

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

RAFAEL BELINI

**COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO ORIUNDO DA
SEMENTE DA UVA E CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO
NA CLARIFICAÇÃO DE VINHO**

**CAXIAS DO SUL
2020**

RAFAEL BELINI

**COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO ORIUNDO DA
SEMENTE DA UVA E CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO
NA CLARIFICAÇÃO DE VINHO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito para obtenção
de diploma de bacharel em Engenharia
Química da Universidade de Caxias do Sul.
Orientador Prof. Dr. Thiago Barcellos da
Silva.

**CAXIAS DO SUL
2020**

RAFAEL BELINI

**COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO ORIUNDO DA
SEMENTE DA UVA E CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO
NA CLARIFICAÇÃO DE VINHO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito para obtenção
de diploma de bacharel em Engenharia
Química da Universidade de Caxias do Sul.
Orientador Prof. Dr. Thiago Barcellos da
Silva.

Aprovado em 09/07/2020

Banca Examinadora

Prof. Dr. Thiago Barcellos da Silva
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Profa Dra. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Me. Christian Manera
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

RESUMO

No Brasil, a região da Serra Gaúcha é conhecida pela sua grande produção vinícola. De acordo com registros do Instituto Brasileiro do Vinho no ano de 2018 foram colhidos 663,2 milhões de quilos de uva no Brasil, sendo o estado do Rio Grande do Sul responsável por 90% desta safra. Da uva destinada à fabricação de sucos e vinhos, cerca de 20% da biomassa constituída de sementes, cascas, talos não é incorporada no produto final, e por consequência uma grande quantidade de resíduos agroindustriais sólidos são gerados. Uma alternativa para o aproveitamento deste resíduo, em especial as sementes e o bagaço, que são materiais ricos em carbono, é a produção de carvão ativado. Além de diminuir a quantidade do resíduo a ser tratado e adequadamente acondicionado. O carvão ativado pode ser reinserido na linha de produção ou destinado para outros fins. Carvões ativados são materiais porosos e com alta área superficial, o que os faz ótimos adsorventes, que possuem inúmeras aplicações que vão desde filtros de ar comuns a remoção de poluentes presentes em efluentes industriais, e com um mercado em grande expansão. Carvões ativados são empregados com frequência como agentes de remoção de cor e macropartículas e uma vez que a região da Serra Gaúcha, região esta em que a Universidade de Caxias do Sul está presente, este trabalho propõe um estudo para a produção de carvões ativados obtidos a partir de sementes ou bagaços de uva oriundas da indústria vinícola, e assim serem empregados como agentes clarificadores/descorantes em vinhos. Neste trabalho foram preparados carvões ativados a partir de sementes de uva, e carvões ativados a partir do bagaço, o qual compreende as cascas e sementes. O efeito da ativação química ácida e da ativação química básica dos materiais precursores nas características morfológicas dos carvões ativos foram avaliadas. Para isso foi empregado como meio ácido uma solução de H_3PO_4 $7,7 \text{ mol L}^{-1}$, em uma razão 1:1, e como meio básico uma solução de KOH em uma razão 1:1 (m/m). Os processos de carbonização foram conduzidos a uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a partir da temperatura ambiente até a temperatura final $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, totalizando 2,6 h de processo, obteve-se um rendimento total de 42% no processo de pirólise. Foram analisados alguns trabalhos, para se poder determinar as propriedades do carvão ativado, utilizando os métodos de adsorção e dessorção de nitrogênio, Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de infravermelho. Após foi realizado uma comparação entre estudos sobre a aplicação dos CA obtidos para a clarificação de vinhos, tendo em mente que a clarificação não altere as propriedades originais do vinho e a capacidade de reutilização do CA obtido.

Palavras-chave: Clarificação. Ativação Química. Carvão Ativado. Uva.

ABSTRACT

In Brazil, the Serra Gaúcha region is known for its great wine production. According to 2018 records from the Brazilian Wine Institute, 663.2 million kilograms of grapes were harvested in Brazil, in which the state of Rio Grande do Sul responsible for 90% of this harvest. From the grape destined for the manufacture of juices and wines, about 20% of the biomass made up of seeds, peels, and stalks are not incorporated in the final product. Consequently, a large amount of solid agro-industrial waste is generated. An alternative for the use of this residue, especially seeds and bagasse, which are materials rich in carbon, is the production of activated carbon, in addition to reducing the amount of waste to be treated and adequately packaged. Activated carbon can be reinserted on the production line or destined for other purposes. Activated coals are porous materials with a high surface area, which makes them excellent adsorbents, which have numerous applications ranging from common air filters to the removal of pollutants present in industrial effluents, and with a rapidly expanding market. Activated coals are often used as color and macroparticles removal agents. Thus, this work proposes a study for the production of activated carbon obtained from grape seeds or grape bagasse from the wine industry. Therefore, they can be used as clarifying/bleaching agents in wines. In this work, activated charcoals were prepared from grape seeds, and activated charcoals from bagasse, which comprises the husks and seeds. The effect of acidic chemical activation and basic chemical activation of precursor materials on the morphological characteristics of active carbons were evaluated. For this, a solution of H_3PO_4 7.7 mol L^{-1} was used as an acidic medium, in a 1:1 ratio. A KOH solution, in a 1:1 ratio (w/w) was used as a basic medium. The carbonization processes were carried out at a heating rate of $5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ from room temperature until the final temperature $500 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h, totaling 2.6 h of process, a total yield of 42% was obtained in the process pyrolysis. Some studies were analyzed in order to determine the properties of activated carbon, using the nitrogen adsorption and desorption methods, Scanning electron microscopy, and Infrared spectroscopy. Afterward, a comparison was made between studies using activated carbon for wine clarification, and to remove some toxins present in the bulk of the wine, keeping in mind that clarification can't change the original properties, like flavor and odors, of the wine, and the activated carbon, should be able to endure multiple uses.

Keywords: Clarification; Chemical activation; Activated Carbon; Grape.

SIGLAS

ANVISA	Agência de vigilância sanitária
BET	Brunauer Emmett Teller
CA	Carvão ativado
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
IBRAVIN	Instituto Brasileiro do vinho
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura
OIV	International Wine Organization
OTA	Ocratoxina A

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de um flavonoide.....	14
Figura 2 – Estrutura química da OTA A.....	15
Figura 3 – Mecanismo geral de adsorção para sólidos porosos.....	17
Figura 4 – Consumo de carvão ativado por setores na indústria.....	19
Figura 5 – Imagem microscópica de um carvão ativado.....	20
Figura 6 – Tipos de formas de poros.....	22
Figura 7 – Fluxograma da produção de CA, com ativação química.....	23
Figura 8 – Fluxograma da produção de CA, com ativação física.....	24
Figura 9 – Estrutura de um carvão ativado.....	25
Figura 10 - Reator de pirólise, e seus componentes.....	27
Figura 11 – Fluxograma do processo de produção do CA.....	34
Figura 12 – Reator de pirólise SANCHIS.....	36
Figura 13 – Barcas que acondicionaram o CA.....	41
Figura 14 – FTIR para o bagaço ativado com H_3PO_4 e sem ativação.....	43
Figura 15 – FTIR para as sementes ativadas com KOH.....	43
Figura 16 – Superfície do carvão vista por MEV.....	45
Figura 17 – Distribuição dos diâmetros dos poros do CA.....	46
Figura 18 – Isotermas de adsorção para as sementes de uva.....	47
Figura 19 – Isotermas de adsorção para o bagaço de uva.....	48
Figura 20 – Escurecimento do vinho com o passar do tempo.....	50
Figura 21 – Adsorção de OTA por CA.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características de fontes de biomassa para CA.....	21
Tabela 2 – Condições de ativação e características do CA obtido.....	29
Tabela 3 – Resultados da moagem das sementes de uva.....	38
Tabela 4 – Resultados da moagem bagaço de uva.....	39
Tabela 5 – Comparativo entre condições de ativação, matérias-primas e área superficial.....	48
Tabela 6 – Redução de compostos polifenólicos no vinho.....	49
Tabela 7 – Redução de compostos fenólicos e densidade de coloração.....	51

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVOS.....	12
1.1.1 Objetivo Geral.....	12
1.1.2 Objetivos Específicos.....	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 FILTRAÇÃO E CLARIFICAÇÃO NA INDÚSTRIA VINÍCOLA	13
2.1.1 Polifenóis	14
2.1.1.1 Ocratoxinas.....	14
2.2 ADSORÇÃO E MODELOS DE ADSORÇÃO.....	15
2.2.1 Modelos cinéticos de adsorção	16
2.2.2 Isotermas de adsorção	17
2.3 CARVÃO ATIVADO.....	18
2.3.1 Histórico do carvão ativado	18
2.3.2 Propriedades e características	19
2.4 RESÍDUOS AGRO INDUSTRIAIS.....	22
2.4.1 Sementes de uva	23
2.5 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	23
2.5.1 Ativação do carvão	24
2.5.2 Processo de carbonização	26
2.5.3 Lavagens para separação de fases	30
2.6 ANALISES QUANTITATIVAS E PROCESSOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	31
2.7 REMOÇÃO DE COMPOSTOS RESPONSÁVEIS PELA TURBIDEZ DE VINHOS.....	32
3 METODOLOGIA	34
3.2.1 Moagem e ativação química das sementes	34
3.2.1.1 Ativação ácida.....	34
3.2.1.2 Ativação básica.....	35
3.2.2 Moagem e ativação química do bagaço de uva	35
3.2.3 Preparo do carvão ativado pela carbonização das sementes e do bagaço da uva	35
3.2.4 Caracterização dos carvões ativados	36
3.2.4.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformado de Fourier (FTIR).....	36
3.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).....	36

3.2.4.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método de BET.....	37
3.2.5 Clarificação do vinho.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 Rendimento do material particulado após a peneiração.....	38
4.2 Condições de pirólise.....	40
4.3 Comparativo de condições de processo entre CA obtido da semente e do bagaço.....	42
4.3.1 TEMPERATURA.....	42
4.3.2 ANÁLISE DE FTIR.....	42
4.3.3 ÁREA SUPERFICIAL E DISTRIBUIÇÃO DE POROS.....	44
4.3.3.1 Análise microscópica.....	44
4.3.3.2 Volume e distribuição de poros.....	45
4.3.3.3 Área superficial.....	46
4.4 EFEITO DA CLARIFICAÇÃO.....	49
4.4.1 Redução de polifenóis.....	49
4.4.2 Redução de fenóis e densidade de coloração.....	50
4.4.3 Adsorção de OTA.....	51
5 CONCLUSÃO.....	53
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	55
REFERÊNCIAS.....	56

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, o consumo humano e o desperdício têm aumentado de forma rápida e a questão do reaproveitamento de resíduos, tanto em escalas menores, como em processos industriais, e da redução dos desperdícios, tem se mostrado cada vez mais presente. A preocupação crescente com o meio ambiente, aliada com o enrijecimento de leis ambientais, especialmente no ramo industrial, aliado com o alto custo a ser pago para que resíduos, especialmente agroindustriais, tenham o destino correto, tem servido como motivadores para que pesquisas sobre métodos alternativos e possíveis rotas de reaproveitamento surjam cada vez mais.

Na serra gaúcha, o plantio de uvas, junto com o processamento das mesmas, para a indústria vinícola, merece destaque, tanto pela qualidade, tanto pela quantidade. Os resíduos oriundos destes processos, principalmente o bagaço e a semente, são matérias primas em potencial, e os destinos dados atualmente, são por exemplo, a produção de rações para alimentação de animais, ou produção de farinha. Um dos possíveis destinos para estes resíduos, pode ser a produção de carvão ativado (CA). O CA pode ser considerado um material altamente poroso e com elevada área superficial, isto além do fato de que pode ser obtido como coproduto de outros processos, graças às suas propriedades físicas e químicas, possui alto valor agregado, e pode ser reinserido no próprio processo produtivo na forma de filtro, tanto de líquidos, no caso suco ou vinho, sozinho, como em conjunto com outros tipos filtros (sistemas com membranas), ou com pré-tratamentos enzimáticos, ou ainda pode ser usado no tratamento do efluente gerado. E para meios gasosos, por exemplo, pode ser usado filtro de ar em outras partes da empresa,

O procedimento de obtenção do CA, é relativamente simples, uma vez que já foram amplamente estudados, e consiste basicamente em: um moedor e um reator químico, fazendo que possa ser facilmente introduzido em uma linha de produção. Neste contexto foram abordadas todas as partes do processo de produção do carvão, usando a semente e o bagaço da uva como matéria prima, juntamente com uma análise das variáveis envolvidas no processo, e como o domínio sobre as mesmas influenciam diretamente nas características do produto final. Para complementar essa monografia, e promover uma discussão a respeito da caracterização estrutural dos CA, bem como a aplicação processo de clarificação, foi realizado um levantamento bibliográfica de outros trabalhos científicos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o uso de carvões ativados obtidos a partir de sementes ou bagaço de uva e avaliar a adsorção de compostos que promovem a turbidez do vinho.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) analisar a quantidade de matéria-prima necessária para a produção do carvão;
- b) determinar possíveis perdas de material durante o processo produtivo;
- c) compreender qual agente ativante oferece melhores propriedades aos carvões;
- d) caracterizar a estrutura do carvão ativado, por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), isotermas de adsorção de nitrogênio – Brunauer Emmett Teller (BET) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- e) comparar as capacidades de adsorção entre o carvão ativado preparado a partir apenas da semente e o carvão ativado preparado a partir do bagaço.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 FILTRAÇÃO E CLARIFICAÇÃO NA INDÚSTRIA VINÍCOLA

O processo de filtração consiste, basicamente, no ato de separar uma ou mais fases distintas, em uma operação que usa as diferenças físicas entre os materiais nestas fases, como tamanho de partícula, densidade ou carga elétrica. Em outras palavras, é o processo de purificação de um fluido de contaminantes, empregando métodos físicos. As fases em questão podem se encontrar no mesmo estado físico, como uma mistura entre líquidos, e em sistemas com fases diferentes, sólido-líquido e líquido-gás, por exemplo (SPARKS; CHASE, 2015).

Uma vez que existem diversos tipos de composições de fases, também existem diversas técnicas de filtração. Para fases diferentes, que vão desde escalas macrométricas, como o uso de peneiras comuns e sedimentações, até processos mais sofisticados e micrométricos, como por exemplo, filtros de ar e a obtenção de água ultrapura (água Milli-Q), a partir de ultra e nano filtrações, com o uso de membranas semipermeáveis. Nos casos de utilização de membranas, não existem “buracos físicos”, como em peneiras por exemplo, nesse caso as moléculas pequenas, como a da água se dissolvem na membrana, sob altas pressões, e emergem puras do outro lado (SPARKS; CHASE, 2015).

Na indústria vinícola além da filtração, os vinhos também são submetidos a clarificações, cujo objetivo é: diminuir a turbidez, os odores e a viscosidade do produto final. Alguns dos compostos responsáveis pela turbidez do suco são as pectinas, os fenóis, os polifenóis e algumas toxinas produzidas por fungos. Estas substâncias são microscópicas, e por esse motivo, processos como filtração por membranas, centrifugação e decantação são usados, porém também podem ser utilizados filtros de carvão ativado, e tratamentos enzimáticos pré-filtração.

