



**UFOP**

Universidade Federal  
de Ouro Preto

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO  
ESCOLA DE NUTRIÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE E NUTRIÇÃO



AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO USO DO PÓ DE PEDRA-SABÃO (ESTEATITO) E  
DE BIOMASSAS MODIFICADAS COMO ADSORVENTES DE COBRE E CHUMBO  
PRESENTE EM CACHAÇAS ARTESANAIS

EDILENE DO NASCIMENTO NUNES

OURO PRETO

2018

**UNIVERSIDADE DE OURO PRETO – UFOP**  
**ESCOLA DE NUTRIÇÃO - ENUT**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM NUTRIÇÃO**  
**LINHA DE PESQUISA: BIOQUÍMICA E FISIOPATOLOGIA DA NUTRIÇÃO**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL USO DO PÓ DE PEDRA-SABÃO (ESTEATITO) E DE  
BIOMASSAS MODIFICADAS COMO ADSORVENTES DE COBRE E CHUMBO  
PRESENTE EM CACHAÇAS ARTESANAIS**

Edilene do Nascimento Nunes

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saúde e Nutrição, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Saúde e Nutrição.

Área de Concentração: Nutrição e Bioquímica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bearzoti.

Co-orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil

OURO PRETO

2018

N972a Nunes, Edilene do Nascimento.  
Avaliação do potencial uso do pó de pedra-sabão (esteatito) e de biomassas modificadas como adsorventes de cobre e chumbo presente em cachaças artesanais [manuscrito] / Edilene do Nascimento Nunes. - 2018.  
62f.: il.: color; graf.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bearzoti.  
Coorientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Nutrição. Departamento de Nutrição. Programa de Pós-Graduação em Saúde e Nutrição.

Área de Concentração: Saúde e Nutrição.

1. Cachaça -Dissertação. 2. Adsorção. 3. Pedra-Sabão. I. Bearzoti, Eduardo. II. Gil, Laurent Frédéric. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 613.2

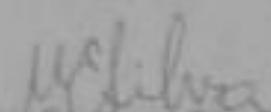
Catálogo: [www.sisbin.ufop.br](http://www.sisbin.ufop.br)

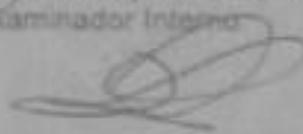
### ATA DE DEFESA PÚBLICA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e três dias do mês de março de dois mil e dez, às quinze horas, no Auditório da Escola de Nutrição da Universidade Federal de Ouro Preto, realizou-se a Defesa da Dissertação de Mestrado da aluna Edilene do Nascimento Nunes. A Banca Examinadora, definida anteriormente, foi composta pelos professores Marcelo Eustáquio Silva (UFOP), Kátia Monteiro Novack (UFOP), Eduardo Beazoti (UFOP) e Laurent Frédéric Gil (UFOP). Dando início ao exame, a aluna apresentou sua Dissertação de Mestrado intitulada "Avaliação do potencial uso do pó de pedra-sabão (esteatito) e de biomassas modificadas como adsorventes de cobre e chumbo presente em cachaças artesanais". Após a apresentação, a candidata foi arguida pela Banca que avaliou o domínio do conteúdo metodológico e teórico relacionado à dissertação. A concessão do título está condicionada ao cumprimento das demais exigências previstas no Regimento do Programa. Após julgamento, os membros da Banca decidiram por:

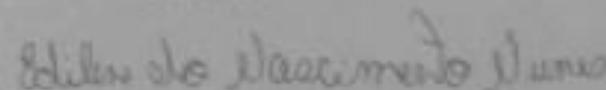
APROVAR       APROVAR CONDICIONALMENTE       REPROVAR

  
Prof. Kátia Monteiro Novack (UFOP),  
Examinadora Externa

  
Prof. Marcelo Eustáquio Silva (UFOP),  
Examinador Interno

  
Prof. Laurent Frédéric Gil (UFOP),  
Coorientador

  
Prof. Eduardo Beazoti (UFOP),  
Orientador

  
Edilene do Nascimento Nunes,  
Mestranda

Colaborador  
Professor Doutor Marcelo Antônio Morgano

*Trabalho desenvolvido na Escola de Nutrição e no Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto e no Laboratório de Contaminantes Inorgânicos do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), e financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).*

### **Dedicatória**

*Dedico este trabalho à minha mãe, Maria de Lourdes e ao meu pai, Professor Edson, que sempre me incentivaram na busca pelo conhecimento, nunca permitindo desistir e sempre apoiando para chegar até este momento.*

*Meus agradecimentos ao Programa de Pós-Graduação em Saúde e Nutrição, na pessoa da Professora Adriana Lúcia Meireles, Coordenadora Programa de Pós-Graduação da Escola de Nutrição da Universidade Federal Ouro Preto.*

## **Agradecimentos**

*Ao Professor Doutor Eduardo Bearzoti, pela orientação, ensinamentos, dedicação, profissionalismo, ética e conduta, e sobretudo, pela oportunidade dada à realização deste trabalho.*

*Ao Professor Doutor Laurent Frédéric Gil pela orientação, suporte, confiança e dedicação na realização deste trabalho.*

*À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro cedido a este projeto.*

*À Universidade Federal de Ouro Preto pela oportunidade e concessão da bolsa de mestrado.*

*Ao Programa de Pós-graduação em Saúde e Nutrição. Em especial à, secretária da Pós-graduação, Marcella Barbosa, por todos os auxílios prestados e amizade concedida.*

*A todos os professores da Universidade Federal de Ouro Preto, que me auxiliaram neste projeto, pela disposição e pelo apoio em todos os processos.*

*Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), especialmente Marcelo Morgano do Centro de Química Analítica, pela realização das análises químicas, obtendo os resultados com precisão e agilidade necessários.*

*À Gisele Horta e Isadora Sampaio, amigas do coração, por toda amizade, apoio, carinho, força e dedicação durante todos os caminhos deste trabalho.*

*Aos meus pais, Edson e Maria de Lourdes, meus amores, pelo amor incondicional, apoio e proteção, que tanto fizeram para eu conquistar mais esta etapa. Só cheguei até aqui porque vocês sempre me ensinaram a nunca desistir.*

*A minha irmã, apoio e incentivo, por acreditar em mim, mais do que eu mesma.*

*Aos colegas de laboratório, Francine, Amália, Filipe, Megg, Ana Luíza, Luide, e em especial a Fernanda, pela paciência e grande ajuda, se não fosse por seu apoio e amizade, nada disso seria possível.*

*A todas as minhas amigas e amigos da Pós-graduação, pela cumplicidade e ajuda nos momentos mais difíceis.*

*Ao Boris, meu gatinho, o ser mais leal, corajoso e divertido que entrou em minha vida, que me ensinou, como amar incondicionalmente.*

Muito Obrigada.

*“Nem todos podem se tornar grandes artistas, mas um grande artista pode vir de qualquer lugar.”*

*(Anton Ego – Ratatouille)*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Gráfico da porcentagem de distribuição do volume exportado de cachaça dos principais países consumidores no ano de 2017 .....	22
<b>Figura 2:</b> Gráfico da porcentagem de distribuição em valor exportado de cachaça dos principais países consumidores no ano de 2017 .....	22
<b>Figura 3:</b> Estrutura dos principais minerais geológicos do pó de pedra sabão (esteatito) .....	27
<b>Figura 4:</b> Principais constituintes das hemiceluloses.....	30
<b>Figura 5:</b> Precursores básicos da lignina e os seus principais unidades aromáticas.....	31
<b>Figura 6:</b> Estrutura molecular da celulose.....	32
<b>Figura 7:</b> Esquema da síntese da COx.....	36
<b>Figura 8:</b> Esquema da síntese de BOx .....	36
<b>Figura 9:</b> Espectro na região do infravermelho de Celulose e COx, com região de inserção da função carboxílica.....	43
<b>Figura 10:</b> Espectro na região do infravermelho de bagaço de cana-de-açúcar e BOx, com região de inserção da função carboxílica.....	43
<b>Figura 11:</b> Efeito da dosagem do a) PPS, b)COx e c)BOx sobre o desempenho de adsorção de Cobre e Chumbo (150 rpm e 2 h de agitação). Os valores circulados em vermelho indicam o valor mais próximo da interseção que tanto o cobre como o chumbo são contemplados.....	44
<b>Figura 12:</b> Gráficos da Capacidade de Adsorção dos adsorventes: a)COx; e, b) BOx, em função do tempo .....	47
<b>Figura 13a:</b> Gráfico de % de remoção de cobre em função da concentração de adsorvente.....	49
<b>Figura 13b:</b> Gráfico de % de remoção de chumbo em função da concentração de adsorvente.....	49
<b>Figura 14a:</b> Gráfico da concentrações final cobre após a adsorção comparado com legislação brasileira e os valores permitidos no hemisfério norte.....	51
<b>Figura 14b:</b> Gráfico da concentrações final chumbo após a adsorção comparado com legislação brasileira.....	51

## **LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1-</b> GM de COx e PM dos materiais BOx.....	<b>41</b>
<b>Tabela 2-</b> Número de funções dos materiais oxidados.....	<b>42</b>
<b>Tabela 3-</b> Eficiência dos Materiais utilizados.....	<b>46</b>

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AGU- Unidade de anidroglicose.

BOx- Bagaço de cana-de-açúcar 60-100 mesh oxidado.

$C_{\text{COOH}}$ - Concentração de funções ácido carboxílico (mmol/g).

COx- Celulose oxidada.

EDTA- Ácido etilenodiamino tetra-acético.

FTIR- Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier.

%g- Porcentagem de ganho de massa.

%p- Porcentagem de perda de massa.

GM- Ganho de massa.

-OH- Hidroxila.

pH- Potencial hidrogeniônico.

PM- Perda de massa.

PPS- Pó de Pedra Sabão

$q_e$ - Quantidade máxima adsorvida no equilíbrio (mg/g).

$Q_{\text{máx}}$ - Quantidade máxima adsorvida (mg/g).

RMN- $C^{13}$ - Ressonância nuclear magnética de carbono 13.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>11</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>14</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 Objetivos .....	19
1.1.1 Objetivos específicos .....	19
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>20</b>
2.1 Cachaça .....	20
2.1.1 História .....	20
2.1.2. Importância socioeconômica .....	21
2.2. Contaminantes Inorgânicos .....	24
2.2.1 Cobre .....	25
2.2.2 Chumbo .....	25
2.3. Adsorventes .....	26
2.3.1. Esteatito (pedra sabão) .....	26
2.3.1 Biomassas .....	28
2.3.1.1. Bagaço de Cana-de-Açúcar .....	28
2.3.1.2. Celulose .....	31
2.3.1.2. Bagaço de cana-de-açúcar e Celulose modificados .....	32
2.4. Adsorção .....	33
2.4.1. Biomassas na adsorção de metais pesados .....	34
<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>35</b>
3.1. Cachaça .....	35
3.2. Pó de pedra-sabão .....	35
3.3. Preparação da celulose (C) .....	35
3.4. Preparação do bagaço de cana- de- açúcar (B) .....	35
3.5. Produção da celulose oxidada (COx) .....	36
3.6. Produção do bagaço de cana-de-açúcar oxidado (BOx) .....	36
3.7. Caracterização das amostras .....	37

3.7.1. Determinação do número de grupos funcionais ácido carboxílico Introduzidos nos materiais COx e BOx .....	37
3.7.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.8. Efeito da dosagem do adsorvente.....	38
3.9. Efeito do tempo de contato (cinética) na adsorção de cátions de Cu e Pb de biomassas.....	38
3.10. Estudo em Função da Concentração do Adsorvente.....	39
3.11. Determinação química de íons.....	39
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>41</b>
4. 1. Síntese dos materiais.....	41
4.2. Determinação do número de função .....	42
4.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	42
4.4. Efeito da dosagem do adsorvente.....	44
4.5. Efeito do tempo de contato (cinética) na adsorção de cátions de Cu e Pb de biomassas.....	46
4.6. Estudo em Função da Concentração do Adsorvente .....	48
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>53</b>
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>54</b>

## RESUMO

A cachaça é um destilado obtido a partir do caldo de cana de açúcar fermentado e é a bebida alcoólica destilada mais popular no Brasil. Todavia, sua exportação ainda é baixa devido à baixa qualidade das bebidas produzidas, advinda principalmente na forma de contaminantes metálicos. Atualmente, se regulamenta que os teores máximos permitidos de cobre (Cu) e chumbo (Pb) na cachaça, são 5,0mg/L e 200µg/L, respectivamente. A contaminação por chumbo advém da adubação da cana-de-açúcar que será utilizada; e a contaminação por cobre ocorre devido a uso de alambiques de cobre que produzem a bebida de forma artesanal, conferindo sabor característico devido às propriedades do cobre. Entretanto, estes metais trazem riscos a saúde, afetando, principalmente, as atividades do sistema nervoso e muscular. A busca por materiais adsorventes baratos e sustentáveis capazes de remover esses contaminantes metálicos é essencial para facilitar a regulamentação deste produto. Este trabalho apresenta a remoção de metais catiônicos presentes em cachaça artesanal a partir de pó de pedra-sabão (PPS) e biomassas modificadas (BOx e COx). Os materiais BOx e COx foram sintetizados a partir da reação de oxidação de bagaço de cana-de-açúcar e celulose comercial, caracterizados utilizando as técnicas de ganho de massa, número de função ácido carboxílico e infravermelho. Então, avaliou-se a capacidade do PPS, COx e BOx de adsorção de cobre e chumbo em cachaça em função de sua dosagem. Nos testes realizados observou-se que a capacidade máxima de adsorção é, para o PPS, igual a 0,141mg/g de Cu e 0,023mg/g de Pb; para BOx é igual 13,55mg/g de Cu e 0,97mg/g de Pb; e para COx 13,69mg/g de Cu e 0,65mg/g de Pb. Com a baixa eficiência do PPS optou-se pela continuidade dos experimentos apenas com as biomassas. Em seguida, determinou-se o tempo de equilíbrio de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  via um estudo cinético, obtendo o patamar de equilíbrio de adsorção de 6 horas para o bagaço de cana oxidado e 12 horas para celulose oxidada para os cátions estudados. Por fim, realizou-se um estudo em função da quantidade inicial de adsorvente, e pôde-se observar a real eficiência dos produtos analisados, mesmo na menor concentração os produtos conseguiram atingir valores exigidos pela legislação brasileira; entretanto, para o valor de  $\text{Cu}^{2+}$  de 2 mg/L, somente a celulose oxidada conseguiu atingir essa exigência. Assim, conclui-se que uso da celulose e

do bagaço de cana modificados quimicamente são uma opção viável para criação de filtros sustentáveis e eficientes para o tratamento de cachaças artesanais.

