Figura 3a**). Dessa forma, o fármaco original, bem como seus metabólitos, são carregados por meio do esgoto doméstico ou hospitalar às ETE. Sua taxa de remoção em uma ETE varia de 0 a 80%, dependendo das condições de operação da planta de tratamento (razão anóxica-óxica, condições de pH e de radiação solar). No entanto, na grande maioria dos casos, essa remoção situa-se na faixa entre 21 e 40%, o que justifica a sua detecção em corpos hídricos receptores (**Figura 3b**) (Zhang *et al.*, 2008).

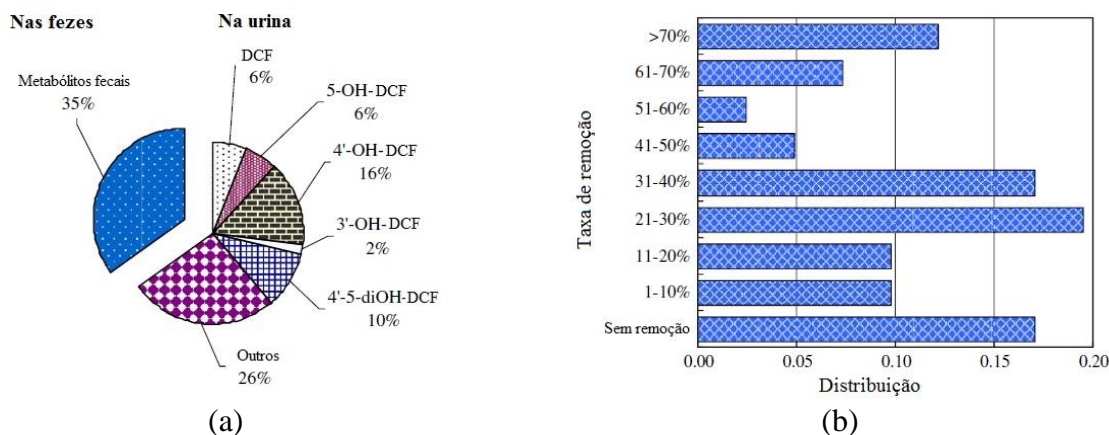


Figura 3. (a) Produtos da metabolização do DCF; (b) Taxas de remoção do DCF em ETE.

O DCF já foi detectado em afluentes (de 2 a 3600 ng L⁻¹) e efluentes (de 0,3 a 2400 ng L⁻¹) de ETE de diversos países, tais como Espanha, Suíça, Canadá, Grécia, Suécia, Inglaterra, e Taiwan. Nesse último país, o DCF também foi detectado em efluentes de hospitais (328 ng L⁻¹) e de indústrias farmacêuticas (53 ng L⁻¹). Em relação a sua quantificação em corpos hídricos, o DCF já foi detectado em águas superficiais (de 0,3 a 147 ng L⁻¹) na Alemanha, na Suécia, na China, em Luxemburgo, na Coreia do Sul, e na Inglaterra. Por fim, esse fármaco foi detectado em água subterrânea na Alemanha (590 ng L⁻¹) e até mesmo em água potável nos Estados Unidos (< 0,25 ng L⁻¹) e na Eslovênia (< 7 ng L⁻¹) (Santos *et al.*, 2010).

No Brasil, o DCF foi detectado em águas superficiais do Rio Paraíba do Sul, no Estado do Rio de Janeiro, com concentrações variando de 10 a 60 ng L⁻¹ (Stumpf *et al.*, 1999). Na Represa Billings, localizada na região metropolitana do Estado de São Paulo, o DCF foi o fármaco detectado em maiores concentrações, que variaram de 8,1 a 394,5 ng L⁻¹ (Almeida e Weber, 2005). A maior concentração já detectada desse fármaco (8,25 mg L⁻¹) ocorreu no Córrego da Onça, no município de Três Lagoas (MS), em um ponto de amostragem à jusante da ETE municipal e em um período de estiagem (Américo, 2010).

Uma vez presente no meio ambiente, mesmo em pequenas concentrações, esse fármaco pode afetar os ecossistemas terrestres e aquáticos. Como exemplo, pode ser citado o declínio de mais de 95% da população de abutres da espécie *Gyps bengalensis*, no subcontinente indiano, devido à falência renal. Esse fato foi atribuído ao envenenamento das aves por DCF, já que as mesmas costumavam alimentar-se de carcaças de gado previamente tratado com esse fármaco (Oaks *et al.*, 2004). No trabalho de Triebkorn e colaboradores (2004) foi evidenciado que uma concentração de 1 µg L⁻¹ de DCF é mais do que suficiente

para causar alterações citopatológicas crônicas nas guelras, fígado e rins de peixes da espécie *Oncorhynchus mykiss*, o que pode resultar na deterioração de unidades funcionais desses órgãos com consequente diminuição da saúde desses animais.

Em relação à saúde humana, Collier (2007) estimou a exposição cumulativa a 26 drogas, incluindo o DCF, por mulheres grávidas. Esse autor constatou que 2% da dose clínica mínima seria ingerida, via água potável, durante a gravidez, assumindo que fossem ingeridos 2 L de água contaminada por dia. Collier (2007) reportou igualmente que a ingestão desse fármaco é preocupante no terceiro trimestre de gravidez, já que essa droga é associada ao fechamento prematuro do canal que liga a artéria pulmonar ao arco aórtico do bebê, causando alterações hemodinâmicas adversas. Isso pode resultar na perfuração inadequada da placenta, bem como pode afetar os rins da gestante.

Mesmo com todas essas evidências de que o DCF pode causar efeitos adversos, tanto ao homem quanto aos animais, em concentrações-traço, ainda são raras as tentativas de se regulamentar a presença desse e de outros fármacos nos corpos hídricos e na água potável. Um dos poucos exemplos, nesse contexto, é o trabalho de Müller (2003), que estabeleceu um limite de $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o DCF em água potável, assumindo que uma pessoa de 60 kg ingerisse 2 L de água por dia.

3.1.3 Estratégias para a redução da entrada de fármacos no meio ambiente

Tendo em vista a toxicidade inerente à presença de resíduos farmacêuticos em corpos hídricos e na água potável, é necessário que algumas medidas sejam adotadas para a sua remoção, mas também para a redução de sua entrada nos diversos compartimentos ambientais. A respeito disso, Kümmerer (2009) lista algumas dessas estratégias (**Tabela 2**).

Um fator que contribui para o contínuo aporte dessas substâncias químicas nos ecossistemas aquáticos e terrestres é a falta de legislação que regule o descarte de medicamentos fora do prazo de validade ou em desuso. Dessa forma, muitos medicamentos acabam sendo descartados de forma inadequada, diretamente na pia ou no vaso sanitário. A prática da automedicação também faz com que resíduos farmacêuticos sejam diariamente incorporados ao esgoto doméstico. Morais e Nunes (2003) relatam, por exemplo, que apenas um terço das 400 milhões de caixas de medicamento vendidas por ano no Brasil tem prescrição médica.

Tabela 2. Estratégias para reduzir a entrada de fármacos no meio ambiente.

Quem	Como
Indústria farmacêutica	Publicação de dados relevantes para a avaliação ambiental; integração de aspectos ambientais no desenvolvimento de novos princípios ativos e de novas terapias ¹ ; estabelecimento de sistema de recolhimento de produtos fora do prazo de validade ou em desuso; fornecimento de informações adequadas aos médicos, farmacêuticos e ao público em geral.
Pacientes	Não praticar a automedicação; não jogar medicamentos fora do prazo de validade ou em desuso em pias e vasos sanitários.
Farmacêuticos	Fornecimento de informações aos pacientes; auxílio no recolhimento de medicamentos fora do prazo de validade ou em desuso.
Hospitais	Integração do sistema de entrega de medicamentos pela farmácia/atacadista a um sistema de devolução de medicamentos fora do prazo de validade ou em desuso; fornecimento de informações aos médicos e pacientes sobre aquisições adequadas de medicamentos.
Médicos	Prescrição de acordo com critérios ambientais, caso alternativas estejam disponíveis.
Coleta e tratamento de esgoto	Redução da entrada de esgoto a ser tratado (separação de água residual e pluvial); desenvolvimento de tecnologias que utilizem menos água e energia no tratamento do esgoto.
Tratamento de água	Aumento do monitoramento; utilização de tratamentos avançados, se necessário; fornecimento de informações ao público em geral.

¹ A identificação de metabólitos deve ser considerada durante o desenvolvimento de novas drogas; as rotas de degradação e a ocorrência e o destino dos subprodutos nos compartimentos aquáticos devem ser investigados (Mompelat *et al.*, 2009).

Assim, medidas preventivas, tais como a educação ambiental de médicos, farmacêuticos e do público em geral, bem como o desenvolvimento de novas drogas mais funcionais e que causem menos danos ao meio ambiente quando excretadas, são estratégias que podem gerar resultados a longo prazo. A curto e médio prazo, o uso de tecnologias avançadas, em adição ao tratamento convencional de efluentes, pode ser uma alternativa para diminuir a entrada desses fármacos nos diversos compartimentos ambientais (Suárez *et al.* 2008; Kümmerer, 2009). São exemplos de tecnologias avançadas o uso de membranas (Radjenović *et al.*, 2008), os processos oxidativos avançados (Klavarioti *et al.*, 2009) e a adsorção, que será discutida em detalhes nesse trabalho.

3.2 Adsorção

O termo “adsorção” está relacionado com o processo no qual uma substância se acumula em uma interface, enquanto que “dessorção” indica o processo contrário. Dependendo dos tipos de fases que estão em contato, é possível considerar o processo de adsorção nos seguintes sistemas: gás-sólido, gás-líquido ou líquido-sólido. Nesse trabalho, a adsorção será avaliada em um sistema líquido-sólido. A substância adsorvida é denominada adsorvato (DCF) e o material que adsorve é o adsorvente (bagaço de uva) (Dąbrowski, 2001).

Normalmente, a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato é a principal força de interação que controla a adsorção. Entretanto, a afinidade entre o adsorvato e o solvente (solubilidade) também representa um papel importante nesse processo (Cayres, 2006). Além disso, a intensidade da adsorção depende da temperatura, da natureza e da concentração do adsorvato, e da natureza e do estado de agregação do adsorvente (Castellan, 1986). Existem dois tipos principais de adsorção: a física e a química. As principais diferenças entre os dois tipos de adsorção estão sumarizadas na **Tabela 3** (Barrow, 1982; Castellan, 1986; Tambosi, 2008).

Tabela 3. Principais diferenças entre a adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
<ul style="list-style-type: none">• Causada por forças de van der Waals;• Não há transferência de elétrons;• Calor de adsorção $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$;• Fenômeno geral para qualquer espécie;• A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção;• Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica*;• Acontece somente abaixo da temperatura crítica;• Lenta ou rápida;• Adsorvente quase não é afetado.	<ul style="list-style-type: none">• Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes;• Há transferência de elétrons;• Calor de adsorção $> 80 \text{ kJ mol}^{-1}$;• Fenômeno específico e seletivo;• A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento à temperatura acima da de adsorção;• Há somente formação de monocamadas;• Acontece também há altas temperaturas;• Instantânea;• Adsorvente altamente modificado na superfície.

* Temperatura acima da qual a substância pode existir somente na forma de gás.

De acordo com Do (1998), o processo de separação baseado na adsorção leva em consideração três mecanismos: estérico, de equilíbrio e cinético. No primeiro mecanismo, o sólido adsorvente possui poros com dimensões que permitem que moléculas pequenas se alojem nesses espaços. No mecanismo de equilíbrio, o adsorvente possui diferentes

habilidades para acomodar espécies químicas distintas, sendo que aquelas que possuem maiores afinidades com o adsorvente serão preferencialmente removidas. O mecanismo cinético é baseado nas diferentes taxas de difusão das espécies químicas dentro dos poros; assim, por meio do controle do tempo de contato, as espécies mais facilmente difundidas são preferencialmente adsorvidas.

Como exemplo da utilização dessa tecnologia na remoção de fármacos presentes em meio aquoso pode ser citado o trabalho de Bajpai e Bhowmik (2010). Esses autores avaliaram a adsorção do DCF pela polianilina, sendo que as concentrações iniciais do fármaco variaram entre 10 e 30 mg L⁻¹. A remoção desse mesmo fármaco, porém com concentrações iniciais variando entre 300 e 1000 mg L⁻¹, foi avaliada por Dai e colaboradores (2011), utilizando microesferas poliméricas impressas molecularmente.

3.2.1 Cinética do processo de adsorção

A avaliação da cinética dos processos de adsorção é um passo importante para o dimensionamento de sistemas utilizados para o tratamento de efluentes. Isso se deve ao fato de que a cinética desse processo fornece informações quanto ao seu mecanismo e, além disso, indica a velocidade da adsorção. Essa última informação é que irá determinar o tempo de residência do adsorvato na interface solução-material adsorvente (Ho e McKay, 1999).

De acordo com Plazinski e colaboradores (2009), a descrição da cinética da adsorção é muito mais complicada do que a descrição teórica do seu equilíbrio, pois leva em consideração a evolução do processo em condições de não-equilíbrio. De um modo geral, o processo de adsorção é descrito em quatro etapas principais:

- i. transporte do soluto para o interior da solução;
- ii. difusão do soluto pelo filme líquido que circunda as partículas do adsorvente (difusão externa);
- iii. difusão do soluto no líquido intersticial do adsorvente e ao longo dos poros (difusão intrapartícula);
- iv. adsorção/dessorção do soluto na/da superfície do adsorvente.

Existem vários modelos utilizados para avaliar a cinética do processo de adsorção. Dentre eles, os mais aplicados e os que melhor se ajustam aos dados experimentais são os modelos de pseudoprimeira ordem de Lagergren e o de pseudossegunda ordem de Ho e McKay. A aplicabilidade dos modelos é verificada por meio de gráficos que representam as

suas equações linearizadas. O modelo que apresentar um coeficiente de determinação (r^2) mais próximo da unidade é o que melhor descreve a cinética da adsorção. Além disso, é muito importante que o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) (obtido experimentalmente) seja semelhante ao teórico (obtido pelo modelo aplicado).

Modelo de pseudoprimeira ordem

Em 1898, Lagergren apresentou uma equação empírica de velocidade para descrever o processo cinético de adsorção dos ácidos oxálico e malônico em carvão vegetal. Essa equação, denominada de equação de pseudoprimeira ordem ou equação de Lagergren, é um dos modelos mais antigos que descreve a cinética da adsorção em um sistema sólido-líquido. O modelo cinético de pseudoprimeira ordem, em sua forma diferencial, pode ser representado por (Plazinski *et al.*, 2009; Qiu *et al.*, 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

onde q_e e q_t são as quantidades de adsorvato retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e no tempo t (mg g^{-1}), respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem.

Integrando-se a equação 1 para as condições limites (de $t = 0$ a $t = t$, e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$), a expressão obtida pode ser rearranjada na forma linearizada, de acordo com a equação 2:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (2)$$

ou de acordo com a equação 3:

$$\log(q_{e,\text{exp}} - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

O parâmetro $q_{e,exp}$, que representa a capacidade de adsorção no equilíbrio experimental (mg g^{-1}), pode ser estimado mediante a extrapolação dos dados a $t = \infty$ (Petroni, 2004). Já os valores de q_e e k_1 podem ser obtidos, respectivamente, por meio dos coeficientes linear e angular da equação da reta obtida a partir do gráfico de $\log(q_{e,exp} - q_t)$ em função de t .

Modelo de pseudossegunda ordem

A forma mais aplicada da equação de pseudossegunda ordem é a proposta por Ho e McKay (1999). Esse modelo assume que a velocidade do processo de adsorção/dessorção (Seção 3.2.1 – etapa iv) controla a cinética total do processo de adsorção (Plazinski *et al.*, 2009). O modelo cinético de pseudossegunda ordem pode ser expresso em sua forma diferencial de acordo com a equação 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Integrando-se essa equação e levando-se em consideração os limites $q_t = 0$ em $t = 0$, e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtém-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (5)$$

Dessa forma, a equação 5 pode ser rearranjada na forma linearizada, como sendo:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Os valores de q_e (mg g^{-1}) e h (taxa de adsorção inicial, em $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) podem ser obtidos por meio dos coeficientes angular e linear, respectivamente, da equação da reta obtida a partir do gráfico de t/q_t em função de t . O valor da constante de velocidade de pseudossegunda ordem k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é, então, obtido por meio da seguinte expressão:

$$k_2 = \frac{h}{q_e^2} \quad (7)$$

Mecanismo de difusão externa e intrapartícula

De acordo com Tambosi (2008), os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem não permitem identificar o mecanismo de difusão. O processo de difusão externa é associado à velocidade inicial do processo de adsorção. A mudança de concentração do adsorvato entre as fases líquida e sólida em função do tempo pode ser expressa da seguinte forma (Montanher, 2009):

$$\frac{dC}{dt} = -\beta S(C_t - C_s) \quad (8)$$

onde β é o coeficiente de transferência externa de massa (m min^{-1}), S é a área superficial específica do material adsorvente ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) estimada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), C_t é a concentração do adsorvato na solução no tempo t , e C_s é a concentração do adsorvato no adsorvente (ambas em mg L^{-1}). Essa equação pode ser simplificada, considerando que quando o tempo tende a zero ($t \rightarrow 0$) o valor de C_s aproxima-se de zero e o valor de C_t aproxima-se da concentração inicial C_i . Assim:

$$\frac{dC_t / C_i}{dt} = -\beta S \quad (9)$$

Essa equação pode ser rearranjada para uma forma linearizada, de acordo com o modelo proposto por Spahn e Schlunder (Bajpai e Bhowmik, 2010):

$$\ln \frac{C_t}{C_i} = -\beta \frac{S}{V} t \quad (10)$$

onde V é o volume da solução (L). O valor de β é obtido por meio do coeficiente angular do gráfico de $\ln(C_t/C_i)$ em função de t . Em geral, o processo de difusão externa governa o

processo de adsorção quando a velocidade de agitação do sistema é suficiente para evitar um gradiente de concentração na solução (Montanher, 2009; Bajpai e Bhowmik, 2010).

No caso da difusão intrapartícula, dois parâmetros auxiliam no entendimento dessa etapa do processo de adsorção: a constante de velocidade de difusão intrapartícula (k_{int}) e o coeficiente de difusão intrapartícula (D_{int}). O valor da constante de velocidade pode ser obtida por meio da equação proposta por Weber e Morris (Montanher, 2009):

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (11)$$

onde C é a intersecção e k_{int} é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$). Os valores de k_{int} são determinados a partir da inclinação da etapa linear do gráfico de q_t versus $t^{1/2}$. Os valores da intersecção C permitem estimar a espessura da camada limite, ou seja, quanto maior o valor dessa constante, maior será o efeito da camada limite (Tambosi, 2008).

Quando a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo de adsorção, o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ é uma reta que passa pela origem (Qiu *et al.*, 2009). No entanto, Önal e colaboradores (2007) relatam que o gráfico pode apresentar multilinearidade, indicando que três etapas podem acontecer. Na primeira, a porção mais distinta é atribuída à difusão do adsorvato através da solução para a superfície externa do adsorvente, ou a difusão de moléculas do soluto na camada limite. A segunda parte descreve a etapa de adsorção progressiva, em que a difusão intrapartícula é a etapa limitante. A terceira é atribuída à fase de equilíbrio final.