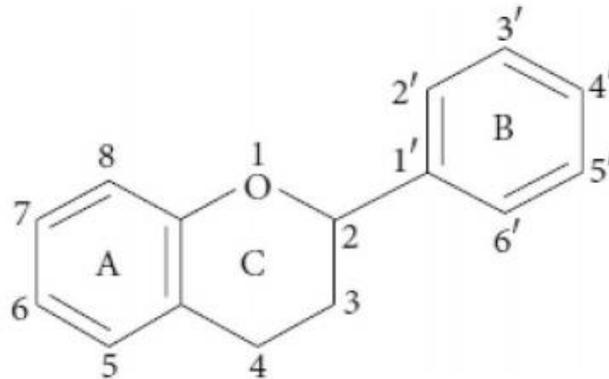
Existem no Brasil resoluções que regulamentam o uso de CA como agente clarificante de vinhos e bebidas alcólicas, como a resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) RDC Nº 286 de 28 de setembro de 2005, e diversas vinícolas usam este método, ao invés de outros agentes clarificantes por conta do menor custo operacional.

2.1.1 Polifenóis

Polifenóis são uma das principais classes de metabólitos secundários presentes na natureza, são caracterizados por possuírem uma ou mais hidroxilas ligadas a anéis aromáticos. Estes compostos são tóxicos e de origem natural e sintética, e tem sido alvo de muitos estudos recentes graças as suas propriedades antioxidantes e propriedades medicinais e terapêuticas **(FIORE et al., 2020)**

Uma das divisões dos polifenóis, são os compostos flavonoides. Os flavonoides (Figura 1) são compostos tricíclicos possuindo dois anéis aromáticos e um terceiro anel com o grupo pirona. As principais funções dos flavonoides são a de corantes naturais, e desempenham a função de proteger os vegetais de processos oxidativos. Estão amplamente presentes na natureza, especialmente em frutas, flores, vegetais e em alimentos processados como chás e vinhos. Estima-se que um copo de vinho contenha cerca de 100 mg de compostos flavonoides. **(KAWAMURA, 1983)**

Figura 1 – Estrutura química básica de um flavonoide.



Fonte: **Gebicka (2020)**

Os compostos flavonoides participam de um conjunto de reações de oxidação chamados de reações de Maillard, aonde um aminoácido reage com um açúcar redutor, e obtêm-se como resultado compostos que aumentam o odor e a cor dos alimentos, dando a impressão de que os alimentos estão mais velhos do que aparentam ser **(KAWAMURA, 1983)**.

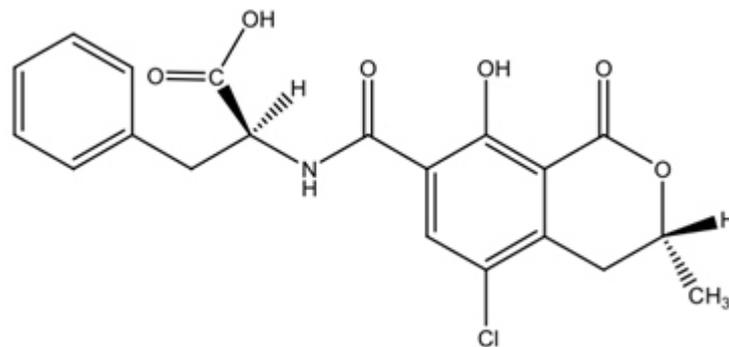
2.1.1 Ocratoxinas

Ocratoxinas A (OTA) são potentes toxinas fúngicas, formada pelas espécies *Aspergillus* e *Penicillium*, que afetam alimentos e bebidas, processados ou não, como

os vinhos, e são encontradas geralmente em ambientes com condições quentes e/ou úmidas, ambientes com umidade acima de 14% e de temperaturas acima de 20 °C, já podem favorecer o desenvolvimento destes fungos. Estas toxinas são conhecidas por atacar os rins de humanos, e por poderem ser carcinogênicas. Existem regulamentações em países como Coréia, China, Japão e em toda União Européia, para os limites máximos de OTA em alimentos para consumo humano (KHOURY, ATOUI, 2010).

A Figura 2 traz a estrutura da OTA, uma das mais presentes nos vinhos. (KHOURY, ATOUI, 2010)

Figura 2 – Estrutura química da OTA



Fonte: Khoury, Atoui (2010)

2.2 ADSORÇÃO E MODELOS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção consiste na transferência de um constituinte na base de um fluido para a superfície de uma fase sólida, o fluido em questão pode ser tanto um gás como um líquido. Para a separação ser completa a substância adsorvida deve ser removida do sólido que a adsorveu. O conceito que define um adsorvente é a propriedade que faz com que o sólido em questão consiga manter o soluto em sua superfície por ação de forças físicas, uma vez que são sólidos extremamente porosos com grande área “vazia” na sua estrutura.

A superfície das substâncias adsorventes geralmente é física e/ou quimicamente heterogênea, logo suas energias de ligação podem variar de um sítio para outro. Outra característica comum entre substâncias adsorventes é de que uma vez feita a separação entre elas e a substância adsorvida, as mesmas podem ser reutilizadas sem perder as suas propriedades iniciais (PERRY; GREEN, 2008).

Os materiais adsorventes podem ser feitos sinteticamente, como as peneiras moleculares, ou podem ser obtidas a partir das fontes naturais, minerais ou renováveis, mais variadas, como o carvão e as sílicas ativadas.

Podem ter os mais diversos usos, desde processos mais simples como adsorção de gases, até processos mais sofisticados como a produção de água ultrapura. E como sua gama de utilização é vasta existem adsorventes de todos os tipos e custos, dentre os mais sofisticados podemos destacar as peneiras moleculares e resinas trocadoras de íons. E para processos não tão sofisticados as alternativas são os carvões, sílicas e aluminas ativados.

Grande parte dos processos industriais utilizam leitos fixos ou processos descontínuos/cíclicos ao invés de utilizar equipamentos com vários estágios, uma vez que é difícil movimentar estes sólidos (FOUST, 1982).

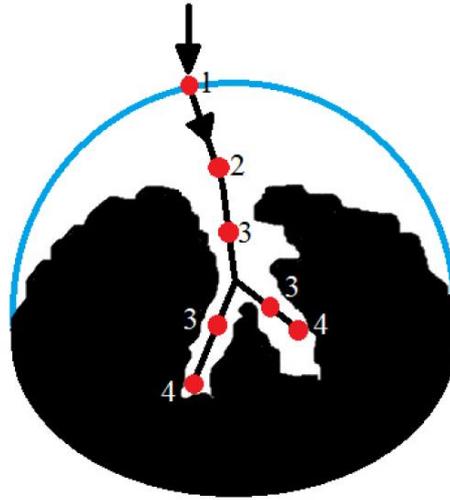
2.2.1 Modelos cinéticos de adsorção

Para Perry e Green (2008), o estudo de modelos cinéticos de adsorção, é de grande interesse, pois é a partir deles que conseguimos observar a velocidade com que o adsorvato é adsorvido pelo adsorvente. Quando se trata de um processo industrial, é de extrema importância saber o mecanismo de adsorção e a eficiência do processo. De posse destes dados é possível determinar quais são as etapas determinantes do processo (mais lentas), saber qual a capacidade do adsorvente, o tempo necessário para que a adsorção ocorra, entre outros fatores. Ainda sabe-se que a velocidade de adsorção pode ser afetada por diversos fatores, como o pH do meio, temperatura da solução, concentração da solução, tamanho das partículas, etc (SCHULTZ, 2016).

O mecanismo geral de adsorção para sólidos porosos, pode ocorrer em quatro etapas e foi descrito por Schultz (2016), e se encontra na Figura 3:

- 1) transporte do material a ser adsorvido, até o filme na interface sólido-líquido, esta etapa pode ser afetada pela concentração de adsorvato e pela agitação;
- 2) transporte por difusão do adsorvato pelo filme até a superfície do adsorvente, podendo ocorrer adsorção nos sítios superficiais externos, esta etapa depende das características das moléculas de adsorvato;
- 3) difusão do soluto pelos poros do adsorvente;
- 4) ligação do adsorvato aos sítios ativos do adsorvente (adsorção).

Figura 3 – Mecanismo geral de adsorção para sólidos porosos



Fonte: Schultz (2016)

2.2.2 Isotermas de adsorção

Para a avaliação de um sistema de adsorção, são necessários dados do equilíbrio, entre a concentração de adsorvato na fase fluida e das partículas adsorventes a uma dada temperatura. A partir destes dados é possível traçar uma isoterma de adsorção. Os parâmetros fornecidos pelas isotermas dão informações sobre o mecanismo de adsorção, afinidades entre as substâncias do processo e propriedades superficiais. Dentre as principais equações de isotermas de adsorção aquelas que foram testadas neste trabalho foram a de Freundlich (1906) e de Langmuir (1918) (PERRY; GREEN, 2008; SCHULTZ, 2016; SPESSATO *et al.*, 2019).

A isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906), usa uma consideração empírica de que a adsorção se dá em forma de camadas na superfície do adsorvente, e que o adsorvente, possui sítios ativos com diferentes quantidades de energia. A medida que a concentração de adsorvato aumenta, aumenta a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente. Este modelo pode ser descrito pela equação 1 (SPESSATO *et al.*, 2019).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (1)$$

Onde:

q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio [mg g^{-1}];

K_f é a constante de Freundlich, ou coeficiente de adsorção, determinado empiricamente [$\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$];

C_e é a concentração de adsorvato, na solução após o equilíbrio [mg L^{-1}];

n_F é o expoente de Freundlich (adimensional).

A isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918), consiste no fato de que a adsorção ocorre em uma superfície, constituída por um número infinito de sítios ativos com quantidades de energia similares, desta forma forma-se apenas um filme fino de moléculas de adsorvato. Para este modelo a quantidade de moléculas adsorvidas não é influenciada pela quantidade de moléculas que já foram adsorvidas, o que significa que todos os sítios ativos estão disponíveis. O modelo se encontra descrito pela equação 2 (SPESSATO *et al.*, 2019).

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Sendo:

q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio [mg g^{-1}];

$Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do material [mg g^{-1}];

K_L é constante de equilíbrio de Langmuir, relacionada com a energia livre de adsorção [L mg^{-1}]; e

C_e é a concentração de adsorvato, na solução após o equilíbrio [mg L^{-1}].

2.3 CARVÃO ATIVADO

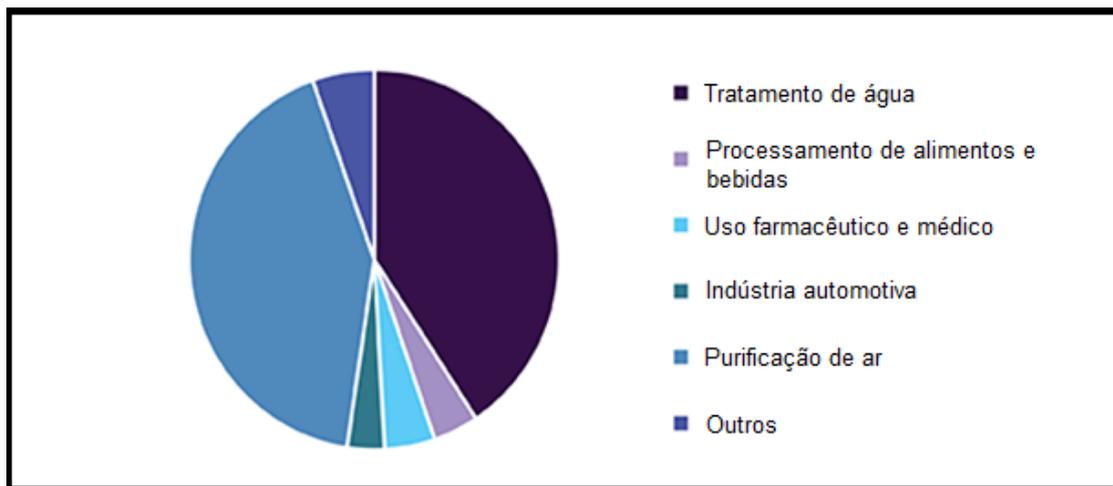
2.3.1 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) teve sua origem, de acordo com Tadda *et al.*, (2016) associada ao Egito antigo, aonde eram queimados troncos e pedaços de madeira, para purificação da água e de óleos essenciais, graças as suas características adsorventes. Porém apenas na Primeira Guerra Mundial que o grande poder de adsorção do CA, começou a ser explorado em maior escala, uma vez que era usado como adsorvente de gases tóxicos em máscaras de gás. A partir desses acontecimentos começaram a surgir diversas aplicações para o CA.

Ainda segundo Tadda *et al.* (2016) a primeira planta industrial de CA data do início do século 20, na Alemanha, com o propósito de ser utilizado no refino de açúcar. No princípio da década de 1930, houve um grande aumento na produção e de popularidade do CA na indústria, uma vez que podia ser usado em meios líquidos e meios gasosos. Nesta época também teve início o processo de pesquisa por novos processos de produção.

O mercado do CA está em constante expansão, dados da Grand View Research (2018), mostram que o tamanho de mercado do carvão ativado no mundo em 2018 era de USD 4.72 bilhões, e apresenta uma taxa de crescimento anual composta de 17,5%. O consumo de carvão ativado segmentado por setores na indústria mundial é mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Consumo de carvão ativado por setores na indústria



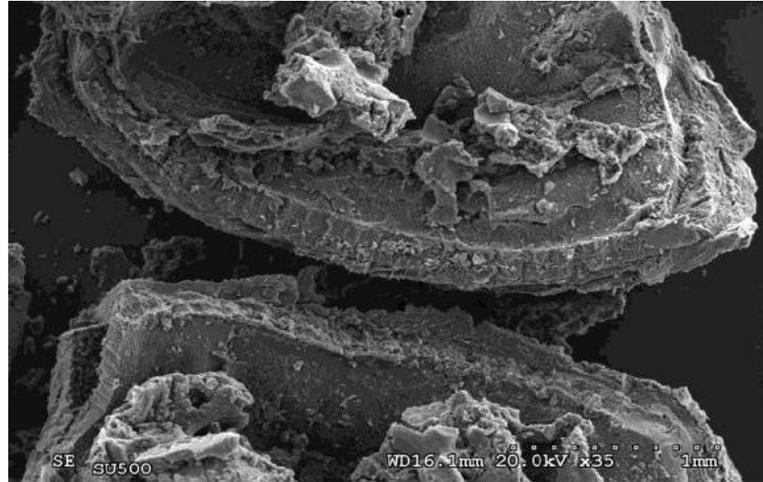
Fonte: adaptado de Grand View Research (2018)

2.3.2 Propriedades e características

Carvões ativados tem uma grande capacidade de adsorção, pois são materiais que possuem grande área superficial específica, e por possuírem elevado grau de porosidade em sua estrutura, são materiais poucos densos, de alta resistência química e possuem grande afinidade com compostos orgânicos, na Figura 5 pode-se observar uma imagem microscópica de CA (MANEERUNG *et al.*, 2015). Mesmo sendo um material de grande interesse industrial, o elevado custo do CA de origem mineral (carvão), tem motivado diversos estudos e pesquisas que buscam fontes alternativas, como, por exemplo, resíduos agroindustriais, que possuem alta eficiência

e custo de produção menor do que métodos de extração mineral convencionais (SCHULTZ, 2016).