**Palavras-chave:** Cachaça, Adsorção, Contaminantes Inorgânicos, Cobre, Chumbo, Biomassas modificadas, Pedra Sabão

## ABSTRACT

Cachaça is an distilled spirit obtained from fermented sugarcane and is the most popular distilled alcoholic beverage in Brazil. However, its export is still low due to the poor quality of the beverages produced, mainly due to the presence of metallic contaminants. Currently, it is regulated that the maximum levels of copper (Cu) and lead (Pb) in cachaça are 5.0mg / L and 200µg / L, respectively. The lead contamination comes from the fertilization of the sugarcane and the copper contamination is due to the use of copper alembic, imparting a characteristic flavor due to copper properties. However, these metals pose health risks, mainly affecting the activities of the nervous and muscular system. The search for cheap and sustainable adsorbent materials capable of removing these metallic contaminants is essential for the preparation of regulation of this product. This work presents the synthesis and application in the removal of cationic metals present in artisanal cachaça from soapstone powder (PPS) and modified biomasses (BOx and COx). BOx and COx materials were synthesized from the oxidation reaction of sugarcane bagasse and commercial cellulose and characterized using mass, function number and infrared techniques. Then, the capacity of the adsorption of PPS, COx and BOx as a function of adsorbent dosage was done. The tests carried out showed that maximum adsorption capacity evaluate is, for PPS equal to 0.141mg/g for Cu and 0.023mg/g for Pb; for BOx equal to 13.55mg/g for Cu and 0.97mg/g for Pb; and for COx 13.69 mg/g for Cu and 0.65 mg/g for Pb. PPS showed a very low efficiency and the continuity of the experiments was used only the biomasses. Then, the adsorption time of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> were determined by a kinetic study, obtaining the equilibrium adsorption time of 6 hours for BOx and 12 hours for COx. Finally, a study was carried out according to the initial adsorbent quantity, and a true efficiency of the analyzed products could be observed, even in the lower concentration of the adsorbents obtained with the values required by the Brazilian legislation; Thus, it is concluded that the use of chemically modified cellulose and bagasse is a viable option for the creation of sustainable and efficient filters for the treatment of artisanal cachaça.

**Keywords:** Cachaça, Adsorption, Inorganic Contaminants, Copper, Lead, Modified Biomasses, Soap Stone

## 1. INTRODUÇÃO

A cachaça é produto derivado da cana-de-açúcar, uma espécie vegetal originária da Ásia e da Oceania (Melanésia), trazida para o Brasil em 1532. Advinda dos restos das caldeiras que produziam açúcar, a cachaça se tornou muito popular entre escravos e brancos pobres, uma vez que era mais barata que as bebidas portuguesas. Somente no início do século XX, foi reconhecida como símbolo nacional (LEME FILHO, 2009; PINHEIRO et al, 2003).

Atualmente, a cachaça é definida pelo Decreto nº 6871 de 2009 e a Instrução Normativa nº 13 de 20 de junho de 2005, a denominação típica e exclusiva de aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica entre 30% e 48% a 20°C, obtida na destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado, podendo ser adicionado até 6g/L de sacarose (BRASIL, 2005).

O Brasil é o principal produtor de aguardente de cana, sendo a bebida destilada mais consumida no país e a terceira bebida destilada mais consumida no mundo, atrás somente do Soju e da Vodka (PINHEIRO et al, 2003; PACHECO, TONINI, 2014; LABANCA et al, 2006). Estima-se que no Brasil se produz anualmente cerca de 800 milhões de litros. Segundo censo do IBGE (2006), são, aproximadamente, 12 mil produtores no país, sendo, registrados no Ministério de Agricultura e Receita Federal, menos de 2 mil estabelecimentos, com 4 mil marcas. No Brasil, os principais estados produtores são: São Paulo, Pernambuco, Ceará, Minas Gerais e Paraíba; e os principais estados consumidores: São Paulo, Pernambuco, Rio de Janeiro, Ceará, Bahia e Minas Gerais (IBRAC, 2018)

Apesar do reconhecimento, o Brasil exporta muito pouco e um dos fatores limitante é a contaminação por íons metálicos das cachaças produzidas. A Instrução Normativa Nº 13, de 29 de Junho de 2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília – DF regulamenta os teores máximos permitidos de cobre e chumbo, sendo estes 5,0mg/L e 200µg/L em cachaça, respectivamente (SOUZA, 2012; LIMA et al, 2006). Em determinados países do hemisfério norte, os teores de cobre em destilados alcoólicos são inferior a 2 mg/L, o que dificulta ainda mais a exportação da bebida (MIRANDA et al, 2007).

Na cachaça, a contaminação com chumbo ocorre na adubação da cana-de-açúcar. O chumbo é um elemento tóxico não essencial que se acumula no

organismo, afetando principalmente atividades do sistema nervoso e muscular (MOREIRA & MOREIRA, 2004). O cobre, apesar de ser um elemento essencial aos seres humanos, pode ser tóxico se presente em excesso devido à sua afinidade com enxofre, podendo levar a doenças como Wilson, Menkes, epilepsia, melanoma e artrite reumatoide (LIMA et al, 2006).

Os alambiques são equipamentos de destilação usados na fabricação de cachaça artesanal. Atualmente há dois tipos mais utilizados: o de aço, usado principalmente para produção industrial; e o de cobre, usado principalmente na produção artesanal. A preferência de produção de cachaça em alambiques de cobre ocorre devido a maior aceitação sensorial. Todavia, o uso destes contamina a cachaça produzida de forma a gerar riscos à saúde (SOUZA et al, 2012; LIMA et al, 2006; CANTÃO et al, 2010).

Recente estudos feitos por Quintaes e colaboradores (2006), relativo ao teor de contaminantes inorgânicos (Ni, As, Pb, Cu e Cd) em cachaças produzidas na região do Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais (QFMG), bem como a transferência destes elementos às cachaças mantidas em copos de pedra-sabão (esteatito) *in natura*, evidenciaram que o teor alcoólico da cachaça pode influenciar na transferência de contaminantes inorgânicos, porém sem extrapolar os limites previstos na legislação brasileira. O estudo também evidenciou adsorção de Cu decorrente do contato entre cachaças e o esteatito *in natura*, especialmente naquelas com maior graduação alcoólica e com maior tempo de exposição.

Há na literatura, materiais lignocelulósicos modificados quimicamente, onde são introduzidos grupos carboxílicos capazes de adsorver cátions metálicos em cachaça, como  $\text{Cu}^{2+}$ , segundo observado no estudo de Vieira e colaboradores (2010), os autores modificaram quimicamente o mesocarpo de coco de babaçu, e, posteriormente, foi observado sua capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  na cachaça, tendo sido observado que o produto foi eficaz na remoção do cátion. Após este estudo, optou-se pela modificação química da celulose e do bagaço de cana, uma vez que são produtos de fácil acesso, além de o bagaço de cana ser um subproduto da cachaça, promovendo a sustentabilidade na produção desta.

## 1.1. Objetivo

Avaliar o potencial do uso do pó da pedra-sabão (esteatito) e de biomassas modificadas como adsorventes de cobre e chumbo presentes em cachaças artesanais;

### 1.1.1. Objetivos Específicos

- Produzir os adsorventes COx e BOx a partir da oxidação dos materiais lignocelulósicos, celulose e bagaço de cana de açúcar, usando o sistema  $\text{NaNO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- Avaliar o efeito de dosagem da pedra sabão e biomassas modificadas (COx e BOx) na adsorção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em cachaça artesanal.
- Determinar a cinética de adsorção das biomassas modificadas na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em cachaça artesanal;
- Avaliar a eficiência e a capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  das biomassas modificadas segundo legislação brasileira.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Cachaça

#### 2.1.1. História

A cachaça é um produto derivado da cana-de-açúcar. Esta pertence à família *Poaceae*, do gênero *Saccharum*, que pertence a várias espécies. É uma espécie vegetal originária da Ásia e da Oceania (Melanésia), trazida para o Brasil em 1532 com o apoio do Rei Dom João III. Para extrair o caldo da cana, usavam-se moendas movidas por animais, por escravos ou pela força da água. Para separar o álcool do caldo de cana fermentado, na época eram utilizados alambiques de barro e eram obtidos dois tipos de bebida destilada: uma advinda do caldo de cana fermentado, conhecido como aguardente de cana; a outra era vinha dos restos nas caldeiras dos engenhos e era chamada aguardente de mel ou cachaça (LEME FILHO, 2009; PINHEIRO et al, 2003).

A bebida se tornou muito popular entre escravos e brancos pobres, visto que era mais barata e abundante que os vinhos e a bagaceira-aguardente de bagaço de uva portuguesa. Houve no período colonial uma valorização da bebida, que estava substituindo a produção de açúcar. Observando isso, a Companhia de Comércio recorreu à Coroa que, em 1649, proibiu a fabricação da bebida em toda a Colônia. Entretanto, ainda houve produção clandestina e o contrabando da bebida. Diante disso, em 1661 a coroa retirou a proibição e começou a taxar a produção. Em 1756, os impostos advindos da cachaça foram usados para reconstruir Lisboa após um grande terremoto (PINHEIRO et al, 2003).

Em 1808, houve a migração da Corte para o Rio de Janeiro. Na ocasião, a cachaça já era fundamental na economia e era moeda de troca por escravos na África. Durante o século XIX, o Brasil foi marcado pelo crescimento da aceitação da cachaça entre todas as classes, mas, com a abolição da escravidão e a busca por uma identidade mais europeia, surgiram preconceitos em relação à essa bebida. Para se contrapor a essas manifestações, a Semana da Arte de 1922, que ocorreu na cidade de São Paulo, buscou as raízes brasileiras e promoveu manifestações que tornaram assim a cachaça um símbolo nacional (SOUZA, 2012).

Atualmente, a cachaça é definida pelo Decreto nº 6871 de 2009 e a Instrução Normativa nº 13 de 20 de junho de 2005, sendo a denominação exclusiva de aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica entre 30% e 48% a 20°C, obtida na destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado, podendo ser adicionado até 6g/L de sacarose (BRASIL, 2009; BRASIL, 2005).

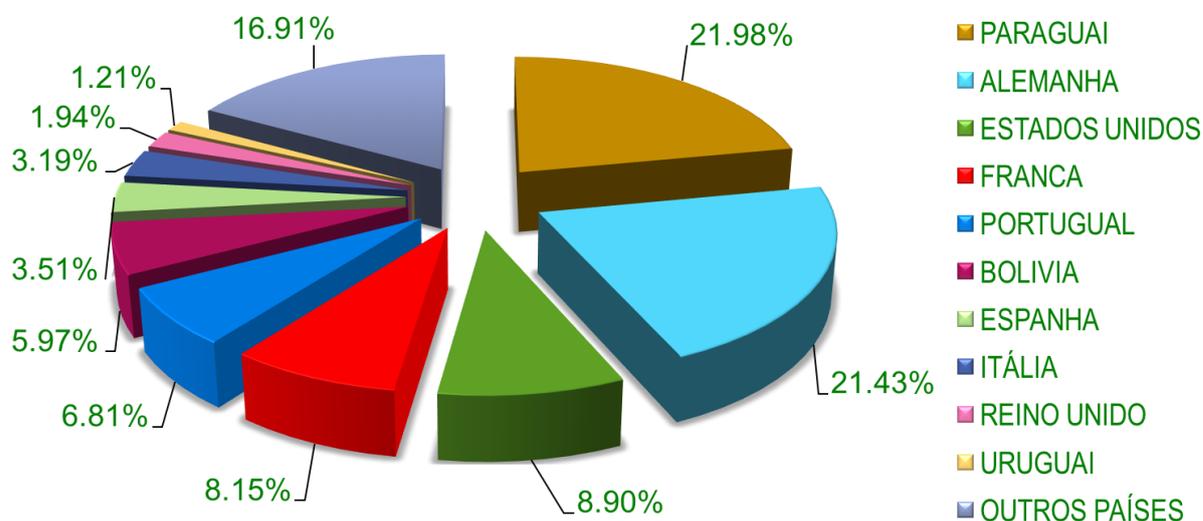
### 2.1.2. Importância socioeconômica

Segundo o Instituto Brasileiro da Cachaça (IBRAC), estima-se que a capacidade de produção de cachaça no Brasil é de 1,2 bilhões de litros/ano. Entretanto a produção é inferior a esse valor, cerca de 800 milhões de litros/ano. No último censo do IBGE (2006), quantificou-se 12 mil estabelecimentos produtores no país, entretanto, registrados no Ministério de Agricultura e Receita Federal são menos de 2.000 estabelecimentos, com 4.000 marcas. Dessa forma, estima-se que 85% dos produtores sejam informais (IBRAC, 2018). A produção de cachaça ocorre em todas as regiões do país, mas os estados que mais se destacam são: São Paulo (45%), Pernambuco (12%), Ceará (11%), Rio de Janeiro (8%), Minas Gerais (8%), e Goiás (8%). Entretanto, os estados que mais produzem de forma artesanal são Minas Gerais, Rio de Janeiro, Bahia e São Paulo (EMBRAPA, 2016). Minas Gerais produz cerca de 120 milhões de litros de cachaça de forma artesanal em alambiques de cobre, gerando cerca de 120 mil empregos diretos e o triplo em empregos indiretos na sua produção. Somente essa produção artesanal mineira gera 1,4 bilhões de reais por ano (SOUZA, 2012)

No mercado externo em 2017, a cachaça foi exportada para mais de 60 países, uma venda de 8,74 milhões de litros, gerando uma receita de 15,80 milhões de dólares. Comparando com o ano de 2016, houve um crescimento de 13,4% em valor, e 4,3% em volume. Apesar da alta produção e do aumento contínuo dos últimos anos, o Brasil exporta apenas 1% a 2% do que produz. Estados Unidos, Alemanha, Paraguai, França e Portugal são os principais compradores, como pode-se observar nas figuras 1 e 2 (IBRAC, 2018).

### PRINCIPAIS PAÍSES DE DESTINO EM VOLUME – 2017

Total: 8.747.048 Litros

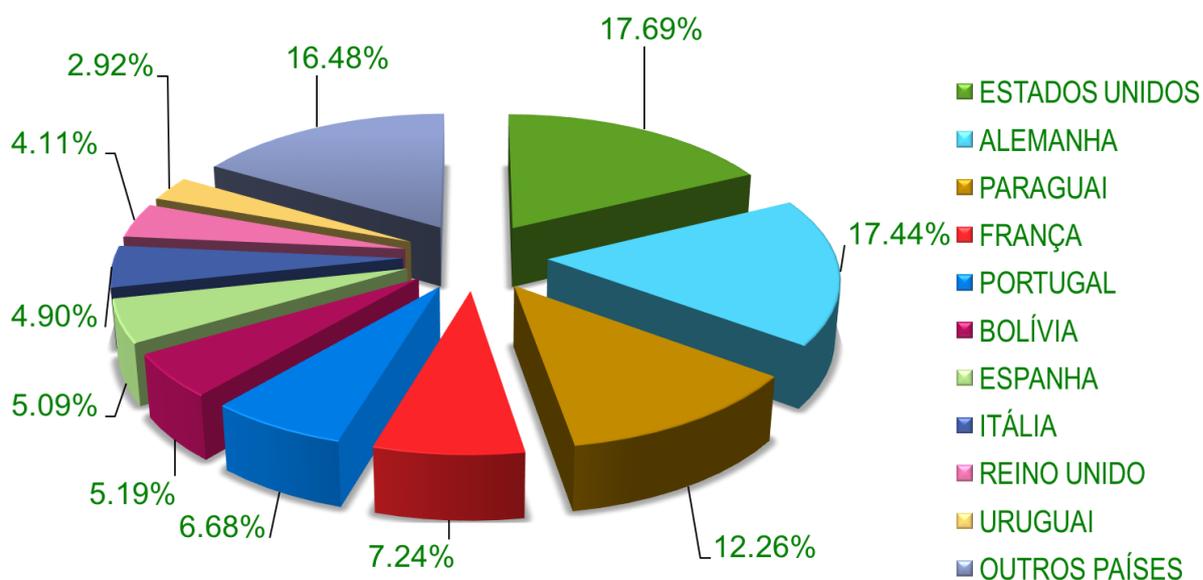


Fonte: MDIC – ALICEWEB – NCM 2208.40.00 | Elaboração: Instituto Brasileiro da Cachaça - IBRAC

**Figura 1:** Gráfico da porcentagem de distribuição do volume exportado de cachaça dos principais países consumidores no ano de 2017.