Já em relação ao coeficiente de difusão (D_{int}), esse pode ser obtido através da equação proposta por Urano e Tachikawa (Montanher, 2009):

$$-\log \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = \left(\frac{4\pi^2}{2,3d^2} \right) D_{int} t \quad (12)$$

onde D_{int} é expresso em $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ e d representa o diâmetro médio das partículas do material adsorvente (m). Essa expressão pode ser utilizada assumindo-se que a difusão intrapartícula seja a etapa determinante da velocidade.

3.2.2 Isotermas de adsorção

Em um sistema sólido-líquido, a isoterma de adsorção indica a relação de equilíbrio entre a massa do material adsorvido por grama de adsorvente (q_e), em mg g^{-1} , e a concentração do adsorvato remanescente em solução após o equilíbrio ter sido atingido (C_e), em mg L^{-1} , a uma determinada temperatura. Uma das maneiras para se construir uma isoterma consiste em se fixar a massa de adsorvente, que será adicionada a soluções contendo o contaminante de interesse em diferentes concentrações iniciais, e agitar o sistema até a condição de equilíbrio, ou seja, até que a capacidade de adsorção do adsorvente se torne constante. Dessa forma, para cada concentração inicial, são obtidos os valores de q_e e C_e e, a partir desses valores, é possível obter-se a isoterma característica do sistema avaliado.

Giles e colaboradores (1960) classificaram os diferentes tipos de isotermas de adsorção de compostos orgânicos em função da natureza da inclinação da primeira porção das curvas e, dessa forma, subdividiram-nas em quatro grupos principais, denominados de curvas do tipo S, L, H e C. A **Figura 4** ilustra, de maneira simplificada, a classificação dos tipos de isotermas.

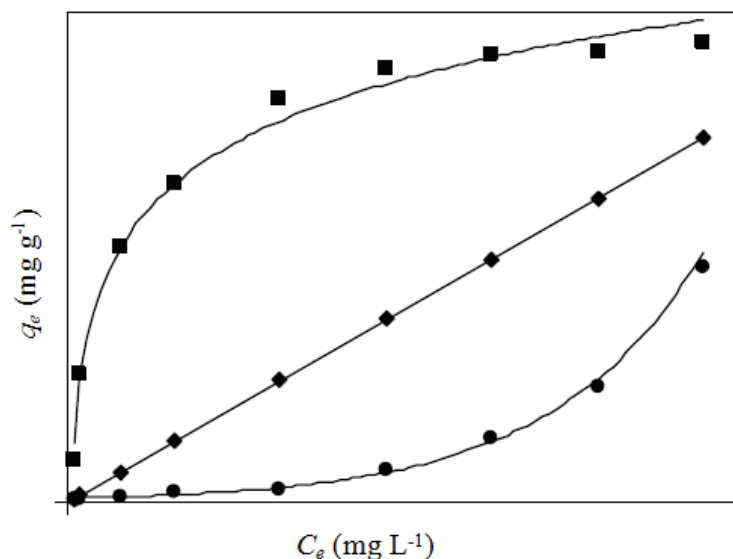


Figura 4. Tipos de isotermas: ■ favorável; ◆ linear; ● desfavorável.

Aquelas que apresentam uma forma convexa são ditas favoráveis (podem ser dos tipos L ou H); em contrapartida, as de forma côncava são ditas desfavoráveis (inclinação inicial semelhante à das curvas do tipo S); já quando q_e aumenta na mesma proporção que C_e ,

têm-se isotermas lineares, com inclinações iniciais semelhantes às das curvas do tipo C (Giles *et al.*, 1960; Montanher, 2009). A avaliação do equilíbrio da adsorção do fármaco DCF pelo bagaço de uva será avaliada de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich.

Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a superfície do sólido é homogênea, portanto a energia de adsorção é igual a todos os sítios. Assume-se que a adsorção ocorre em sítios definidos e cada um deles pode acomodar apenas um íon ou molécula, sendo que não há interação entre essas espécies químicas, implicando na formação de monocamadas. Além disso, esse modelo entende o equilíbrio da adsorção como um princípio cinético, uma vez que, no equilíbrio, a velocidade da adsorção se igualaria à da dessorção (Do, 1998; Montanher, 2009).

A isoterma de Langmuir pode ser expressa por:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (13)$$

Ou na forma linearizada como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (14)$$

onde q_{\max} representa a capacidade de adsorção máxima do adsorvente (mg g^{-1}), assumindo-se a formação de uma monocamada de adsorvato sobre o adsorvente; e K_L representa a constante de Langmuir (L mg^{-1}). Os parâmetros K_L e q_{\max} podem ser calculados a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente, da reta C_e/q_e em função de C_e .

Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich assume que a superfície do adsorvente é heterogênea em termos de distribuição da energia de adsorção, entendida como a energia de interação entre o

adsorvente e o adsorvato. Além disso, sítios que possuem a mesma energia de adsorção são agrupados entre si, formando sítios de adsorção que são independentes uns dos outros, não havendo interação entre eles. O modelo de Freundlich assume adsorção em multicamadas e supõe que esse processo seja ilimitado, ou seja, não prevê a saturação do adsorvente (Castellan, 1986; Do, 1998; Montanher, 2009).

A equação de Freundlich pode ser representada da seguinte forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (15)$$

Ou na forma linearizada como:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (16)$$

onde K_F ($L \text{ g}^{-1}$) e n (adimensional) são constantes que dependem da temperatura e estão relacionadas à capacidade de adsorção e à intensidade de adsorção. Esses parâmetros podem ser calculados a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente, da reta $\log q_e$ versus $\log C_e$ (Do, 1998; Montanher, 2009).

De acordo com Montanher (2009), o parâmetro K_F pode ser usado para comparar a adsorção de diferentes adsorvatos em um mesmo adsorvente, ou a adsorção de um mesmo adsorvato em diferentes adsorventes, de modo a estabelecer qual é o sistema com maior eficiência de adsorção. O valor de n é geralmente maior do que 1 e quanto maior for esse valor menos linear se torna a isoterma (**Figura 5**). Como consequência, a isoterma de adsorção vai se aproximando de uma isoterma irreversível (Do, 1998). Em outras palavras, quanto mais próximo de 10 for o valor de n , maior é a probabilidade de que o processo de adsorção seja químico, pois a dessorção se torna mais difícil de ocorrer.

De acordo com Montanher (2009), quando o termo $1/n$ for menor do que a unidade ($n > 1$), o gráfico q_e versus C_e apresentará forma convexa, ou seja, correspondendo a uma isoterma favorável. Quando $n = 1$, q_e apresentará uma relação linear com C_e , e quando $1/n$ for maior que a unidade ($n < 1$), a isoterma apresentará forma côncava, considerada desfavorável. Assim, o parâmetro n de Freundlich está relacionado à intensidade da interação do adsorvato com o adsorvente, e valores de $n > 1$ são vantajosos para o processo de adsorção.

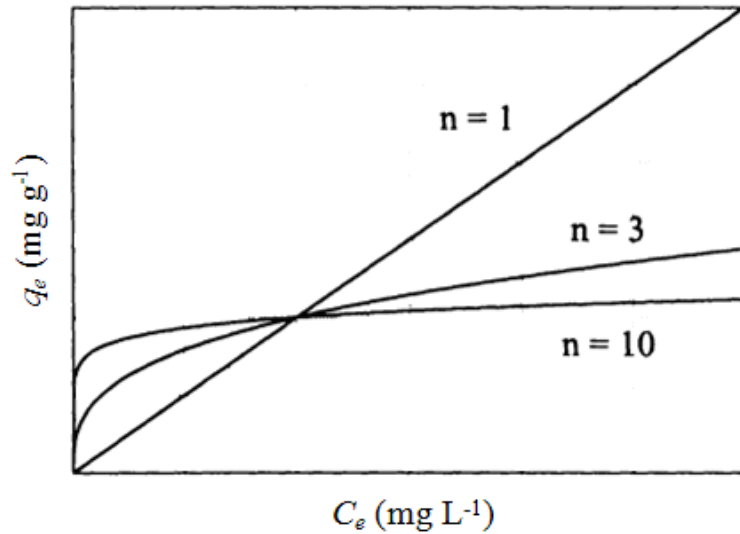


Figura 5. Efeito dos diferentes valores da constante n na isoterma de Freundlich.

3.2.3 Termodinâmica do processo de adsorção

Além dos parâmetros relacionados à cinética e ao equilíbrio do processo de adsorção, o mesmo pode ser caracterizado por meio da determinação dos seus parâmetros termodinâmicos (Montanher, 2009), tais como:

- a variação de energia livre de Gibbs (ΔG°_{ads}), que está relacionada à espontaneidade do processo;
- a variação da entalpia (ΔH°_{ads}), que indica se o processo é exotérmico ou endotérmico; e
- a variação da entropia (ΔS°_{ads}), que está relacionada à ordem do sistema após a adsorção.

A variação de energia livre de Gibbs pode ser estimada de acordo com a seguinte expressão (Önal *et al.*, 2007):

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_C \quad (17)$$

onde a constante de equilíbrio K_C , que representa a razão entre a concentração do soluto que foi adsorvido e a concentração do soluto remanescente em solução, pode ser calculada de acordo com a equação 18:

$$K_C = \frac{C_i - C_e}{C_e} \quad (18)$$

onde C_i é a concentração inicial do soluto (mg L^{-1}).

De acordo com Önal e colaboradores (2007), a variação da entalpia e da entropia do processo de adsorção podem ser estimadas, respectivamente, a partir dos coeficientes angular e linear da reta $\ln K_C$ versus $1/T$ proveniente da equação de van't Hoff, expressa por:

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H_{ads}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^\circ}{R} \quad (19)$$

onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta do sistema (K).

3.3 Bagaço de uva

De um modo geral, o material adsorvente mais utilizado na remediação de efluentes é o carvão ativado. Entretanto, esse material apresenta um alto custo e, além disso, é dificilmente regenerado. Nesse sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam substituí-lo (Oliveira, 2009). Dentro desse contexto e levando-se em consideração que o planeta Terra possui uma capacidade finita, tanto para a disponibilidade de recursos como para o descarte de resíduos, é que surge como alternativa o uso de ecomateriais porosos em processos de adsorção (Ferreira *et al.*, 2007).

Nesse contexto, pode ser citado o trabalho de Mestre e colaboradores (2007) que avaliou a remoção do fármaco ibuprofeno, com concentrações iniciais variando de 20 a 60 mg L^{-1} , por carvão ativado produzido a partir de resíduos de cortiça. Cuerda-Correa e colaboradores (2010), por outro lado, investigaram a adsorção dos fármacos naproxeno e ketoprofeno pelo negro de fumo, com concentrações iniciais que variaram entre 5 e 50 mg L^{-1} .

Os resíduos agroindustriais são considerados ecomateriais por excelência. Se forem reaproveitados em processos de remediação de efluentes, atendem duplamente aos paradigmas do desenvolvimento sustentável: reutilizam resíduos que seriam acumulados no meio ambiente e aumentam a possibilidade de reutilização da água, antes contaminada por fármacos. Um exemplo disso é o trabalho de Önal e colaboradores (2007), que estudou a

adsorção do fármaco naproxeno, com concentrações iniciais que variaram de 100 a 500 mg L⁻¹, pelo carvão ativado produzido a partir de resíduos de damasco.

No entanto, a utilização de resíduos agroindustriais *in natura* em processos de adsorção, ou seja, sem um processo prévio de ativação, tem sido pouco estudada. Um dos poucos exemplos é o recente trabalho de Villaescusa e colaboradores (2011), que avaliou a adsorção de paracetamol, com concentração inicial de 20 mg L⁻¹, pelo talo de uva. Um resíduo agroindustrial produzido em abundância na Serra Gaúcha³ (nordeste do Estado do Rio Grande do Sul) é o bagaço de uva (**Figura 6**), composto pela casca e semente da fruta. Torres e colaboradores (2002) afirmam que a produção de vinho gera em torno de 13% de bagaço por quilograma de uva processada.

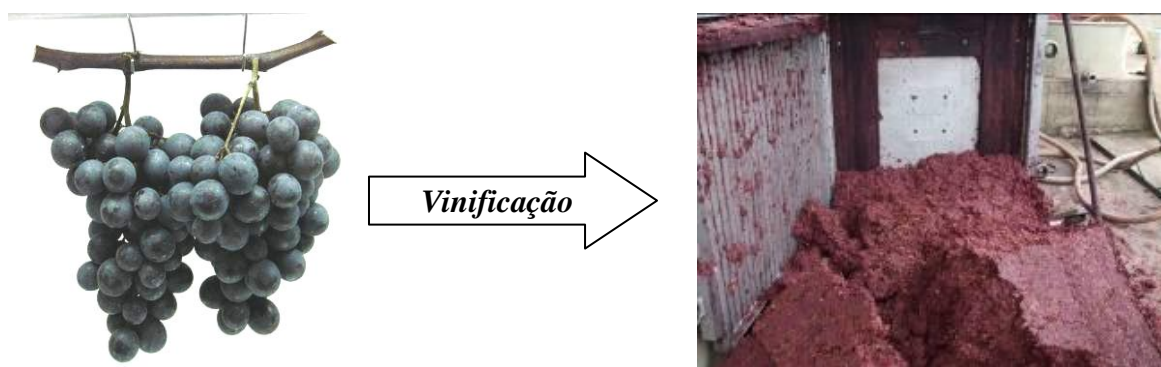


Figura 6. Bagaço da uva Isabel originado na produção de vinho.

De um modo geral, esse resíduo não recebe um tratamento adequado, principalmente pelas vinícolas de pequeno porte, que acabam por utilizar o bagaço de uva, sem nenhum tratamento prévio, como fertilizante do solo dos parreirais ou como ração para os animais. No entanto, esse tipo de resíduo não apresenta um valor nutricional adequado para ser utilizado como alimento para animais (Bustamante *et al.*, 2007) e, além disso, o descarte desse material diretamente no solo pode causar a diminuição de sua produtividade. Segundo Northup e colaboradores (1998), este tipo de resíduo apresenta substâncias recalcitrantes em sua

³ O Estado do Rio Grande do Sul, principal produtor brasileiro de uva, possui uma área de 50.389 ha de vinhedos, o que representa 60,2% da área total de cultivo vitícola do país (Mello, 2010). A Serra Gaúcha, situada na região nordeste do Estado, engloba mais de 23 municípios, incluindo o de Caxias do Sul, e é a maior região produtora de uva do país. A viticultura desenvolvida nessa região caracteriza-se por pequenas propriedades, pouco mecanizadas em função da topografia acidentada, em que predomina o uso de mão-de-obra familiar. De acordo com o Instituto Brasileiro do Vinho (IBRAVIN, 2010), mais de 80% da produção da região se origina de variedades de uvas americanas, como as cultivares da espécie *Vitis labrusca* e *Vitis bourquina*, e híbridas interespecíficas. Destacam-se as variedades Isabel (**Figura 6**), Bordô (Ives), Niágara Branca, Concord Niágara Rosada, Jacques e Seibel 1077. Estas uvas são utilizadas principalmente na elaboração de suco e de vinho de mesa.

constituição, tais como polifenóis, que retardam a mineralização do nitrogênio, diminuindo a sua disponibilidade para a germinação de sementes e para o crescimento de raízes.

Outra consequência do descarte inadequado do bagaço de uva refere-se ao chorume produzido no processo de decomposição desse material e que, se lixiviado a corpos hídricos adjacentes, pode provocar a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido dos mesmos. Além disso, também pode ocasionar a proliferação de vetores de doenças, tais como mosquitos e ratos (Matos, 2005).

Dessa forma, o tratamento correto dos subprodutos da vinificação, assim como a sua utilização para outros fins, são medidas que podem auxiliar no gerenciamento de resíduos sólidos das vinícolas. Dentro desse contexto, uma das possíveis aplicações, em termos de reaproveitamento para o bagaço de uva, está relacionado a sua capacidade adsorvente. Este resíduo, assim como outros provenientes da agroindústria, apresenta a capacidade de remover espécies metálicas presentes em meio aquoso por adsorção (Farinella *et al.*, 2007; Farinella *et al.*, 2008; Chand *et al.*, 2009). No entanto, ainda existe uma grande lacuna na literatura em termos de estudos relacionados a sua capacidade em remover contaminantes de origem farmacológica.

A utilização do bagaço de uva em processos de adsorção de fármacos apresenta algumas vantagens, tais como (Vaghetti, 2009):

- a) inexpressivo valor comercial, decorrente do fato de serem sobras de processos produtivos;
- b) essa biomassa, por ter origem regionalizada (determinada pela condição climática, tipo de solo, relevo), pode ser aproveitada em ETE situadas na mesma região, resultando na minimização dos custos com transporte;
- c) a geração de resíduos no processo de adsorção é mínima, uma vez que o bagaço de uva pode ser utilizado como adsorvente sem um tratamento químico prévio, podendo ser reutilizado após a dessorção do fármaco.

Antes de ser utilizado como material adsorvente, é necessário que se conheçam as características químicas e morfológicas do bagaço de uva, a fim de verificar como essas propriedades podem influenciar no processo de adsorção do DCF. Cabe salientar que não existem muitos trabalhos na literatura que caracterizam esse tipo de biomassa. São exemplos os trabalhos de Farinella e colaboradores (2007), Farinella e colaboradores (2008), e Chand e colaboradores (2009).

No entanto, esses autores não contemplaram a semi-quantificação dos grupos funcionais por RMN ^{13}C no estado sólido, a análise elementar, os percentuais de perda de

massa na análise termogravimétrica, e nem a determinação do pH_{PCZ} , sendo esse último parâmetro muito importante para entender o processo de adsorção de fármacos. Todas essas análises foram realizadas no presente estudo, permitindo um maior entendimento sobre a composição química desse material, bem como a identificação dos principais grupos funcionais que possivelmente estejam atuando no processo de adsorção do DCF.

A avaliação morfológica por meio da técnica de MEV, bem como a determinação do diâmetro médio das partículas e da área superficial específica do material, foram igualmente realizadas. Essas características são de suma importância para o entendimento do processo de adsorção, principalmente no que concerne aos mecanismos de difusão externa e intrapartícula.

Além disso, é necessário que se conheçam os parâmetros cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos do processo de adsorção. Dentre os parâmetros que auxiliam na avaliação da aplicabilidade de um material adsorvente encontra-se a capacidade de adsorção (q_t), que representa a massa de adsorvato, em miligramas, retida por grama de material adsorvente. A expressão de q_t é definida pela equação 20:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (20)$$

onde C_t representa a concentração (mg L^{-1}) do fármaco no tempo t (min); V é o volume da solução a ser remediada (L), e m é a massa de bagaço de uva (g). A capacidade de adsorção pode ser afetada por vários fatores (Vaghetti, 2009), tais como pH do meio, dosagem do adsorvente (massa do adsorvente / volume de solução), tempo de contato, e concentração inicial do adsorvato. A influência de cada um desses fatores será abordada em detalhes no decorrer desse trabalho.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

O fármaco DCF, com alto grau de pureza, foi adquirido da Sigma-Aldrich e utilizado sem nenhum tratamento prévio. O cloreto de sódio, o hidróxido de sódio e o ácido clorídrico foram adquiridos da Merck. Todas as soluções foram preparadas em água Milli-Q.