Figura 5 – Imagem microscópica de um carvão ativado



Fonte: Bahri, *et al.* (2012),

Dentre as muitas pesquisas buscando matérias-primas a partir de biomassa podemos destacar algumas, como: caroço de pêssigo, de Muñoz-González *et al.* (2008), sabugo de milho, de Sales *et al.* (2015), cana-de-açúcar, por Solís-fuentes *et al.* (2019), sementes de uva, por Bahri, *et al.* (2012), entre muitos outros. No Brasil algumas empresas que se destacam neste segmento são: Bonechar, que produz CA a partir de ossos bovinos triturados, Smartcarbon, com produção de CA a partir de madeira e serragem, e a Tobasa Bioindustrial que usa como matéria prima coco de babaçu.

A eficiência do carvão ativado, está ligada diretamente a quantidade de estruturas carbonáceas da matéria-prima utilizada, ou seja, quanto maior for a quantidade de carbono presente no material, mais poroso será o carvão, vale a pena também ressaltar que além de possuir alta quantidade de carbono em sua composição, para que se possa produzir uma estrutura porosa, outras características devem ser observadas, como: o baixo número de substâncias inorgânicas na estrutura da matéria prima e que o material não sofra com a degradação, uma vez armazenado (TADDA *et al.*, 2016).

Na Tabela 1, podem ser observados as quantidades de carbono na estrutura de algumas fontes de biomassa, assim como o percentual de matéria volátil. Também pode-se perceber uma proporcionalidade em relação ao maior número de carbono em

massa, com a textura e tamanho do poro obtidos. Observa-se que o carvão de origem mineral possui concentrações muito maiores do que as outras fontes de biomassa, porém como sua obtenção é limitada, e não renovável, seu custo acaba sendo maior do que de fontes renováveis (TADDA *et al.*, 2016).

Tabela 1 – Características de fontes de biomassa para CA

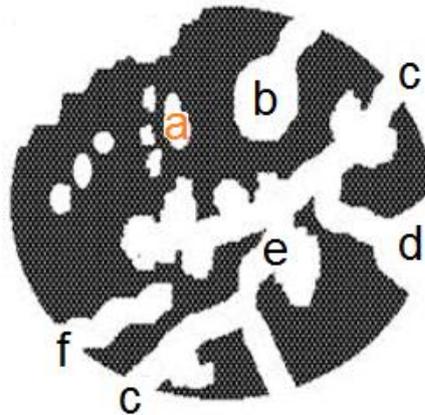
Material	Carbono (massa %)	Voláteis (massa %)	Densidade (cm ³ g ⁻¹)	Cinzas (massa %)	Textura do carvão ativado
Bagaço de uva	30 - 35	-	0.6 – 0.9	-	Grande volume de microporo
Madeira conífera	40 - 45	55 - 60	0.4 – 0.5	0.3 - 1.1	Grande volume de macroporos
Madeira folhosa	40 – 42	55 - 60	0.55 – 0.8	0.3 – 1.2	Grande volume de macroporos
Lignina	35 – 40	58 - 60	0.3 – 0.4	-	Grande volume de macroporos
Casca de amendoim	40 - 45	55 - 60	1.4	-	Grande volume de microporo
Linhito	55 - 70	25 - 40	1.0 – 1.35	5 – 6	Pouca porosidade
Carvão sub-betuminoso	65 - 80	20 - 30	1.25 – 1.5	2 – 12	Volume médio de poros
Coque de petróleo	70 - 85	15 - 20	1.35	0.5 – 0.7	Volume médio de poros
Carvão betuminoso	70 - 75	10 - 15	1.45	5 -15	Grande volume de poros
Antracito	85 - 95	5 - 15	1.5 – 1.8	2 - 15	Grande volume de poros

Fonte: adaptado de Tadda *et al.*, (2016)

Grande parte dos materiais produzidos a partir do carbono, apresentam porosidades em sua estrutura. O número de poros, e o tamanho dos mesmos, tem forte relação com o método de produção e os pré-tratamentos realizados.

Estes poros são cavidades no material, que são conectadas a superfícies externas, e permitem a passagem de fluidos e substâncias para dentro e para fora do material. Os poros podem ser classificados tanto pelo seu tamanho, quanto pela sua forma. Quanto à forma, (Figura 6) os poros podem ser fechados, abertos, ou de transporte (que ultrapassam o material de uma extremidade a outra) (SCHULTZ 2016). E quanto ao tamanho, segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), macroporos, possuem diâmetros superiores a 50 nm, mesoporos, diâmetros entre 2 e 50 nm, microporos, com diâmetros menores do que 2 nm, e ultramicroporos, com diâmetros menores do que 0.7 nm (YAHIA; Z.AL-QODAH; NGAH, 2015).

Figura 6 – Tipos de formas de poros



Fonte: adaptado de Watercarb (2014)

Notas: (a) são microporos; (b) e (f) são mesoporos; (c) mesoporo de transporte; (d) macroporo superficial; (e) macroporo interno.

2.4 RESÍDUOS AGRO INDUSTRIAIS

Um dos grandes desafios que tem se mostrado frente a indústria, é a questão do reaproveitamento e do uso consciente de matérias-primas. A busca pela reinserção de considerados resíduos, em processos químicos industriais tem motivado muitas pesquisas na área. Uma vez que o descarte destes resíduos, depende geralmente de empresas terceirizadas, e possuem elevados custos. Surgiram muitos projetos e estudos com o intuito de achar aplicações para resíduos, e um deles sendo a produção de CA, a partir de resíduos, já citada anteriormente.

Segundo os dados disponibilizados pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV, do inglês: *International Organisation Of Vine And Wine*) (2019), o maior produtor de uva no mundo é a China, com uma produção em 2018 de 11,7 milhões de toneladas. No Brasil a região da serra Gaúcha é conhecida pela sua grande produção vinícola, de acordo com registros do Instituto Brasileiro do Vinho (IBRAVIN, 2018), foram colhidos 663,2 milhões de quilos de uva no Brasil, sendo o estado do Rio Grande do Sul responsável por 90% desta safra.

Ainda segundo a IBRAVIN (2018), cerca de 50% desta safra é destinada para produção de sucos e derivados, e a outra metade para produção de vinhos e derivados. Estima-se que existam cerca de 682 vinícolas ativas no RS, e sabendo que em média 20% desta biomassa, acaba virando resíduo durante o processo. Estes dados da produção e do processamento de uva, servem para dar a noção do impacto que os resíduos deste processo têm, no âmbito ambiental.

2.4.1 Sementes de uva

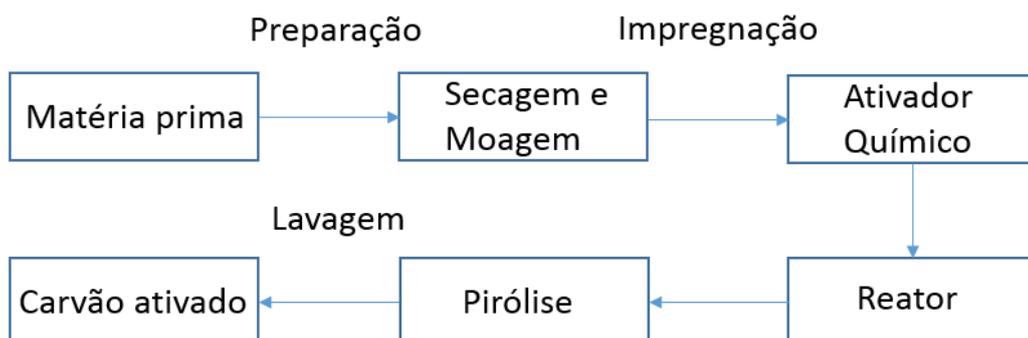
As sementes e o bagaço da uva são os principais resíduos do processo de produção vinícola. Um cacho de uva antes de ser processado, é composto por 4 a 6% de folhas e caule e o restante corresponde ao bagaço. Neste bagaço pode-se observar uma composição de 6 a 12% de casca, 2 a 5% de sementes e 85 a 92% de polpa. A semente possui de 70 a 84% de matéria sólida, sendo o restante óleos, ácidos voláteis e taninos (AGOSTINI, 2011).

Uma alternativa para as sementes que sobram no processo é a produção de farinha, e a produção de óleos para indústria cosmética por exemplo. Mesmo que esta farinha apresente um bom valor nutricional e se mostre como uma boa fonte de produção alternativa, ainda existem algumas preocupações com por exemplo o número de agrotóxicos usados, nas parreiras (GAUER; SILVA; HOFFMANN, 2018). Dente alguns estudos da produção do CA a partir da semente de uva podemos destacar o trabalho de Bahri, *et al.* (2012) e os diversos trabalhos de Demiral e Gungor (2016).

2.5 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

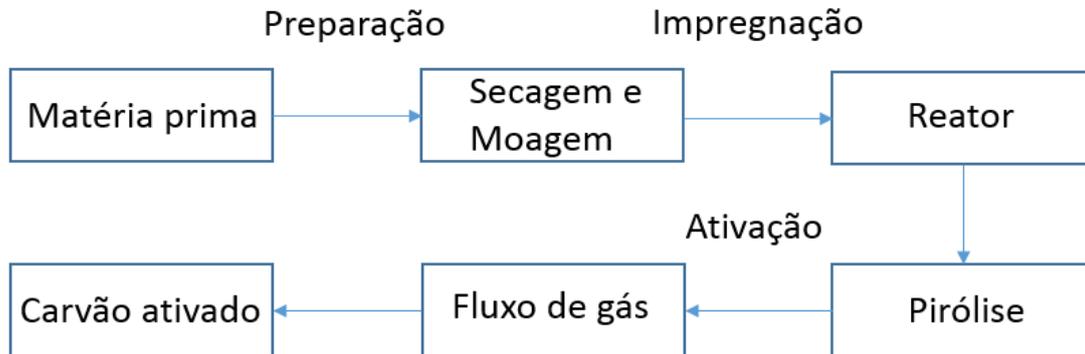
O processo de produção do CA, é relativamente simples, e consiste em uma moagem na biomassa que será matéria prima para o CA, neste caso sementes e o bagaço da uva. Seguido da carbonização da matéria orgânica (pirólise), pela ativação físicas, ou química do mesmo, e posteriores lavagens para separação das fases líquidas e sólidas. As Figuras 7 e 8, mostram os fluxogramas de produção do CA, partindo de um processo de ativação química, e de um processo de ativação físico, respectivamente (GUO *et al.*, 2018).

Figura 7 – Fluxograma da produção de CA, com ativação química



Fonte: O Autor (2019)

Figura 8 – Fluxograma da produção de CA, com ativação física



Fonte: O autor (2019)

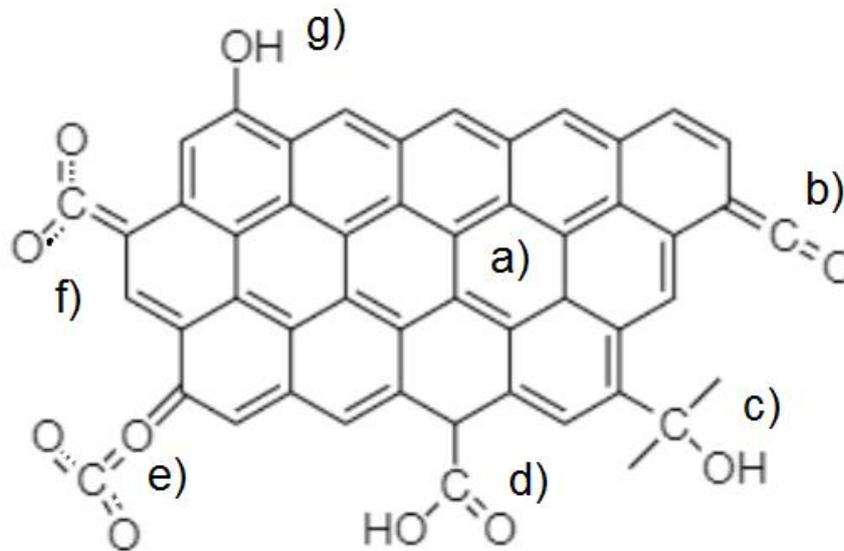
2.5.1 Ativação do carvão

Mesmo tendo uma quantidade de poros e área superficial grande, o CA passa por processos de ativação durante a sua produção. Estes processos têm como principal objetivo aumentar ainda mais a capacidade de adsorção do carvão, uma vez que segundo **Pongener et al. (2015)**, parte dos poros existentes no CA, pré-ativação, são microporos que não necessariamente tem tamanho suficiente, para que possam ser utilizados comercialmente. Por estes motivos existem dois métodos de ativação para o CA, que podem ser ativações químicas ou ativações físicas, e em alguns casos como de Marsh, H. e Rodriguez-Reinoso (2006), foram feitos os dois tipos de ativação para assim se obter um carvão ativado “mais refinado” (**PONGENER et al.,2015**).

As ativações, servem não apenas para aumentar o número de grupos funcionais na superfície, mas também para que o tamanho médio dos poros aumente, possibilitando assim que moléculas de maiores tamanhos possam ser adsorvidas pelos mesmos.

Geralmente são utilizados ácidos e bases fortes como H_3PO_4 , HCl e KOH, respectivamente, como agentes ativantes químicos, além de possibilidade de serem utilizados cloretos como FeCl e ZnCl como agentes ativantes. A adição de compostos altamente reativos acaba por modificar consideravelmente a estrutura molecular na superfície do CA, reduzindo o número de H, e introduzindo grupos mais reativos, como carbonilas, por exemplo. A Figura 9, traz um esboço da estrutura de um CA após a sua ativação, e mostra alguns dos possíveis grupos funcionais presentes na superfície do material.

Figura 9 – Estrutura de um carvão ativado



Fonte: adaptado de Yahia, Z.al-qodah e Ngah (2015)

Nota: Os principais grupos funcionais encontrados são (a) aromáticos; (b) cetona; (c) álcool; (d) ácidos carboxílicos; (e) e (f) carboxilas; (g) fenol;

Uma vez que desempenho do carvão ativado está relacionado com a quantidade de grupos funcionais em sua superfície, outros fatores a serem levados em consideração além do método de ativação, são a temperatura e o tempo do processo de carbonização (pirólise). De acordo com Borges *et al.* (2015) existe uma leve diminuição do número de grupos carboxílicos com o aumento da temperatura e do tempo de ativação. Para o processo de ativação física é necessária temperatura entre 800 °C e 1000 °C, e com o conseqüente desenvolvimento de óxidos na superfície dióxido de carbono (CO_2) é usado geralmente como gás ativante pois além de ser de mais fácil manuseio, possui taxas de reação relativamente baixas a 800°C, o que facilita a condução do processo de ativação. O processo de ativação física, acaba deixando o CA deficiente em algumas características (menor número de grupos funcionais na superfície) (Tadda *et al* 2016; GEORGE, 2015).