### PRINCIPAIS PAÍSES DE DESTINO EM VALOR – 2017

Total: US\$ 15.808.485,00



Fonte: MDIC – ALICEWEB – NCM 2208.40.00 | Elaboração: Instituto Brasileiro da Cachaça - IBRAC

**Figura 2:** Gráfico da porcentagem de distribuição em valor exportado de cachaça dos principais países consumidores no ano de 2017.

Mesmo com todo volume produzido e comercializado, atualmente no Brasil, grande parte da cachaça produzida é feita de forma artesanal e arcaica, o que compromete a qualidade do produto final (BIZELLI, RBEIRO & NOVAES, 2000; MIRANDA et al, 2007).

A Instrução Normativa Nº 13, de 29 de Junho de 2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília – DF regulamenta os teores máximos permitidos de cobre e chumbo, sendo estes 5,0mg/L e 200µg/L, respectivamente, em cachaça. Em determinados países do hemisfério norte, os teores permitidos de cobre em destilados alcoólicos são inferiores a 2 mg/L, o que dificulta ainda mais a exportação da bebida. Na busca de atingir os valores determinados, torna-se fundamental o controle de todas as etapas de produção de aguardente de cana e cachaça, desde o cultivo até a destilação e o envelhecimento (MIRANDA et al, 2007).

Na fabricação da cachaça artesanal a destilação é feita em equipamentos chamados alambiques, sendo estes construídos, principalmente, por cobre. Embora existam alguns de aço inoxidável, este é mais utilizado em escala industrial. A substituição do cobre por aço inoxidável na produção de alambiques resulta no aparecimento de um aroma desagradável na bebida, derivado de compostos sulfurados, capazes de comprometer a qualidade sensorial dos destilados. A aguardente produzida em alambique de cobre apresenta melhor qualidade sensorial quando comparada aos produzidos em alambiques de outros materiais. Entretanto, sem a limpeza adequada, pode contaminar o produto. O “azinhavre”  $[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ , carbonato básico de cobre solúvel em ácido que se forma no interior do alambique e, principalmente, nas partes internas da serpentina, é solubilizado pelos vapores levemente ácidos condensados, contaminando assim a cachaça (SOUZA et al, 2012; LIMA et al, 2006; CANTÃO et al, 2010).

Em estudo realizado com cachaças de 15 estados brasileiros das regiões nordeste, sudeste e sul, observou-se contaminação por metais nas bebidas analisadas, em destaque para as bebidas nordestinas que apresentaram os maiores valores de cobre e chumbo (FERNANDES et al, 2005). No sul do estado de Minas Gerais, estudo verificou que 25% das cachaças da região estavam com os níveis de cobre acima do permitido pela lei brasileira (FERNANDES et al, 2007).

Nos últimos anos, o mercado consumidor está mais exigente com a qualidade dos produtos. Desta forma, tratar a cachaça produzida artesanalmente, adequando aos padrões de excelência é essencial para atingir a aceitação nacional e internacional (CORRÊA, 2016).

## 2.2. Contaminantes Inorgânicos

A cachaça é formada por duas frações: a fração orgânica, composta por álcoois, aldeídos, ésteres, ácidos carboxílicos, cetonas, carbamato de etila e compostos sulfurados; e a fração inorgânica, constituída principalmente por íons metálicos, tais como alumínio (Al), arsênio (As), cádmio (Cd), cálcio (Ca), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), níquel (Ni), entre outros. Atualmente, os principais contaminantes da cachaça artesanal que influenciam diretamente na sua exportação, são o cobre e o chumbo. (SILVA, 2015; SIEBALD et al, 2009).

Os metais pesados são elementos inorgânicos, que se acumulam no organismo, devido sua afinidade pelo oxigênio e enxofre presentes em proteínas e enzimas. Os sistemas enzimáticos são mais suscetíveis, uma vez que o enxofre tem a importante função de manter a estrutura tridimensional das proteínas, que é fundamental para manutenção das atividades destas (MENEZES et al, 2008; ROCHA, 2009).

A ingestão dietética de metais tem valores recomendados e limitados pela FAO/OMS e pela *European Food Safety Authority* (EFSA). Os valores foram definidos em: Ingestão Diária Aceitável (IDA), que determina níveis a serem ingeridos diariamente sem riscos a saúde; Ingestão Semanal Tolerável (TWI), que limita o ingestão semanal de forma que não haja riscos a saúde; e o Limite Máximo Tolerável (UL), utilizado em casos de metais que são essenciais em pequena quantidade, mas cuja ingestão de altos valores diariamente de forma prologada oferece riscos (ZUKOWSKA & BIZIUK, 2008; PADOVANI et al, 2006).

### 2.2.1 Cobre

O elemento químico cobre, de símbolo Cu, número atômico 29 e de massa atômica 63,54 g/mol; é um metal de coloração avermelhada, sólido em temperatura ambiente, flexível, maleável e bom condutor de eletricidade. É um dos metais mais importantes industrialmente, utilizado nos dias de hoje, principalmente, para a fabricação de condutores de eletricidade, como fios e cabos, e em ligas metálicas de latão e bronze, por exemplo (Geocities, 2006).

Além disso, o cobre é um micronutriente essencial aos seres humanos. Na quantidade certa é importante no funcionamento de sistemas enzimáticos; entretanto, seu excesso pode ser tóxico para este mesmo sistema devido à sua afinidade com os grupos S-H de proteínas e enzimas (LIMA et al, 2006; TAVARES et al., 2012; ZACARONI, 2015). Em posse desta informação, o Instituto de Medicina (IOM) definiu os valores de Ingestão Diária Recomendada (RDA) sendo 900µg/dia e o UL de 10mg/dia para homens e mulheres adultos (IOM, 2001).

O excesso de cobre no organismo desenvolve enfermidades, como doença de Wilson, doença de Menkes, doenças neurodegenerativas, como epilepsia, esclerose e Alzheimer, e artrite reumatoide (SILVA, 2015; LIMA et al, 2006; TAVARES et al., 2012; ZACARONI, 2011). Estudos têm ainda indicado que o cobre associado aocarbamato de etila formado na destilação de aguardente tem potencial cancerígeno (ARESTA et al, 2001).

### 2.2.2 Chumbo

O elemento químico chumbo, de símbolo Pb, número atômico 82, com massa atômica 207,2 g/mol; é um metal de coloração branco-azulada, quando em contato com ar adquire coloração acinzentada, sólido em temperatura ambiente, tóxico, macio, maleável e mau condutor de eletricidade. Usado na produção de baterias de ácido, proteção contra raios-X e raios gamma; e, na construção civil, está presente em ligas metálicas para a fabricação de soldas, fusíveis, materiais antifricção, entre outros.

O chumbo é o contaminante ambiental que mais trás riscos à saúde humana, visto que é um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo,

podendo inibir ou simular a ação do cálcio, e interagir com proteínas, afetando principalmente atividades do sistema nervoso e muscular. O chumbo encontrando na cachaça advém do processo de adubação da cana-de-açúcar, que o absorve através de suas raízes (MOREIRA & MOREIRA, 2004; NACANO, 2012).

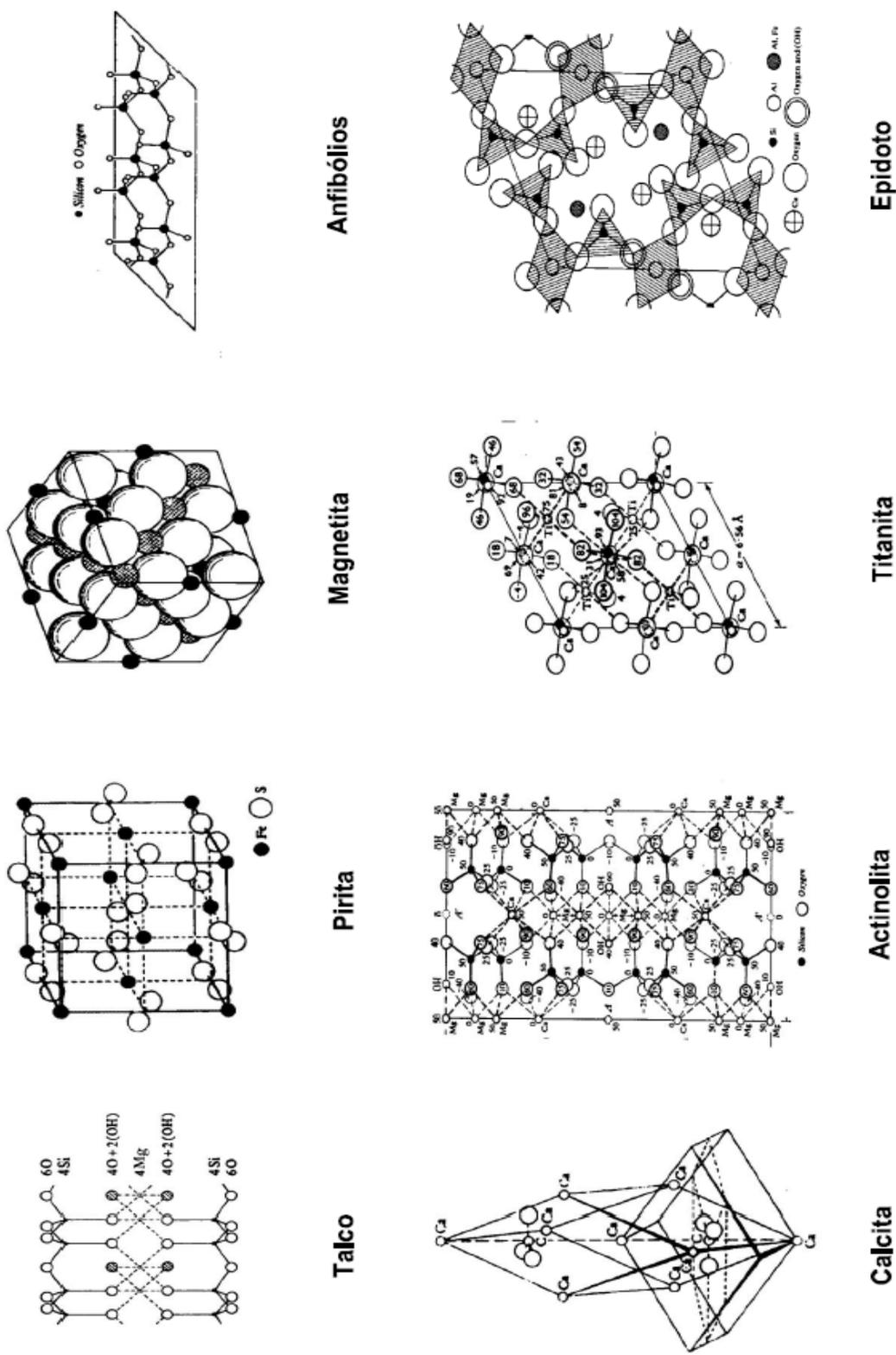
Além disso, parte da contaminação advém da deposição atmosférica em alimentos, e calcula-se que metade da contaminação do chumbo ocorre na alimentação (NASRREDINE, 2002).

Segundo a EFSA, elevados níveis de chumbo podem: em crianças, diminuir sua capacidade intelectual e funções cognitivas; em adultos, afeta o sistema neurológico prejudicando as habilidades manuais e pode causar sintomas psiquiátricos, além disso, também está associado, a aumento de pressão e doença renal (EFSA, 2010). Em 2011, a EFSA definiu apenas valores de exposição diária de 0,02 a 0,03 $\mu$ /kg de chumbo para adultos, não encontrando um valor de ingestão diário seguro para preposição (WHO, 2011a; WHO, 2011b). Em pesquisas anteriores a EFSA já ponderava a inexistência de um valor permitido de ingestão por causa dos riscos à saúde em concentrações ínfimas.

### 2.3. Adsorventes

#### 2.3.1. Esteatito (pedra sabão)

A rocha esteatito, popularmente conhecida como pedra sabão, é classificada geologicamente como uma rocha metamórfica de baixa dureza. Sua composição mineral geológica é formada, principalmente, pelo talco  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , a dolomita  $CaMg(CO_3)_2$ , a actinolita  $Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$ , e a lorita  $(Mg,Al,Fe)_{12}[(Si,Al)_8O_{20}](OH)_{16}$ , representados na Figura 3 (QUINTAES, 2006). Durante a formação do esteatito, compostos inorgânicos podem ser incorporados aos minerais recristalizados, geralmente através de substituições. Um exemplo é o níquel (Ni), que pode substituir o magnésio na serpentina, o ferro na magnetita ou piririta, e ainda se ligar a cloritas. Esta inserção de Ni é o principal motivo da lixiviação deste para cachaça durante estudos experimentais com pedra sabão (SILVA, 2015).



Fonte: QUINTAES, 2000.

**Figura 3:** Estrutura dos principais minerais geológicos do pó de pedra sabão (esteatito)

Popularmente o esteatito ficou conhecido como talco, um dos seus minerais predominantes. A plasticidade do material, advinda de sua baixa dureza, característica marcante destas rochas, se deve especialmente à composição mineralógica. Essa característica permite que a rocha seja facilmente riscada, podendo ser trabalhada tanto de forma artesanal como industrial (QUINTAES, 2006; SILVA, 2015).

O esteatito é comum no estado de Minas Gerais, principalmente na região do quadrilátero ferrífero. Os arredores de Ouro Preto, como no distrito de Santa Rita de Ouro Preto, possuem jazidas que são considerados de alta pureza, visto que sua composição é formada predominantemente por talco e pequenas quantidades de dolomita (QUINTAES, 2006; RANIERI, 2011).

Os artesanatos feitos com esteatito produzem muito resíduo, assim como os locais de sua extração. Em uma pesquisa realizada com oficinas de Ouro Preto, observou-se que dos resíduos produzidos 30% são despejados em terreno da própria oficina, 21% são descartados nos arredores, 28% em terrenos baldios, 10% são recolhidos pela prefeitura, 6% são jogados nos rios adjacentes, 3% são aplicados em plantações e 2% não foram identificados (ALMEIDA, 2006).

Em pesquisa realizada na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) com a comunidade artesã de Santa Rita de Ouro Preto, constatou-se a preocupação dos artesãos com a grande produção de resíduos. Para melhor visualização da quantidade produzida de resíduo, observa-se que para a fabricação de uma panela de 2 kg é necessária lapidar um bloco de 20 kg, ou seja, os 18 kg são restantes considerados resíduos dos quais apenas 5% são possíveis de reutilizar em pequenas peças e o restante é descartado (ALMEIDA, 2006). Portanto, criar uma utilidade desses resíduos em um processo produtivo irá contribuir de forma sustentável.

### 2.3.1 Biomassas

As biomassas foram escolhidas levando em consideração experimentos anteriores, realizados no Instituto de Ciências de Exatas e Biológicas, da Universidade Federal de Ouro Preto, que obtiveram resultados na adsorção de

metais catiônicos de soluções hídras (Martins e colaboradores, 2017; Rodrigues, 2015).