4.2 Procedimentos de limpeza

Todo material utilizado na coleta do bagaço de uva e no seu acondicionamento foi inicialmente lavado em água corrente e, em seguida, permaneceu em uma solução de Extran neutro 5% v/v por 24 h. Após esse período, o mesmo foi lavado exaustivamente com água corrente e imerso em uma solução de HNO₃ 50% v/v por 24 h. Ao término dessa operação, o material foi lavado com água Milli-Q e seco em estufa, por um período de 24 h, a ~200°C. Os demais materiais utilizados nos testes de adsorção foram lavados com Extran alcalino 15% v/v, por 24 h, sendo em seguida, enxaguados com água corrente e água destilada.

4.3 Coleta e processamento do bagaço de uva

O bagaço da uva Isabel, originado na produção de vinhos de mesa, foi coletado na Vinícola Waldemar Milani Ltda, localizada no município de Caxias do Sul / RS, e acondicionado em recipientes de vidro com tampa metálica. O bagaço de uva foi acondicionado a -20°C até posterior secagem por liofilização, em um liofilizador LIOBRAS L-101, a -45°C e a uma pressão de ~100 µmHg, no Núcleo de Pesquisas em Geoquímica (NupGeo) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Em seguida, o material foi desagregado em um moinho de facas TECNAL, no Laboratório de Óleos Essenciais da UCS, fracionado em peneira com abertura de 150 µm e mantido em frascos de vidro, à temperatura ambiente e em dessecador, até o momento das análises.

4.4 Caracterização do bagaço de uva

4.4.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido

O espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do bagaço da uva Isabel foi obtido em um espectrômetro BRUCKER AMX-500, na Universidade de Aveiro (Portugal), operando com um campo magnético da ordem de 11,74 T. A amostra (~100 mg) foi empacotada em um rotor de 4 mm de diâmetro. O espectro foi registrado utilizando-se as técnicas de polarização cruzada (PC), com um tempo de contato entre 15 e 1500 μs , e rotação no ângulo mágico (RAM), com uma velocidade de 9 kHz. O tempo entre dois pulsos consecutivos foi de 1 a 5 s e o de aquisição foi de 15 ms. A integração dos picos presentes no espectro permitiu a semi-quantificação dos diferentes tipos de carbono presentes na estrutura do bagaço de uva (Zúñiga, 2006; Sacco, 2008).

4.4.2 Análise elementar

As quantidades relativas de C, H, N e S do bagaço da uva Isabel foram medidas diretamente em um analisador elementar CARLO ERBA 1100 na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O percentual associado ao elemento oxigênio foi obtido por diferença [%O = 100% - (%C + %H + %N + %S)].

4.4.3 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier

O espectro de IV do bagaço da uva Isabel foi obtido em um espectrofotômetro NICOLETE iS10 no Laboratório de Polímeros da UCS. A pastilha foi preparada na proporção de 2 mg de bagaço para 200 mg de KBr. O espectro foi registrado com uma resolução nominal de 4 cm^{-1} dentro da faixa espectral compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} .

4.4.4 Análise termogravimétrica

A curva de TG do bagaço da uva Isabel foi registrada em um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50 no Laboratório de Polímeros da UCS. A amostra

(~10 mg) foi analisada sob atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 50 mL min⁻¹, utilizando-se um porta-amostra de platina aquecido de 25 a 900°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias do bagaço da uva Isabel foram obtidas em um microscópio eletrônico PHILIPS XL-30, operando com um feixe de elétrons de 5 kV. O material foi previamente metalizado com carbono, durante 10 min, antes de ser analisado. Essa análise foi realizada no Laboratório de Materiais da UFSC.

4.4.6 Diâmetro médio das partículas

A distribuição e o tamanho médio do diâmetro das partículas do bagaço da uva Isabel foram determinados por difração a *laser* em um analisador HORIBA LA-950V2 no Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATAM) da UCS. A suspensão de bagaço de uva (2 g L⁻¹) foi irradiada com um *laser* de diodo DL-3147-165 ($\lambda = 650$ nm), sob uma velocidade de circulação igual a 7 e de agitação igual a 3 (Horiba, 2007), previamente otimizadas. Os resultados obtidos foram estimados com base no índice de refração celulose-água (1,468-1,333).

4.4.7 Área superficial

As isotermas de adsorção e dessorção do gás nitrogênio pelo bagaço da uva Isabel, para posterior determinação da área superficial específica do material, foram realizadas na Université d'Orléans (França). Para tal, uma massa de ~120 mg de bagaço da uva Isabel foi seca a 105°C sob vácuo (10⁻³ mbar) durante 24 h. Os ensaios foram realizados em um analisador de área superficial NOVA adquirido da QUANTACHROME INSTRUMENTS. Os dados da adsorção do vapor de nitrogênio a 77 K foram obtidos utilizando-se pressões de vapor relativas (P/P_o) de 0,013 a 0,0973. A área média ocupada por uma molécula de N₂ para formar uma monocamada completa (*cross-sectional area*) foi assumida como sendo igual a 0,162 nm² (Sing *et al.*, 1985). O método de BET aplicado ao bagaço de uva foi validado com

uma alumina de referência (da NOVA), cuja área superficial específica é de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Dogan *et al.*, 2007; Gautier *et al.*, 2010).

4.4.8 pH no ponto de carga zero

O pH_{PCZ} foi determinado por meio do método de equilíbrio em sistema de batelada, adaptado por Montanher (2009). O ensaio consistiu em adicionar, a 200 mg de bagaço de uva, alíquotas de 20 mL de soluções de NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com valores de pH ajustados entre 2 e 11. Esses ajustes foram realizados por meio da adição de soluções de NaOH ou HCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. As suspensões foram agitadas por 1 h, a $\sim 25^\circ\text{C}$, filtradas, sendo o pH final determinado em um pHmetro da DIGIMED DM-20.

4.5 Ensaio de adsorção

Todos os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais II da UCS. Os testes referentes à otimização do processo de adsorção, bem como os ensaios para a avaliação da cinética, do equilíbrio e da termodinâmica do processo foram realizados utilizando-se soluções de DCF sem ajuste de pH (pH natural da solução $\approx 5,0$) e ao abrigo da luz. Todos esses ensaios foram realizados com o uso de um branco (bagaço de uva e água Milli-Q).

As alíquotas da solução do fármaco em agitação mecânica com o bagaço de uva (**Figura 7**) foram analisadas por espectroscopia de absorção molecular na região do UV, em um espectrofotômetro Thermo Scientific EVOLUTION 60, utilizando-se um comprimento de onda nominal de 276 nm. A concentração de DCF, na faixa compreendida entre 1 e 30 mg L^{-1} , foi obtida por meio de uma curva de calibração analítica por padronização externa (**Figura 8**).



Figura 7. Agitador mecânico utilizado nos ensaios de adsorção.

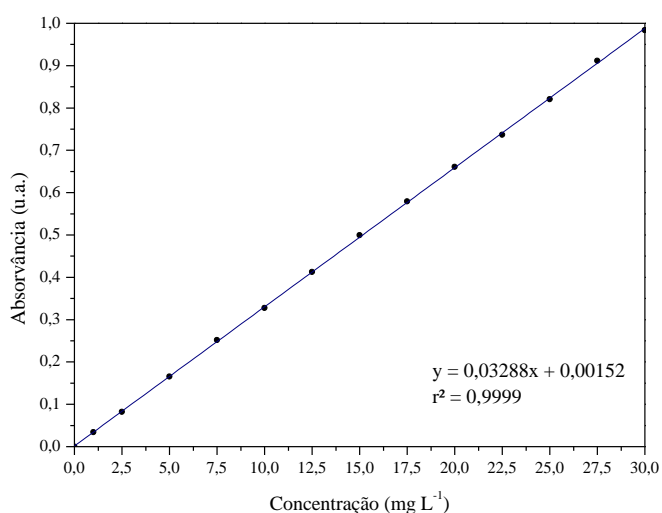


Figura 8. Curva de calibração por padronização externa para o DCF.

4.5.1 Efeito da massa de bagaço de uva

Para a otimização da massa de bagaço de uva no processo de adsorção, foram realizados testes, a 22°C, utilizando-se as massas de 2,5; 5 e 10 mg do bagaço de uva, em 50 mL de uma solução de DCF na concentração de 10 mg L⁻¹, com uma velocidade de agitação de 500 rpm. As alíquotas foram retiradas por um período de, no máximo, 1 h de tempo de contato.

4.5.2 Efeito da velocidade de agitação

Para a otimização da velocidade de agitação, foi utilizada uma massa de 5 mg de bagaço de uva e uma solução de DCF na concentração de 10 mg L⁻¹ a 22°C. Foram realizados experimentos de adsorção utilizando-se 25 mL da solução de DCF e velocidades de agitação de 50 e 250 rpm. Os testes foram acompanhados por um período de 2 h de tempo de contato.

4.5.3 Cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo de adsorção

A cinética e o equilíbrio do processo de adsorção foram avaliados utilizando-se uma massa de 5 mg do bagaço de uva e 25 mL de solução de DCF nas concentrações de 5, 10, 15, 20 e 30 mg L⁻¹, com uma velocidade de agitação de 50 rpm. Os ensaios foram realizados a 22°C e acompanhados por um período de, no máximo, 72 h.

Para a avaliação da termodinâmica do processo, foram utilizadas soluções de DCF com concentrações iniciais de 10 mg L⁻¹. A temperatura dos ensaios (22, 30, 42 e 50°C) foi mantida constante através da utilização de um banho ultratermostático QUIMIS. Os ensaios foram acompanhados por, no máximo, 35 h. Os demais parâmetros foram semelhantes aos utilizados para os ensaios cinéticos e de equilíbrio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do bagaço de uva

5.1.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido

O espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do bagaço de uva encontra-se na **Figura 9** e é semelhante ao obtido por outros autores para esse tipo de biomassa (Farinella *et al.*, 2007). Os picos de ressonância observados no espectro são típicos de materiais lignocelulósicos, ou seja, de materiais que apresentam hemicelulose (H), celulose (C), e lignina (L) como componentes majoritários (**Figura 10**).

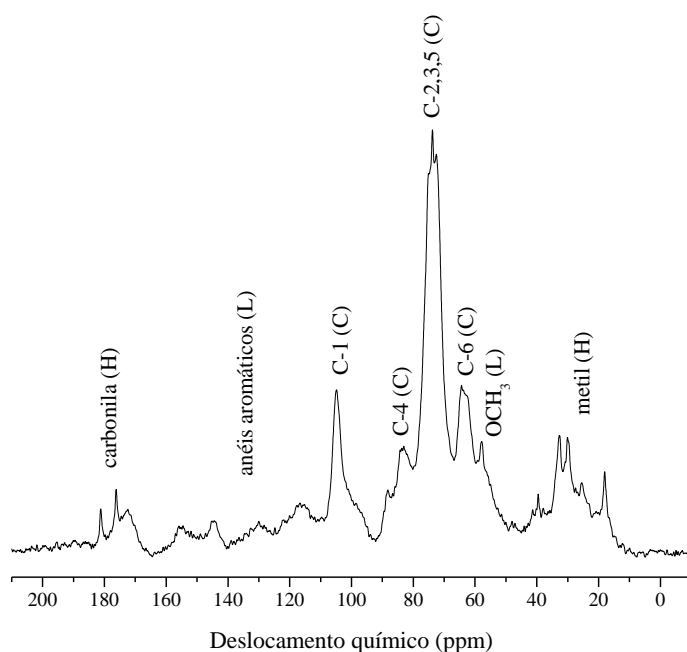


Figura 9. Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do bagaço de uva.

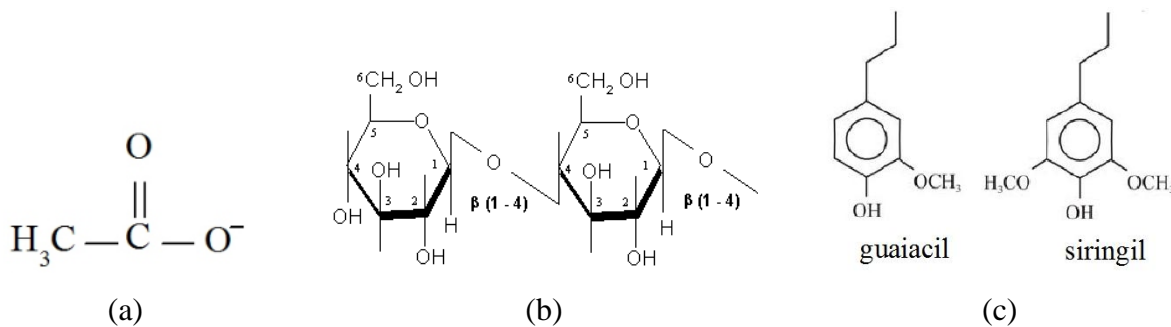



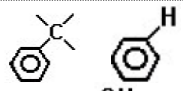

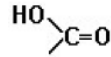

Figura 10. Estruturas químicas presentes no bagaço de uva: (a) grupo acetato = hemicelulose; (b) celulose; (c) unidades guaiacil e siringil da lignina.

Os picos de ressonância situados em 105 ppm, entre 84 e 89 ppm e por volta de 70 e 80 ppm, bem como aquele em 65 ppm estão relacionados aos deslocamentos químicos dos carbonos existentes na molécula de glicose, que é a unidade estrutural básica da celulose (**Figura 10b**) (Farinella *et al.*, 2007).

Com relação à lignina e à hemicelulose, os picos de ressonância estão relacionados aos seus grupos funcionais característicos. No caso da hemicelulose, os picos de ressonância por volta de 175 ppm e na região entre 0 e 46 ppm estão relacionados, respectivamente, aos grupos carbonila e metila presentes na estrutura de grupos acetato (**Figura 10a**). A estrutura da lignina é evidenciada pela presença de picos de ressonância em torno de 110 e 160 ppm, relacionados a anéis aromáticos. Os grupos metóxi, presentes nas unidades guaiacil e siringil da lignina (**Figura 10c**), são caracterizados pelo pico presente em torno de 60 ppm (Farinella *et al.*, 2007).

O espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do bagaço de uva foi subdividido em oito regiões, a fim de se realizar a semi-quantificação dos grupos funcionais presentes no material, por meio da integração dos picos de ressonância (Zúñiga, 2006; Sacco, 2008). Os resultados encontram-se sumarizados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Áreas integradas dos principais picos de ressonância observados no espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do bagaço de uva.

Deslocamento químico (ppm)	Área (%)	Atribuição			
		Tipo de carbono	Grupos		
0-47	16,69	alifático	-CH ₃	-CH ₂ -	H _C -
47-60	7,51	de grupo alquila substituído por O ou N	-O-CH ₃	-CH ₂ -N<	
60-95	49,24		H _C -OH	-CH ₂ -OH	
95-110	10,33				
110-140	7,95	aromático			
140-165	3,22				
165-190	4,59	carbonila			
190-215	0,46				

Com relação à semi-quantificação, pode-se observar que o bagaço de uva apresentou uma grande quantidade de grupos alquila substituídos por átomos de oxigênio ou nitrogênio (**Tabela 4**). Além disso, foi possível constatar que nesse grupo o percentual de estruturas relacionadas a álcoois (grupos hidroxila) predominaram, o que parece evidenciar a grande presença de celulose, bem como de outros carboidratos no material.

A quantidade de estruturas alifáticas predominou sobre as aromáticas. Além disso, o percentual de estruturas fenólicas foi inferior ao de anéis de benzeno. Por fim, evidenciou-se que a presença do grupo carbonila se deve, quase que exclusivamente, a estruturas de ácidos carboxílicos, ésteres e amidas.

5.1.2 Análise elementar e espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier

A **Figura 11** apresenta os resultados referentes à análise elementar do bagaço de uva e a **Figura 12** o espectro de IV desse material. Essas duas análises evidenciaram a grande quantidade de grupos funcionais oxigenados no bagaço de uva, corroborando os resultados obtidos na análise de RMN ^{13}C no estado sólido.

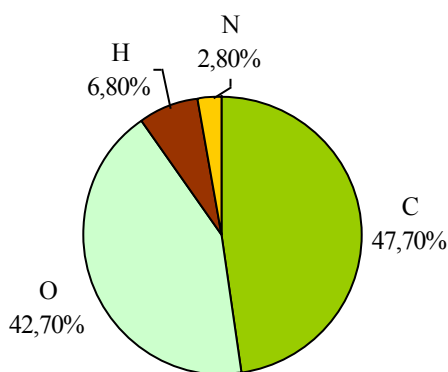


Figura 11. Análise elementar do bagaço de uva.

Em relação à análise elementar, o bagaço de uva apresentou percentuais para os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio semelhantes a de outras biomassas, tais como bagaço e palha de cana-de-açúcar, resíduo de madeira e capim elefante (Seye *et al.*, 2000). Além disso, a composição elementar foi semelhante à de outra amostra de bagaço de uva, coletada na Turquia (Demiral e Ayan, 2011).

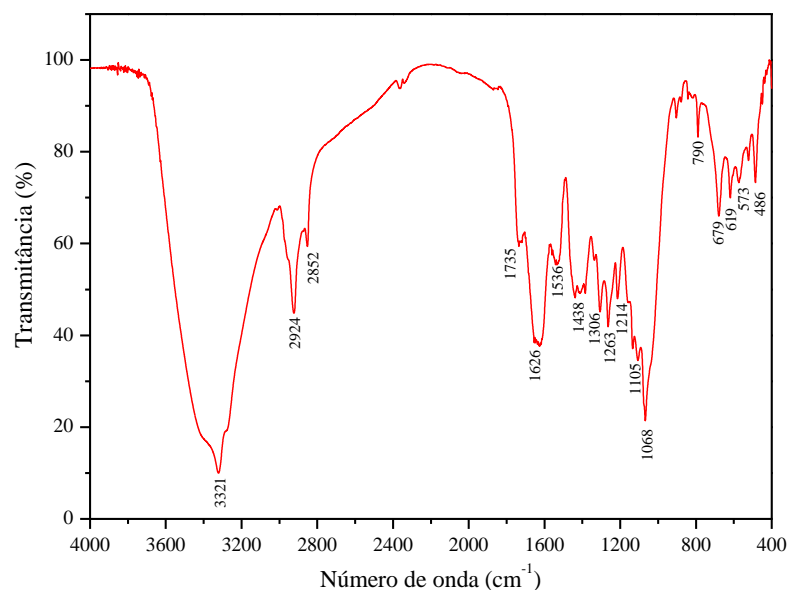


Figura 12. Espectro de IV do bagaço de uva.

O espectro de IV do bagaço de uva foi semelhante ao obtido para outras biomassas, tais como bagaço de laranja (Montanher, 2009), casca de noz e de pinhão (Vagheti, 2009). Foi evidenciada a presença de uma banda em 3321 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento da ligação N-H de amins e amidas, e ao estiramento da ligação O-H de álcoois e fenóis em ligação de hidrogênio. As bandas situadas em 2924 e 2852 cm^{-1} estão relacionadas, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H de grupos CH_3 e CH_2 (Silverstein *et al.*, 1991; Solomons e Fryhle, 2001; Farinella *et al.*, 2007).

A banda em 1735 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e ésteres (Silverstein *et al.*, 1991; Solomons e Fryhle, 2001). Já a banda em 1626 cm^{-1} pode estar relacionada ao estiramento da ligação C=C de anéis aromáticos (Farinella *et al.*, 2007). De acordo com Silverstein e colaboradores (1991) e Farinella e colaboradores (2007), essa mesma banda, bem como aquela observada em 1536 cm^{-1} , podem evidenciar o estiramento assimétrico do íon carboxilato (COO^-). Já o estiramento simétrico desse ânion pode ser evidenciado pelas bandas presentes em torno de 1438 cm^{-1} .