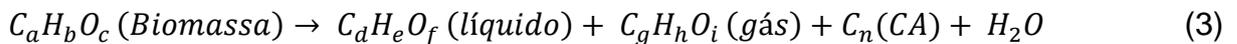
Por sua vez os grupos funcionais básicos começam a se formar com 600 °C. Com temperaturas na faixa de 700 °C a 800 °C os grupos funcionais ácidos começam a se dissolver, enquanto a formação dos grupos básicos continua. Ao fazer uma ativação química, junto com o processo de carbonização, o CA obtido terá elevada porosidade. Outro dado a se levar em consideração é de que, de acordo com Borges *et al.* (2015), a ativação química, embora necessite de temperaturas mais moderadas,

acaba gerando mais resíduos, portanto esta rota acaba sendo mais onerosa do que a ativação física (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2006).

2.5.2 Processo de carbonização

O processo de carbonização, tem sido usado para produção de carvão vegetal, há milhares de anos, e consiste na conversão de uma substância, em outras, resultantes do termo decomposição da amostra precursora, em uma atmosfera inerte, usando geralmente nitrogênio (N₂). O processo de pirólise, é uma reação heterogênea, aonde fazem-se presentes os estados sólido, líquido e gasoso. Sendo um processo que pode originar muitos produtos diferentes, o controle dos parâmetros de reação, é fundamental para obtenção do produto desejado em maior quantidade (SCHNEIDER, 2018).

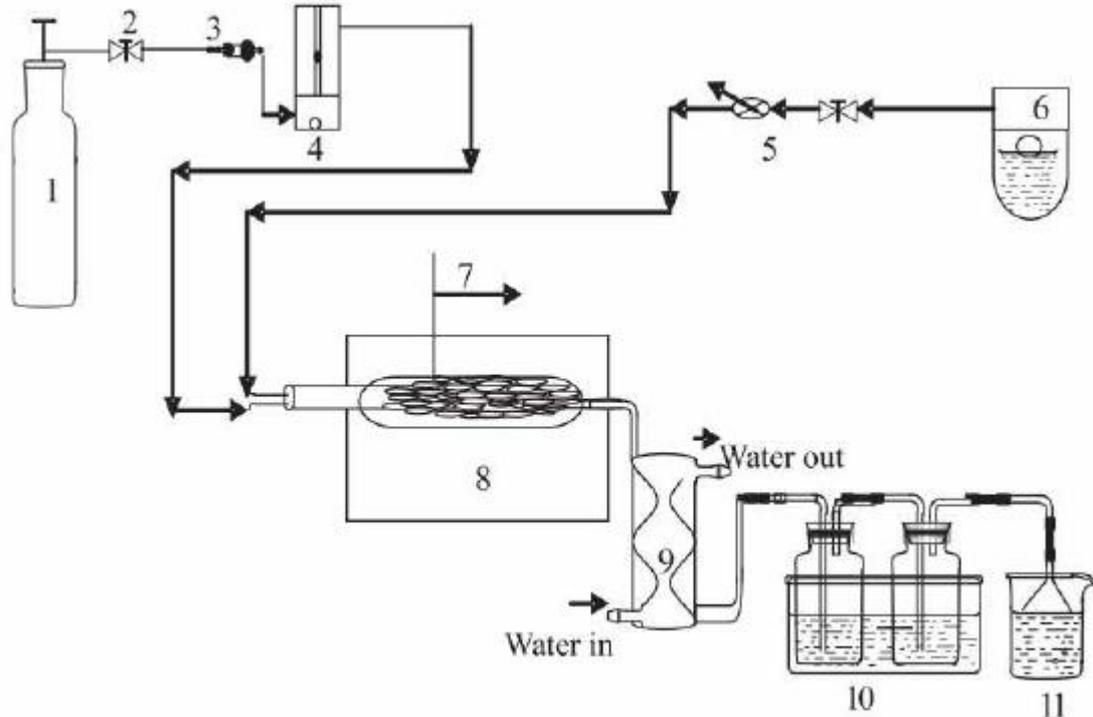
No caso da pirólise usando a semente ou o bagaço de uva, a reação desejada (equação 3), foi a da decomposição, pelo calor, dos compostos orgânicos, principalmente celulose, hemicelulose e lignina, em bio-char, bio-óleo e gases de pirólise (BASU, 2010).



Fonte: adaptado de Basu (2010).

A Figura 10, mostra um reator, aonde é conduzido o processo de pirólise, e os componentes anexados ao reator, dentre os quais podemos ressaltar, o cilindro de N₂ (1), que possibilita que a atmosfera dentro do reator seja inerte, e não haja oxidação por meio de reações com o oxigênio do ambiente, o reator de leito fixo (8), aonde ocorre a decomposição do material, e aonde também podem ser inseridos catalisadores para beneficiar a produção de algum produto específico, e os filtros e banhos de gelo (9,10), aonde se obtém o bio-óleo, já separado da fase sólida e gasosa, oriundo da reação (TADDA *et al.*, 2016).

Figura 10 - Reator de pirólise, e seus componentes.



Fonte: adaptado de Tadda *et al.* (2016)

Nota: (1) cilindro de N₂; (2) válvula; (3) válvula para o vapor; (4) gasômetro; (5) válvula de pressão; (6) aquecedor de água; (7) termopar; (8) reator de leito fixo; (9) filtro e condensador; (10) banho de gelo; (11) adsorvente.

Segundo Tadda *et al.* (2016) o processo de pirólise a altas temperaturas, causa alterações simultâneas e irreversíveis tanto na estrutura química, como física nas substâncias. Esta decomposição química da biomassa pelo calor, faz com que as ligações químicas antes existentes no material, sejam rompidas e a rearranjadas, assim como a recombinação da própria estrutura física do material. O que faz com que a estrutura das macromoléculas, se quebrem, formando compostos de menor massa, e liberando diversos compostos orgânicos, que podem ser utilizados como combustíveis. (SCHNEIDER, 2018) A decomposição pirolítica, causa a liberação de muitos gases, como (CO, H₂, CO₂, CH₄), e produz uma matriz carbonosa primária, que possui os seus poros obstruídos por resíduos como substâncias betuminosas, alcatrões, naftas entre outros. A carbonização tem como característica a produção do macroporo (SCHULTZ, 2016).

Ainda, de acordo com Scheneider (2018), a pirólise consiste em duas etapas de reação. Na primeira fase as espécies formadas, são basicamente produtos de

eliminação simples, ou radicais formados pela clivagem homolítica de ligações químicas. Estas substâncias formadas podem se submeter a novas reações de quebra de ligações na fase condensada para formação de compostos voláteis, ou participar de reações de condensação e polimerização para formação de compostos maiores, que farão parte da parte sólida ou líquida do material. Na segunda etapa as espécies voláteis originárias da primeira etapa, podem sofrer novas reações heterogêneas com os sólidos e/ou podem ocorrer mais reações na fase gasosa. A fase líquida e sólida obtida no processo são chamadas respectivamente de bio-óleo e biochar.

Para um maior controle do produto a ser obtido, a partir do processo de carbonização é necessário que certos parâmetros de reação sejam observados, Basu (2010), cita os principais parâmetros, como sendo, o tempo de residência dentro do reator, a temperatura final do processo, e a taxa de aquecimento do processo. Estes parâmetros influenciam diretamente no produto final da carbonização, por isso é de grande interesse, o controle dos mesmos para uma maior produção da fase desejada, seja ela sólida, líquida ou gasosa. Scheneider (2018) classifica alguns tipos de pirólise, em relação a fase beneficiada e aos parâmetros em questão.

a) pirólise lenta:

- Baixas temperaturas, na faixa de 400 °C, e taxas de aquecimento menores do que 2°C.s⁻¹, e elevados tempos de residência dos produtos. Favorecem a formação de resíduos carbonosos, biochar;

b) pirólise convencional:

- Velocidades de aquecimento, um pouco maiores, entre 1 e 10°C.s⁻¹, e tempos de residência mais elevados do que a pirólise lenta. Tem como objetivo a formação tanto de biochar, como de bio-óleo;

c) pirólise rápida:

- Temperaturas levemente mais elevadas do que em relação a convencional e a lenta, cerca de 500 °C, e velocidades de aquecimento entre 10 e 200 °C.s⁻¹, juntamente com tempos de residência muito baixos, inferiores a 3 segundos. Os vapores formados, são rapidamente condensados e a fase líquida é altamente beneficiada neste processo;

d) pirólise *flash*:

- Possui característica muito similares a pirólise rápida, porém com taxas de aquecimento ainda maiores, na faixa de 1000°C.s⁻¹, e tempos de residência inferiores

a 2 segundos. Usa principalmente partículas pequenas de biomassa como reagentes, e também favorece a fase líquida;

Também podem existir pirólises de gaseificação, porém a atmosfera aonde ocorre a reação não é inerte, para produção de gás combustível. Neste caso tempos de residência e taxas de aquecimento são elevados, fazem com que basicamente toda a matéria existente no reator seja decomposta.

A relação do tamanho do poro e área superficial, estão intimamente ligadas as condições de processo, principalmente com a temperatura e tempos de residência. Yahia, Z.al-qodah e Ngah (2015), realizaram estudos, referentes a influência da temperatura na área superficial, e chegaram à conclusão de que em temperaturas elevadas, cerca de 800 °C, o CA produzido possui área superficial maior do que em temperaturas mais baixas. Em temperaturas maiores, a área superficial ainda é elevada, porém ocorre um menor favorecimento para a formação de fase sólida, sendo não tão interessante promover carbonizações, para demandas de maior escala, a temperaturas acima de 900 °C. A Tabela 2 traz um compilado de diferentes tipos de biomassa, tipos de ativação e áreas de superfície.

Tabela 2 – Condições de ativação e características do CA obtido.

Matéria prima	Condição de ativação	S_{BET} (mg²/g)	V_{mic} (cm³/g)	V_t (cm³/g)	Tamanho de poro (nm)
Semente de uva	H ₃ PO ₄ , 500°C/2 h	1139	0,24	-	-
Bagaço de uva	KOH, 500°C/24 h	1455	-	0,88	-
Casca de pistache	CO ₂ , 900°C/30 min	778,1	0,22	0,47	-
Bagaço de cana-de-açúcar	Vapor, 900°C/2 h	320	-	0,17	2,1
Casca de amendoim	Vapor, 600°C/2 h	253	0,09	0,22	-
Casca de amêndoa	Vapor, 850°C/30 min	601	0,34	0,37	-
Caroço de azeitonas	Vapor, 850°C/30 min	813	0,45	0,55	-
Casca de coco	CO ₂ , 600°C/2 h	170	0,88	1,14	2,7
Casca de coco	Vapor, 1000°C/120 min	1923	0,93	1,26	2,6

Fonte: adaptado de Yahia, Z.al-qodah e Ngah (2015)

Um subproduto importante do processo produtivo do CA, são os bio-óleos provenientes do processo de pirólise. Substância como fenóis, compostos nitrogenados e outros fenóis ramificados em geral, que são de grande interesse para a indústria química e farmacêutica, e que podem ser facilmente extraídos deste processo e usados como reagentes em outros processos químicos (SCHNEIDER, 2018). Estes compostos variam de acordo com o tipo de biomassa sendo usado no processo, no entanto (YAHIA; Z.AL-QODAH; NGAH, 2015).

Outro subproduto importante, segundo Basu (2010), é a formação de gases que podem ser usados como combustíveis (CO_2 , H_2 , CO_2 , CH_4), e que também podem, por sua vez, ser reintroduzidos em alguma parte do processo produtivo, como geradores de energia, ou armazenados e vendidos para outro setor da indústria.

2.5.3 Lavagens para separação de fases

Uma vez que os processos de pirólise e ativação foram finalizados, podem ser feitos dois tipos de lavagens, uma primeira para remoção das cinzas e uma segunda lavagem para separação do bio-óleo, que pode ter ficado alojado na estrutura do material, e para retirada do possível excesso de reagente de ativação, de acordo com Soares *et al.* (2016), a primeira lavagem consiste na mistura do carvão ativado obtido com uma solução ácida, como HCl por exemplo, a temperatura ambiente e perante agitação, seguido por uma filtração a vácuo e lavagem com água destilada quente, entre 70 °C e 80 °C, até a neutralização do pH e posteriormente levado à estufa. Para a separação do bio-óleo o carvão ativado seco é misturado com diclorometano sob agitação por 30 min, e filtrado com uma bomba a vácuo, este processo pode ser repetido diversas vezes. Após as lavagens com diclorometano, é necessária uma lavagem com etanol sob agitação e nova filtração a vácuo, seguido de nova lavagem com água destilada quente para neutralização do pH.

2.6 ANALISES QUANTITATIVAS E PROCESSOS DE CARACTERIZAÇÃO

Para uma melhor compreensão das propriedades e características do CA produzido, a partir das mais diversas fontes, diversos tipos de análises podem ser realizadas. Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de: microscopia eletrônica de varredura (MEV), isotermas de adsorção de nitrogênio – Brunauer Emmett Teller (BET), e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FITR).

a) microscopia eletrônica de varredura:

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), é técnica responsável pela obtenção de imagens de alta resolução da superfície da amostra. Consiste basicamente na utilização de um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra. Estes elétrons do feixe interagem com os elétrons da amostra, o que altera a sua trajetória e sua velocidade, o choque entre os elétrons gera diferenças de potencial, que são lidas em um detector, e com o auxílio de um software, são formadas as imagens da superfície da amostra em questão; (KESTENBACH, 1994)

b) isotermas de adsorção de nitrogênio – Brunauer Emmett Teller:

O método de BET é uma extensão do modelo de Langmuir, portanto faz algumas considerações sobre o mecanismo de adsorção, com algumas alterações. Esta técnica, consiste na adsorção de um gás inerte, geralmente nitrogênio, o equilíbrio entre a fase gasosa e a fase adsorvida, conduz a distribuições de moléculas na superfície, sendo esta uma função da pressão. Considera-se que a formação das multicamadas é equivalente a condensação do adsorvato. Com os números da concentração de nitrogênio adsorvido, pode-se calcular a área superficial, o que estará intimamente ligado a eficiência do CA; (NADERI, 2014)

c) espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier:

A espectroscopia, consiste na emissão de radiação eletromagnética em uma amostra, quando está radiação tem a mesma frequência que a amostra em questão, a amostra sofre um momento dipolar. A energia transmita a amostra é registrada em um eletrodo de referência, enquanto outro eletrodo, registra a quantidade de energia espalhada ou absorvida. A partir da informação da energia que a amostra recebe, é possível determinar os tipos de ligações químicas no material em questão (STUART, 2015).