#### 2.3.1.1. Bagaço de Cana-de-Açúcar

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Segundo a última pesquisa oficial da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), órgão do Ministério da Agricultura, a produção de cana-de-açúcar na temporada 2015/2016 foi estimada em cerca de 658,7 milhões de toneladas (CONAB, 2015).

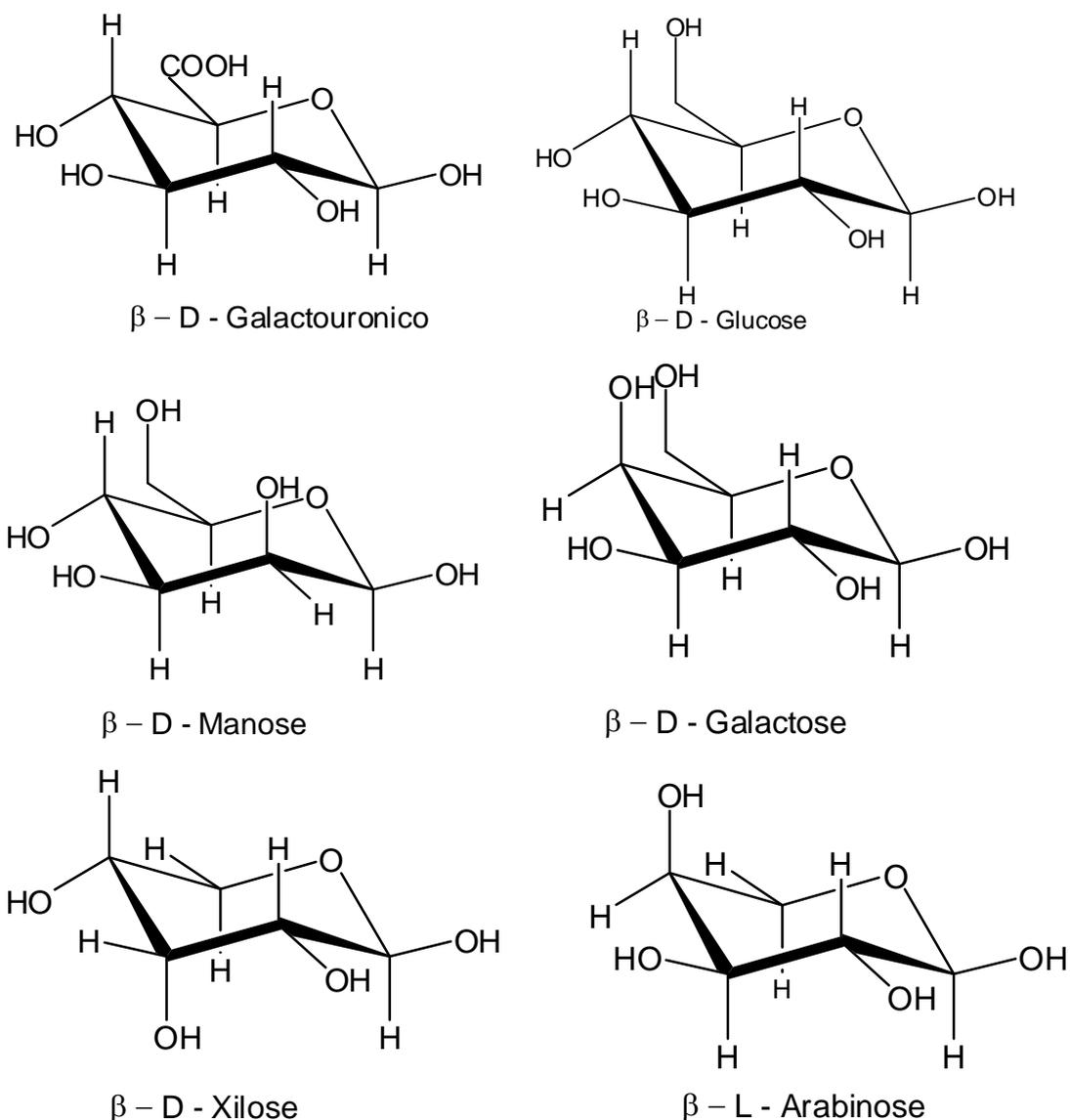
Toneladas de bagaço de cana-de-açúcar são produzidos, principalmente, na temporada de produção de álcool etílico. Este resíduo, atualmente, está sendo muito utilizado para a geração de energia em usinas elétricas e como matéria-prima para a produção de polpa de papel, materiais acústicos, madeiras prensadas, dentre outros (RESENDE, 2016).

Como o bagaço de cana-de-açúcar é um importante subproduto da agroindústria brasileira, há grande interesse em reutilizá-lo para produzir novos materiais com valiosas aplicações. Existe a queima do bagaço de cana-de-açúcar para produção de energia em usinas, entretanto, além de não agregar valor ao material, não é uma utilização sustentável do produto, por produzir poluentes (MARTINS et al, 2017). Desta forma se faz preciso o desenvolvimento de novas técnicas que explorem a utilização sustentável dos subprodutos oriundos desta produção. (FIORELLI et al, 2011)

Tendo em vista o que foi exposto, e sabendo que o bagaço de cana-de-açúcar está disponível de forma abundante e que seu pré-tratamento tem custos baixos, estudos tem sido realizado em prol de potencializar o uso de bagaço de cana-de-açúcar, em matérias que podem substituir outros produtos não-biodegradáveis e de elevado valor de produção. Por ser um material lignocelulósico, o bagaço possui propriedades que torna possível introduzir novas características por meio de modificações com diferentes processos químicos (LOH et.al, 2013)

Por ser um material lignocelulósico, o bagaço de cana-de-açúcar possui em sua estrutura a celuloses se encontra ligada a substâncias, como a lignina e as hemiceluloses. Esta estrutura favorece a aplicação de modificações químicas inserem propriedades físico-químicas diferenciadas ao material. (RODRIGUES, 2016)

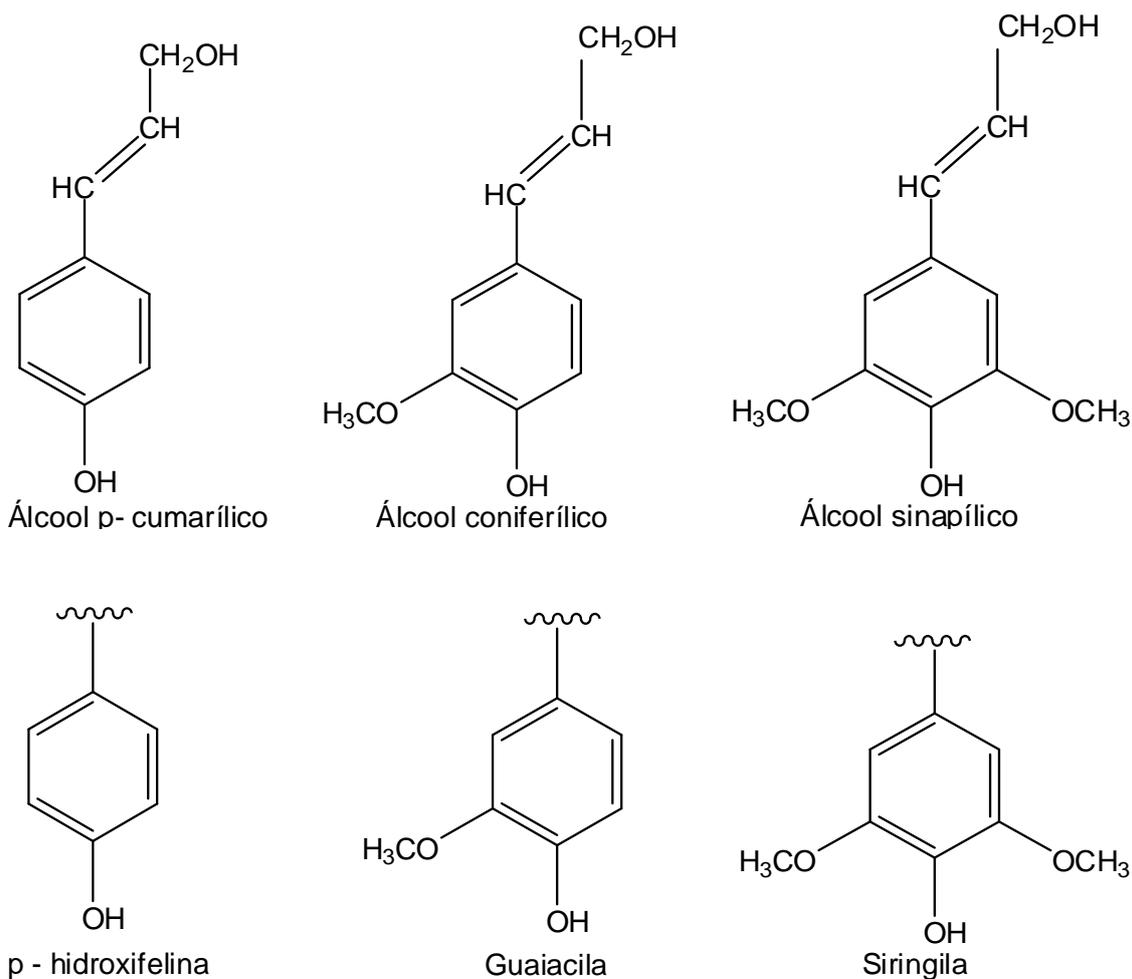
As hemiceluloses são polissacarídeos presentes nas paredes celulares de gramíneas e cereais, sendo de 25% a 33% da constituição de plantas. Proporcionam rigidez as paredes celulares das plantas. As hemiceluloses formam ligações de hidrogênio com a celulose, ligações covalentes com a lignina e ligações do tipo éster com ácidos hidroxicinâmicos e unidades acetil. Seus constituintes que os diferenciam são ácido urônico e diferentes açúcares, como D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose, Ácido urônico e L-arabinose, representados na Figura 4 (RODRIGUES, 2016).



FONTE: RODRIGUES, 2016

**Figura 4:** Principais constituintes das hemiceluloses.

As ligninas são polímeros presentes em vegetais lenhosos, que interage com as fibras, promovendo endurecimento destas e formando uma barreira à degradação enzimática da parede celular. As ligninas são formadas a partir de três precursores básicos, que são os álcoois trans-p-cumarílico, trans-coniferílico e trans-sinapílico (Figura 5). As características estruturais da lignina, como as hidroxilas, se mantêm em todas as espécies (RODRIGUES, 2016).



FONTE: RODRIGUES, 2016

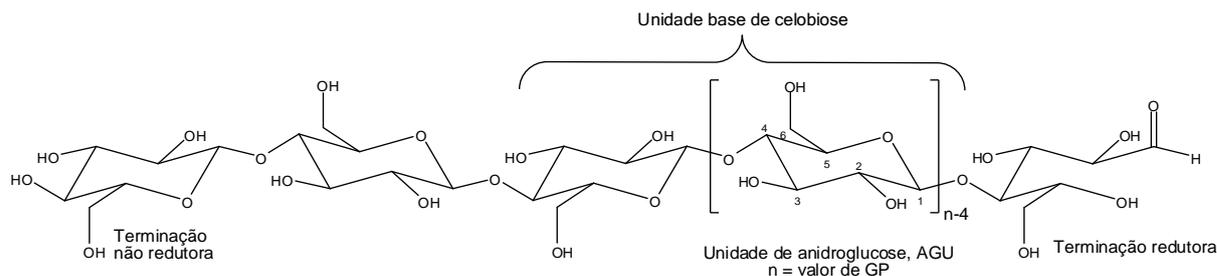
**Figura 5:** Precursores básicos da lignina e os seus principais unidades aromáticas.

### 2.3.1.2. Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante e renovável na natureza, relativamente fácil de extrair a partir de algas e das células de plantas. Desta forma, este material é muito explorado, sendo utilizado atualmente em indústrias têxteis, e

na fabricação de papel, papelão, embalagens, em materiais compósitos, dentre outros (GODINHO et al, 2009).

A celulose é constituída por unidades de anidro-glucose (AGU). Este biopolímero tem fórmula molecular  $C_6H_{10}O_5$ . Os grupos hidroxilas presentes na estrutura da celulose conferem características, como hidrofiliçidade, quiralidade, degradabilidade e variabilidade química devido sua alta reatividade (Figura 6) (GODINHO et al, 2009; KLEMM et al, 2005).



Fonte: MARTINS et al, 2017

**Figura 6:** Estrutura molecular da celulose.

### 2.3.1.2. Bagaço de cana-de-açúcar e Celulose modificados

No geral, a celulose e os materiais lignocelulósicos por serem abundantes, renováveis e de custo baixo, e apresentarem características, como mecânicas, resistência térmicas, estabilidade estrutural e propriedades mecânicas; se tornam de grande interesse, para estudos de modificação química. Ainda mais fornecido, pela presença dos grupos hidroxilas presentes na celulose, lignina e poliooses, que ao terem sua superfície modificada quimicamente, adquirem maior capacidade de complexar metais, produzindo materiais com considerável eficiência de adsorção (KARNITZ JR et al, 2007; TORRES et al, 2006).

O bagaço de cana-de-açúcar é composto principalmente por 40-50% de celulose, 25-30% de hemiceluloses e 20-25% de lignina. A celulose é um biopolímero constituído por unidades de anidro-glucose (AGU). Sua estrutura molecular apresenta muitas possibilidades para reações de modificação química devido à reatividade dos grupos hidroxila presentes na AGU. Em geral, os suportes sólidos são quimicamente modificados para aumentar a sua afinidade com os adsorvatos a serem removidos, aumentando assim a sua capacidade de adsorção e

seletividade. As principais modificações dos grupos hidroxila realizadas são a esterificação, a eterificação e a halogenação. Entretanto, outra forma de modificar quimicamente os materiais lignocelulósicos é a oxidação de grupos hidroxilo, que dependente do agente oxidante usado, pode obter diversas na estrutura da biomassa, e por consequência diferentes tipos de modificações nas propriedades físico-químicas dos produtos oxidados (GODINHO et al, 2009; MARTINS et al, 2017).

Se utilizando de sistemas  $H_3PO_4/HNO_3-NaNO_2$ ,  $H_3PO_4-NaNO_3/NaNO_2$  ou  $H_3PO_4-NaNO_2$ , a oxidação da celulose ocorrerá preferencialmente no carbono 6 de AGU, permitindo a introdução de grupos de ácido carboxílico na estrutura do biopolímero. Tal modificação química fornece aos materiais propriedades novas e interessantes, principalmente na adsorção de metais catiônicos (ISOBE et al, 2013; RODRIGUES, 2016).

#### 2.4. Adsorção

A adsorção um processo físico-químico que consiste na transferência de elementos para uma superfície ou interface, que ocorre em sistemas líquido-líquido, líquido-sólido, gás-líquido e gás-sólido (NAJA & VOLESKY, 2011; SUZUKI, 1990; RODRIGUES, 2015).

O método de adsorção líquido-sólido tem sido muito utilizado como tratamento de água e, ainda, de soluções hidroalcoólicas contaminadas, se utilizando de um adsorvente sólido com um adsorvato líquido (NAJA E VOLESKY, 2011; ALI et al., 2012; MALL, SRIVASTAVA, E AGARWAL, 2006).

Este processo é amplamente utilizado na remoção de corantes e metais, devido à sua grande eficiência e seu custo relativamente baixo. O maior exemplo, corresponde ao uso do carvão ativado que é o adsorvente mais usado no tratamento destes contaminantes. Por causa de sua estrutura, o carvão ativado consegue atuar na adsorção de diversos contaminantes; entretanto, possui a desvantagem de que quando esgotada sua capacidade de adsorção, o mesmo é descartado no meio ambiente (GUPTA & SUHAS, 2009; CRINI, 2006; JIUHUI, 2008; FERREIRA, 2015).