Segundo Montanher (2009), as bandas em 1105 e 1068 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações dos grupos C-O-C e O-H de polissacarídeos, e C-O de álcoois. De acordo com Vagheti (2009), o aparecimento de muitas bandas na região entre 1306 e 1068 cm^{-1} podem evidenciar ligações C-O pertencentes a grupos fenólicos. Por fim, o espectro de IV apresentou

várias bandas na região compreendida entre 790 e 486 cm^{-1} , que estão relacionadas à deformação fora do plano da ligação C-H de anéis aromáticos substituídos (Solomons e Fryhle, 2001).

5.1.3 Análise termogravimétrica

A curva de DTG (primeira derivada da curva de TG) do bagaço de uva evidenciou quatro perdas de massa bem definidas, como pode ser observado na **Figura 13**. A primeira, por volta de 56°C, está relacionada à perda de água por evaporação (Farinella *et al.*, 2007). As outras três perdas de massa apresentam correlação direta com a decomposição de compostos lignocelulósicos, confirmando os resultados obtidos por meio dos espectros de RMN ^{13}C no estado sólido. O segundo estágio de decomposição ocorreu entre 114 e 281°C, sendo que o pico de degradação por volta de 268°C parece estar relacionado à decomposição da hemicelulose (Tarley e Arruda, 2004; Diniz, 2005) e de outros compostos químicos de baixa massa molar que necessitam de menor energia para romper as suas ligações químicas.

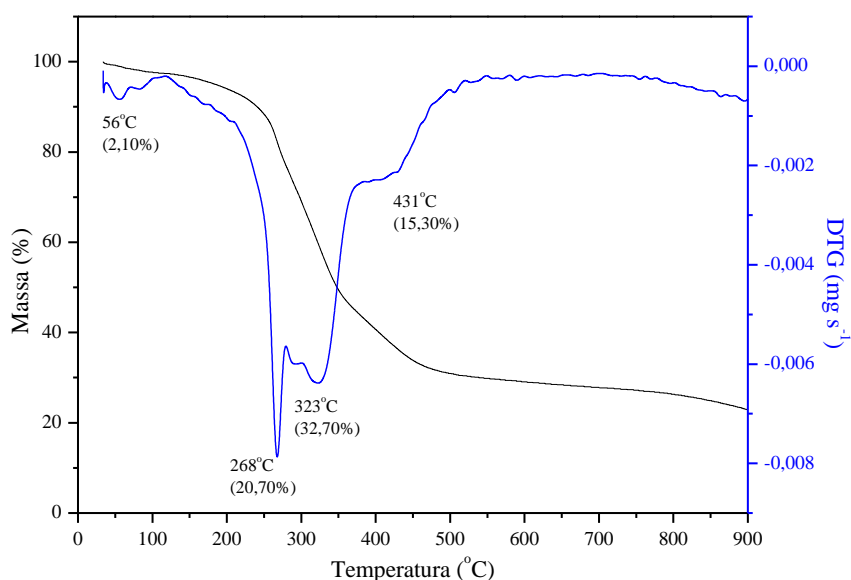


Figura 13. Curvas de TG (—) e DTG (—) do bagaço de uva.

O terceiro estágio de perda de massa ocorreu entre 281 e 375°C, sendo que os picos observados nessa região podem estar relacionados à decomposição completa da celulose

(Farinella *et al.*, 2007). Schnitzer e Hoffman (*apud* Fernandes, 2007) ressaltam que, em temperaturas abaixo de 350°C, também pode ocorrer a pirólise de grupos fenólicos.

A decomposição completa da lignina, iniciada em 375°C e que está associada à cisão das ligações entre carbonos nos anéis aromáticos, pode estar relacionada ao quarto estágio de perda de massa, com um pico de degradação por volta de 431°C (Tarley e Arruda, 2004; Diniz, 2005). Além disso, Leinweber e colaboradores (*apud* Fernandes, 2007) reportam que em temperaturas acima de 400°C podem ser decompostas estruturas nitrogenadas presentes no material. O resíduo inorgânico, a 900°C, foi de 29,20 %.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias do bagaço de uva (**Figura 14a-b**) evidenciaram a presença de partículas com formas e tamanhos bastante heterogêneos. Além disso, o bagaço de uva apresenta rugosidade e porosidade (a seta, na **Figura 14a**, indica o local em que pode ser evidenciada a presença de poros).

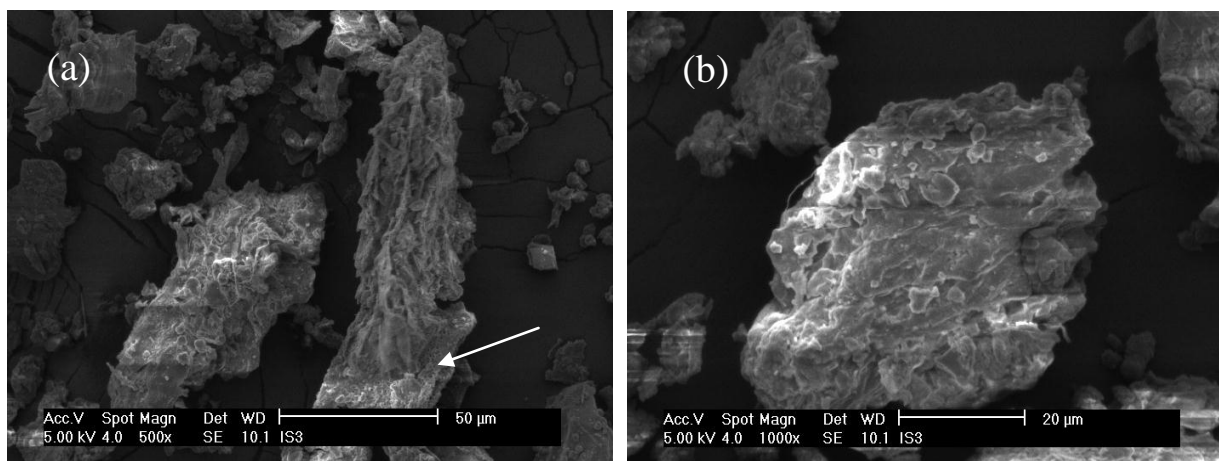


Figura 14. Micrografias do bagaço de uva com aumentos de (a) 500 x e (b) 1000 x.

Alguns autores alegam que a heterogeneidade da superfície dos diferentes grãos pode estar relacionada ao fato de que o bagaço de uva é composto por diferentes partes da fruta (Montanher, 2009). Além disso, a melhor visualização da rugosidade e da porosidade do material em algumas partículas (**Figura 14a**) mais do que em outras (**Figura 14b**) também pode estar relacionada à posição em que a mesma se encontrava no porta-amostra no momento da análise. O local do corte, realizado no processo de moagem do bagaço de uva,

também pode influenciar na visualização da rugosidade do material, pois a superfície da partícula observada por MEV pode representar uma seção transversal ou longitudinal de uma fibra (Vaghetti, 2009).

5.1.5 Diâmetro médio

A **Figura 15** apresenta a distribuição do tamanho das partículas do bagaço de uva. De modo geral, há uma concentração de partículas em torno de 15 e 150 μm , tornando a distribuição praticamente bimodal, o que indica a possível presença de aglomerados de partículas que não foram quebrados durante a agitação da suspensão, principalmente em função de a análise ocorrer em meio aquoso.

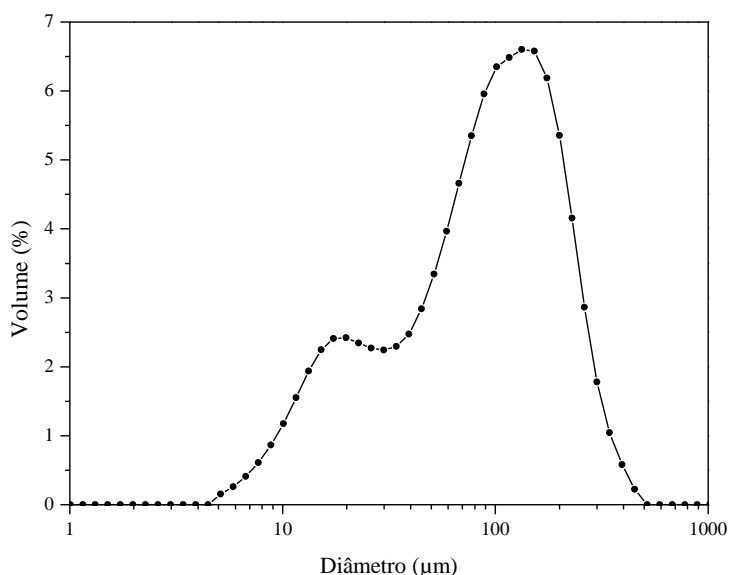


Figura 15. Distribuição do tamanho das partículas do bagaço de uva.

Perfis granulométricos bimodais semelhantes foram obtidos por Menezes e colaboradores (2008) e Angel e colaboradores (2009), para amostras de cinza de casca de arroz. O diâmetro médio das partículas de bagaço de uva, obtido em triplicata, foi de aproximadamente $100 \pm 3 \mu\text{m}$.

5.1.6 Área superficial

As isotermas de adsorção e dessorção do gás N₂ pelo bagaço de uva estão apresentadas na **Figura 16**, em que P/P_0 representa a pressão relativa do vapor, e V o volume de N₂ adsorvido/dessorvido.

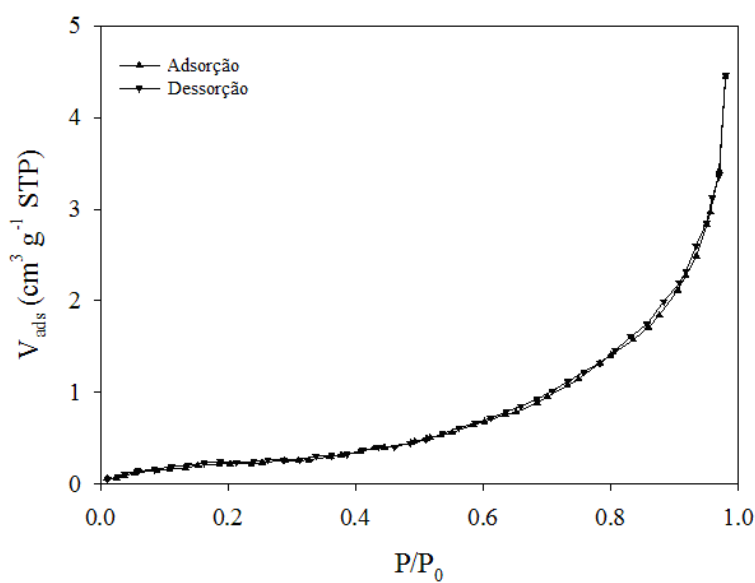


Figura 16. Isotermas de adsorção/dessorção do N₂ pelo bagaço de uva a 77 K.

O comportamento dessas isotermas é do tipo II, segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC (Sing *et al.*, 1985), e evidencia uma adsorção irrestrita na forma de monocamada-multicamada. Na faixa de P/P_0 avaliados, o perfil da isoterma é característico de adsorventes não-porosos ou macroporosos (poros com diâmetros superiores a 50 nm) (Sing *et al.*, 1985).

Como foi possível observar poros na micrografia apresentada na **Figura 14a**, assume-se que o material é macroporoso. Além disso, Farinella e colaboradores (2008) e Chand e colaboradores (2009), avaliando esse mesmo tipo de biomassa, também evidenciaram a predominância de macroporos no bagaço de uva. De acordo com Do (1998) e Cuerda-Correa e colaboradores (2010), os macroporos não são significantes em termos de capacidade de adsorção, mas atuam como poros transportadores, que permitem que as moléculas de adsorvato possam difundir para o interior das partículas do adsorvente, já que, em geral, espécies químicas orgânicas, tais como o DCF, são dificilmente acessíveis aos microporos.

A área superficial específica, determinada pelo método BET, foi cerca de $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o bagaço de uva analisado, o que não permitiu a quantificação do volume ocupado pelos macroporos. Essa área superficial é pequena se comparada à de outros materiais adsorventes, tais como o carvão ativado ($659\text{-}950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Beltrán *et al.*, 2009) e o negro de fumo ($224\text{-}1443 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Cuerda-Correa *et al.*, 2010) utilizados na remoção de fármacos presentes em meio aquoso. No entanto, é superior à de outras biomassas, como pode ser observado na **Tabela 5**.

Tabela 5. Área superficial específica de diferentes biomassas.

Biomassa	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Referência
Bagaço de uva ativado	5,34	Chand <i>et al.</i> , 2009
Bagaço de uva <i>in natura</i>	2,00	Esse estudo
Casca de arroz	0,69	Mohan e Sreelakshmi, 2008
Bagaço de uva <i>in natura</i>	0,50	Farinella <i>et al.</i> , 2008
Farelo de arroz	0,46	Montanher <i>et al.</i> , 2005

Existem alguns fatores que podem estar relacionados ao fato de que a área superficial do bagaço de uva, avaliado nesse estudo, seja diferente da reportada na literatura para essa biomassa. Por exemplo, o processo de peneiramento pode ter contribuído para que a área superficial do bagaço de uva utilizado nesse estudo tenha sido quatro vezes maior em relação àquele utilizado no trabalho de Farinella e colaboradores (2008). No presente trabalho, utilizou-se uma peneira com abertura de $150 \mu\text{m}$ e, no de Farinella e colaboradores (2008), a peneira utilizada tinha uma abertura de $355 \mu\text{m}$. Logo, quanto menor o tamanho do grão, maior é a área superficial. O processo de ativação do bagaço de uva com uma granulometria semelhante à do presente estudo e que foi realizado por Chand e colaboradores (2009), por outro lado, proporcionou um aumento de quase três vezes na área superficial específica do material. Isso pode ter ocorrido devido ao aumento da porosidade do bagaço de uva, em função das reações de condensação ocasionadas pela desidratação do material em meio ácido (Chand *et al.*, 2009).

5.1.7 pH no ponto de carga zero

Os resultados obtidos na determinação do pH_{PCZ} (**Figura 17**) evidenciaram que, entre o pH inicial de 4 e 10, o bagaço de uva comporta-se como um tampão, mantendo o pH final em torno de $3,59 \pm 0,01$ para todos os casos. Esse pH foi considerado como sendo o pH_{PCZ} (Montanher, 2009). Alguns autores verificaram que o pH_{PCZ} de materiais, tais como a sílica mesoporosa SBA-15 e o carvão ativado, é semelhante ao seu ponto isoelétrico (Dąbrowski *et al.*, 2005; Bui e Choi, 2009). Logo, o valor de pH_{PCZ} pode representar o pH no qual a superfície do bagaço de uva está eletricamente neutro.

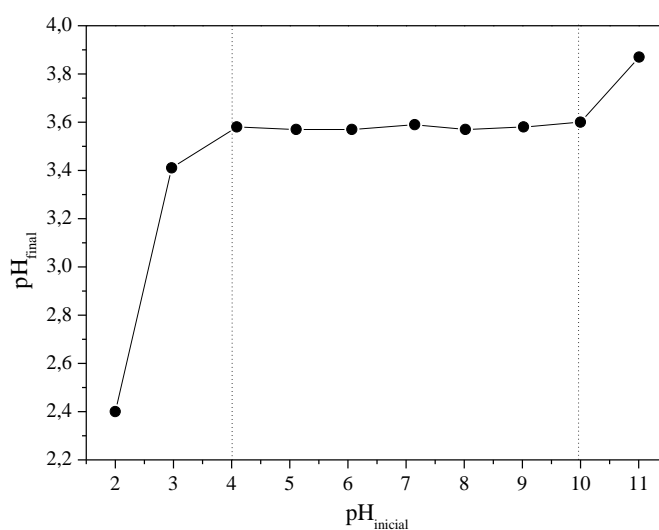


Figura 17. Curva para a determinação do pH_{PCZ} .

Em função dos resultados obtidos nas demais análises, foi possível inferir sobre os possíveis grupamentos funcionais que podem ser influenciados pelo pH do meio (Volesky, 2007): carboxilas ($\text{pK}_a = 1,7-4,7$), hidroxilas ($\text{pK}_a = 9,5-13$) e grupos amino ($\text{pK}_a = 8-11$). A **Tabela 6** apresenta as equações químicas que representam as possíveis reações que ocorrem na superfície do bagaço de uva em função do pH do meio, e que podem afetar a adsorção de fármacos.

Tabela 6. Modificação na carga superficial do bagaço de uva em função do pH do meio.

$pH < 3,59$	$pH > 3,59$
$R - COOH_{(s)} + H_3O^+_{(aq)} \leftrightarrow R - COOH_2^+_{(s)} + H_2O_{(l)}$	$R - COOH_{(s)} + OH^-_{(aq)} \leftrightarrow R - COO^-_{(s)} + H_2O_{(l)}$
$R - OH_{(s)} + H_3O^+_{(aq)} \leftrightarrow R - OH_2^+_{(s)} + H_2O_{(l)}$	$R - OH_{(s)} + OH^-_{(aq)} \leftrightarrow R - O^-_{(s)} + H_2O_{(l)}$
$R - NH_2_{(s)} + H_3O^+_{(aq)} \leftrightarrow R - NH_3^+_{(s)} + H_2O_{(l)}$	$R - NH_2_{(s)} + OH^-_{(aq)} \leftrightarrow R - NH^-_{(s)} + H_2O_{(l)}$
<i>Adsorção de fármacos na forma aniônica*</i>	<i>Adsorção de fármacos na forma catiônica*</i>

R = cadeia carbônica.

* Depende do pK_a do fármaco.

A influência do pH na adsorção de fármacos já foi avaliada em diversos estudos. Nos trabalhos de Bui e Choi (2009) e de Cuerda-Correa e colaboradores (2010), por exemplo, foi observado que utilizando-se um pH maior do que o pH_{PCZ} dos materiais adsorventes (sílica mesoporosa SBA-15 e negro de fumo BP-1300, respectivamente) e do que o pK_a dos fármacos estudados (ácido clofibríco, DCF, ibuprofeno, ketoprofeno e naproxeno), tanto o adsorvente quanto o adsorvato apresentaram uma superfície carregada negativamente, resultando em uma repulsão eletrostática que dificulta a adsorção, tornando-a mais reversível.

Já no trabalho de Villaescusa e colaboradores (2011), a remoção do paracetamol pelo talo de uva, em meio aquoso e em pH igual a 6, foi atribuída às interações desse com a lignina por meio de ligações de hidrogênio e pela interação π - π dos anéis aromáticos de ambas as estruturas. Isso ocorre uma vez que nesse valor de pH o fármaco encontra-se em sua forma molecular e, portanto, sem carga.

No caso do bagaço de uva analisado nesse estudo, verificou-se que uma condição de pH ideal para a adsorção de fármacos, em sua forma aniônica, seria se o pH da solução fosse menor do que 3,59, pois nessa condição a superfície do bagaço de uva estaria carregada positivamente e poderia interagir com o DCF por forças eletrostáticas. No entanto, em pH menor do que 3,59 e, portanto, menor do que o pK_a do fármaco, este encontra-se na sua forma neutra (**Figura 18**) e sua solubilidade em água diminui, ficando compreendida na faixa entre 1,2 e 3,6 $mg L^{-1}$ (Bajpai e Bhowmik, 2010).