2.7 REMOÇÃO DE COMPOSTOS RESPONSÁVEIS PELA TURBIDEZ DE VINHOS

Um estudo sobre a clarificação de sucos foi realizado por Carabasa *et al.* (1998), aonde foram comparados três tipos diferentes de CA, para a clarificação de suco de pêssigo. Foi constatado que o tempo ótimo de contato do CA com o suco ficou em torno de 10 a 15 min, com temperaturas próximas à ambiente, os autores descreveram que o suco, foi clarificado e ficou com uma coloração “normal”, com remoção de 97% da turbidez do suco.

Arslanoğlu, Kar e Arslan (2004), constataram que a velocidade de adsorção no início do processo de clarificação do suco de pêssego era extremamente alta, e com o passar do tempo, tinha tendência a se estabilizar em um valor máximo, ou seja, virar uma assíntota. Outro fator que aumentou a velocidade de adsorção foi a quantidade de CA utilizado e a temperatura. Também foram estudadas formas de separação do CA das partículas presentes na polpa do suco de pêssego, e para tal separação seriam necessárias, filtrações em membranas com diâmetros inferiores a 5 µm.

Solís-Fuentes *et al.* (2019), estudou a produção de CA a partir do bagaço de cana-de-açúcar, o uso do CA na filtração do suco de cana puro, se mostrou uma técnica menos agressiva, e que consegue manter os valores nutricionais, com menor gasto energético e poluição gerados do que os tratamentos químicos e físicos, utilizados atualmente. De acordo com os autores o CA obtido conseguiu remover cerca de 98% da coloração do suco a temperaturas ambientes.

Teimouri, Salem e Salem (2019), realizaram um estudo sobre a conversão catalítica de cascas de alimentos em geral em CA, com o auxílio de micro-ondas durante a impregnação, para a clarificação de xaropes de milho. O método proposto por estes autores, possui uma preparação do CA, extremamente rápida, de 30 min, e as condições ótimas de processo foram uma pirólise conduzida a 500°C, com um tamanho de poro médio de 2.4 nm, o qual obteve uma eficiência de 94% no processo de descoloração.

Purnomo, Castello e Fiori (2018), desenvolveram CA a partir da semente de uva, utilizando da ativação básica (KOH), e realizaram diversos experimentos variando as razões de ativante e de temperatura do processo, aonde ficou constatado que com o aumento da temperatura e da razão, a área superficial tende a aumentar, até chegar a uma razão limite aonde começa a haver o colapso dos microporos da estrutura do CA.

Demiral e Gungor (2016), produziram CA a partir do bagaço de uva com a utilização de H₃PO₄ como ativante, as condições ideais de processos foram com a carbonização ocorrendo a 500 °C e uma razão de ativação de 5:1. O CA obtido apresentou uma perda de capacidade de adsorção baixa, mostrando que a reutilização pode ser um indicativo de que esta pratica pode ser ainda mais lucrativa para as indústrias.

No Brasil, Borges, *et al.* (2015), estudaram a obtenção do CA a partir de resíduos de madeira de candeia, uma vez que o Brasil não é autossuficiente na

produção de carvão, e acaba por importar grandes quantidades, mesmo possuindo diversos tipos de resíduos agroindustriais. O CA obtido pelos autores, obteve resultados satisfatórios, o que prova que se for investido em pesquisas, pode-se aumentar e muito a produção interna, gerando empregos e renda para o país.

López *et al* (2001), fizeram testes utilizando CA e outros adsorventes, como bentonita por exemplo, para a clarificação de vinhos, e constatou-se que mesmo com outros adsorventes envolvidos, o CA é responsável sozinho por uma grande parte da adsorção promovida, e que o vinho mantém suas propriedades organolépticas mesmo após a adsorção.

Olivares-marín *et al.* (2008) testou a capacidade de adsorção do CA utilizando um ativante ácido (H_3PO_4), um básico (KOH) e um sal ($ZnCl_2$), para observar qual dos grupos funcionais obtidos na superfície, tem mais afinidade para a remoção de uma toxina que se desenvolve enquanto o vinho está em produção (OTA), e obteve resultados satisfatórios para a remoção da toxina, mas não para remoção de fenóis e polifenóis.

Corcho-Corral, *et al.* (2005), utilizaram vinhas de parreiras como matéria-prima para produção de CA, com o intuito de utiliza-lo para a remoção de compostos fenólicos presentes em vinhos brancos, foi utilizado H_3PO_4 para ativação, e foram constatadas diferenças significativas, tanto na coloração final do vinho como na quantidade removida de compostos fenólicos, além do fato de que o CA obtido, apresentou características muito similares ao CA vendido de forma comercial (fontes minerais).

3 METODOLOGIA

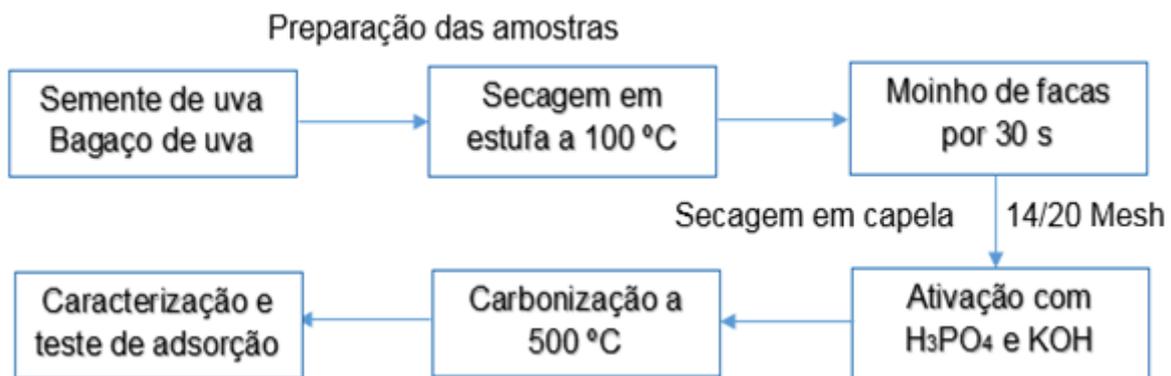
3.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho sementes de uva, cedidas pelo Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos da Universidade de Caxias do Sul, e bagaço de uva cedido pela Vinícola Salton foram utilizadas como matéria prima para a obtenção do CA. Para a ativação das sementes será utilizado ácido fosfórico (H_3PO_4) (Reagen 85%) e hidróxido de potássio (KOH).

3.2 MÉTODOS

Os métodos empregados neste estudo, seguem a sequência experimental apresentada na Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma do processo de produção do CA com ativação química



Fonte: O autor (2020)

3.2.1 Moagem e ativação química das sementes

Uma amostra de 355,5g de sementes de uva, foram secas em estufa a 100°C, por 24 h, para remoção total da água presente no material.

Porções de 35 g foram moídas em moinhos de facas tipo Wyllie TE-650 (TECNAL), por 45 s. Após, o material particulado foi peneirado manualmente por meio de peneiras do tipo Mesh-Tyler, por um tempo de 15 min. O material particulado retido na peneira entre 12-20 Mesh foi utilizado para a etapa seguinte de ativação química.

3.2.1.1 Ativação ácida

Para a ativação ácida, foi empregada a metodologia descrita por Bhari *et al.* (2012), com algumas modificações. As sementes moídas foram separadas em duas

porções contendo 50 g cada. Uma porção foi ativada utilizando 100 mL de solução aquosa de H_3PO_4 7,7 mol L^{-1} . A mistura foi submetida a uma agitação magnética contínua e aquecida a uma temperatura de 85°C, por 2 h. Após, a fase líquida foi removida por filtração, com o auxílio de uma peneira comum, e o sólido resultante foi lavado com água destilada para a remoção do excesso de ácido e posteriormente seca a temperatura ambiente por 12 h, e após o material foi seco em estufa a 100°C, por 24 h.

3.2.1.2 Ativação básica

Para a ativação básica, foi empregada a metodologia descrita por Purnomo, Castello e Fiori (2018), com algumas modificações. A segunda porção de 50 g foi submetida a uma ativação básica, utilizando 250 mL de uma solução aquosa de KOH 20% (m/v), resultando em uma razão de KOH e sementes de 1:1. A mistura foi submetida a uma temperatura de 85°C este e sob contínua agitação magnética, por 2 h. Após, a fase líquida foi removida por filtração, com o auxílio de uma peneira comum, e o sólido resultante foi lavado com água destilada para a remoção do excesso de ácido e posteriormente seca a temperatura ambiente por 12 h, e após o material foi seco em estufa a 100°C por 24 h. A totalidade das massas obtidas foram encaminhadas então para pirólise.

3.2.2 Moagem e ativação química do bagaço de uva

Foi separada uma amostra de 1,15 kg de bagaço de uva, e as mesmas secas em estufa a 100°C, durante um período de 48 h, para remoção do excesso de umidade material. O processo de pré-tratamento e ativação foi feito de forma análoga ao método proposto para as sementes. Sendo que foram utilizadas duas alíquotas de 40 g de material seco, a primeira ativada utilizando 50 mL de solução aquosa de H_3PO_4 7,7 mol L^{-1} e a outra utilizando 125 mL de uma solução aquosa de KOH 20% (m/v), resultando em uma razão de KOH e sementes de 1:1.

3.2.3 Preparo do carvão ativado pela carbonização das sementes e do bagaço da uva

Após os processos de ativação e pré-tratamento, as sementes e o bagaço foram carbonizadas em um reator tubular de pirólise SANCHIS (Figura 12), no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio). A carbonização ocorreu com uma taxa

de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, e um fluxo de nitrogênio de 100 mL min^{-1} por um período de 2 h. A temperatura final do processo foi de 500°C , e a duração total de foi de 155 min. Ao final do processo o reator foi resfriado à temperatura ambiente, sob constante fluxo de N_2 .

Figura 12 – Reator de pirólise SANCHIS



Fonte: O autor (2020)

3.2.4 Caracterização dos carvões ativados

3.2.4.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformado de Fourier (FTIR)

As funções carbônicas presentes na superfície do CA foram caracterizadas por FTIR. As medidas serão realizadas em um FTIR-Impact 400 da Perkin-Elmer utilizando o modo ATR de diamante, com resolução de 2 cm^{-1} de $4.000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ utilizando 64 varreduras.

3.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

A superfície topográfica do CA foi avaliada pela técnica de MEV-FEG. As análises serão feitas em equipamento Mira3 da Tescan, utilizando uma diferença de potencial de 15 kV e ampliações de 70, 500, 5.000 e 30.000 vezes.

3.2.4.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método de BET

A área superficial, assim como o volume e o diâmetro dos poros foram caracterizadas por adsorção e dessorção de nitrogênio tendo isoterma em $-195,85\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um analisador de área superficial e porosimetria (QUANTACHROME INSTRUMENTS, Nova 1200). As amostras foram degaseificadas sob vácuo a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 h antes da análise. A área superficial foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o tamanho de poro e sua distribuição por BJH. O volume total de poros ($V_{0.98}$) será determinado pela quantidade de nitrogênio adsorvida a $P/P_0 = 0.98$.

3.2.5 Clarificação do vinho

A metodologia para a clarificação do vinho, será feita de forma análoga a descrita por Carabasa *et al.* (1997), o mesmo propôs que amostras de vinho, passarão por um tratamento térmico por 24 h em uma estufa a 70°C . Passado este tempo será medida a absorvância do vinho com 420 nm, para determinar a quantidade de compostos fenólicos, polifenólicos e OTA presentes na mistura.

Serão então adicionadas ao suco, quantidades do CA em uma proporção de 0.01 g para cada 0.2 g de vinho. As soluções obtidas irão ser colocadas em um banho de água a temperatura ambiente por um período de 24 h, para que condições de equilíbrio sejam obtidas. Passado o tempo de banho, as amostras serão encaminhadas para a leitura da absorvância, utilizando o mesmo comprimento de onda (420 nm) para verificar a quantidade de compostos que ainda permaneceram no vinho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Quantificação do material particulado após a peneiração

As perdas após a moagem e peneiração para as sementes foram de 0,14%, ou seja, podem ser consideradas nulas, uma vez que grande parte do retido ficou nas peneiras com menores valores de Mesh. O que indica que o tempo de 45 s não é o suficiente para que as sementes sejam completamente pulverizadas. O controle do período de moagem é intimamente ligado ao tamanho de partícula desejado e neste caso em questão a fração Mesh 14/20 foi amplamente favorecida, em relação a granulometrias menores. Os dados referentes aos resultados da moagem das sementes podem ser encontrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados da moagem das sementes de uva

Escala Mesh	Diâmetro médio (mm) ^a	Massa (g)	Fração mássica ϕ (%)
>14	> 1,19	104,15	0,293
14/20	1,0155	166,06	0,468
20/28	0,718	49,36	0,139
28/48	0,446	29,81	0,084
<48	<0,446	5,62	0,016

^a = Referente ao diâmetro médio das peneiras.

Fonte: O autor (2020)

Das alíquotas iniciais de 50 g, após o processo de ativação foram obtidos 40 g de carvão utilizando ativação ácida, e 41,47 g de material carbonáceo ativado com base. As misturas apresentaram alta viscosidade e turbidez, ou seja, parte do material carbonáceo colocado acaba sendo dissolvido nas soluções, ainda, esta perda de massa foi de 20% para a ativação ácida e de 17,06% para a básica. Outro fator que pode diminuir o rendimento final do material carbonáceo por via ácida, em relação ao básico, é o fato do H_3PO_4 causar a clivagem de ligações químicas de forma mais intensa do que o KOH, o que pode ocasionar a perda de material em pequenas partículas, que passam pela peneira. Também pode se justificar pelo método como foi conduzida a peneiração após o final do processo, que por ser um processo manual, e de certa forma, rústico, as perdas podem ter sido maiores do que seriam em um processo automatizado.

Enquanto as sementes não apresentaram perda de massa durante a secagem inicial, o bagaço, o qual apresenta uma quantidade de água superior apresentou uma redução de massa de 67,1%, e passou dos 1,15 kg iniciais para 378,5 g. No caso do

bagaço, as bateladas para moagem foram de 40 g ao invés das 35 g para as sementes, e o tempo de moagem foi reduzido para 30 s.

Utilizando o bagaço como matéria-prima, foram observadas perdas de 6,12 g durante a moagem, o equivalente a 1,62%, uma vez que ao contrário das sementes o bagaço apresentou uma resistência a moagem significativamente menor, isso se dá pelo fato de que o mesmo é composto basicamente por folhas, cascas, e por um número menor de sementes. Após a moagem foi selecionada a fração 14/20, mesmo que presente em menor quantidade, esta foi selecionada para manter a mesma granulometria do carvão obtido a partir da semente pura, para uma comparação mais precisa do resultado final e de qual é a real influência da origem do carvão. Os resultados da moagem do bagaço podem ser encontrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados da moagem bagaço de uva

Escala Mesh	Diâmetro médio (mm) ^a	Massa (g)	Fração mássica ϕ (%)
>14	> 1,19	27,88	0,074
14/20	1,0155	70,03	0,185
20/28	0,718	55,75	0,147
28/48	0,446	199,09	0,526
<48	<0,446	19,64	0,052

^a= Referente ao diâmetro médio das peneiras.