Nas últimas décadas, com os níveis de poluição observados, tem se buscado alternativas sustentáveis, como subprodutos domésticos, produtos agrícolas, solos e

minerais, entre outros, que possam ser adsorventes baratos e eficientes. O potencial de um produto de ser utilizado como adsorvente é medido considerando fatores, como: capacidade de adsorção, estabilidade, área superficial, porosidade, facilidade de produção, taxa de regeneração, custo-benefício, toxicidade e segurança ambiental. E somente depois de se avaliar a eficiência do produto, busca-se modificações que possam melhorar seu potencial adsorvente, caso necessário (DOGAN & ALKAN, 2003B; AKSU, 2005; ALI et al., 2012; POLLARD et al., 1991; ALLAHKARAMI et al., 2017; GUPTA E SUHAS, 2009).

Além do adsorvente, outros fatores também influenciam na capacidade de adsorção, como: área superficial, temperatura, o tempo de contato, concentração inicial da solução, tipo de solvente, o pH, propriedades do adsorvente e do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014; GUPTA, 2013; AKSU, 2005).

Na busca de avaliar o desempenho dos adsorventes, controlar os fatores interferentes, e otimizar seu processo de adsorção, houve a proposição de modelos matemáticos, que descrevem e analisam os dados encontrados no processo de adsorção. Dentre eles, existem os modelos cinéticos e isotérmicos que medem os efeitos do tempo de contato, pH, temperatura e concentração inicial (AHMAD et al., 2009; QIU et al., 2009; ALI, ASIM & KHAN, 2012).

#### 2.4.1. Biomassas na adsorção de metais pesados

Ao longo dos anos, poucos foram os estudos utilizando biomassas no processo de adsorção de Cu em cachaça, e nenhuma pesquisa com Pb em cachaça. Foram encontrado apenas dois estudos.

Em estudo realizado por Machado et al (2010), que se utilizou do bagaço de cana-de-açúcar moído em diversas granulometrias e 3 tipos de tratamento, para adsorver Cu de cachaça, encontrou que ambos os adsorventes tiveram uma porcentagem de remoção de aproximadamente 70%.

O estudo de Vieira et al (2010), usou mesocarpo de babaçu modificado para adsorver cobre de cachaça contaminada, de forma que os valores estivessem inferior aos exigidos pela legislação brasileira e de países do hemisfério norte, e encontrou os resultados desejados.

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1. Cachaça**

Neste trabalho será estudada uma cachaça artesanal produzida na região do Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais, com o teor alcoólico de 46%, do ano de 2012. Os teores dos elementos Cu, Pb e Ni serão determinados mediante ICP OES. A cachaça foi contaminada com Cu e Pb de forma que o valor ficasse acima do permitido pela legislação brasileira para melhor avaliar a capacidade dos adsorventes. Na faixa de 6,5 a 8ppm para o cobre e 0,22 a 0,32 ppm para o Pb.

#### **3.2. Pó de pedra-sabão**

Pó de pedra-sabão (PPS) será coletado no distrito de Cachoeira do Brumado (Ouro Preto, MG) onde há manufatura de copos e utensílios de pedra-sabão.

#### **3.3 Preparação da celulose**

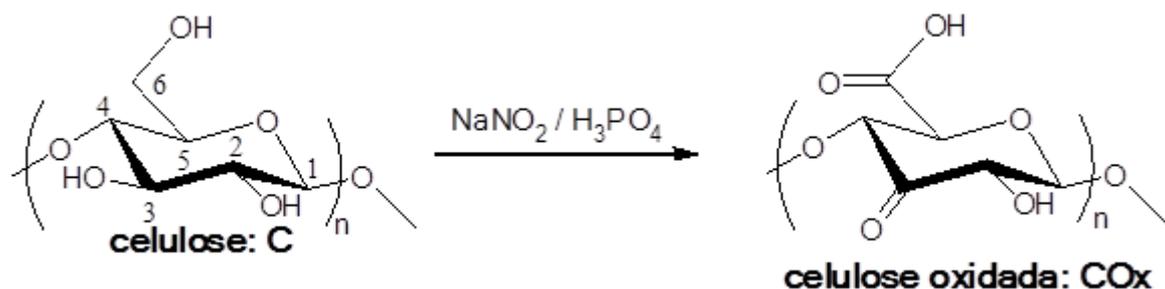
A celulose Whatman 3 MM foi cortada em quadrados de 3 x 3 mm e triturada em moinho de faca do modelo A11 basic (IKA).

#### **3.4. Preparação do bagaço de cana-de-açúcar**

O bagaço de cana-de-açúcar foi triturado em moinho de faca (IKA), e lavado com água destilada a 70°C durante 1 hora para eliminação dos açúcares residuais. Posteriormente o bagaço foi filtrado a vácuo em funil de Büchner, lavado com etanol 95% e seco a 90°C em estufa. O pó obtido foi peneirado em um sistema de peneiras (Bertel) de 60, 100, 200 mesh, para separar a granulometria de 100-200 mesh, utilizada para produção do bagaço de cana-de-açúcar oxidado.

### 3.5. Produção da celulose oxidada (COx)

A celulose (5g) foi misturada em um erlenmeyer (500mL) com nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) (2,75g) e ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (60mL) e foi deixada em repouso por 7 horas (Figura 7). O produto obtido COx (celulose oxidada) foi filtrado em funil sinterizado e lavado com água destilada e acetona. O material COx foi, então, seco em estufa a  $70^\circ\text{C}$  por aproximadamente 4 horas e pesado em balança analítica para determinar a massa final.

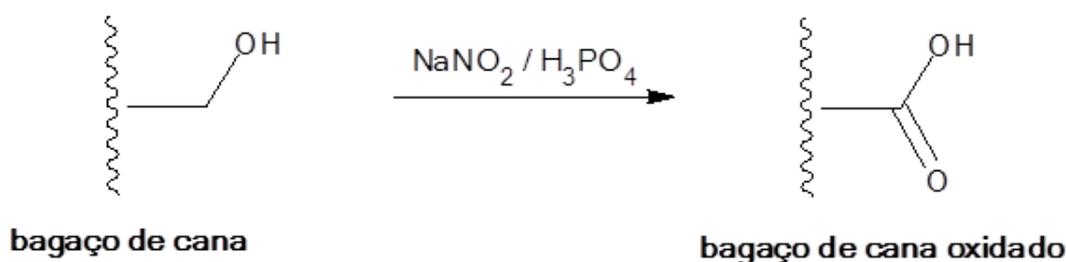


Fonte: MARTINS et al, 2017

**Figura 7:** Esquema da síntese da COx

### 3.6. Produção do bagaço de cana-de-açúcar oxidado (BOx)

O bagaço de cana-de-açúcar 100-200 mesh (5g) foi misturado em um erlenmeyer (500mL) com nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) (2,75g) e ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (60mL), ficando sob repouso por 7 horas (Figura 8). O produto obtido BOx (bagaço de cana-de-açúcar 60-100 mesh oxidado) foi filtrado em funil sinterizado e lavado com água destilada e etanol. O material BOx foi, então, seco em estufa a  $65^\circ\text{C}$  por aproximadamente 4 horas e pesado em balança analítica para determinar a massa final.



Fonte: MARTINS et al, 2017

**Figura 8:** Esquema da síntese de BOx

### 3.7. Caracterização das amostras

#### 3.7.1. Determinação do número de grupos funcionais ácido carboxílico introduzidos nos materiais COx e BOx

Os materiais COx e BOx (50mg) foram tratados em erlenmeyer (250mL) com NaOH 0,01 mol/L (60 mL) sob agitação mecânica (150 rpm) por 1 hora. As soluções foram filtradas usando papel de filtro qualitativo pregueado em funil raiado. Foram pipetadas 3 alíquotas de 15,0 mL para cada solução contendo os materiais COx e BOx, em erlemmeyers de 125 mL. Em seguida foram titulados com solução aquosa de HCl 0,01mol/L, utilizando fenolftaleína como indicador até o ponto de viragem (rosa para transparente). A concentração de funções ácidos carboxílicos foi calculada através da equação:

$$C_{COOH} = \frac{((C_{NaOH} \times V_{NaOH}) - (C_{HCl} \times V_{HCl}) \times 4)}{m_{mat}}$$

Em que:

$C_{COOH}$  (mmol/g) - número de funções de ácido carboxílico;

$C_{NaOH}$  (mmol/L) - concentração de hidróxido de sódio;

$V_{NaOH}$  (L) - volume de hidróxido de sódio;

$C_{HCl}$  (mmol/L) - concentração de ácido clorídrico;

$V_{HCl}$  (L) - volume de ácido clorídrico;

$m_{mat}$  (g) - massa do material.

O fator 4 está relacionado à alíquota retirada para ser titulada (15,0mL) em relação ao volume total.

#### 3.7.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram preparadas pela mistura de 1 mg de cada material e 100 mg de brometo de potássio de grau espectroscópico (KBr), seco a 140°C por aproximadamente 1,5h, sendo maceradas a fim de homogeneizar a solução sólida. Em seguida as amostras foram secas a 70°C por aproximadamente 15 minutos.

Os espectros de FTIR foram gravados usando um espectrômetro ABB Bomem MB 3000 (laboratório de espectroscopia no infravermelho, Departamento de Química, ICEB, UFOP) com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras por amostra.

### 3.8. Efeito da dosagem do adsorvente

As amostras de 50, 100, 150, 200 e 250mg de PPS foram pesadas em erlenmeyer de 100 mL e posteriormente foi adicionado 20mL da cachaça contaminada. Os erlenmeyers foram agitados mecanicamente a 150 rpm em incubadora agitadora (Tecnal, modelo TE-424, SP, Brasil) por 2 h. Ao final a solução foi filtrada por filtros de faixa preta (Nalgon) e os mesmos armazenados sobre refrigeração até análise.

As amostras de 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 100 mg de COx e BOx foram pesadas em erlenmeyer de 250 mL, aos quais foi adicionado 100mL de cachaça contaminada. Os erlenmeyers foram agitados mecanicamente a 150 rpm em incubadora agitadora (Tecnal, modelo TE-424, SP, Brasil) por 2 h. Ao final, a solução foi filtrada por filtros de faixa branca (Nalgon) e os mesmos armazenados sobre refrigeração até análise.

### 3.9. Efeito do tempo de contato (cinética) na adsorção de cátions de Cu e Pb de biomassas

Foi avaliado o efeito do tempo de contato na remoção dos cátions de Cu e Pb na solução de cachaça contaminada com a concentração de 8,0 e 0,32 ppm, respectivamente, usando PPS, COx e BOx. Para PPS foi usado 100mg em 20mL de cachaça, para COx 30mg em 100mL de cachaça e para BOx 20mg em 100mL de Cachaça. O intervalo de tempo investigado foi de 2 a 1440 min. Ao final, a solução foi filtrada por filtros de faixa preta (Quanty) e os mesmos armazenados sobre refrigeração até análise.

### 3.10. Estudo em Função da Concentração do Adsorvente

As amostras de 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 300 e 400 mg de COx e BOx foram pesadas em erlenmeyer de 250 mL, aos quais foram adicionados 100mL de cachaça contaminada. Os erlenmeyers foram agitados mecanicamente a 150 rpm em incubadora agitadora (Tecnal, modelo TE-424, SP, Brasil) por 6h para o BOx e 12h para COx. Ao final, a solução foi filtrada por filtros de faixa preta (Quanty) e os mesmos armazenados sobre refrigeração até análise.

### 3.11. Determinação química de íons

Visando verificar tanto o efeito adsorptivo do PPS e das biomassas modificadas, além da possível contaminação por transferência de Ni, as amostras obtidas foram analisadas quanto à presença dos elementos Cu, Pb e Ni. Serão adotados como pontos de corte os valores máximos permitidos pela legislação brasileira para os elementos Cu e Pb, a saber: 5,00 e 0,15 mg/L, respectivamente. Para o Ni o limite máximo tolerável será de 3,0 mg/L.

Para as determinações foi utilizado um espectrômetro de emissão com fonte de plasma com acoplamento indutivo na visão axial, de modo a obter melhor sensibilidade analítica. A espectrometria de emissão com fonte de plasma com acoplamento indutivo (ICP OES) tem sido largamente utilizada na determinação de elementos traço em várias matrizes de alimentos. Dentre suas vantagens destaca-se a possibilidade de quantificar elementos que estejam em baixas concentrações simultaneamente através de uma ampla faixa linear de trabalho.

A determinação dos contaminantes inorgânicos nas amostras (em duplicata) foi realizada através de um método sem a necessidade de emprego de etapas de preparo de amostras, a ser desenvolvido no laboratório de Inorgânicos do Instituto de Tecnologia de Alimentos. A quantificação dos contaminantes inorgânicos será realizada em um ICP OES, na visão axial (5100VDV, Agilent Technologies, Tóquio, Japão).

As curvas analíticas foram obtidas através de diluições de soluções padrão multielementares (Merck, Darmstadt, Alemanha) e a quantificação será realizada usando o método de calibração externa determinado por regressão linear. A

qualidade analítica será verificada baseando-se nas recomendações do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), através da avaliação das figuras de mérito linearidade, sensibilidade, exatidão (ensaios de recuperação com adição dos analitos em pelo menos 2 níveis de fortificação) e precisão.

Toda a vidraria empregada nos ensaios foi descontaminada com detergente (Extran®, Merck, Darmstadt, Alemanha) e ácido nítrico P.A. (Merck, Darmstadt, Alemanha) preparado a 20% com água desionizada.

Todas as análises foram realizadas em parceria com Professor Doutor Marcelo Antônio Morgano, no Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos (CCQA), localizado no Instituto de Tecnologia de Alimentos, em Campinas, São Paulo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4. 1. Síntese dos materiais

A introdução das funções ácidas carboxílicas, utilizando o método de oxidação ( $\text{NaNO}_2 / \text{H}_3\text{PO}_4$ ) nos materiais celulose (C) e bagaço de cana-de-açúcar (B), foi realizado nas mesmas condições para os dois materiais e está representada nas Figuras 7 e 8. Os materiais COx e BOx foram assim obtidos a partir dos materiais C e B, respectivamente. A porcentagem do ganho (%g) e porcentagem de perda (%p) de massa dos materiais foram calculadas de acordo com a seguinte equação:

$$\%g \text{ ou } \%p = \frac{(m_{\text{mod}} - m_{\text{nmod}})}{m_{\text{nmod}}} \times 100$$

Em que,

$m_{\text{mod}}$  (g) - massa do material modificado;

$m_{\text{nmod}}$  (g) - massa do material não modificado.

Nessa expressão, os resultados positivos indicam ganho de massa e negativos indicam perda de massa. O ganho de massa (GM) e perda de massa (PM) dos materiais estão mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1-** GM de COx e PM dos materiais BOx

Materiais oxidados	Massa final (%)
<b>COx</b>	12,5% GM
<b>BOx</b>	45% PM

Observa-se que COx teve um ganho de massa de 12,5%, devido à conversão do álcool primário em ácido carboxílico, aumentando assim a massa molar da unidade anidroglicose, enquanto o BOx teve uma perda de massa de 45%, devido à perda de uma parte da lignina e de políoses durante o processo de oxidação. A caracterização dos materiais COx e BOx foi realizada através da determinação do

número de grupos funcionais ácido carboxílico introduzidos nos materiais e por FTIR.