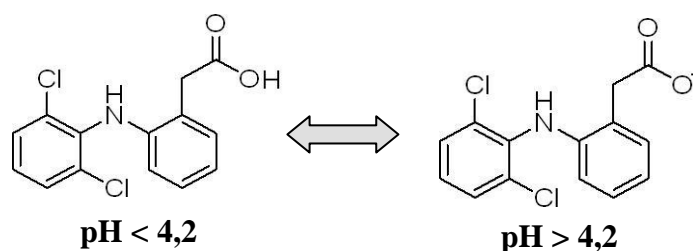


Figura 18. Modificação na estrutura do DCF em função do pH do meio.

Assim, a remoção do fármaco, nessa condição, ocorre pela precipitação dessa substância e não por adsorção. Sendo assim, optou-se por se trabalhar com a solução do fármaco em seu pH natural (em torno de 5,0) nos testes de otimização e nos ensaios cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos. Nesse pH, as cargas superficiais negativas no bagaço de uva se devem, majoritariamente, à presença de ânions carboxilato.

5.2 Ensaios de adsorção

5.2.1 Otimização do processo de adsorção

5.2.1.1 Efeito da massa de bagaço de uva

Os resultados referentes a esse teste encontram-se na **Figura 19**. Na **Figura 19a** é possível observar que, utilizando-se uma massa de 10 mg de bagaço de uva, a concentração de DCF diminuiu rapidamente, chegando a um percentual de adsorção de ~80% nos primeiros 5 min de tempo de contato. No entanto, após esse tempo, o DCF começou a ser gradualmente desorvido, devido à alta agitação do sistema (500 rpm), o que acabou dificultando o acompanhamento do processo nessas condições.

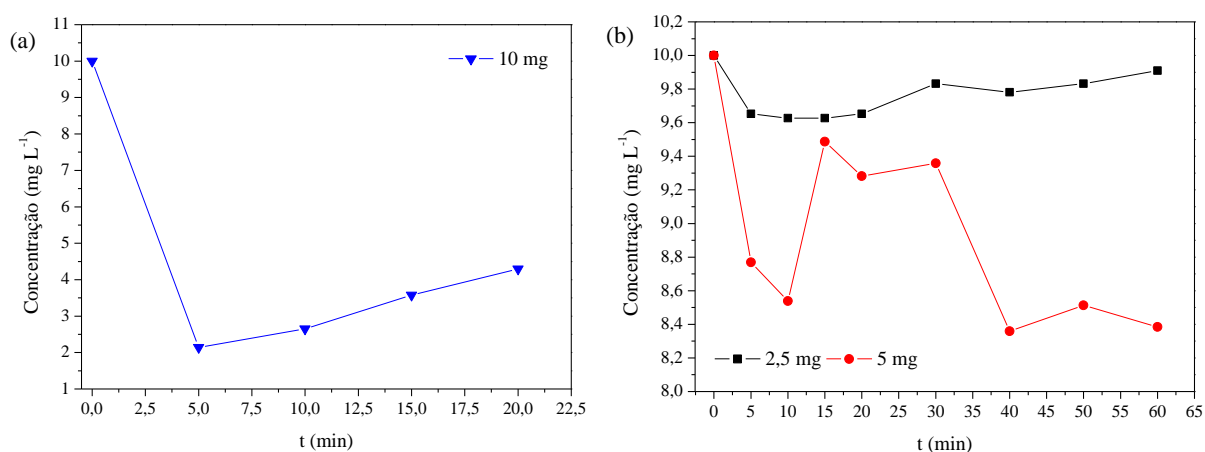


Figura 19. Efeito da massa de bagaço de uva no processo de adsorção. Concentração inicial de fármaco: 10 mg L⁻¹; volume de solução: 50 mL; velocidade de agitação: 500 rpm.

Na **Figura 19b** verificou-se que, utilizando-se uma massa de 2,5 mg de bagaço de uva, a concentração de DCF praticamente se manteve constante por um período de 1 h de

tempo de contato, indicando que essa quantidade de bagaço de uva não foi suficiente para promover a adsorção do contaminante. Em contrapartida, utilizando-se uma massa de 5 mg de bagaço de uva, observou-se que foi possível acompanhar o processo de adsorção durante 1 h, pois a concentração do fármaco, de modo geral, diminuiu em função do tempo, com exceção do processo nos tempos de 15, 30 e 50 min, em que se observou a dessorção do fármaco. Dessa forma, optou-se por utilizar uma massa de 5 mg do bagaço de uva no restante dos ensaios de adsorção.

5.2.1.2 Efeito da velocidade de agitação

Durante os testes de otimização, foi possível observar que quanto maior era o volume da solução do fármaco (50 mL), maior era a agitação necessária para que se conseguisse uma distribuição homogênea do bagaço de uva na solução, que nesse caso foi de 500 rpm. Além disso, constatou-se que quanto maior era a velocidade de agitação, maior era o efeito de dessorção do DCF. Portanto, visando contornar esses problemas e também diminuir a quantidade de resíduos nos processos de adsorção, optou-se por continuar os testes utilizando-se 25 mL de solução do fármaco em duas velocidades de agitação distintas. Os resultados referentes a esse teste encontram-se na **Figura 20**.

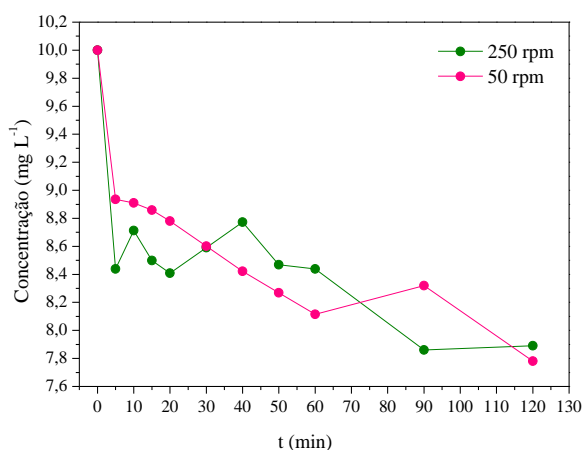


Figura 20. Efeito da velocidade de agitação no processo de adsorção do DCF. Concentração inicial do fármaco: 10 mg L⁻¹; massa de bagaço de uva: 5 mg; volume de solução: 25 mL.

Observou-se que com uma rotação de 250 rpm maior foi a instabilidade do processo, ou seja, ora ocorria a adsorção e ora a dessorção do fármaco. No entanto, utilizando-se uma velocidade de agitação de 50 rpm foi possível observar que a concentração do fármaco diminuiu em função do tempo de uma forma mais estável, evidenciando melhor o processo de adsorção. Dessa forma, optou-se por utilizar uma massa de 5 mg de bagaço de uva em um volume de 25 mL de solução de DCF (equivalente a uma dosagem de 200 mg L⁻¹) e uma rotação de 50 rpm para a avaliação da cinética, do equilíbrio e da termodinâmica do processo de adsorção.

5.2.2 Efeito do tempo de contato e da concentração inicial de fármaco

As **Figuras 21** e **22** apresentam, respectivamente, os resultados relacionados à concentração do fármaco remanescente em solução e ao percentual de remoção do DCF em função do tempo de contato. Nessas figuras, é possível observar que o processo de adsorção das soluções com concentrações iniciais de 5 e 10 mg L⁻¹ apresenta um comportamento diferente do processo de adsorção para as demais concentrações.

No caso das soluções de 5 e 10 mg L⁻¹, não é evidente o segundo estágio de adsorção, devido à maior disponibilidade de sítios livres de adsorção no bagaço de uva para as concentrações do fármaco utilizadas. Observou-se que a concentração diminuiu rapidamente nos primeiros minutos de tempo de contato e que o equilíbrio foi atingido após 500 min, para a solução de 5 mg L⁻¹ e após 1400 min, para a solução de 10 mg L⁻¹. Além disso, verificou-se que à medida que as soluções tornaram-se diluídas, a estabilização da concentração do soluto tendeu a aumentar. Como consequência, houve uma maior dificuldade em se remover mais o fármaco, já que possivelmente ocorreu um aumento na interação entre o DCF e o solvente.

Para as soluções de 15, 20 e 30 mg L⁻¹, as concentrações diminuíram até atingir um primeiro estágio de equilíbrio e, após algum tempo (90 min para 30 mg L⁻¹, e 180 min para as demais concentrações), a concentração voltou a diminuir. No entanto, nessa segunda etapa a concentração decresce de forma quase linear até atingir novamente um platô em tempos de contato maiores do que 660 min.

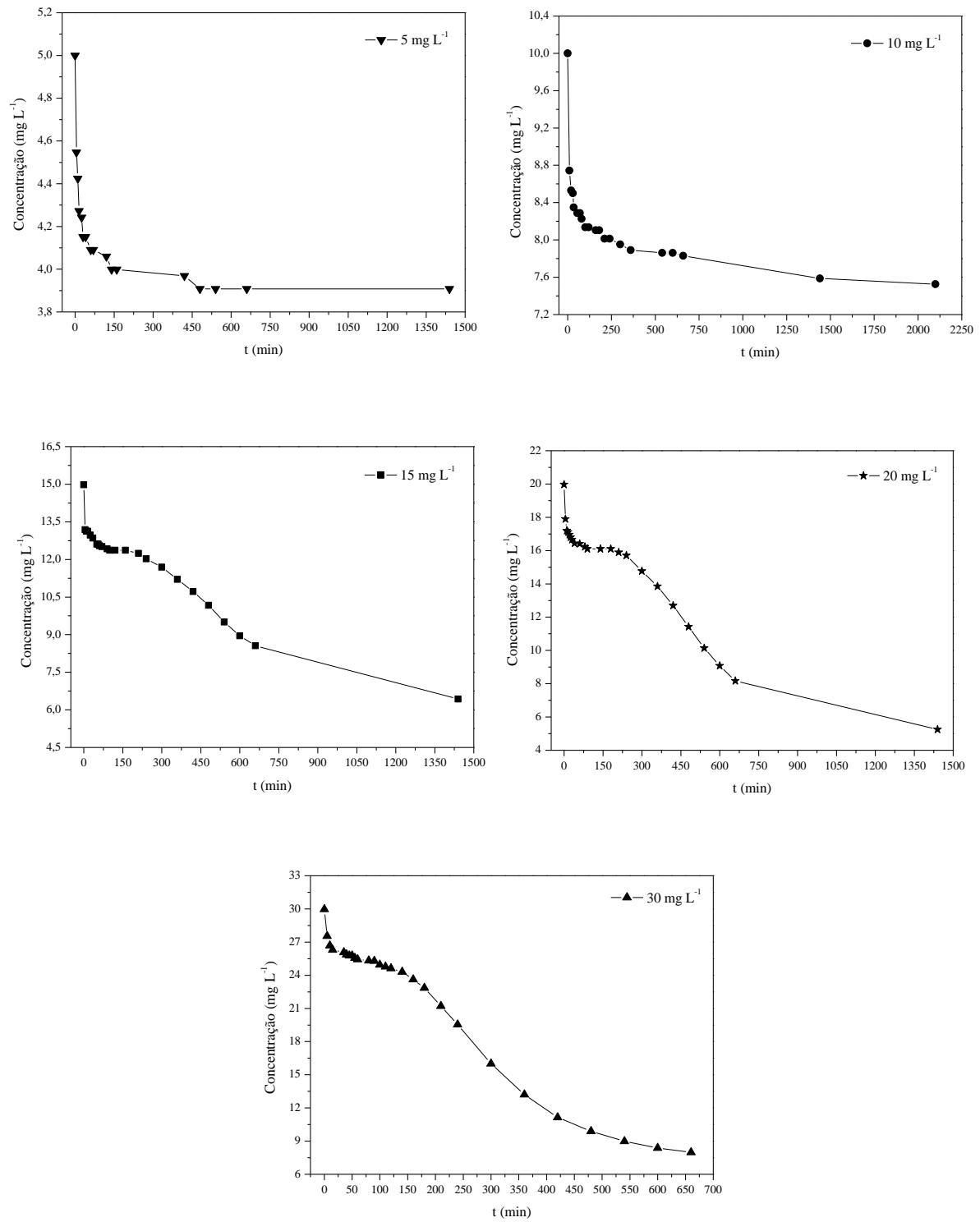


Figura 21. Concentração de DCF remanescente em solução durante o processo de adsorção.

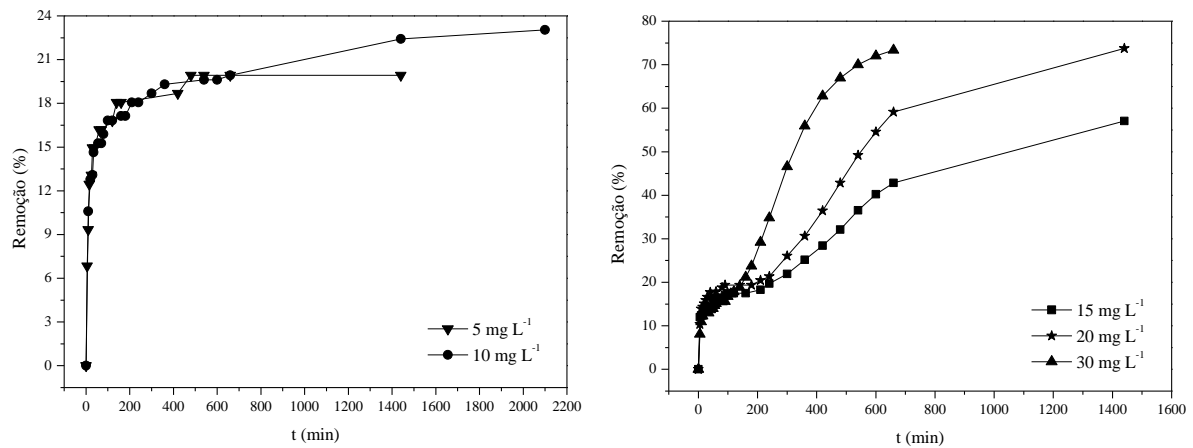


Figura 22. Percentual de remoção do DCF pelo bagaço de uva em função do tempo de contato.

Verificou-se que os percentuais de remoção⁴ para as soluções de 5 e 10 mg L⁻¹ foram semelhantes aos do primeiro estágio de adsorção para as concentrações de 15, 20 e 30 mg L⁻¹ (em média de 19 ± 2%) (**Figura 23**). Para concentrações maiores do que 10 mg L⁻¹, o processo de adsorção global atingiu percentuais de remoção que variaram entre 57 e 74%.

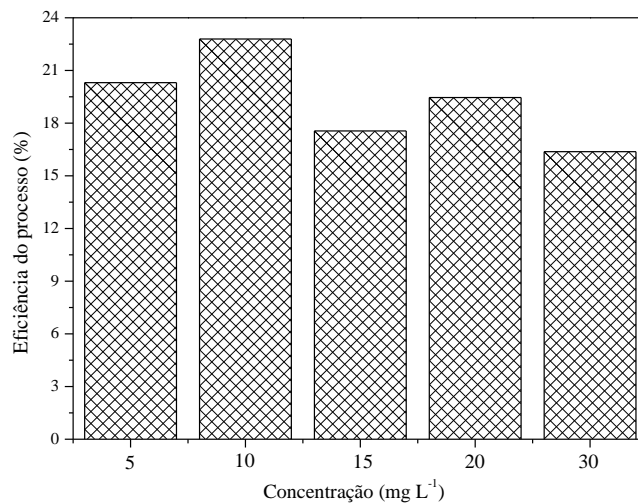


Figura 23. Eficiência de remoção do DCF pelo bagaço de uva a 22°C.

⁴ O percentual de remoção, ou eficiência do processo de adsorção, foi calculado de acordo com a seguinte expressão:

$$\%remoção = \left[\left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) 100 \right] - 100$$

Dessa forma, é possível inferir que o percentual de remoção parece não depender da concentração inicial do fármaco, quando o processo de adsorção ocorre em apenas um estágio. Comportamento semelhante foi obtido por Rossner e colaboradores (2009) ao avaliar a remoção do fármaco sulfametoxazol por dois materiais adsorventes (resina Ambersorb 563 e carvão ativado granular produzido a partir de resíduos de casca de coco). Esses autores constataram que, mesmo as concentrações iniciais sendo 2,5 ordens de magnitude diferentes (426 ng L^{-1} e $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), o percentual de remoção foi semelhante, o que não era esperado visto o caráter aniônico do fármaco (pK_a do grupo sulfonamida presente na estrutura do fármaco = 5,6).

No entanto, quando a concentração de DCF é maior do que 10 mg L^{-1} , possivelmente ocorre a geração de uma força motriz nas imediações da superfície do bagaço de uva, que ajuda a conduzir o DCF até os sítios de adsorção. Assim, o fármaco possivelmente começa a se difundir para o interior do material e esse processo leva à formação de um segundo platô, visualizado nas **Figuras 21 e 22**. Logo, um aumento na concentração inicial do DCF não parece causar um aumento significativo na repulsão eletrostática entre seus ânions e a superfície carregada negativamente do bagaço de uva, já que o percentual de remoção aumentou ao invés de diminuir.

5.2.2.1 Dessorção do fármaco

A dessorção do fármaco foi verificada por meio da contínua agitação do sistema, após o mesmo ter atingido o equilíbrio. Observou-se que o fármaco foi completamente dessorvido do bagaço de uva após 72 h de tempo de contato para todas as concentrações estudadas (**Figura 24**).

Verificou-se que, para 5 e 10 mg L^{-1} , o DCF começa a ser dessorvido do bagaço de uva após 48 h de tempo de contato. Já para as concentrações de 15 e 20 mg L^{-1} , o processo de dessorção começa a ocorrer após 35 h de tempo de contato e, no caso da solução de 30 mg L^{-1} , a dessorção já se inicia após 24 h de tempo de contato. De acordo com Cuerda-Correa e colaboradores (2010), quanto mais reversível o processo de adsorção melhor, pois isso aumenta a vida útil do adsorvente.

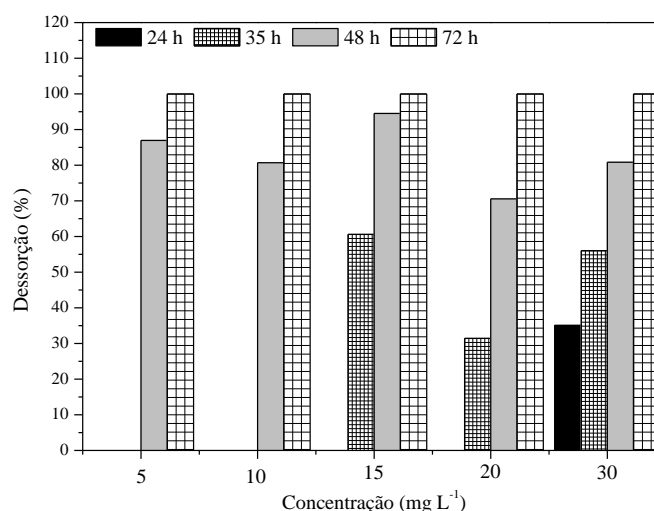


Figura 24. Percentual de dessorção do DCF a 22°C.

A regeneração do bagaço de uva, visando a sua reutilização no processo e consequente diminuição da geração de resíduos sólidos, pode se dar por meio da lavagem do adsorvente sob agitação (Mourão *et al.*, 2006). Depois de reutilizado em novos ciclos de adsorção/dessorção, possivelmente a capacidade de adsorção do bagaço de uva diminua; quando isso acontecer, o adsorvente deve ser trocado e o bagaço pode ser utilizado como fertilizante, após passar por um processo de compostagem. No caso da água de lavagem, essa estará rica em DCF e o fármaco pode ser eliminado por meio de um processo oxidativo avançado, sendo que dessa forma o custo da oxidação é reduzido já que o volume de efluente a ser tratado é diminuído.