Fonte: O autor (2020)

Assim, foram obtidas 23,5g de material carbonáceo com ácido e 18g de material carbonáceo com base. A diferença entre as massas observadas, neste caso foi maior do que em relação as sementes e como as condições foram as mesmas do que para as sementes, foram observados os mesmos problemas. Perdas de 32,85% e 48,57% em relação as 35 g iniciais de cada batelada, foram observadas na ativação ácida e básica, respectivamente. Porém no caso das sementes, o percentual de redução observado foi menor, e uma das explicações possíveis é que mesmo possuindo uma granulometria igual, o produto de moagem obtido a partir da semente possuía uma aparência muito mais homogênea do que o obtido do bagaço.

A composição das sementes apresenta uma concentração maior de lignina do que o bagaço, o qual possui além de menos lignina na estrutura, uma maior “desordem estrutural”, ou seja o mesmo está mais suscetível a ação do ácido ou da base, por isso sua superfície se mostrou mais irregular (Okman, *et al.*2014).

Esta característica do bagaço pode ter facilitado as perdas durante o processo de tamisação. Outra hipótese é a de falhas experimentais durante a última lavagem e peneiração da fração ativada via base.

Com base nos experimentos realizados, pode-se constatar que o processo utilizando o bagaço de uva demanda uma quantidade de matéria-prima bruta muito maior do que apenas utilizando sementes, para cada 40 g de carvão obtido pelas sementes seriam necessários 2,3 kg de bagaço (úmido). Porém outro ponto a ser observado, foi a granulometria escolhida para o experimento. As sementes de uva possuem uma resistência a moagem, muito superior à do bagaço, ou seja, nas mesmas condições, ou em condições semelhantes, de moagem, o bagaço irá apresentar uma granulometria menor em relação as sementes, se fossem utilizadas partículas com diâmetros menores, a razão entre quantidade de sementes e de bagaço seria cada vez menor.

Uma vez que o processo de separação das sementes do bagaço, pode ser complicado, e de certa forma, até o momento este processo tem se mostrado desnecessário, uma vez que não existem dados na literatura que comprovem que existe uma capacidade de adsorção maior partindo apenas de sementes puras.

4.2 Condições de pirólise

O rendimento do processo de pirólise foi de 42,5% para o CA, de acordo com a Equação 4. Onde W_0 é a massa inicial de amostra, W_e é a massa de char medida ao final do processo e teor de cinzas do processo, pode ser desconsiderado, uma vez que o processo praticamente não produz cinzas (BASU, 2010).

$$Y_{char} = \frac{W_e}{W_0} \quad (4)$$

Este foi rendimento o obtido a partir de sementes e ativado por ácido, este rendimento pode ser considerado um pouco abaixo do esperado, que seria de em torno de 50%, uma das causas responsáveis pelo rendimento ser um pouco alterado, pode ser a utilização de barcas (Figura 13) para abrigo do carvão durante o processo, ao invés do mesmo estar “solto” no reator.

Figura 13 – Barcas que acondicionaram o CA



Fonte: O autor (2020)

A quantidade de óleos obtidos durante a pirólise foi calculada através do peso dos borbulhadores, antes e depois do processo, e a quantidade obtida foi de 0,57 g, um rendimento de 1,43%, o que mostra que as sementes de uva apresentam pouca oleosidade, e as lavagens sucessivas com ácidos, acabaram por reduzir mais ainda o teor de óleos obtidos na reação (AGOSTINI, 2011).

Para o cálculo do rendimento da fase líquida, é dado de acordo com a Equação 5, aonde W_0 é a massa inicial de amostra, W_{b0} é a diferença de massa entre os borbulhadores antes e depois do processo e A é o teor de cinzas (BASU, 2010).

$$Y_{\text{óleo}} = \frac{We}{W_{b0}} \quad (5)$$

Para a fase gasosa o rendimento é calculado apenas somando as massas obtidas em bio-óleo e subtraindo da quantidade inicial. Neste caso o rendimento para a fase gasosa foi de 56,07%.

Os rendimentos obtidos na carbonização demonstram que as condições utilizadas no processo, podem ser consideradas ideais, ou perto delas. Com o aumento da temperatura final do processo, pode começar a acontecer a degradação dos compostos ácidos na superfície do carvão, o que iria acarretar em uma diminuição da capacidade de adsorção do carvão. E com o aumento do tempo de residência, iria

acarretar em uma diminuição do rendimento da fase sólida, e um aumento da produção de gases.

4.3 Comparativo de condições de processo entre CA obtido da semente e do bagaço

4.3.1 TEMPERATURA

Embora existam registros na literatura de carvões ativados passando por processos de pirólise em faixas de temperaturas de até 1100 °C, estudos recentes comprovam que temperaturas tão altas e condições mais severas não são necessárias para que a ativação seja bem sucedida. Nos estudos realizados utilizando bagaço e sementes de uva especialmente, nota-se que a faixa de temperatura entre 400 e 500°C tem se mostrado ideal, como relatado por Bhari *et al.* (2012) e Demiral e Güngör (2016).

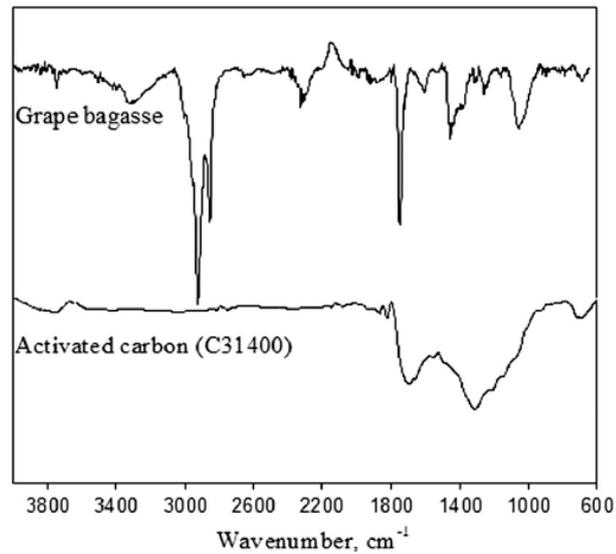
A temperatura está intimamente ligada a dois fatores, já discutidos anteriormente, que são rendimento da fase sólida na carbonização, e no tamanho e distribuição de poros do CA. Com o aumento da temperatura mais voláteis são liberados durante o processo, estes voláteis acabam por aumentar a área superficial do CA em questão, porém também pode haver o colapso de poros, o que de certa forma balanceia o processo. O custo de um processo a temperaturas mais altas, é o menor rendimento, nestes casos cabe uma análise individual sobre o caso, se o produto a ser filtrado utilizando o CA é extremamente difícil de ser retirado, cabe um processo a temperatura mais alta. No caso de filtrações mais comuns, aonde o processo não é extremamente refinado, cabe investir em quantidades maiores obtidas ao invés de uma qualidade acima da média.

4.3.2 ANÁLISE DE FTIR

Para comparação entre o CA obtido através do bagaço e da semente, foram utilizados os espectros de FTIR obtidos por Demiral e Güngör (2016) e Purnomo, Castello e Fiori (2018).

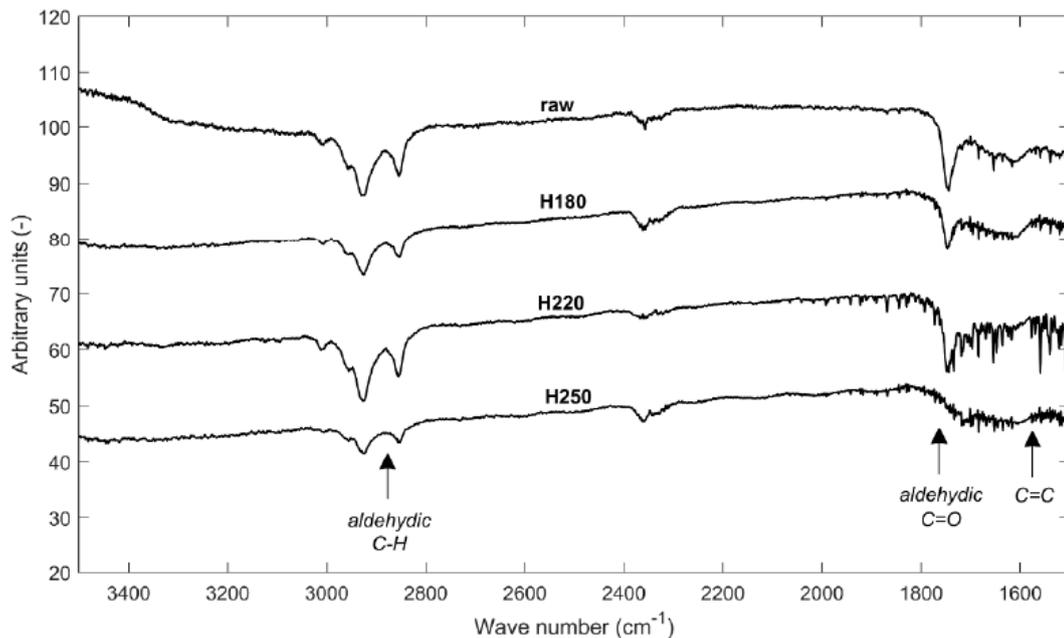
Na Figura 14 podem ser observados os espectros, do CA obtido a partir de bagaço e ativado com H₃PO₄ em comparação ao bagaço não ativado, e na Figura 15 pode ser observado o espectro do CA obtido através das sementes e ativado com KOH.

Figura 14 – FTIR para o bagaço ativado com H_3PO_4 e sem ativação



Fonte: Demiral e Gungor (2016)

Figura 15 – FTIR para as sementes ativadas com KOH



Fonte: Purnomo, Castello e Fiori (2018)

Como pode ser observado, o carvão que não sofreu nenhuma ativação tem mais bandas de adsorção do que ambos carvões que passaram por processos de ativação, o que pode ser um indicativo de que alguns dos grupos funcionais presentes na superfície do material podem desaparecer durante os processos de carbonização e de ativação.

Na Figura 14, a banda na região de 3450 cm^{-1} mostra a presença de hidroxilas, o que pode ser a presença de álcoois, fenóis ou ácidos carboxílicos. A banda de 2900 cm^{-1} é relacionada a vibração de ligações simples C-H, e pode ser observada apenas no espectro do material não ativado, o que é um indicativo de que houve uma remoção significativa do H presente na amostra após ativação ácida. A banda de 2325 cm^{-1} indica a vibração de ligações triplas entre carbonos ($\text{C}\equiv\text{C}$). Em 1750 cm^{-1} está indicada a presença de grupos C=O, provavelmente indica a presença de ésteres, cetonas e ácidos alifáticos. A banda de 1620 cm^{-1} indica ligações duplas entre C e O, presentes em carbonilas. E em 1500 cm^{-1} é observada a vibração de ligações C=C em aromáticos. No CA ativado com H_3PO_4 esta banda é deslocada para o intervalo entre 900 e 1200 cm^{-1} , o que pode ser acarretado graças a presença de fosfatos oriundos da ativação química. (DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016)

Na Figura 15, podem ser observados praticamente os mesmos picos do que no CA ativado com ácido. Exceto por um pico um pouco maior na faixa de 2900 cm^{-1} , indicando a presença de ligações entre C-H, ligados a cadeias de C saturadas. O pico para alcenos, está mais presente conforme existe um aumento da temperatura a que o CA foi submetido, o que indica que os compostos aromáticos começam a se decompor a temperaturas mais elevadas, Também pode ser observado que em maiores temperaturas os picos de carbonila ficam menos intensos, uma vez que grande parte dos compostos contendo O, são eliminados da superfície. Ainda segundo Purnomo, Castello e Fiori (2018), o CA obtido sem a presença de grupos funcionais oxigenados pode abrir um interessante prospecto para fins comerciais, uma vez que a superfície do CA, pode receber grupos adequados para funções específicas.

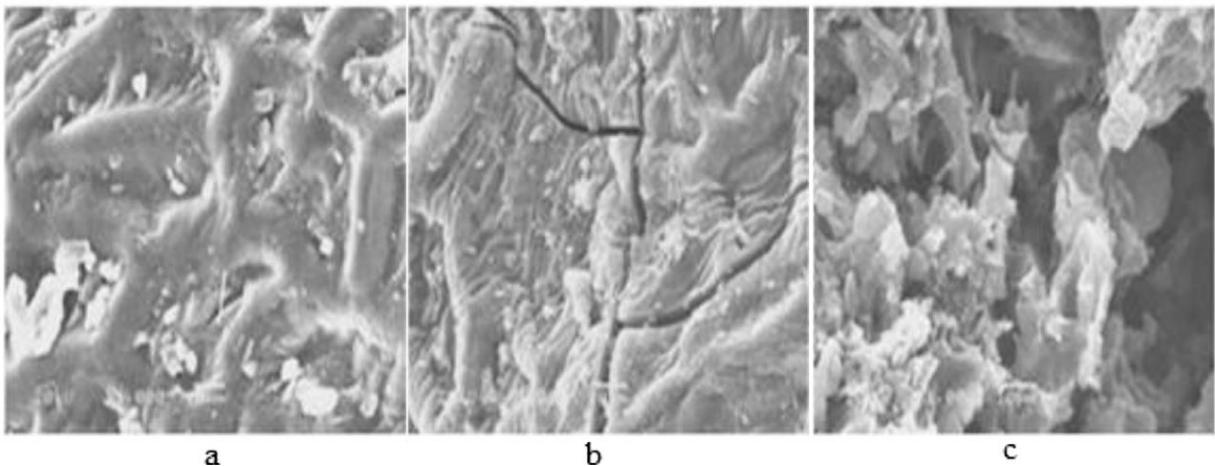
4.3.3 Área superficial e distribuição de poros

4.3.3.1 Análise microscópica

A análise da superfície do carvão ativada feita no MEV por Demiral e Güngör (2016), Figura 16, mostra a diferença entre apenas o bagaço (a) e o CA impregnado com H_3PO_4 em uma razão de 1:1 e carbonizado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (b), e CA impregnado em uma razão de 1:5 e carbonizado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (c). Pode-se observar que a o bagaço possui superfície extremamente irregular e ausência total de cavidades, no carvão impregnado com uma razão de 1:1 a superfície começa a mostrar alguma

porosidade, mas ainda é relativamente “homogênea”, o que mostra que esta razão de ativação ainda é muito baixa para que o CA possa ter boas propriedades de adsorção. Já no CA impregnado com razão de 1:5 nota-se o surgimento de poros e de cavidades na estrutura do carvão, o que seria um indício de aumento de área superficial. Demiral e Güngör (2016), ainda supõem que as cavidades que surgem na estrutura, eram espaços ocupados pelo ácido, antes do processo de carbonização, e que posteriormente foi evaporado, deixando o espaço vazio.