#### 4.2. Determinação do número de função

A Tabela 2 mostra a concentração de funções ácido carboxílico ( $C_{\text{COOH}}$ ) por grama de material oxidado. Tais valores comprovam a modificação química realizada devido à ausência ou pouca presença de funções ácidas nos materiais precursores (grupos fenóis na estrutura da lignina residual e ácido carboxílico em hemicelulose).

**Tabela 2-** Número de funções dos materiais oxidados.

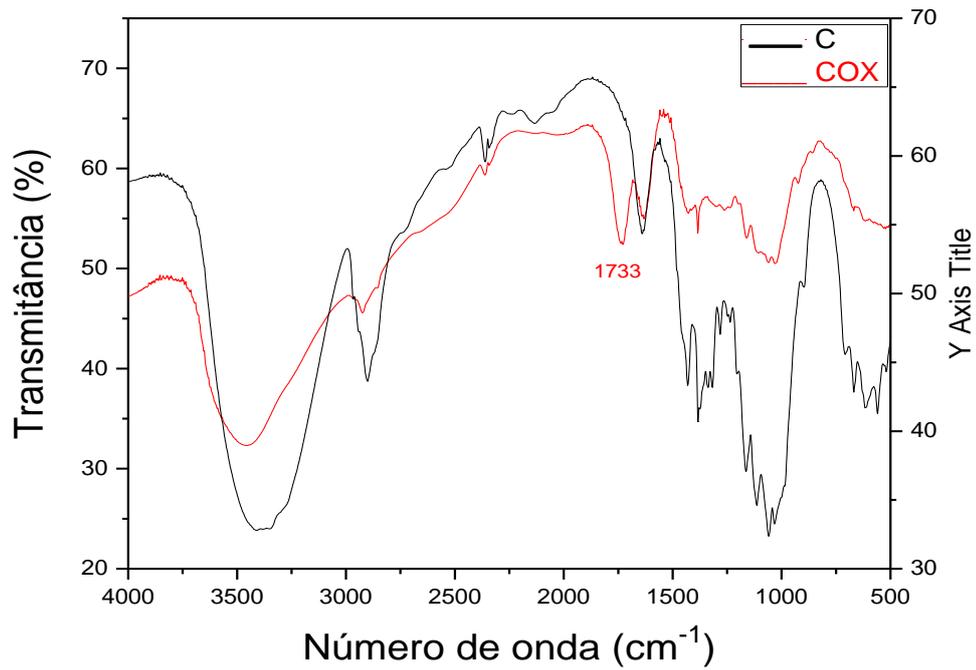
Materiais	$C_{\text{COOH}}$ mmol/g
<b>COx</b>	4,5
<b>BOx</b>	3,5

Os materiais BOx e COx mostraram uma incorporação de COOH bem similar entre eles.

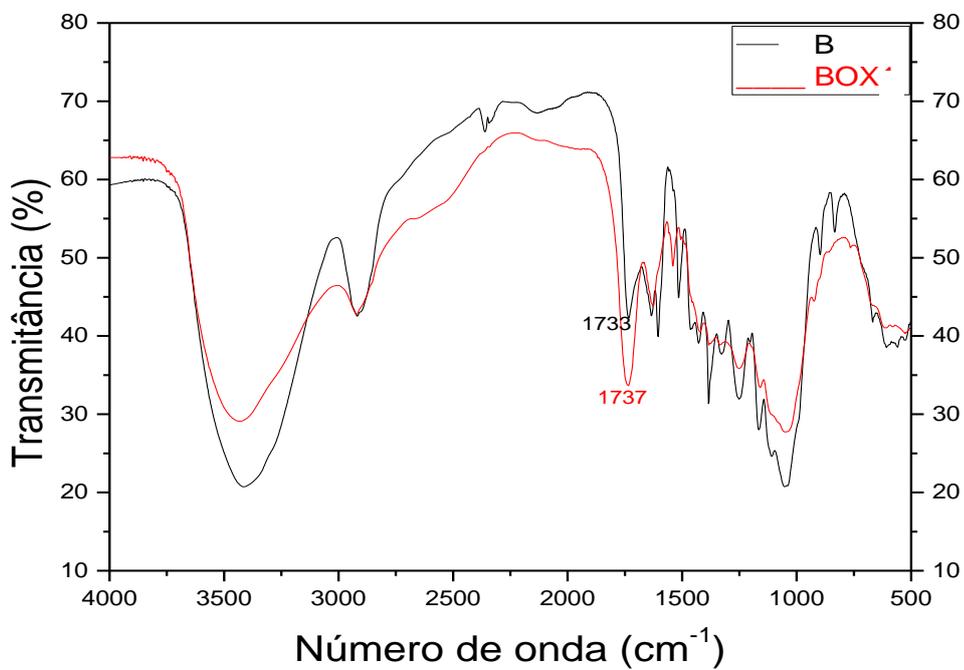
#### 4.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros na região do infravermelho de COx e BOx em relação ao C e B são mostrados nas Figuras 9 e 10, respectivamente. Observa-se que nos materiais modificados COx e BOx ocorreu o aparecimento ou aumento de bandas fortes em  $1733\text{-}1737\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação axial de  $\text{C}=\text{O}$ , grupo funcional característico de ácido carboxílico, cetonas, aldeídos e ésteres. Estas bandas indicam a presença de funções carbonilas.

Na COx, a aparição da banda  $1733\text{ cm}^{-1}$  ocorre porque a celulose não tem funções com carbonila na sua estrutura e a oxidação introduziu funções ácido carboxílicos. No caso do BOx, o bagaço de cana-de-açúcar já possui em sua estrutura funções com carbonila, como o ácido carboxílico presente na hemicelulose e aldeído presente na lignina. Por isso, o aparecimento da banda  $1737\text{ cm}^{-1}$  é mais evidente.



**Figura 9:** Espectro na região do infravermelho de Celulose e COx, com região de inserção da função carboxílica. (Fonte: Rodrigues, 2015)



**Figura 10:** Espectro na região do infravermelho de bagaço de cana-de-açúcar e BOx, com região de inserção da função carboxílica. (Fonte: Rodrigues, 2015)

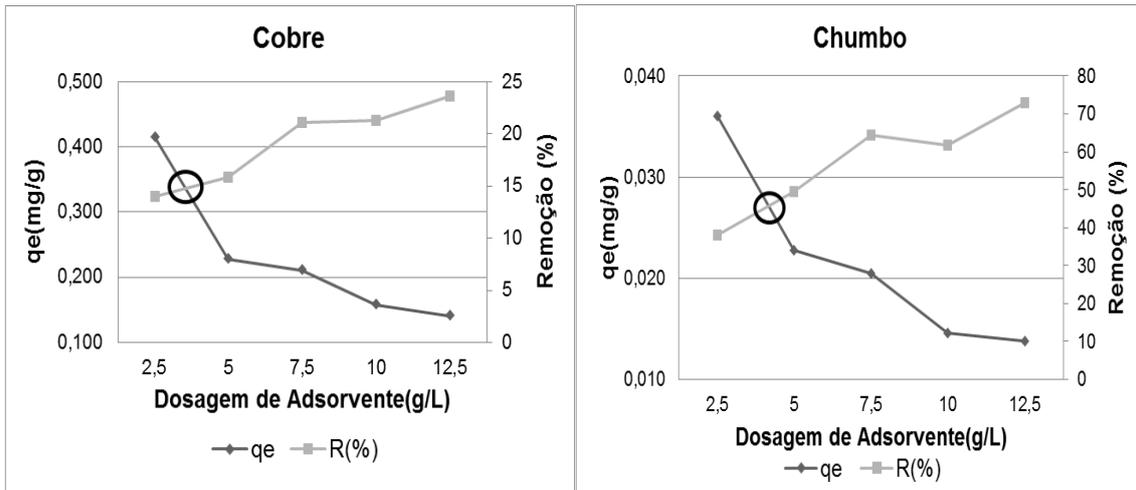
#### 4.4. Efeito da dosagem do adsorvente

A figura 11 ilustra a eficiência da remoção de cobre e chumbo em função dos adsorventes PPS, COx e BOx, respectivamente. Através do ponto de interseção, sabe-se onde é o valor com maior eficiência dos adsorventes, pois é o ponto ideal onde se gasta o mínimo de adsorvente para melhor eficiência de adsorção do contaminante.

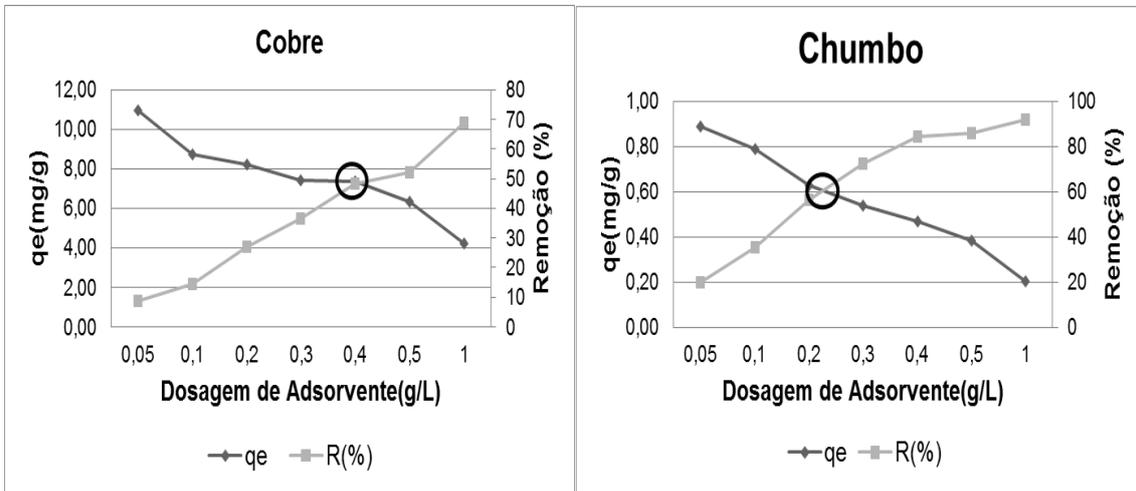
Pode-se observar que a remoção de cobre e chumbo aumentou à medida que a dosagem de adsorvente aumentou, devido ao aumento dos locais de adsorção disponíveis. Contudo, a quantidade de cobre e chumbo adsorvida por unidade de peso de adsorvente ( $q_e$ ) diminuiu com o aumento do peso adsorvente devido à diminuição da razão adsorvente/adsorvato.

Resultados semelhantes foram observados por Ferreira *et al* (2015) para a adsorção de cristal de violeta (CV) usando bagaço de cana modificado como adsorvente. Com base neste resultado, foram definidas as concentrações de 5g/L para o PPS, 0,3g/L para COx e 0,2g/L para BOx, porque dosagens mais elevadas conduziram a uma diminuição significativa na capacidade de adsorção, além de ser um ponto intermediário de capacidade de adsorção do chumbo e do cobre.

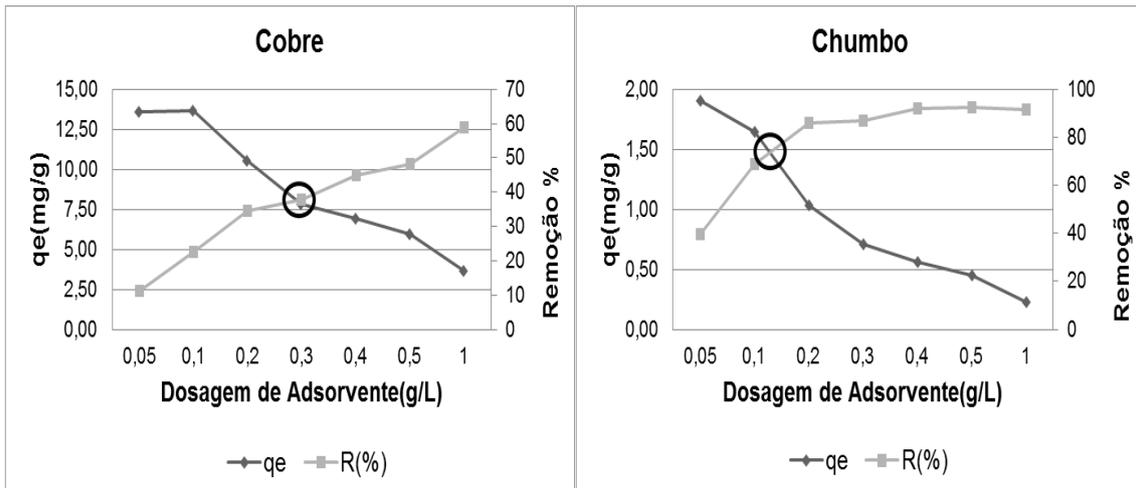
a)



b)



c)



**Figura 11:** Efeito da dosagem do a) PPS, b)COx e c)BOx sobre o desempenho de adsorção de Cobre e Chumbo (150 rpm e 2 h de agitação). Os valores circutados em indicam o valor mais próximo da interseção que indicação o ponto mais eficiente do adsorvente com o adsorvato.