5.2.3 Cinética do processo de adsorção

A **Figura 25** apresenta os resultados referentes à capacidade de adsorção do DCF pelo bagaço de uva em função do tempo de contato. Uma vez que para as concentrações de 15, 20 e 30 mg L⁻¹ foram observados dois estágios de adsorção, cada uma das etapas será discutida em separado (**Figuras 25b-c**), a fim de se compreender a cinética de cada um dos processos.

É possível observar que o perfil do gráfico de q_t em função do tempo para as concentrações de 5 e 10 mg L⁻¹ (**Figura 25a**) e para a primeira etapa no caso das concentrações de 15, 20 e 30 mg L⁻¹ (**Figura 25b**) são semelhantes.

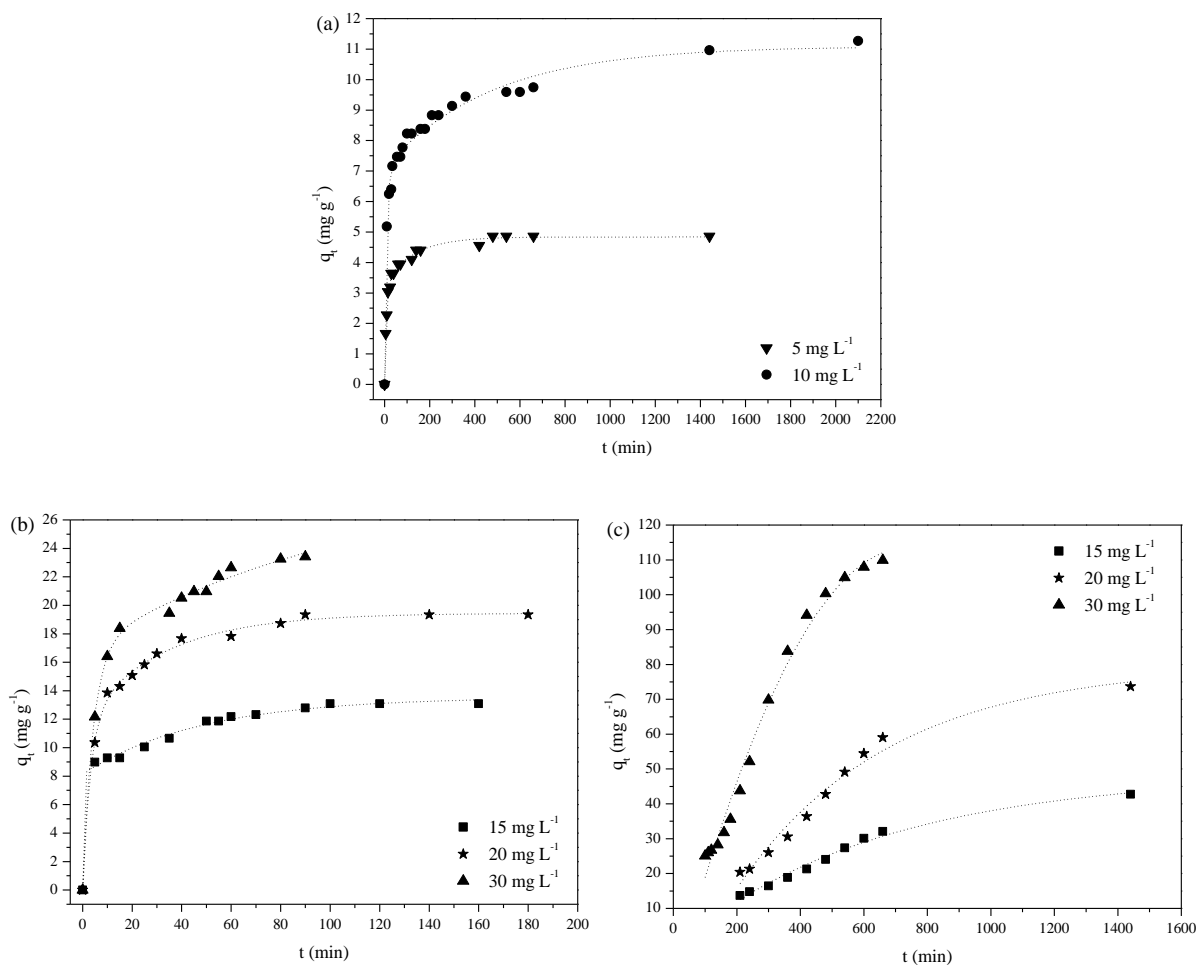


Figura 25. Capacidade de adsorção do DCF pelo bagaço de uva. Concentrações iniciais do fármaco: (a) 5 e 10 mg L^{-1} ; (b) 15, 20 e 30 mg L^{-1} (primeira etapa); (c) 15, 20 e 30 mg L^{-1} (segunda etapa).

Os resultados da cinética desse processo encontram-se sumarizado na **Tabela 7** e nos **Anexos 1 e 2**. Verificou-se que o processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva, no primeiro estágio, segue o modelo cinético de pseudossegunda ordem para todas as concentrações avaliadas, uma vez que o valor do coeficiente de determinação para esse modelo foi o que mais se aproximou da unidade e, além disso, os valores de q_e teóricos foram semelhantes aos obtidos experimentalmente. Também foi possível observar que o aumento na concentração inicial causou um aumento quase proporcional no valor de q_e , possivelmente devido ao fato de que o percentual de remoção foi praticamente o mesmo (em torno de 20%) para todas as concentrações nessa primeira etapa.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva.

Concentração (mg L ⁻¹)	5	10	15	20	30
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	5,12	11,06	12,73	18,75	23,77
<i>Pseudossegunda ordem</i>					
q_e (mg g ⁻¹)	4,96	11,15	13,15	19,42	24,53
$k_2 \times 10^3$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	11,28	2,10	16,21	9,28	6,65
h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,28	0,26	2,80	3,50	4,00
r^2	0,9961	0,9951	0,9948	0,9952	0,9960
<i>Pseudoprimeira ordem</i>					
q_e (mg g ⁻¹)	1,23	4,89	3,83	4,60	13,12
$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	1,80	2,58	22,87	20,04	37,82
r^2	0,2882	0,7751	0,7808	0,3366	0,9106

Os valores de q_e para a adsorção do DCF pelo bagaço de uva variaram de 4,96 a 24,53 mg g⁻¹. Esses valores são muito superiores aos reportados por Bui e Choi (2009), que avaliaram a adsorção do DCF pela sílica mesoporosa SBA-15, em que o maior valor de q_e obtido foi de, aproximadamente, 0,12 mg g⁻¹. Já para o caso da adsorção do DCF pela polianilina (Bajpai e Bhowmik, 2010), os valores de q_e obtidos pelo modelo de pseudossegunda ordem variaram de 15,24 a 42,92 mg g⁻¹, e são superiores aos obtidos para a adsorção desse fármaco pelo bagaço de uva.

Também foi possível observar que a velocidade inicial do processo de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial do fármaco. Isso se deve possivelmente ao fato de que quanto maior a concentração inicial do DCF, maior é a força motriz que faz com que o mesmo interaja com os sítios ativos do bagaço de uva. Resultado semelhante foi obtido para a adsorção do DCF pela polianilina (Bajpai e Bhowmik, 2010).

Os resultados cinéticos relacionados à segunda etapa do processo de adsorção, para as concentrações de 15, 20 e 30 mg L⁻¹, estão sumarizados na **Tabela 8** e nos **Anexos 3 e 4**. Observou-se que nenhum dos modelos de pseudo-ordem se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais. Apesar de o modelo cinético de pseudoprimeira ordem ter apresentado os maiores valores de r^2 , os valores de q_e teóricos foram muito diferentes dos obtidos experimentalmente. Em função disso, foram testados os mecanismos de difusão para explicar, inclusive, o processo de adsorção nessa segunda etapa do processo.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos da segunda etapa do processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva.

Concentração (mg L ⁻¹)	15	20	30
q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	47,48	79,81	115,10
<i>Pseudossegunda ordem</i>			
q _e (mg g ⁻¹)	72,10	147,28	549,45
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,48	5,44 x 10 ⁻⁶	7,85
h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	7,71 x 10 ⁻³	0,12	0,24
r ²	0,9543	0,7885	0,3738
<i>Pseudoprimeira ordem</i>			
q _e (mg g ⁻¹)	49,37	90,06	188,64
k ₁ x 10 ³ (min ⁻¹)	1,64	1,92	5,32
r ²	0,9926	0,9784	0,9844

Mecanismos de difusão

Os mecanismos de difusão externa e intrapartícula foram testados para o processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva. Uma vez que os valores de r^2 para as concentrações de 5 e 10 mg L⁻¹, em ambos os modelos de difusão, foram inferiores a 0,50, esses resultados não serão mostrados aqui. A **Tabela 9** apresenta os resultados referentes aos parâmetros relacionados aos mecanismos de difusão externa e intrapartícula.

Tabela 9. Parâmetros relacionados aos mecanismos de difusão externa e intrapartícula.

Concentração (mg L ⁻¹)	β (m min ⁻¹)	k_{int} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	D_{int} (m ² min ⁻¹)
15	2,58 x 10 ⁻⁵	2,07	3,65 x 10 ⁻¹³
20	1,13 x 10 ⁻⁵	4,09	4,84 x 10 ⁻¹³
30	6,66 x 10 ⁻⁶	8,55	1,15 x 10 ⁻¹²

É possível observar que, à medida que a concentração inicial de DCF aumenta, o coeficiente de transferência externa de massa diminui, enquanto que os parâmetros relacionados à difusão intrapartícula aumentam. Logo, a presença de mais íons diclofenaco na solução parece tornar a difusão externa mais lenta, devido ao aumento na competição por sítios ativos, proporcionando a entrada do fármaco nos macroporos presentes no bagaço de uva.

A **Figura 26** apresenta os gráficos de $\ln(C_t/C_i)$ em função de t (difusão externa), e de q_t em função de $t^{1/2}$ (difusão intrapartícula).

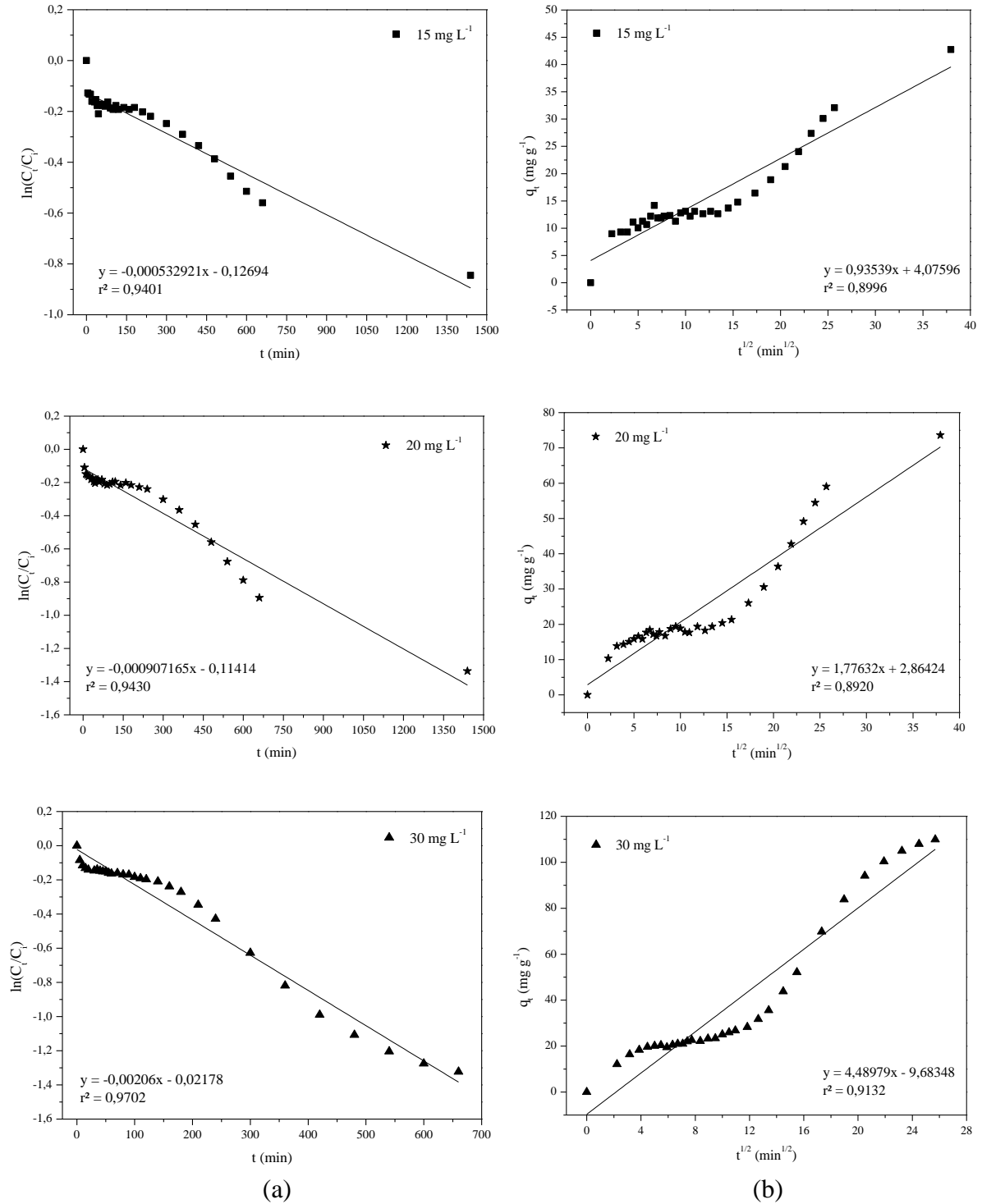


Figura 26. Mecanismos de difusão para a adsorção do DCF pelo bagaço de uva:

(a) difusão externa; (b) difusão intrapartícula.

Considerando-se todos os tempos de contato, é possível observar que o modelo de difusão externa (**Figura 26a**) é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, em comparação com o modelo de difusão intrapartícula. Além disso, verificou-se que a porção mais linear ocorre para tempos de contato maiores, ou seja, para o segundo estágio de adsorção.

Observou-se, no entanto, que as retas (**Figura 26a**) não passam pela origem. Sendo assim, a velocidade do processo de adsorção como um todo sofre interferência do transporte do soluto no interior da solução, já que a velocidade de agitação do sistema é relativamente pequena (50 rpm) e, dessa forma, a difusão externa não é a única etapa controladora da adsorção (Bajpai e Bhowmik, 2010).

Em relação ao modelo de difusão intrapartícula (**Figura 26b**), optou-se por realizar a análise desse processo para a segunda etapa de adsorção, já que nesse estágio o gráfico apresentou uma maior linearidade. Os resultados encontram-se na **Figura 27**.

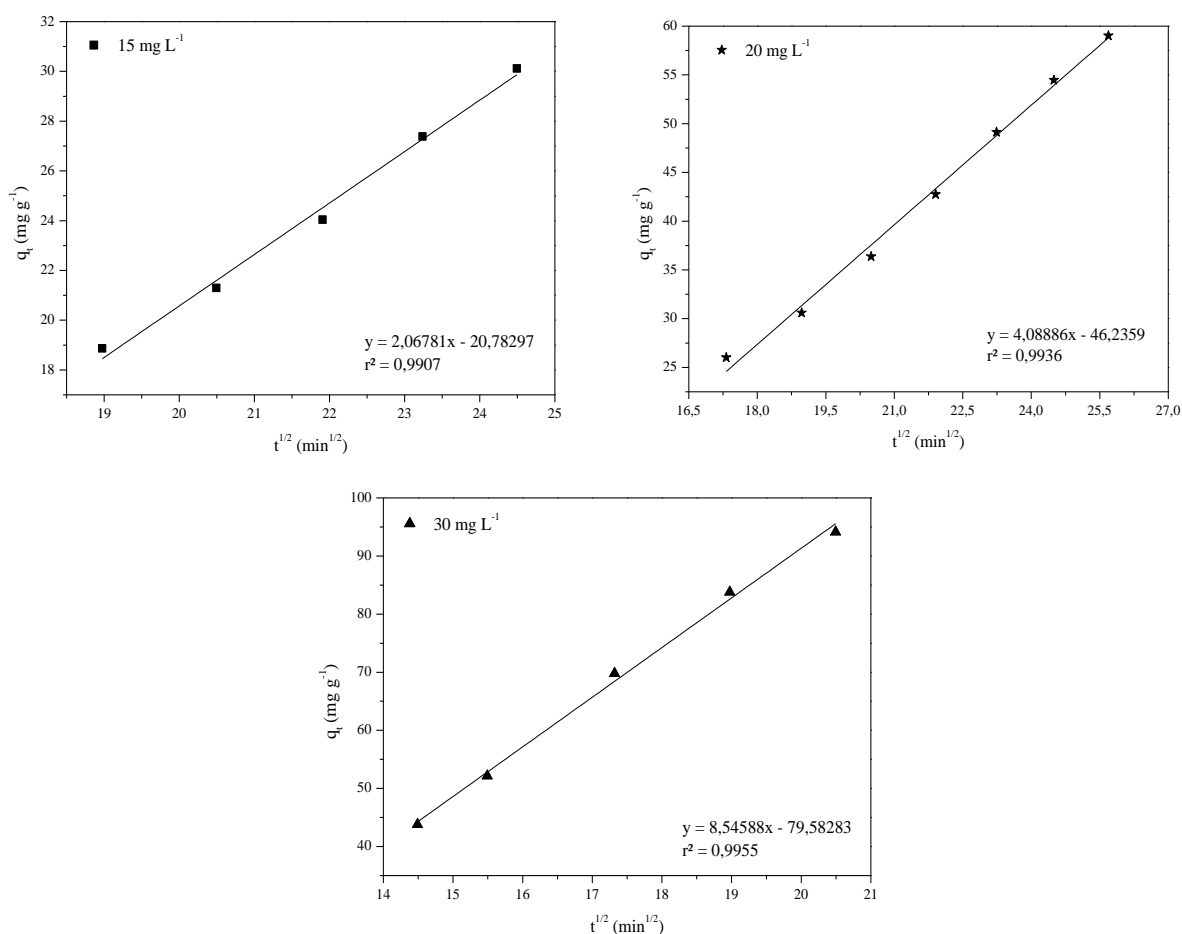


Figura 27. Porções lineares de difusão intrapartícula para as concentrações de 15, 20 e 30 mg L⁻¹.

Observou-se que o segundo estágio de adsorção apresentou porções lineares com valores de r^2 próximos à unidade, ou seja, nessa etapa do processo, os íons diclofenaco movem-se através dos macroporos do bagaço de uva para o interior das partículas do material, sendo então absorvidos na sua superfície interna. É possível observar, por meio das equações de reta, que os gráficos não passam pela origem, o que parece evidenciar que a difusão intrapartícula não é a única etapa controladora do processo.

5.2.4 Equilíbrio do processo de adsorção

Para a construção das isotermas, foram considerados os valores de q_e e C_e obtidos para a primeira etapa do processo de adsorção, em que assume-se que há a formação de camadas sobre a superfície do bagaço de uva e que o processo de difusão pode ser negligenciado. Os resultados referentes ao equilíbrio do processo de adsorção encontram-se na **Figura 28**.