Figura 16 – Superfície do carvão vista por MEV

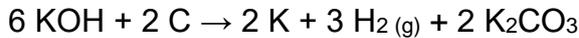


Fonte: Demiral e Güngör (2016)

4.3.3.2 Volume e distribuição de poros

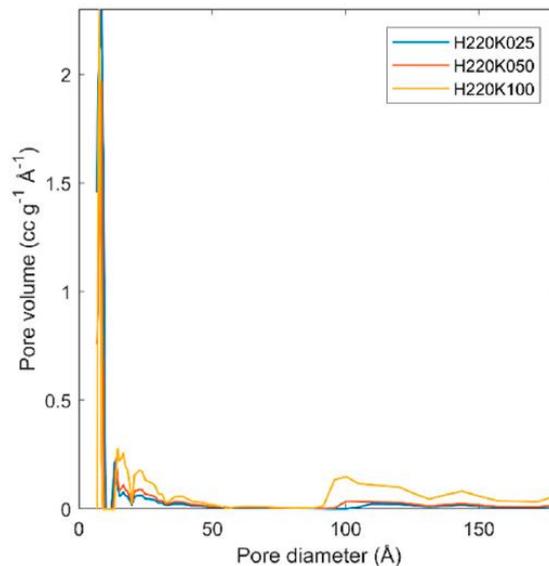
A distribuição e tamanho dos poros, é um dos principais elementos quando se trata de caracterização do CA. Ela é principal responsável pelas propriedades de equilíbrio e de cinética dos materiais porosos. Nos estudos realizados em relação ao CA obtido a partir tanto do bagaço quanto da uva, nota-se que maiores quantidades de ativadores químicos, sejam eles básicos ou ácidos, induzem o aumento da formação de microporos e mesoporos, e com o aumento da temperatura de carbonização os menores poros tender a sofrer um colapso na sua estrutura, o que tende a aumentar o tamanho médio dos poros, por exemplo, sob as mesmas condições de ativação e com o aumento da temperatura de 400 °C para 600 °C o diâmetro médio dos poros aumento de 20,15 para 26,31 Å (PURNOMO, CASTELLO e FIORI, 2018, DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016).

Segundo Maneerung *et al* (2015), a reação de formação dos poros durante a ativação com KOH está relacionada com a gaseificação do material carbonáceo, descrita pela reação abaixo:



Na Figura 17, pode-se visualizar um pico claro no tamanho dos poros do CA, que representam uma área de microporos de 302 832 e 621 (m^2/g), respectivamente e como a razão de impregnação aumenta a quantidade de poros. O aumento de ativantes fez com a quantidade de mesoporos entre 20 e 50 Å aumentasse de forma significativa. Outra mudança significativa é o aumento dos microporos de 10 para 20 Å, vale a pena ressaltar que poros extremamente pequenos, não tem capacidade de adsorção, uma vez que a substância a ser adsorvida possa ser maior que o poro, ou que o caminho até o sítio seja muito apertado para que o poro seja ocupado.

Figura 17 – Distribuição dos diâmetros dos poros do CA



Fonte: Purnomo, Castello e Fiori (2018)

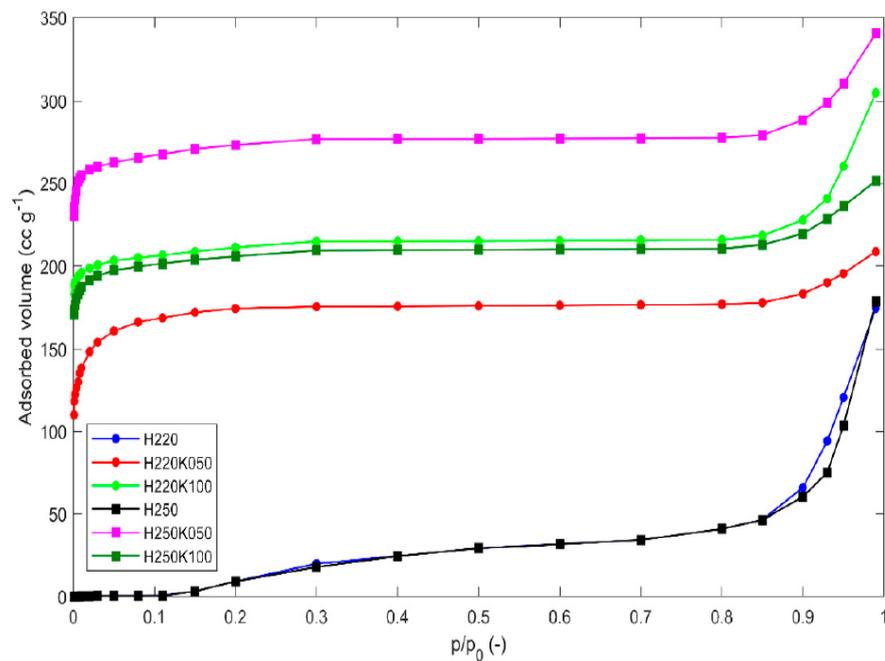
4.3.3.3 Área superficial

A identificação das estruturas porosas na superfície do CA pela adsorção e dessorção de gases (BET), é algo essencial a ser feito antes de experimentos com líquidos. A Figura 18 traz um compilado de isotermas de adsorção e dessorção para

as sementes e a Figura 19 mostra as isotermas utilizando tanto o bagaço de uva como precursores.

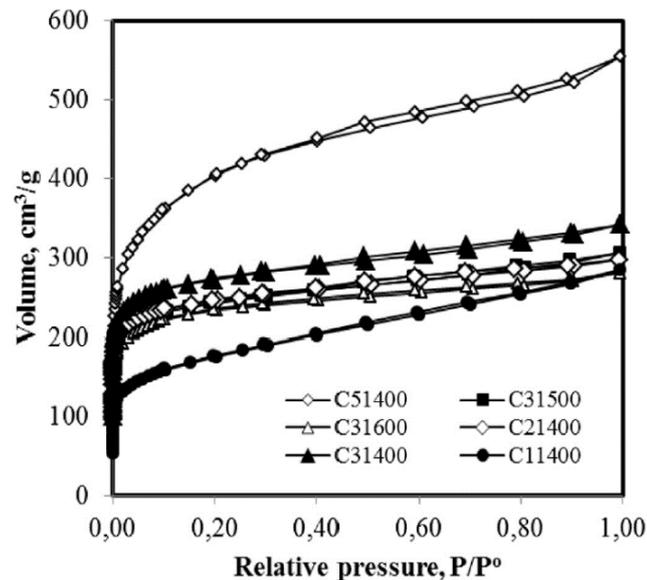
Quando se parte da análise de carvões que não passaram por processo de ativação, são observadas isotermas do tipo 2, que segundo a IUPAC, são características de estruturas que possuem maior número de mesoporos e macroporos, enquanto os carvões que passaram por processos de ativação apresentam isotermas do tipo 1, as quais são côncavas para baixo e mostram que a adsorção de N_2 chega rapidamente a um valor limitante e se mantém próxima a aquele valor, o que indica a presença de microporos em maiores quantidades, ou seja são adsorventes de maior eficácia. Na parte final dos gráficos, aonde a razão P/P_0 é maior, existe um aumento repentino do volume adsorvido, o que indica que mesmo passando por processos de ativação, macroporos ainda se fazem presentes na superfície do material (PURNOMO, CASTELLO e FIORI, 2018).

Figura 18 – Isotermas de adsorção para as sementes de uva



Fonte: Purnomo, Castello e Fiori (2018)

Figura 19 – Isotermas de adsorção para o bagaço de uva



Fonte: Demiral e Güngör (2016)

Enquanto a Tabela 5 traz um comparativo entre os carvões obtidos de uva, seja de semente ou bagaço, e de outras fontes não renováveis e renováveis, considerando todos em suas condições ótimas de produção.

Tabela 5 – Comparativo entre condições de ativação, matérias-primas e área superficial

Material precursor	Ativante	Razão de ativação (p/p)	Temperatura de pirólise (°C)	S _{BET} (m ² /g)	Autor
Sementes de uva	KOH	1,00	800	1222	Okman <i>et al.</i> (2014)
Sementes de uva	H ₃ PO ₄	3,00	500	1139	Bahri. <i>et al.</i> (2012)
Bagaço de uva	KOH	5,0	400	1455	Demiral e Güngör (2016)
CA comercial	-	-	-	810.97	-
Grão de bico	KOH	0,5	820	2082	Maneerung <i>et al.</i> (2015)
Talo de algodão	KOH	1,25	-	729	Deng <i>et al.</i> (2010)
Sementes de avelã	KOH	2	900	2319	Kwiatkowski and Broniek (2017)
Serragem de madeira	K ₂ CO ₃	1,25	700	1496	Foo and Hameed (2012)
Casca de arroz	KOH	5,00	850	2696	Muniandy <i>et al.</i> (2014)
Madeira de Candeia	Físico	-	900	1036	Borges, W. M. S. <i>et al.</i> (2015)

Fonte: Compilado pelo autor (2020)

As diferenças nas áreas superficiais como mostrado na tabela sofrem influência dos processos de ativação e condições de pirólise, mas a quantidade carbonácea na estrutura do material precursor ainda é algo a ser observado, alguns materiais possuem uma maior viabilidade para ser matéria-prima do que outros, como por exemplo o talo de algodão, mesmo utilizando uma boa razão de ativador para massa de carvão, a área final não é elevada em comparação a outros.

4.4 EFEITO DA CLARIFICAÇÃO

4.4.1 Redução de polifenóis

O estudo sobre a clarificação do vinho tinto que recebeu o tratamento de CA puro, e outra amostra que recebeu CA com a adição de bentonita (outro tipo de adsorvente), realizado por López *et al* (2001), demonstra uma redução significativa na quantidade de compostos polifenólicos em ambos os casos, algumas das substâncias mapeadas durante o processo podem ser encontradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Redução de compostos polifenólicos no vinho

Composto	Percentual de diminuição (%)	
	Carvão ativado	Carvão ativado e bentonita
Catequina	31,81	38,13
Ácido caftárico	16,13	11,47
Aldeído protocatecuico	52,46	46,93
4-Hidroxibenzaldeído	11,78	7,21

Fonte: Adaptado de López *et al* (2001).

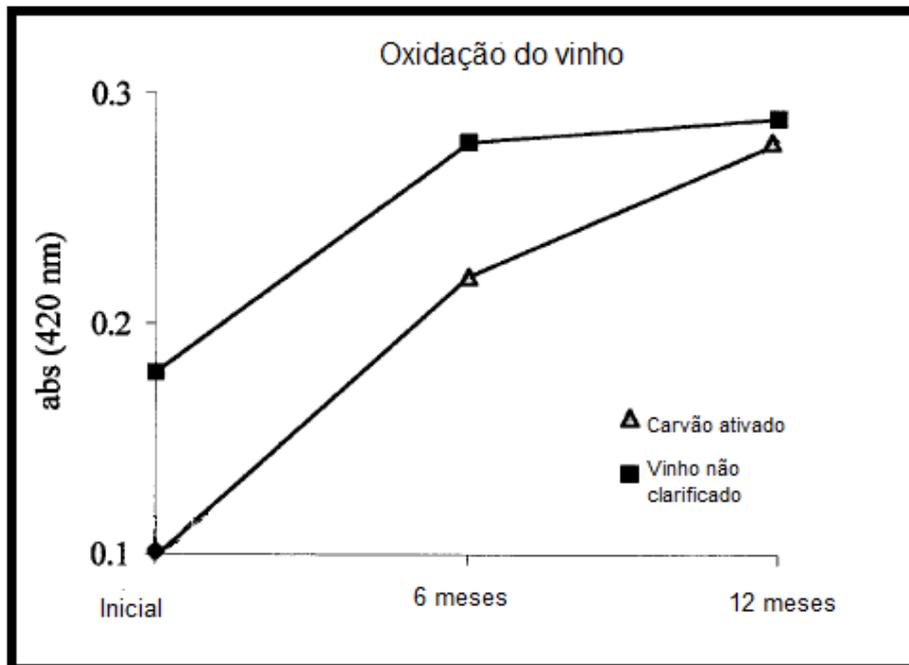
Pode-se perceber que as diminuições da quantidade de compostos aonde foram aplicados os dois adsorventes é parecida de quando foi aplicado apenas o CA, o que demonstra que grande parte da remoção se dá pelo CA, e a adsorção é apenas reforçada pelo uso de outros adsorventes, ou compostos para estabilização do vinho.

Um dos problemas levantados com a diminuição da presença dos compostos polifenólicos é a perda de gosto do vinho, o que pode se mostrar verdade quando a concentração de CA utilizado para a clarificação for muito alta. Em condições normais as propriedades organolépticas do vinho são mantidas. Mesmo com a redução da quantidade de polifenóis que poderiam causar a oxidação do vinho, o CA causou a desestabilização da resistência do vinho a oxidação, o que deu início a um processo

de escurecimento nos vinhos testados, similar ao vinho que não foi tratado, a partir de 1 ano de envase. (LÓPEZ *et al.*, 2001)

Esta desestabilização ocorre com a redução de oxigênio no vinho, uma vez que grande parte é adsorvida pelo CA. O grande poder de adsorção do CA acaba por elevar a suscetibilidade da oxidação do vinho com o passar do tempo. Na Figura 20 pode-se observar um comparativo entre o vinho não tratado e o tratado com CA, quando ao efeito do escurecimento, o vinho tratado com CA mostra um efeito retardado em relação ao não tratado, e uma leve diferença final após o período de 1 ano. (LÓPEZ *et al.*, 2001)

Figura 20 – Escurecimento do vinho com o passar do tempo



Fonte: Adaptado de López *et al* (2001).

4.4.2 Redução de fenóis e densidade de coloração

Outro grupo de compostos que merecem atenção são os compostos fenólicos, uma vez que também são responsáveis pelo escurecimento do vinho, efeito que é ocasionado por causa da oxidação dos mesmos. Na tabela a seguir, pode-se notar que a maior influência para a adsorção de compostos fenólicos, se dá a partir da porosidade do carvão, e não em relação aos grupos funcionais presentes na superfície (CORCHO-CORRAL, *et al.* 2005).

Tabela 7 – Redução de compostos fenólicos e densidade de coloração

Amostras	Tipo de vinho		
	Cayetana	Macabeo	Sauvignon Blanc
	Total compostos fenólicos		
Vinho sem adição de CA	2,94	6,08	4,95
CA com maior volume de microporo	2,10	5,04	3,99
CA com maior volume de macroporo	1,35	5,14	3,47
CA com maior volume de mesoporo	1,64	5,04	3,43
	Densidade de coloração		
Vinho sem adição de CA	0,30	0,32	0,38
CA com maior volume de microporo	0,09	0,15	0,17
CA com maior volume de macroporo	0,05	0,09	0,10
CA com maior volume de mesoporo	0,06	0,08	0,10

Fonte: adaptado de Corcho-corrál, *et al.* (2005)

Pode-se observar que o TPI (quantidade total de fenólicos), após a adição do CA tem um decréscimo de 54,1%, 20,7% e 36% para os vinhos Cayetana, Macabeo e Sauvignon Blanc, respectivamente. Já a redução da densidade de cor das amostras (CD), mostra vinhos 80,06%, 63,75% e 66,84% para os vinhos Cayetana, Macabeo e Sauvignon Blanc, respectivamente.

Dentre os carvões analisados pelo autor, os resultados indicam que uma maior formação de macroporos, tem se mostrado mais efetiva para a adsorção de compostos fenólicos, e conseqüentemente para a redução da densidade de cor do vinho, do que CA com volumes maiores de micro e mesoporos.