**Tabela 3-** Eficiência dos Materiais utilizados

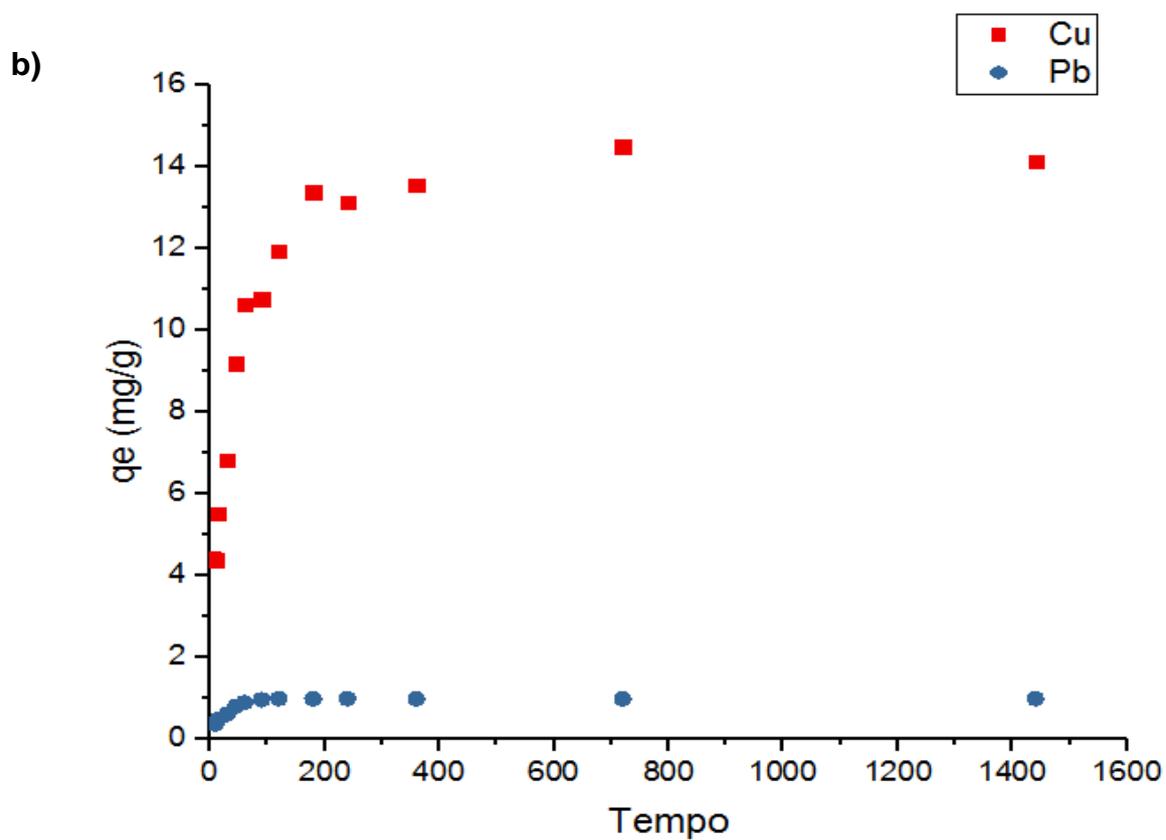
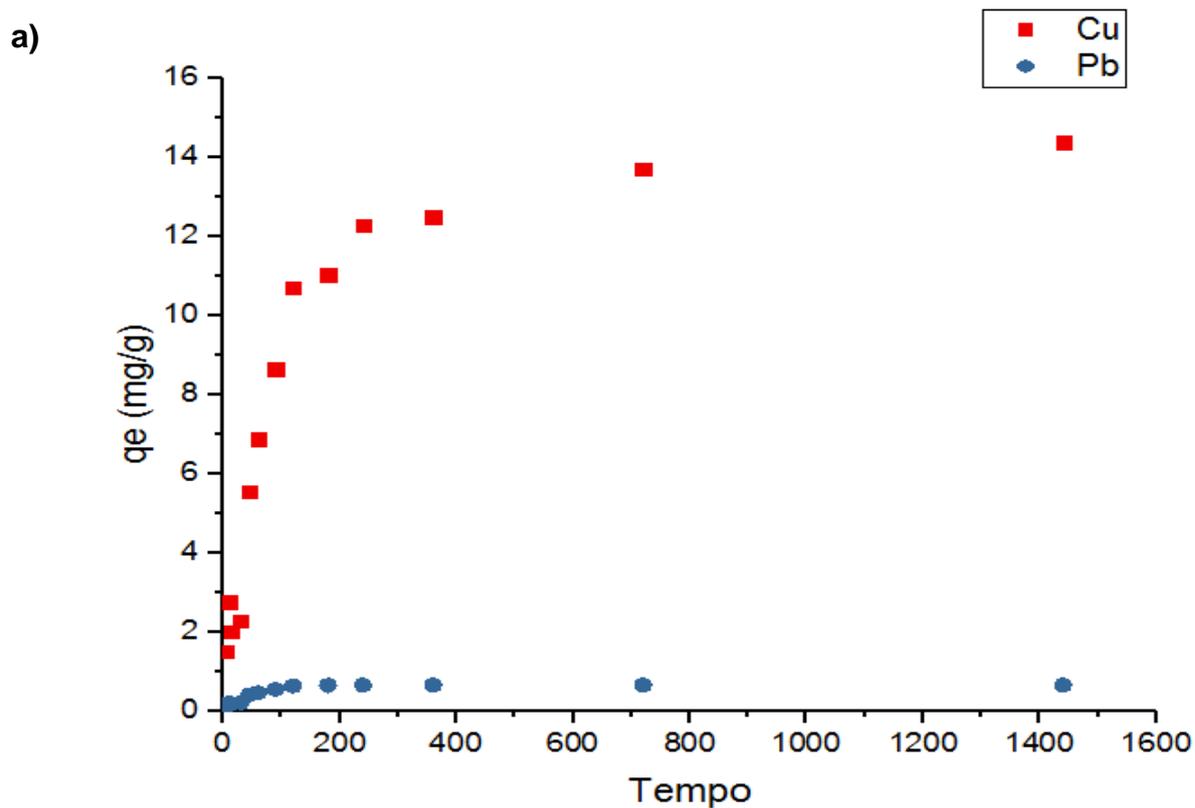
Materiais [Concentração]	$q_e$ Cu (mg/g)	$q_e$ Pb (mg/g)
<b>PPS [5g/L]</b>	0,23	0,02
<b>COx [0,3g/L]</b>	7,43	0,54
<b>BOx [0,2g/L]</b>	10,52	1,03

Na tabela 3, apresenta-se os valores da quantidade de cátions adsorvida por grama de adsorvente, nas concentrações escolhidas. Foi possível observar que para o Cu, na concentração de 5g/L de PPS foi possível retirar 0,23 mg/g de Cu, enquanto que a COx (concentração de 0,3g/L) adsorveu 7,43mg/g e o BOx (concentração de 0,2g/L) adsorveu 10,52mg/g. Para o Pb, nas mesmas concentrações, o PPS adsorveu 0,02mg/g, a COx adsorveu 0,54mg/g e o BOx adsorveu 1,03mg/g. Por fim, observou-se que durante o processo de adsorção o PPS, na concentração de 5g/L, veio a lixiviar 0,005mg/g de Ni para a bebida. Comparando os produtos analisados, é possível visualizar a maior eficácia dos materiais lignocelulósicos modificados quimicamente, comparado ao PPS, que apresentou uma capacidade de adsorção relativamente inferior, e ainda, o PPS lixiviou níquel para a solução, o que pode representar um risco a saúde de quem possa consumir. E com base neste resultados optou-se por dar seguimento ao trabalho apenas com as biomassas oxidadas.

#### 4.5. Efeito do tempo de contato (cinética) na adsorção de cátions de Cu e Pb de biomassas

O estudo cinético foi feito como descrito no item 3.9. Os resultados são apresentados no gráfico (figura 12), com curva padrão de crescimento exponencial continuou até atingir o equilíbrio. A curva de adsorção da COx atingiu o patamar de equilíbrio em 120 min para o Pb e 720 min para o Cu. Enquanto. o BOx encontrou o equilíbrio no tempo de 60 min para o Pb e 360 min para o Cu.

A determinação dos valores de tempo levou em consideração o momento em que os dois cátions estivessem em equilíbrio, para melhor explorar estes dados. Atribuindo assim, o valor de 720 min para o COx e 360 min para o BOx.



**Figura 12:** Gráficos da Capacidade de Adsorção dos adsorventes: a)COx; e, b) BOx, em função do tempo.

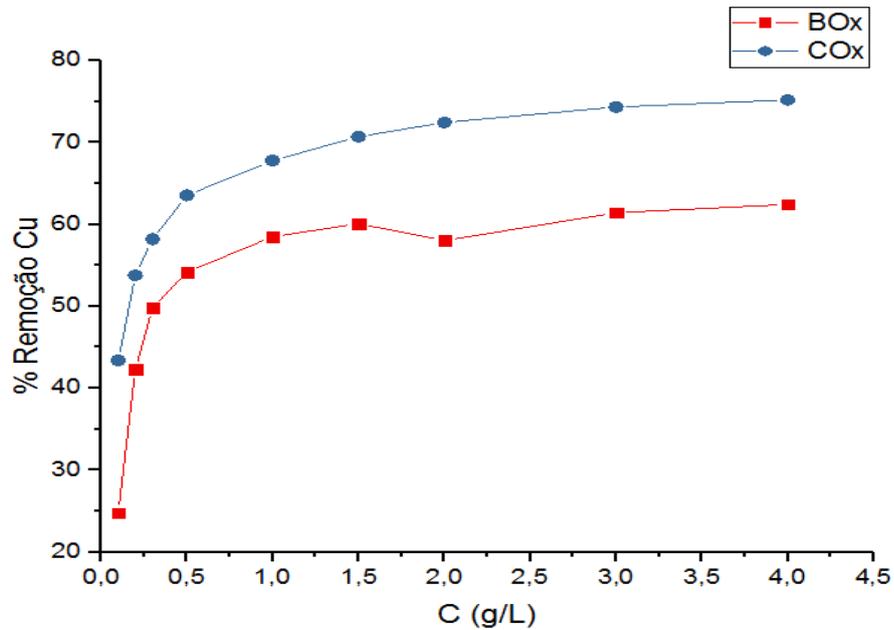
Em pesquisa realizada por Rodrigues (2016), utilizou-se os mesmos materiais deste trabalho, COx e BOx, para adsorção de metais pesados em água. No estudo de tempo de contato da retirada de  $\text{Cu}^{2+}$  em água, foram encontrados valores de tempo de equilíbrio de 120 e 180min para a COx e o BOx, respectivamente. Os valores encontrados são inferiores aos encontrados neste trabalho, e isso se deve, principalmente, porque a cachaça é um produto com multicomponentes que podem interferir na adsorção. O resultado observado no estudo de Vieira et al (2010), que utiliza como adsorvente a semente de babaçu modificada com anidrido succínico, e em seu estudo cinético de adsorção de cobre em soluções hidroalcoólicas com condições ideais, encontrou o tempo de equilíbrio de 30min. Este patamar foi relativamente inferior ao encontrado neste estudo, que se utilizou de condições reais, uma possível causa da diferença de resultados.

#### 4.6. Estudo em Função da Concentração do Adsorvente

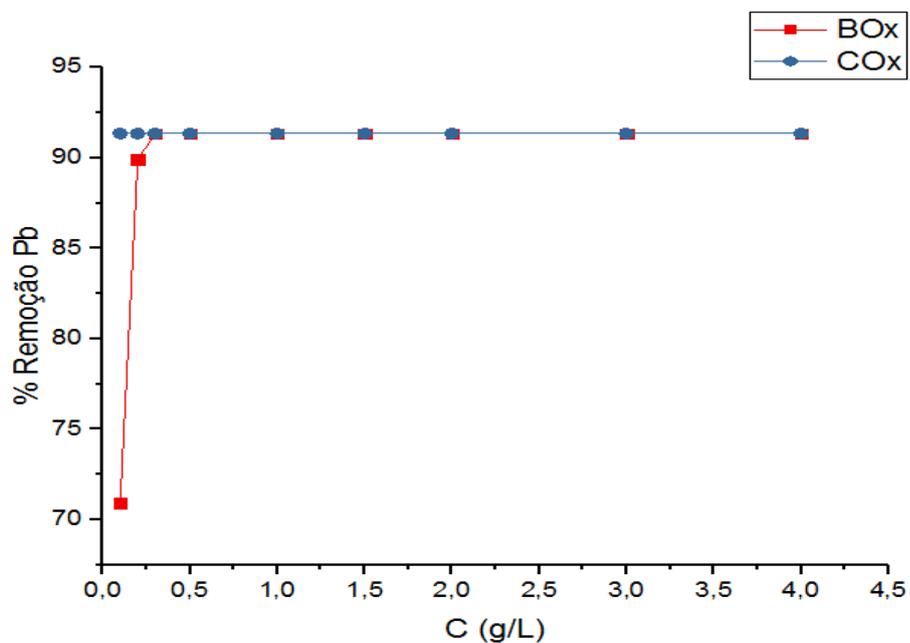
Avaliando a eficiência das biomassas na retirada de cátions, calculou-se a porcentagem de remoção de cobre e chumbo pelos adsorventes. Os resultados apresentados na figura 13, demonstram que o material COx pode remover até 75% de cobre na concentração de 4g/L e até 91% de chumbo a partir da menor concentração (0,1g/L), enquanto que a capacidade de adsorção máxima do bagaço de cana oxidado BOx pode remover até 62% de cobre na concentração de 4g/L e até 91% de chumbo a partir da concentração de 0,3g/L.

Em estudo realizado por Machado et al (2010), que se utilizou do bagaço de cana-de-açúcar moído em diversas granulometrias, cada granulometria foi dividida em 3 partes, onde uma foi lavada com água destilada, uma com água fervente e uma foi lavada com solução de hidróxido de sódio 0,01 mol/L. Depois do preparo dos adsorventes, foram realizadas análises de tempo de contato, nos tempos de 30, 60 e 180min, com 0,5g de bagaço em 50mL de cachaça com a concentração de Cu de 15mg/L. Assim, se definiu o valor de 180min obteve-se o melhor resultado, que foi utilizado para avaliar a porcentagem de remoção dos produtos. Por fim, foi verificado que ambos os adsorventes tiveram uma porcentagem de remoção de Cu da cachaça de aproximadamente 70%, sendo o bagaço de cana-de-açúcar na granulometria de 33-66 mesh tratado com hidróxido de sódio, o adsorvente que

obteve o melhor resultado, com 75% de Cu adsorvido. Quando comparado com o BOx desta pesquisa, mesmo que tenha se adsorvido apenas 60% do cobre, a concentração utilizada foi de 1,5g/L, enquanto o trabalho de Machado et al (2010), se utilizou de 10g/L de produto, sendo evidente que a oxidação do bagaço foi essencial para se potencializar a adsorção deste.



**Figura 13a:** Gráfico de % de remoção de cobre em função da concentração de adsorvente.



**Figura 13b:** Gráfico de % de remoção de chumbo em função da concentração de adsorvente.

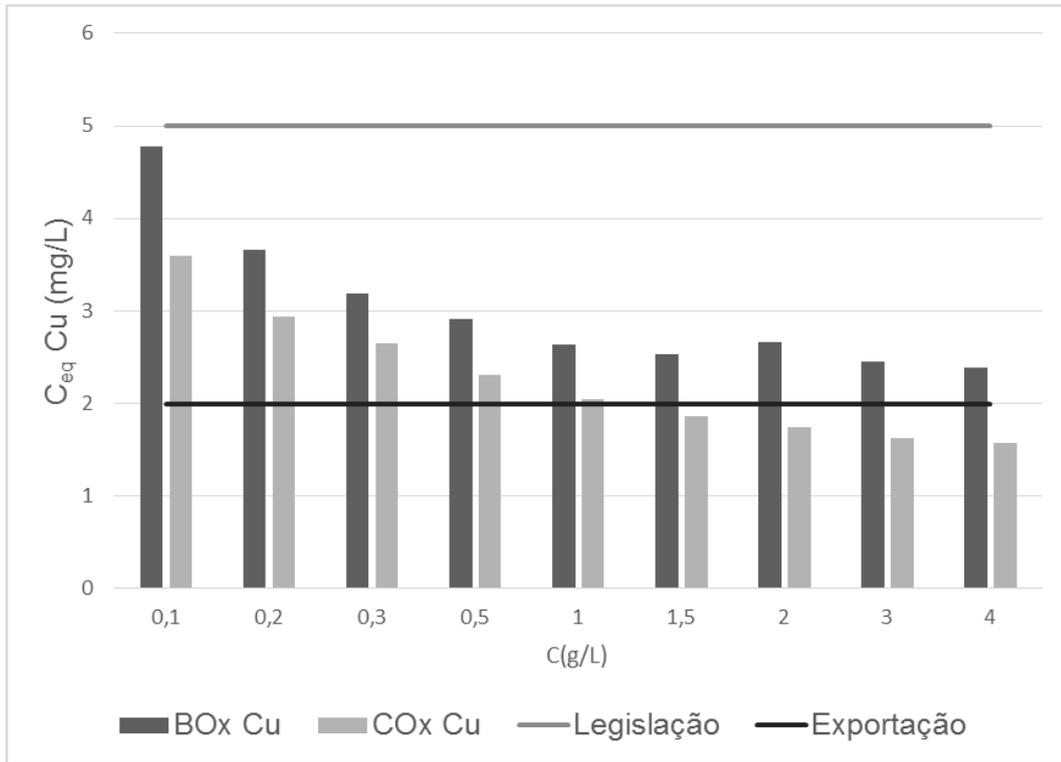
A concentração de cobre e chumbo na cachaça após o tratamento com o COx ou BOx em relação à dosagem do adsorvente está apresentada nas figuras 14a e 14b. Observa-se que o teor de cobre na cachaça pode ser reduzido a valores inferiores a 5mg/L, determinado pela Lei brasileira, mesmo utilizando a menor concentração dos adsorventes (0,1g/L). No entanto, em alguns países do hemisfério norte, são permitidas apenas concentrações inferiores a 2mg/L de cobre em aguardente de cana, neste caso somente a celulose oxidada (COx), na concentração igual ou maior que 1,5g/L, se adequou aos padrões exigidos.