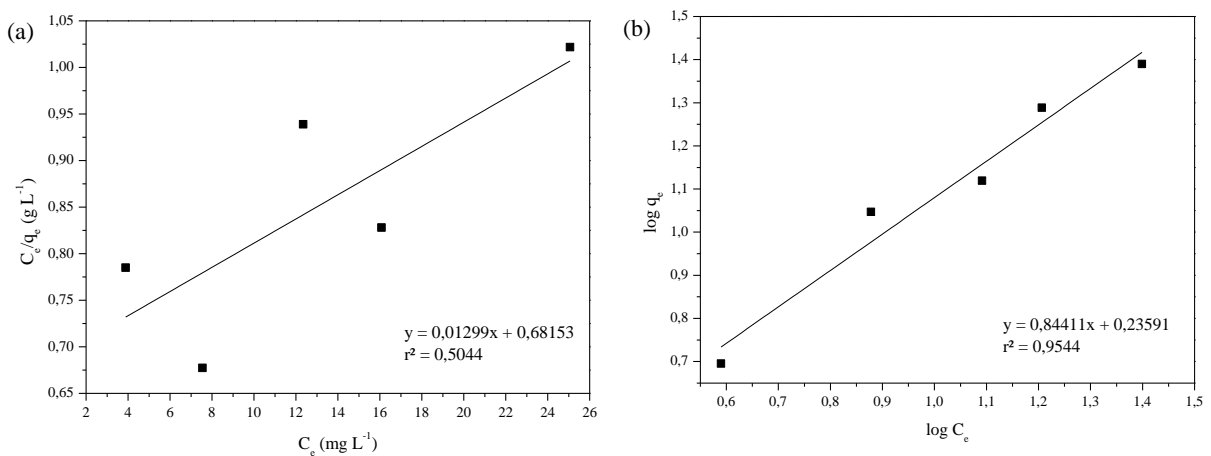


Figura 28. Isotermas do processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva a 22°C.

(a) Langmuir; (b) Freundlich.

Como é possível observar, os resultados não foram descritos adequadamente pelo modelo de Langmuir (**Figura 28a**), o que já era esperado, uma vez que o processo de adsorção parece não se limitar a uma única camada. Em contrapartida, o modelo de Freundlich (**Figura 28b**) ajustou relativamente bem os resultados de adsorção, tendo em vista que o valor de r^2 foi próximo à unidade.

Dessa forma, confirmou-se a hipótese de que o processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva ocorre em múltiplas camadas e, além disso, não há saturação do adsorvente, já que, à medida que a concentração do fármaco aumenta, o valor da capacidade de adsorção também aumenta. Os valores de K_F e n , calculados por meio desse modelo, foram iguais a $1,72 \text{ L g}^{-1}$ e $1,18$, respectivamente. A **Tabela 10** apresenta a eficiência de remoção do DCF por diferentes adsorventes.

Tabela 10. Eficiência de remoção do DCF por diferentes materiais adsorventes.

Adsorvente	Dosagem (mg L^{-1})	Remoção (%)	K_F (L g^{-1})	n	Referência
Sílica mesoporosa	1000	~ 50	0,72	1,04	Bui e Choi, 2009
SBA-15	200	~ 10	n. d.	n. d.	
Bagaço de uva	200	19 ± 2	1,72	1,18	Este estudo
CAG ^a	< 200	n. d.	36	0,21	Ternes <i>et al.</i> , 2002
CAG ^b	< 200	n. d.	141	0,19	
CAG	10	85	170	1,18	Serrano <i>et al.</i> , 2010
Resina Amborsorb 563	1	21	n. d.	n. d.	Rossner <i>et al.</i> , 2009
CAG ^c	1	26	n. d.	n. d.	

^a Em amostras de água subterrânea; ^b Em água deionizada; ^c Produzido a partir de resíduos da casca de coco; n. d. = não determinado.

É possível observar que, para atingir um percentual de remoção de DCF superior ao obtido pelo bagaço de uva (~20%), são necessárias dosagens de resina carbonácea e de carvão ativado menores do que daquele, indicando que o bagaço de uva é menos eficiente do que esses materiais. No entanto, o bagaço de uva mostrou-se mais eficiente na remoção do DCF presente em meio aquoso do que a sílica mesoporosa, pois, para uma mesma dosagem de adsorvente (200 mg L^{-1}), este material removeu 50% menos fármaco do que o bagaço de uva. Além disso, verificou-se também que mesmo com uma dosagem 5 vezes maior de sílica do que de bagaço de uva, a capacidade de adsorção do primeiro material é inferior ao do segundo. No caso do bagaço de uva, 1 g desse material permite tratar $1,72 \text{ L}$ de efluente, enquanto que essa massa de sílica mesoporosa SBA-15 permite tratar apenas $0,72 \text{ L}$.

Apesar de a capacidade de adsorção do bagaço de uva ser menor do que a da maioria dos materiais estudados na literatura e, em especial, do que o carvão ativado granular (CAG) (**Tabela 10**), a eficiência de remoção do DCF foi muito próxima à comumente reportada em

outros estudos (de 21 a 40%) (Zangh *et al.*, 2008). Além disso, o processo de adsorção avaliado mostrou-se mais eficiente do que outros processos de tratamento de efluentes, tais como filtro biológico e processos de coagulação-floculação. Essas são etapas realizadas nas ETE municipais de Caxias do Sul (SAMAE, 2011).

De acordo com Stumpf e colaboradores (1999), a etapa de tratamento realizada em filtro biológico foi capaz de remover apenas 9% do DCF presente em efluentes de uma ETE na cidade do Rio de Janeiro. Já no caso do processo de coagulação-floculação, utilizando sais de ferro ou alumínio, a remoção foi ainda menor, chegando a percentuais inferiores a 1% (Snyder *et al.*, 2007). Infelizmente, ainda existe uma grande lacuna no que concerne à eficiência de remoção de fármacos em ETE de um modo geral, o que faz com que esses percentuais de remoção possam ser diferentes dos reportados na literatura, devido às condições operacionais da planta de tratamento.

5.2.5 Termodinâmica do processo de adsorção

As **Tabelas 11** e **12** resumizam os resultados referentes aos parâmetros termodinâmicos atrelados ao processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva. A **Figura 29** apresenta o gráfico da equação de van't Hoff para a adsorção do DCF pelo bagaço de uva para uma concentração inicial de 10 mg L⁻¹ para a determinação dos valores de ΔH°_{ads} e ΔS°_{ads} . Essa concentração inicial foi escolhida por ter sido a que melhor possibilitou o acompanhamento do processo de adsorção.

Tabela 11. Variação da energia livre atrelada ao processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva, a 22°C, para diferentes concentrações iniciais.

Concentração (mg L ⁻¹)	<i>Primeira etapa</i>		<i>Segunda etapa</i>	
	K_C	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	K_C^*	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)
5	0,26	3,35	n.d.	n.d.
10	0,30	2,99	n.d.	n.d.
15	0,21	3,79	1,73	-1,35
20	0,24	3,48	3,98	-3,39
30	0,20	4,00	3,31	-2,94

* Os valores de K_C foram calculados considerando-se os valores de q_e obtidos experimentalmente. n.d. = não determinado.

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 11**, é possível observar que, independente da concentração inicial, a variação de energia livre é praticamente a mesma no que concerne à primeira etapa do processo de adsorção. Além disso, esse parâmetro apresentou valores positivos, indicando que o processo de adsorção não é espontâneo. Comportamento semelhante foi obtido por Özcan e Özcan (2004), que avaliaram o processo de adsorção de corantes ácidos pela bentonita ativada. De acordo com esses autores, valores de ΔG°_{ads} positivos indicam a presença de uma barreira de energia no processo de adsorção. No caso da adsorção do DCF pelo bagaço de uva, essa barreira energética é originada, possivelmente, devido à repulsão entre as cargas negativas presentes tanto na superfície do adsorvente como na estrutura dos íons diclofenaco.

No entanto, verificando-se os valores da variação da energia livre para a segunda etapa do processo, que ocorre apenas nas concentrações maiores do que 10 mg L^{-1} e para tempos de contato longos, é possível observar que nessa etapa a adsorção torna-se espontânea. Nessas condições, os íons diclofenaco possivelmente se ordenam de tal forma que as múltiplas camadas de adsorção diminuem a força de repulsão na interface sólido-solução, e permitam que essas espécies químicas difundam para o interior do bagaço de uva. Assim, o processo torna-se espontâneo.

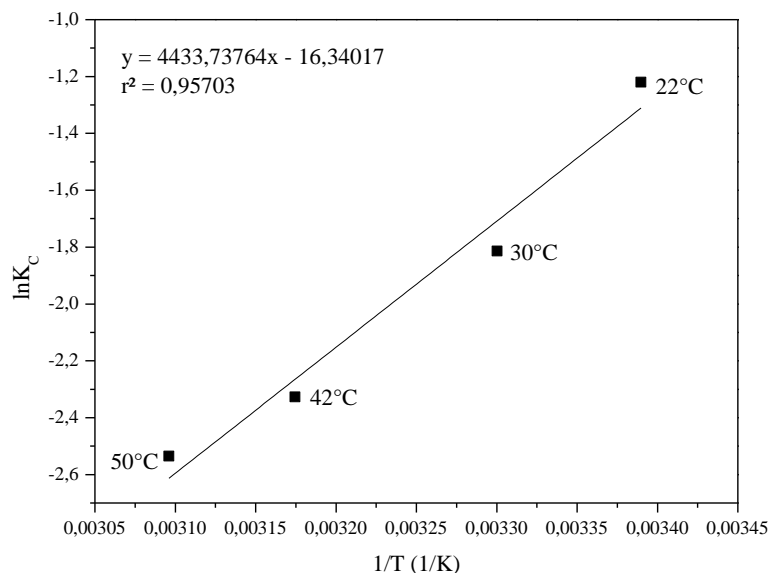


Figura 29. Gráfico da equação de van't Hoff para a adsorção do DCF pelo bagaço de uva para uma concentração inicial de 10 mg L^{-1} .

Tabela 12. Parâmetros de equilíbrio e termodinâmicos para a adsorção do DCF pelo bagaço de uva, em diferentes temperaturas, para uma concentração inicial de 10 mg L⁻¹.

T (K)	q_e (mg g ⁻¹)	Remoção (%)	K_C	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
295	11,15	23	0,30	2,99		
303	6,92	14	0,16	4,57		
315	4,32	9	0,10	6,10	-36,86	-135,85
323	3,62	7	0,08	6,81		

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 12**, é possível observar que o aumento da temperatura causou uma diminuição na quantidade de fármaco adsorvido pelo bagaço de uva na condição de equilíbrio. Resultados semelhantes foram obtidos por Cuerda-Correa e colaboradores (2010) ao avaliarem o efeito da temperatura na adsorção dos fármacos naproxeno e ketoprofeno pelo negro de fumo. Esses autores atribuíram a diminuição da capacidade de adsorção a dois fatores: à solubilidade dos fármacos na água, e à troca de energia que ocorre durante o processo.

Sendo assim, o aumento da temperatura possivelmente provoque um aumento na solubilidade do DCF, o que dificulta a sua adsorção, já que o fármaco terá mais afinidade com o solvente do que com o adsorvente. Com relação à força de atração entre o DCF e o bagaço de uva, essa diminui em função do aumento da temperatura, já que esse fator causa um aumento na agitação das espécies químicas dissolvidas, diminuindo sua interação com o adsorvente.

Além disso, verificou-se que o processo de adsorção é exotérmico, o que confirma a diminuição na capacidade de adsorção com o aumento de temperatura, já que, cedendo-se calor ao sistema, o equilíbrio é deslocado para o lado dos reagentes. Verificou-se que a variação na entalpia de adsorção é menor do que 40 kJ mol⁻¹, o que parece confirmar que o processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva é de natureza física.

No que concerne à variação da energia livre, também foi possível observar que, independente da temperatura, o processo continua não sendo espontâneo. Além disso, o valor negativo para a variação da entropia do processo indica que a adsorção do DCF pelo bagaço de uva ocorre com uma diminuição na aleatoriedade na interface sólido-solução. Esses resultados parecem corroborar os resultados discutidos anteriormente (**Tabela 11**). Não foram encontrados dados termodinâmicos para a adsorção do DCF por outros materiais, o que não permitiu comparação com outros estudos.

Um dos poucos trabalhos em que os valores de ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} e ΔS°_{ads} foram calculados para a adsorção de fármacos anti-inflamatórios foi o de Önal e colaboradores (2007), que avaliou a adsorção do naproxeno pelo carvão ativado produzido a partir de resíduos de damasco. Estes autores verificaram um comportamento totalmente oposto ao obtido neste estudo. No caso da adsorção do naproxeno pelo carvão ativado, o processo é espontâneo, ocorre com um aumento na entropia e é endotérmico.

5.2.6 Mecanismo do processo de adsorção

De modo geral, a baixa agitação do sistema foi um fator que interferiu diretamente na velocidade total do processo de adsorção, principalmente para as concentrações de 5 e 10 mg L⁻¹, já que os gráficos relacionados à difusão externa não são lineares ($r^2 < 0,50$). Isso parece indicar que o transporte do fármaco no interior da solução é um dos fatores limitantes para o processo de adsorção para essas concentrações.

Para concentrações iniciais maiores do que 10 mg L⁻¹, foi observado um perfil de adsorção em duas etapas. Comportamento semelhante foi observado por Fernandes e colaboradores (2011) para a remoção dos hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol por amostras de turfa. A primeira etapa da adsorção, para todas as concentrações do fármaco, segue o modelo cinético de pseudosegunda ordem. Esse modelo cinético assume que a etapa determinante da velocidade depende das interações físico-químicas entre o adsorvato e os grupos da superfície do adsorvente (Mimura *et al.*, 2010). Uma vez que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, é possível inferir que essa primeira etapa de adsorção ocorre com a formação de múltiplas camadas.

Já o segundo estágio de adsorção parece estar relacionado ao processo de difusão intrapartícula, que possivelmente ocorre quando os íons diclofenaco vencem a barreira energética existente na superfície do material (repulsão eletrostática), o que é evidenciado pelos valores de ΔG°_{ads} negativos para essa etapa. Assim, o fármaco consegue se difundir nos macroporos do bagaço de uva e ser absorvido pela superfície interna do material.

Uma vez que o processo de adsorção é totalmente reversível, para todas as concentrações, e que as interações entre o fármaco e o bagaço de uva são relativamente fracas, podendo ser rompidas apenas com a contínua agitação do sistema, pode-se inferir que a adsorção do DCF por esse material seja predominantemente física. Isso também foi comprovado em função do valor de ΔH°_{ads} ser menor do que 40 kJ mol⁻¹.

Por fim, o bagaço de uva apresentou estruturas que podem ser capazes de interagir fisicamente com o DCF, tais como grupos -NH_2 , C-O-C , C=O . Esses grupos possivelmente poderão interagir através de forças do tipo dipolo-dipolo ou por ligações de hidrogênio com os grupos -NH e -COO^- presentes na estrutura do fármaco. A presença de anéis aromáticos em ambas as estruturas também pode favorecer a existência de interações do tipo π - π entre o DCF e o bagaço de uva (estruturas como polifenóis e lignina, por exemplo).

6 CONCLUSÕES

A caracterização do bagaço de uva evidenciou a presença de uma grande quantidade de grupamentos funcionais oxigenados no material, além de partículas com formas e tamanhos bastante heterogêneos, com uma granulometria média de 100 μm . Além disso, o material é macroporoso e apresentou um pH_{PCZ} ácido.

O processo de adsorção, previamente otimizado, seguiu um perfil em duas etapas para concentrações de DCF maiores do que 10 mg L^{-1} . Na primeira etapa, o modelo cinético de pseudossegunda ordem foi o que melhor descreveu a velocidade do processo e, além disso, o percentual de remoção foi semelhante para todas as concentrações avaliadas. Já na segunda etapa, o modelo de difusão intrapartícula foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e o percentual de remoção aumentou com o aumento da concentração inicial do fármaco.

Com relação ao equilíbrio do processo, a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos resultados experimentais a 22°C, evidenciando um processo de adsorção em múltiplas camadas. Verificou-se que o aumento da temperatura (de 22 a 50°C) influenciou negativamente o processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva. Termodinamicamente, o processo é exotérmico, ocorre com a diminuição na entropia e não é espontâneo, possivelmente devido à repulsão eletrostática entre o bagaço de uva e o DCF, ambos carregados negativamente na condição de pH utilizado (em torno de 5,0).

De modo geral, o processo de adsorção do DCF pelo bagaço de uva parece ser mais eficiente do que os processos comumente utilizados no tratamento de efluentes, tais como filtro biológico e coagulação-floculação. Além disso, o material pode ser reutilizado no processo de adsorção após a completa dessorção do fármaco, diminuindo a geração de resíduos sólidos no processo. No entanto, mais estudos são necessários para a sua implementação em ETE.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um processo de ativação do bagaço de uva em meio ácido, a fim de aumentar a capacidade de adsorção desse material frente a fármacos de caráter aniônico; ou modificar o processamento do bagaço de uva *in natura*, a fim de diminuir o diâmetro médio de suas partículas e aumentar a sua área superficial;
- Avaliar o efeito da força iônica no processo de adsorção, visando determinar condições que proporcionem uma maior remoção do fármaco pelo bagaço de uva⁵;
- Realizar ensaios de adsorção utilizando amostras de água natural; para tal, será necessário o uso da técnica de cromatografia em fase líquida de alta eficiência na quantificação do fármaco, a fim de evitar a interferência da matéria orgânica presente na amostra⁶;
- Avaliar o número de ciclos de adsorção em que o bagaço de uva pode ser reutilizado após a dessorção do fármaco;
- Avaliar a capacidade de adsorção do bagaço de uva na remoção de outros compostos farmacêuticos individuais ou de uma mistura de fármacos.

⁵ Informações sobre o efeito da força iônica na adsorção de fármacos podem ser obtidas no seguinte artigo: BUI, T. X.; CHOI, H. Influence of ionic strength, anions, cations, and natural organic matter on the adsorption of pharmaceuticals to silica. **Chemosphere**, v. 80, 2010, p. 681-686.

⁶ Para maiores informações consultar o seguinte artigo: CUERDA-CORREA, E. M.; DOMÍNGUEZ-VARGAS, J. R.; OLIVARES-MARÍN, F. J.; HEREDIA, J. B. de. On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, 2010, p. 1046-1053.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, G. A.; WEBER, R. R. Fármacos na Represa Billings. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 6, n. 2, 2005, p. 7-13.
- AMÉRICO, J. H. P. **Ocorrência de compostos farmacológicos no Córrego da Onça, município de Três Lagoas – MS**. 2010. 99 f. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.
- ANGEL, J. D. M.; VÁSQUEZ, T. G. P.; JUNKES, J. A.; HOTZA, D. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Química Nova**, v. 32, n. 5, 2009, p. 1110-1114.
- BACKHAUS, T.; SUMPTER, J.; BLANCK, H. On the ecotoxicology of pharmaceutical mixtures. In: KÜMMERER, K. (Ed.) **Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks**. 3. ed. rev. e ampl. Springer, 2008, p. 257-276.
- BAJPAI, S. K.; BHOWMIK, M. Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potencial sorbent. I. Kinetic studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, 2010, p. 3615-3622.
- BARROW, G. M. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Reverté, 1982. p. 858-859.
- BELTRÁN, F. J.; POCOSTALES, P.; ALVAREZ, P.; OROPESA, A. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, 2009, p. 768–776.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, 2003, p. 523-530.
- BUI, T. X.; CHOI, H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, 2009, p. 602-608.
- 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**, v. 98, 2007, p. 3269-3277.
- CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1986, p. 460-462.
- CAYRES, V. P. **Processo de degradação e adsorção de compostos orgânicos aromáticos em água residual e efluente da indústria do petróleo**. 2006. 79 f. Dissertação de mestrado –

Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

CHAND, R.; NARIMURA, K.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; WATARI, T.; INOUE, K. Grape waste as a biosorbent for removing Cr (VI) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, 2009, p. 245-250.

CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, v. 142, 2003, p. 185-194.

COLLIER, A. C. Pharmaceutical contaminants in potable water: potential concerns for pregnant women and children. **EcoHealth**, v. 4, 2007, p. 164-171.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPÍNDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, 2008, p. 1820-1830.

CUERDA-CORREA, E. M.; DOMÍNGUEZ-VARGAS, J. R.; OLIVARES-MARÍN, F. J.; HEREDIA, J. B. de. On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, 2010, p. 1046-1053.

DAŹBROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, 2001, p. 135-224.

DAŹBROWSKI, A.; PODKOŚCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. **Chemosphere**, v. 58, 2005, p. 1049-1070.

DAI, C.; GEISSEN, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHOU, X. Selective removal of diclofenac from contaminated water using molecularly imprinted polymer microspheres. **Environmental Pollution**, v. 159, 2011, p. 1660-1666.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n. 6, 1999, p. 907-938.

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

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura; produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. 2005. 156 f. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. Londres: Imperial College Press, 1998.

DOGAN, M.; DOGAN, U. A.; YESILYURT, I. F.; ALAYGUT, D.; BUCKNER, I.; WURSTER, D. E. Baseline studies of the clay minerals society special clays: specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, 2007, p. 534-541.

FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potencial biosorbent of metals in effluent treatments. **Bioresource Technology**, v. 98, 2007, p. 1940-1946.

FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; LEHMANN, E. L.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, 2008, p. 1007-1012.

FERNANDES, A. N. **Caracterização química e reatividade de substâncias húmicas, solos e turfás**. 2007. 127 f. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; ALMEIDA, C. A. P.; ESTEVES, V. I.; SIERRA, M. M. D.; GRASSI, M. T. Remoção dos hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol de soluções aquosas pela amostra de turfa. **Química Nova**, v. 34, n. 9, 2011, p. 1526-1538.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; MACEDO, J. de S.; GIMENEZ, I. de F.; BARRETO, L. S. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, v. 30, n. 2, 2007, p. 464-467.

GAUTIER, M.; MULLER, F.; LE FORESTIER, L.; BENY, J.-M.; GUEGAN, R. NH₄-Smectite: characterization, hydration properties and hydromechanical behavior. **Applied Clay Science**, v. 49, 2010, p. 247-254.

GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. **Studies in adsorption**. Part XI: a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Glasgow: The Royal College of Science and Technology, 1960. p. 3973-3993.

HALLING-SØRENSEN, B.; NORS NIELSEN, S.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN LÜTZHØFT, H. C.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, 1998, p. 357-393.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, 1999, p. 451-465.

HORIBA. **Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950V2**: Instruction Manual. Japão, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008**. Rio de Janeiro, 2010. 219 p. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf> Acesso em: 24 ago. 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DO VINHO – IBRAVIN. Disponível em: <<http://www.ibravin.com.br/regioesprodutoras.php>> Acesso em: 10 fev. 2010.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, 2009, p. 402-417.

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, 2009, p. 2354-2366.

LARSSON, D. G. J.; PEDRO, C. de; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, 2007, p. 751-755.

MATOS, A. T. de. **Tratamento de resíduos agroindustriais**. Fundação Estadual do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <<http://www.ufv.br/dec/simea/apresentacoes/CursoMatosFEAM2005.pdf>> Acesso em: 18 fev. 2010.

MEHTA, S. K.; BALA, N.; SHARMA, S. Thermodynamics of aggregation of Tweens in the presence of diclofenac sodium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 268, 2005, p. 90-98.

MELLO, L. M. R. de. **Vitivinicultura brasileira: panorama 2010**. EMBRAPA Uva e Vinho. Disponível em: <<http://www.uvibra.com.br/pdf/Panorama%202010%20-%20Vitivinicultura>>

%20Brasileira.pdf > Acesso em: 4 out. 2011.

MENEZES, R. R.; FAGURY-NETO, E.; FERNANDES, M. C.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. **Cerâmica**, v. 54, 2008, p. 245-252.

MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; CARVALHO, A.P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v. 45, 2007, p. 1979–1988.

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

MOHAN, S.; SREELAKSHMI, G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, 2008, p. 75–82.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, 2009, p. 803–814.

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009. 135 f. Tese de doutorado – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. B117, 2005, p. 207–211.

MORAIS, J.; NUNES, A. C. Viciados em remédios. **Revista Superinteressante**, v. 185, fev. 2003, p. 42-49.

MOURÃO, P. A. M.; CARROTT, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. R. **Regeneração de carvões activados a partir de cortiça**. In: Anais da XXXI Reunión Ibérica de Adsorción, 27 a 29 set. 2006. Disponível em: <<http://www.etseq.urv.es/lignocarb/seminars/peter7-tarragona.pdf>> Acesso em: 27 set. 2011.

MÜLLER, J. J. A. Toxicological limits of medicines in drinking-water. In: VERSTEEGH, J. F. M.; STOLKER, A. A. M.; NIESING, W.; MÜLLER, J. J. A. **RIVM rapport 703719004**. 2003, p. 35-45. Disponível em: <<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/703719004.pdf>> Acesso em: 9 jun. 2011.

NORTHUP, R. R.; DAHLGREN, R. A.; McCOLL, J. G. Polyphenols as regulators of plant-litter-soil interactions in northern California's pygmy forest: a positive feedback? **Biogeochemistry**, v. 42, 1998, p. 189-220.

OAKS, J. L.; GILBERT, M.; VIRANI, M. Z.; WATSON, R. T.; METEYER, C. U.; RIDEOUT, B. A.; SHIVAPRASAD, H. L.; AHMED, S.; CHAUDHRY, M. J. I.; ARSHAD, M.; MAHMOOD, S.; ALI, A.; KHAN, A. A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. **Nature**, v. 427, 2004, p. 630-633.

OLIVEIRA, C. dos S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*)**. 2009. 90 f. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

ÖNAL, Y.; AKMIL-BAŞAR, C.; SARIC1-ÖZDEMİR, Ç. Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, 2007, p. 727-734.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, 2004, p. 39-46.

PALOMO, M. E.; BALLESTEROS, M. P.; FRUTOS, P. Analysis of diclofenac sodium and derivatives. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 21, 1999, p. 83-94.

PETRONI, S. L. G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. 2004. 121 f. Tese de doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, 2009, p. 2-13.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v 10, n. 5, 2009, p. 716-724.

RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; VENTURA, F.; BARCELÓ, D. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. **Water Research**, v. 42, 2008, p. 3601-3610.

REIS FILHO, R. W.; BARREIRO, J. C.; VIEIRA, E. M.; CASS, Q. B. Fármacos, ETes e corpos hídricos. **Revista Ambi-Água**, v. 2, n. 3, 2007, p. 54-61.

ROSSNER, A.; SNYDER, S. A.; KNAPPE, D. R. U. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. **Water Research**, v. 43, 2009, p. 3787-3796.

SACCO, A. P. **Caracterização e estudo do comportamento térmico de ligninas extraídas de bagaço de cana-de-açúcar e dos resíduos sólidos urbanos**. 2008. 121 f. Tese de doutorado – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, 2010, p. 45-95.

SCARAMUZZO, M. Farmacêuticas planejam aporte de R\$ 3 bilhões no país em 2010. **Jornal Valor Econômico**, 2010. Disponível em: <<http://www.imshealth.com/imshealth/Global/Content/Document/IMS%20in%20the%20News%20Documents/Valor%20Economico%20-%20NP.PDF>> Acesso em: 24 ago. 2011.

SERRANO, D.; LEMA, J. M.; OMIL, F. Influence of the employment of adsorption and coprecipitation agents for the removal of PPCPs in conventional activated sludge (CAS) systems. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 3, 2010, p. 728-735.

SERVIÇO AUTÔNOMO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTO – SAMAE. **Obras em andamento**. Disponível em: <http://www.samaecaxias.com.br/site/interna_dir.asp?secao_id=144> Acesso em: 26 ago. 2010.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. **Proceedings online...** Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200022&lng=en&nrm=abn> Acesso em: 5 out. 2011.

SILVA, B. F. da; JELIC, A.; LÓPEZ-SERNA, R.; MOZETO, A. A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. **Chemosphere**, v. 85, 2011, p. 1331-1339.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 5. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1991. p. 91-133.

SIM, W. J.; LEE, J. W.; LEE, E. S.; SHIN, S. K.; HWANG, S. R.; OH, J. E. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. **Chemosphere**, v. 82, 2011, p. 179-186.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, 1985, p. 603-619.

SNYDER, S. A.; WERT, E. C.; LEI, H. D.; WESTERHOFF, P.; YOON, Y. **Removal of EDCs and pharmaceuticals in drinking and reuse treatment processes**. Denver: Awwa Research Foundation, 2007. p. 83-87, 290, 302.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 206, 2010, p. 57-67.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**: volume 1. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. p. 67.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science of the Total Environment**, v. 329, 2004, p. 99-113.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, 1999, p. 135-141.

SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. How are pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Reviews in Environmental and Science Biotechnology**, v. 7, 2008, p.125-138.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141 f. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, 2004, p. 987-995.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v. 32, n. 11, 1998, p. 3245-3260.

TERNES, T. A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H.; HAIST-GULDE, B.; PREUSS, G.; WILME, U.; ZULEI-SEIBERT, N. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 36, 2002, p. 3855-3863.

TORRES, J. L.; VARELA, B.; GARCIA, M. T.; CARILLA, J.; MATITO, C.; CENTELLES, J. J.; CASCANTE, M.; SORT, X.; BOBET, R. Valorization of grape (*Vitis vinifera*) byproducts. Antioxidant and biological properties of polyphenolic fractions differing in procyanidin composition and flavonol content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, 2002, p. 7548–7555.

TOURAUD, E.; ROIG, B.; SUMPTER, J. P.; COETSIER, C. Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: risk for humans? **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, 2011, p. 437-441.

TRIEBSKORN, R.; CASPER, H.; HEYD, A.; EIKEMPER, R.; KÖHLER, H.-R.; SCHWAIGER, J. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II: citopatological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Aquatic Toxicology**, v. 68, 2004, p. 151-166.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 2009. 84 f. Tese de doutorado – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VILLAESCUSA, I.; FIOL, N.; POCH, J.; BIANCHI, A.; BAZZICALUPI, C. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, 2011, p. 135-142.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, 2007, 4017-4029.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C.; GRENIER-LOUSTALOT, M. F. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treatment from surface waters. **Environmental Chemistry Letters**, v. 9, n. 1, 2009, p. 103-114.

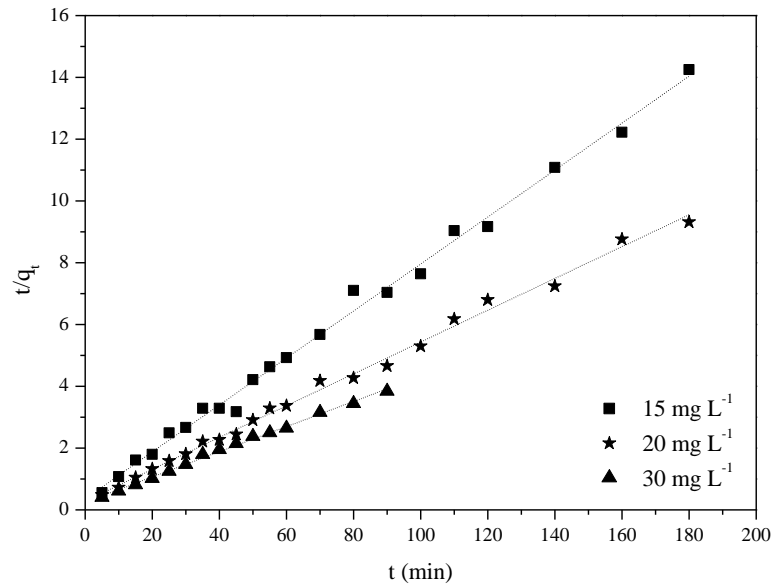
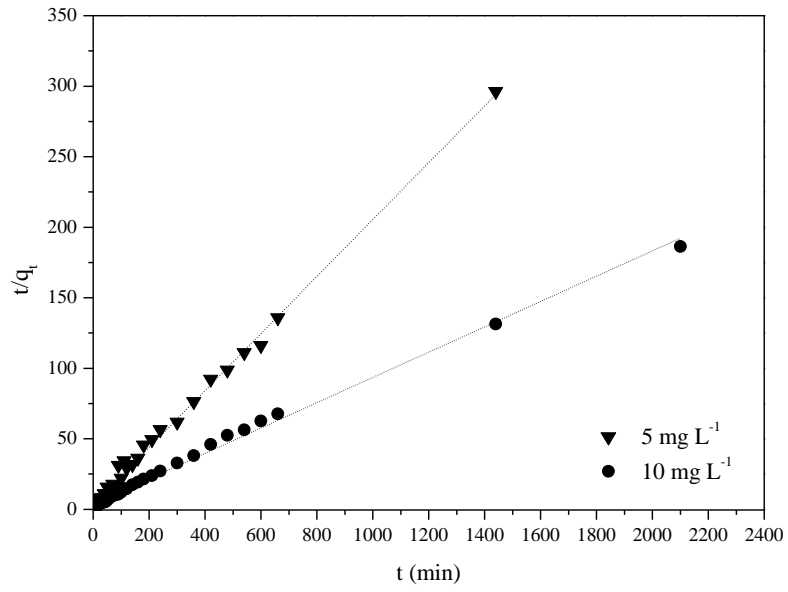
WORLD HEALTH ASSOCIATION – WHO. **Medicines: essential medicines**. Fact sheet n. 325, jun. 2010. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs325/en/index.html>> Acesso em: 24 ago. 2011.

ZHANG, Y.; GEIBEN, S.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v. 73, 2008, p. 1151-1161.

ZÚÑIGA, U. F. R. **Avaliação da influência de fatores ambientais na estrutura, dinâmica e propriedades ópticas das substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro**. 2006. 147 f. Dissertação de mestrado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

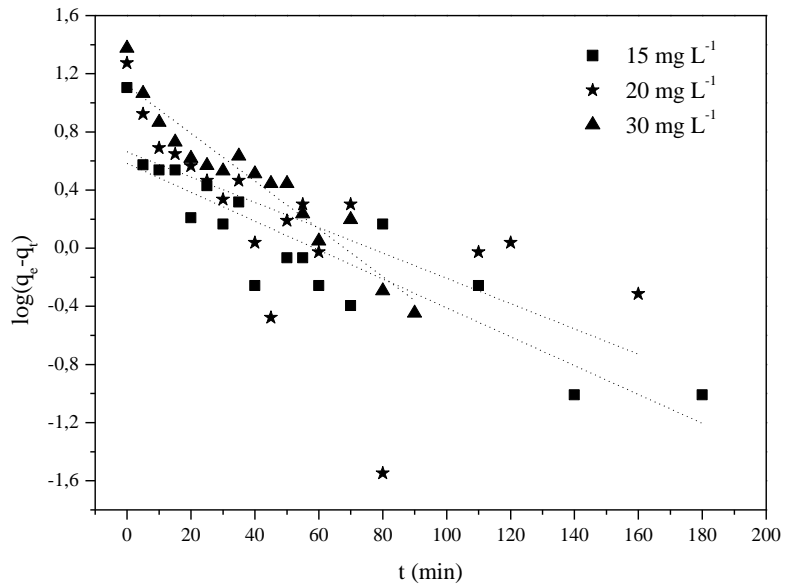
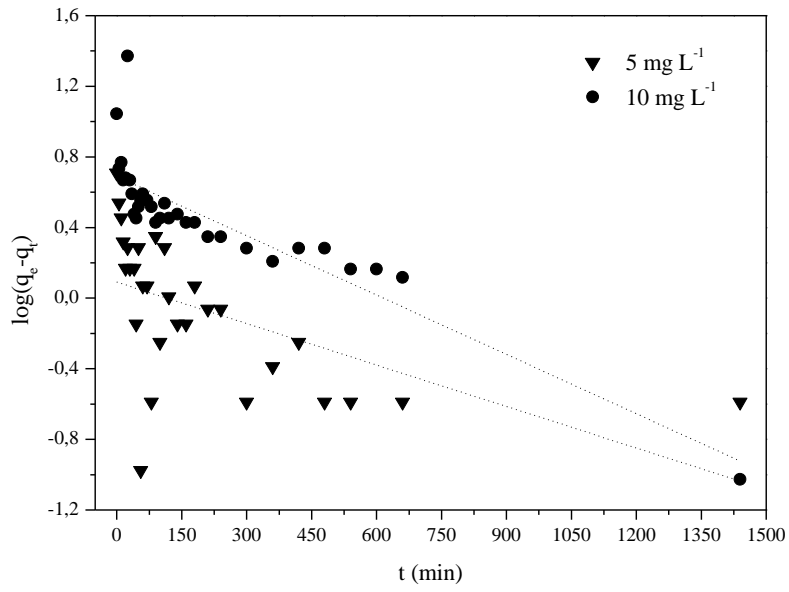
ANEXO 1

Cinética de pseudossegunda ordem do primeiro estágio da adsorção



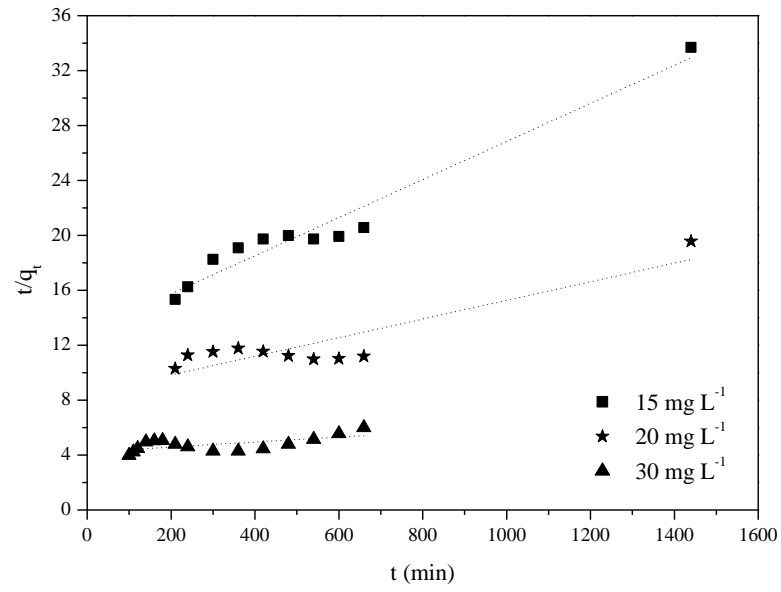
ANEXO 2

Cinética de pseudoprimeira ordem do primeiro estágio da adsorção



ANEXO 3

Cinética de pseudossegunda ordem do segundo estágio da adsorção



ANEXO 4

Cinética de pseudoprimeira ordem do segundo estágio da adsorção