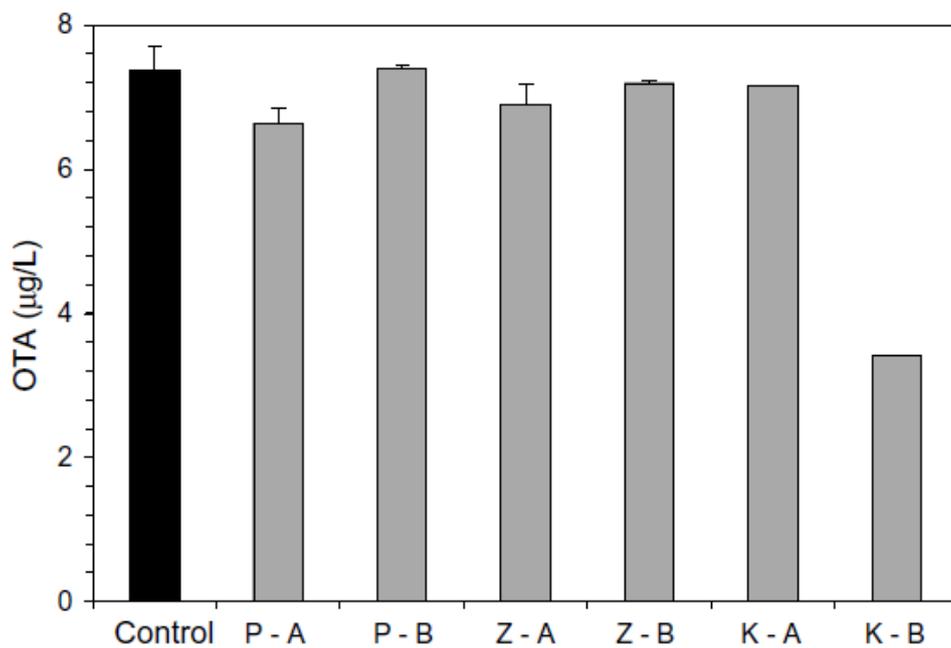
4.4.3 Adsorção de OTA

Para a adsorção de OTA, as propriedades do CA não se mostraram tão efetivas quanto o esperado, um dos problemas apontados por Olivares-marín *et al.* (2008) foi que existiam um grande número de microporos, e poros obstruídos, o que acaba por dificultar a adsorção de compostos com maiores massas moleculares. Outra teoria

levantada é que as moléculas de OTA acabam por se ligar entre si, criando compostos supramoleculares, o que acaba por dificultar a adsorção.

Para a adsorção de OTA, a ativação básica mostrou-se mais efetiva do que a ativação ácida, uma vez que as interações presentes na adsorção, são mais fortes que as ligações de hidrogênio entre os compostos do vinho presentes no seio da mistura. A Figura 21 traz um comparativo entre alguns tipos de ativantes e condições de pirólise, para a adsorção de OTA.

Figura 21 – Adsorção de OTA por CA



Fonte: adaptado de Olivares-marín *et al.* (2008)

Nota: (a) Volume de macroporos (cm^3/g): P-A 0,49; P-B 0,85; Z-A 0,34; Z-B 0,5; K-A 0,48; K-B 1,84. (b) Entre grupos iguais (P, Z e K), houve um aumento de temperatura entre as amostras A e B

Da mesma forma que para a adsorção de TPI e para a densidade de cor, o carvão com maior quantidade de macroporos, teve desempenho superior aos carvões com quantidades maiores de microporos.

5 CONCLUSÃO

O bagaço e as sementes foram moídos com controle do tamanho de partícula, a moagem mostrou uma diferença significativa de rendimentos para o tamanho de peneira adotada, mas sabendo que o processo de separação das sementes do bagaço pode ser trabalhoso, e representar um grande aumento no custo, esta diferença nos rendimentos não precisa ser levada em conta. Após a moagem o material carbonáceo foi tratado com H_3PO_4 e com KOH e carbonizados em temperaturas definidas, de acordo com os estudos realizados, a carbonização não pode ser conduzida a temperaturas muito elevadas, uma vez que grande parte dos compostos presentes no CA, começam a ser decompostos e isto tende a reverter o efeito que a ativação química produz, além de promover o colapso de microporos.

A caracterização do carvão foi realizada por FTIR, MEV-FEG e adsorção e dessorção de nitrogênio. Foi observado que mesmo que a semente possua uma quantidade maior de lignina em sua estrutura, e sua aparência a olho nu, pareça ser mais homogênea do que a do bagaço, os ensaios realizados mostram que o CA obtido através das duas fontes, tem características muito semelhantes entre si, o que vem a corroborar com o que já foi dito anteriormente, o processo de separação das sementes para produção do CA tem se mostrado desnecessário, e um custo que pode inviabilizar a produção de algo que poderia ser uma solução simples e caseira para indústrias vinícolas.

O CA produzido a partir tanto da uva, quanto do bagaço possuem alta área superficial, 1322 e 1455 (m^2/g) para a semente e o bagaço, respectivamente, o que é maior do que a área de 810 (m^2/g) observada para o CA comercial comparado em questão. A quantidade de microporos observada foi elevada, no melhor caso foi observado uma área de microporos de 832 (m^2/g) para as sementes e um volume de microporos de 0.37 (cm^3/g). O diâmetro médio de poro observado foi de $\sim 20 \text{ \AA}$.

Quanto ao efeito da clarificação, mesmo que promova um escurecimento no vinho, após o período de 1 ano similar ao vinho não tratado, o CA acaba por produzir um efeito satisfatório de clarificação, que mantém o gosto e aromas originais, e reduz de forma significativa a quantidade dos polifenóis presentes.

Para a remoção de compostos polifenólicos, fenólicos e OTA, observou-se que ao contrário do que se acreditava, o maior volume de microporos acaba por ser um fator que tende a diminuir o efeito da adsorção, logo acredita-se que tempos maiores de carbonização possam ser mais ideais para CA destinados a este uso, uma vez que

o diâmetro médio dos poros aumentaria, em relação as condições de processo usadas neste trabalho.

No geral, os dados obtidos mostram que o CA obtido a partir tanto da uva, quanto do bagaço, podem ser usados industrialmente sem mostrar nenhuma perda em relação a CA comercial comum, muito pelo contrário, as propriedades observadas foram por muitas vezes superiores a observada no CA vendido comercialmente.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Sugere-se a realização de testes para determinar qual das ativações, básica ou ácida, tem mais afinidade com os polifenóis presentes no vinho, uma vez que a afinidade for maior, podem-se obter resultados cada vez mais satisfatórios, assim como testes com tamanhos de grãos diferentes, o que também pode aumentar a capacidade de adsorção especificamente para este uso. E testes em uma escala maior para verificar a viabilidade econômica de tal operação

REFERÊNCIAS

AGOSTINI, Fabiana. **Obtenção e análise de óleo e compostos fenólicos de sementes de diferentes variedades de uva (*Vitis vinifera* e *Vitis labrusca*) cultivadas no Rio Grande do Sul**. 2011. xiii, 146 f. Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Caxias do Sul, 2011.

ARSLANOLJLU, Feride Naime; KAR, Filiz; ARSLAN, Nurhan Ezgi. Adsorption of dark coloured compounds from peach pulp by using powdered-activated carbon. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 71, n. 2, p.156-163, dez. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.10.029>.

BAHRI, M. Al *et al.* Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 203, p.348-356, set. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.053>. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S1385894712009448?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 16 set. 2019.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis**. Burlington: Academic Press, 2010.

BORGES, Willian Miguel S. *et al.* Activated Carbon from Candeia Wood Wastes: Production, Characterization and Evaluation of the Adsorptive Potential. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 7, n. 6, p.1952-1967, 2015. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150115>.

CARABASA, M. *et al.* Removal of dark compounds from clarified fruit juices by adsorption processes. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 37, n. 1, p.25-41, set. 1998. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(98\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(98)00075-2).

CORCHO-CORRAL, B. *et al.* Development of Activated Carbon Using Vine Shoots (*Vitis Vinifera*) and Its Use for Wine Treatment. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.], v. 53, n. 3, p. 644-650, fev. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf048824d>.

DEMIRAL, Hakan; GÜNGÖR, Cihan. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal Of Cleaner Production**, Eskisehir, v. 0, n. 0, p. 103-113, 27 fev. 2016.

FIORE, Marco *et al.* Antioxidant properties of plant polyphenols in the counteraction of alcohol-abuse induced damage: impact on the mediterranean diet. **Journal Of Functional Foods**, [s.l.], v. 71, p. 104012, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2020.104012>.

FOUST, Alan Shivers *et al.* **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 10, 670 p.

GAUER, P. O.; SILVA, M. C. A.; HOFFMANN, S.. Evaluation of oil and flour for human nutrition obtained from conventional and organic grape seed Bordô from a

winery in the South of Brazil. **Grasas y Aceites**. Lajeado, p. 237-246. Não é um mês valido! 2018. Disponível em: <<http://grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/view/1704>>. Acesso em: 16 set. 2019.

GEBICKA, Lidia. Redox reactions of heme proteins with flavonoids. Journal Of Inorganic Biochemistry, [s.l.], v. 208, p. 111095, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2020.111095>.

GEORGE, Soney C. Production of Activated Carbon from Natural Sources. **Imedpub Journals, [s.l.], v. 1, n. 7, n.p., dez. 2015.**

GUO, Feiqiang *et al.* Characteristics and toxic dye adsorption of magnetic activated carbon prepared from biomass waste by modified one-step synthesis. **Colloids And Surfaces A. Xuzhou/cn, p. 43-54. jul. 2018.**

INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE (Comp.). **2019 Statistical Report on World Vitiviniculture**. Disponível em: <<http://www.oiv.int/public/medias/6782/oiv-2019-statistical-report-on-world-vitiviniculture.pdf>>. Acesso em: 16 set. 2019.

IOANNIDOU, Ourania A.; ZABANIOTOU, Anastasia. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews, [s.l.], v. 11, n. 9, p.1966-2005, mar. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>.**

I. Okman, et al., Activated Carbons From Grape Seeds By Chemical Activation With Potassium Carbonate And Potassium Hydroxide, *Appl. Surf. Sci.* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.117>

KAWAMURA, Sin'itiro. Seventy Years of the Maillard Reaction. Acs Symposium Series, [s.l.], p. 3-18, 29 abr. 1983. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1983-0215.ch001>.

KESTENBACH, W.J.; BOTA FILHO W.J. Microscopia eletrônica transmissão e varredura. São Paulo: ABM, 1994.

KHOURY A.; ATOUI, A. General Overview and Actual Molecular Status. *Toxins 2, [s.l.] p.461-493, 2010.*

LIU, Xiaoduo *et al.* Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe₃O₄ nanoparticles functionalized activated carbon. **Journal Of Hazardous Materials. [s.l.], p. 397-407. mar. 2019.**

LÓPEZ, Sebastián *et al.* The use of activated charcoal in combination with other fining agent and its influence on the organoleptic properties of sherry wine. **European Food Research And Technology, Cádiz, Esp, v. 212, n. 6, p. 671-675, jun. 2001.**

MANEERUNG, Thawatchai *et al.* Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**. [s.l.], p. 350-359. out. 2015.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. (2006) Activated Carbon. Elsevier Science & Technology Books, 536 p.

MUÑOZ-GONZÁLEZ, Yuvisa *et al.* Activated carbons from peach stones and pine sawdust by phosphoric acid activation used in clarification and decolorization processes. **Chemical Technology And Biotechnology**. [s.l.], p. 39-47. ago. 2008. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.2001>>. Acesso em: 16 set. 2019.

NADERI M. Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). **Progress In Filtration And Separation**. [s.l.], p. 585-608. out. 2014.

OLIVARES-MARÍN, M. *et al.* The development of an activated carbon from cherry stones and its use in the removal of ochratoxin A from red wine. **Food Control**, Badajaz, Esp, p. 298-303, 13 maio 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2008.05.008>.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. New York: Mcgraw-hill, 2008. 2735 p.

PONGENER, Chubaakum *et al.* Synthesis and Characterization of Activated Carbon from the Biowaste of the Plant Manihot Esculenta. **Chemical Science Transactions**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.59-68, 3 jan. 2015. Chemical Science Transactions. <http://dx.doi.org/10.7598/cst2015.958>.

PURNOMO, Chandra Wahyu; CASTELLO, Daniele; FIORI, Luca. Granular Activated Carbon from Grape Seeds Hydrothermal Char. **Applied Sciences**, Basel, Suíça, , p. 331-347, 27 fev. 2018.

SALES, Priscila F. de *et al.* Production, Characterization and Application of Activated Carbon Obtained from the Corncob: The Search for the Reuse of an Agroindustrial Waste. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 7, n. 4, p.1174-1188, 2015. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150066>.

SCHNEIDER, Jaderson Kleveston. **UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS BRASILEIRAS PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE ALTA QUALIDADE: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**. 2018. 131 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/180633/001072526.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 06 set. 2019.

SCHULTZ, Juliana. **OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BIOMASSA RESIDUAL PARA A ADSORÇÃO DE POLUENTES**. 2016. 139 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Paraná., Curitiba, 2016.

SOARES, Larissa Azevedo *et al.* Síntese e caracterização de carvão ativado obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2016. Anais eletrônicos... Campinas, GALOÁ, 2018. Disponível em: <https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/sintese-e-caracterizacao-de-carvao-ativado-obtido-a-partir-do-bagaco-de-cana-de-acucar.?lang=pt-br>. Acesso em: 06 set. 2019.

SOLÍS-FUENTES, Julio A. *et al.* Effectiveness of bagasse activated carbon in raw cane juice clarification. **Food Bioscience**, [s.l.], n.p., jul. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2019.100437>.

SPARKS, Trevor; CHASE, George. **Filters and Filtration Handbook**. 6. ed. [s.l.]: Butterworth-heinemann, 2015. 444 p.

SPESSATO, Lucas *et al.* KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles. **Journal Of Hazardous Materials**, Maringá, v. 371, n. 5, p.499-505, jun. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.102>.

STUART, Barbara. Infrared Spectroscopy. **Kirk-othmer Encyclopedia Of Chemical Technology**, [s.l.], n.p., 25 sep. 2015. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0914061810151405.a01.pub3>.

TEIMOURI, Zahra; SALEM, Amin; SALEM, Shiva. Clean and new strategy for catalytic conversion of agriculture waste shells to activated carbon via microwave-assisted impregnation: Applied and eco-friendly aspect for decoloration of industrial corn syrup and process identifications. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 7, n. 3, p.123-213, maio 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103161>.

TADDA, M.A. *et al.* A review on activated carbon: process, application and prospects. **Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research** 2016;2(1):7-13.

WATERCARB. **What is Activated Carbon**. 2014. Disponível em: http://www.watercarbon.com/?page_id=2. Acesso em: 22 jun. 2020.

YAHIA, Mohd Adib; Z.AL-QODAH; NGAH, C.w.zanariah. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 46, n. 1, p.218-235, mar. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>