Lendo os gráficos das figuras 13a e 14a, é visível que a COx apresentou melhor desempenho na adsorção de cobre que BOx, uma vez que obteve uma porcentagem de remoção superior em 13% e foi capaz de reduzir os níveis de Cu a padrões exigidos internacionalmente.

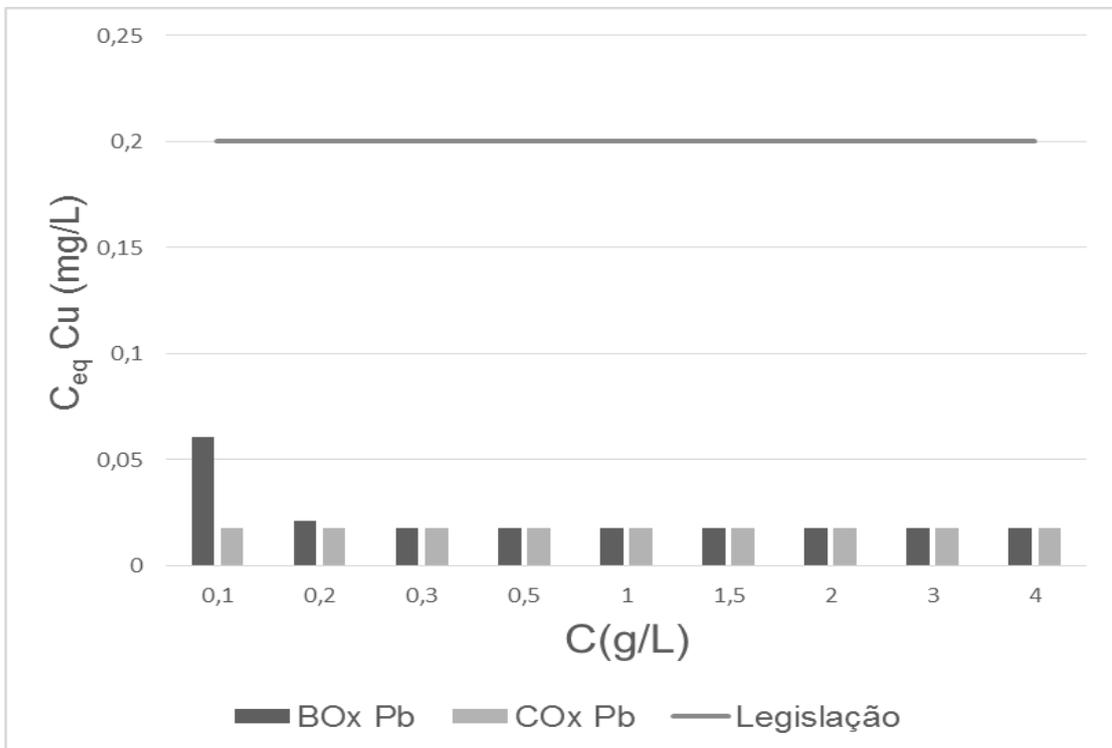
Os valores de chumbo na aguardente de cana foram reduzidos a níveis inferiores de 0,2mg/L, conforme exigido pela legislação brasileira, a partir da menor concentração dos dois adsorventes (0,1g/L). E novamente, é possível observar nos gráficos 13b e 14b, que a COx foi mais eficiente que o BOx, retirando já no início a quantidade máxima de Pb, enquanto o BOx só retirou na concentração de 0,3g/L.

O estudo de Vieira et al (2010), encontrou resultados semelhantes aos desta pesquisa. O mesocarpo de babaçu modificado foi utilizado para adsorver cobre de cachaça contaminada até os valores exigidos pela legislação brasileira e de países do hemisfério norte. O estudo realizou a adsorção de cachaça contaminada com 8mg/L, com as concentrações de 1, 2, 3 e 4g/L de adsorventes, todas as modificações foram capazes de reduzir a concentração de cobre a níveis permitidos pela legislação brasileira, na menor concentração. Para as exigências de países do hemisfério norte (2mg/L), foi possível apenas para dois adsorventes na concentração de 1g/L e para os três adsorventes estudados valores acima de 3g/L conseguiram atingir essa exigência.

No mercado atual, comparando os adsorventes estudados com o carvão ativado que é o adsorvente mais utilizado e estudado, observa-se que este exige a concentração de 12g/L, para o cobre atingir níveis abaixo do limite permitido pela lei brasileira, e de 26g/L, para se obter valores inferior a 2mg/L exigidos pelos países do hemisfério norte; concentrações estas muito maiores que as da COx e do BOx (Lima et al, 2006).



**Figura 14a:** Gráfico da concentrações final cobre após a adsorção comparado com legislação brasileira e os valores permitidos no hemisfério norte.



**Figura 14b:** Gráfico da concentrações final chumbo após a adsorção comparado com legislação brasileira.

Embora as biomassas deste estudo tenham demonstrado boa eficiência para a remoção de cobre e chumbo em amostras reais de cachaça artesanal, uma base sólida para aplicação comercial requer estudos adicionais, como estudos em colunas que simulam e avaliam o desempenho de adsorventes como filtro. De forma, a determinar a melhor performance das biomassas estudadas.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As modificações nas biomassas aconteceram da forma esperada, comprovando a eficiência do método aplicado. Com o efeito de dosagem, encontrou-se os valores de 0,3g/L para COx, 0,2g/L para BOx e 5g/L para o PPS. Com este resultado, comparando a capacidade de adsorção do PPS com os das biomassas modificadas, tal discrepância levou à descontinuidade do uso de PPS, mantendo os experimentos apenas com as biomassas.

Determinando o tempo de equilíbrio de adsorção dos adsorventes encontrou-se os valores de 720 min para a COX e 360 min para BOx. E com este tempo avaliou-se a eficiência e a capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  das biomassas modificadas segundo legislação brasileira

Os biopolímeros sintetizados apresentaram boa capacidade de adsorção e eficácia na remoção para cobre e chumbo em cachaça artesanal, obtendo uma porcentagem de remoção de Cu de 62% para o BOx e 75% para a COx, e um porcentagem de 91% de Chumbo para os dois materiais. Além disso, apenas com a concentração de 0,1g/L do adsorvente no tempo de equilíbrio foi o suficiente para que a cachaça obtivesse valores de Cu e Pb, requisitos da legislação brasileira. Entretanto, apenas a COx reduziu os níveis de Cu presentes na cachaça a valores internacionais mais exigentes.

Com isso, acredita-se os produtos têm potencial para serem aplicados comercialmente, principalmente a COx que obteve melhores resultados, no entanto necessita-se de estudos adicionais sobre as mudanças nos perfis de componentes inorgânicos e orgânicos dos destilados de cana-de-açúcar, viabilidade econômica, análise sensorial e as condições de produção ideal.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA EMBRAPA DE TECNOLOGIA DE INFORMAÇÃO. 2016. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONT000fiog1ob502wyiv80z4s473agi63ul.htm>> Acesso em: 02 de julho de 2016.

AHMAD, A. et al. Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**; v. 170; p. 357–365, 2009.

AJTONY, Z. et al. Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content. **Talanta**, v. 76, p. 627-634, 2008.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, **Process Biochemistry**, v. 40, p. 997–1026, 2005.

ALI, I. et al. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**; v. 113, p. 170 – 183, 2012.

ALLAHKARAMI, E. et al. Prediction of Co (II) and Ni(II) ions removal from wastewater using artificial neural network and multiple regression models. **Physicochem. Probl. Miner. Process**, v. 53, p. 1105–1118, 2017

ALMEIDA, S. Lavra, artesanato e mercado do esteatito de Santa Rita de Ouro Preto, Minas Gerais. 2006. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2006.

ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D. W. Copper (II) catalysis in cyanide conversion into ethyl carbamate in spirits and relevant reactions. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 49, p. 2819, 2001

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS. (2017) Disponível em: <http://www.abrabe.org.br/cachaca.php> . Acesso em 28 de fevereiro de 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS. Cachaça. Disponível em: <<http://www.abrabe.org.br/categorias/>>. Acesso em: 02 de julho de 2016.

BIZELLI, L. C.; RIBEIRO, C. A. F.; NOVAES, F. V. Dupla destilação da aguardente de cana: teores de acidez total e de cobre. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 57, n. 4, p. 623-627, 2000.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Instrução Normativa no 13 de 29 de junho de 2005. Brasília: Diário Oficial da União de 30/06/2005, Seção 1, p. 3.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994.

BRASIL. Agência Nacional de vigilância Sanitária. 2013. Resolução RDC nº 42 de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Diário Oficial da União – Seção 1, nº 168 de 30 de agosto de 2013; p.33-5.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2005. Instrução Normativa Nº 13 de 29/06/2005. Diário Oficial da União – Seção 1, nº 124 de 30 de junho de 2005; p. 3-4.

BRASIL. Ministério da Saúde. 1965. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 09 de abril de 1965. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=22>

CALDAS, N. M. et al. Effect of modifiers for As, Cu and Pb determinations in sugar-cane spirits by GF AAS. **Food Chemistry**, v. 113, p. 1266-1271, 2009.

CANTÃO, F. O. et al. Avaliação e remoção de cobre em aguardentes de cana pela utilização dos aluminossilicatos: zeólita e bentonita. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 5, p. 1109-1115, 2010.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar, segundo levantamento da safra 2015/2016, in: CONAB (Ed.) Brasília, Brasil, p. 16–20, 2015.

CORRÊA, A. C. “Qualidade da bebida destilada a partir do mostro combinado de malte de cevada e caldo de cana-de-açúcar”. 2015. 62f. Dissertação de Mestrado, Piracicaba. Escola Superior de Agricultura “Luiz Queiroz”, USP.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33; p. 399–447, 2008.

DOGAN, M.; ALKAN, M. (); “Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite”; **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, p. 32–41, 2003.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY – EFSA. Scientific Opinion on Lead in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). **EFSA Journal**, v. 8, p. 1570, 2010.

FARIAS, R. F. An investigation of the chemical composition and acid corrosion of pedra sabão (soapstone). **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 70, p. 261-268, 2005.

FERNANDES, A. P. et al. Pattern recognition applied to mineral characterization of Brazilian coffees and sugar-cane spirits. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 717-724, 2005.

FERNANDES, I. C. et al. Levels of inorganic contaminants in Brazilian cachaças from the Quadrilátero Ferrífero region stored in steatite (soapstone) in natura cups. **Química Nova**, v. 39, p. 1360-1365, 2013.

FERNANDES, J. W. et al. Physicochemical quality of a blend of domestic cachaças from the south of Minas Gerais. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p. 257- 261, 2007.

FERREIRA, B. C. S. Desenvolvimento de novos materiais lignocelulósicos e quitinosos com potencial aplicação em química ambiental. 2015. Tese de doutorado. UFMG.

FIORELLI et al. Painéis de partículas à base de bagaço de cana e resina de mamona – produção e propriedades. **Maringá**, v. 33, n. 4, p. 401-406, 2011.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Z. Phys. Chem.**, 57, p. 385-470, 1906.

GEOCITIES. CONDUTORES. Alchemist Engenharia Inc. Julho, 2006. Disponível em: <<http://www.geocities.ws/afonsobejr/condutores.html>>. Acesso: 10/02/2018

GEÖCZE, A. C. et al. Electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting of Brazilian cachaças produced in copper alembic and in stainless-steel column stills. **European food research & technology**, v235, n. 5, p. 853-859, 2012.

GODINHO, M.H. et al. Espirais e helices do polímero mais abundante da natureza. **Gazeta de Física**, v. 32, n. 4, p. 2-6.

GUPTA V.K. et al. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbono nanotubes: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**; v. 193–194, p. 24–34, 2013.

GUPTA V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313–2342, 2009.

GUSMÃO, K. A. G. Adsorption studies of etherdiamine onto modified sugarcane bagasses in aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, n. 133, p. 332-342, 2014.

GUSMÃO, K. A. G. et al. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions e Kinetic and equilibrium studies. **Dyes Pigments**, v. 92, p. 967-974, 2012.

HEIKKINEN, P. M.; RÄISÄNEN, M. L. Trace metal and As solid-phase speciation in sulphide mine tailings – Indicators of spatial distribution of sulphide oxidation in active tailings impoundments. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 1224-1237, 2009.

HINKELMANN, K.; KEMPTHORNE, O. Design and Analysis of Experiments. **John Wiley & Sons**, v.1. p. 631, 2008.

IBANEZ, JG. et al. Metals in alcoholic beverages: A review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, p. 672-683, 2008.

IBRAC. Instituto Brasileiro da Cachaça. Mercado Externo. 2018. Disponível em: <<http://www.ibrac.net/index.php/servicos/estatisticas/mercado-Externo>> Acessado: 12 de Fevereiro de 2017

IBRAC. Instituto Brasileiro da Cachaça. Mercado Interno. 2018. Disponível em: <<http://www.ibrac.net/index.php/servicos/estatisticas/mercado-interno>> Acessado: 12 de Fevereiro de 2017

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. DOQ-CGCRE-008. Revisão: 00, 2002.

INSTITUTE OF MEDICINE – IOM. Food and Nutrition board. Dietary reference intakes (DRIs): Tolerable Upper Intake Levels, Elements. Washington (DC): National Academy Press; 2001.

ISOBE, N. et al. TEMPO-oxidized cellulose hydrogel as a high-capacity and reusable heavy metal ion adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, V. 260, p. 195–201, 2013.

JENSEN, C. S.; MENNE T.; JOHANSEN, J. D. Systemic contact dermatitis after oral exposure to nickel: a review with a modified meta-analysis. **Contact Dermatitis**, v. 54, p. 79–86, 2006.

JIUHUI, Q. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 1–13, 2008.

JONES, R. E. et al. A new protocol for the chemical characterisation of steatite e two case studies in Europe: the Shetland Islands and Crete. **Journal of Archaeological Science**, v. 34, p. 626-641, 2007.

JORDT-EVANGELISTA, H.; SILVA, M. E. Rochas metaultramáficas de Lamim, sul do Quadrilátero Ferrífero, MG: contribuição ao conhecimento do protólito da pedra-sabão. **Rev. Esc. Minas, Ouro Preto**, v. 58, n. 1, p. 11-20, 2005.

KARNITZ JR, O., et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 1291-1297, 2007.

KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material". **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

LABANCA, R. A. et al. Determinação dos teores de cobre e grau alcoólico em aguardentes de cana produzidas no estado de Minas Gerais. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1110-1113, 2006.

LEME FILHO, J. R. A. "Desenvolvimento da cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) sob diferentes formas de colheita e manejo do palhiço". 2009. 111 f. Tese de Doutorado, Piracicaba. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP.

LIMA, A. J. B. et al. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 247-250, 2006.

LOH, Y., et al. Sugarcane bagasse—The future composite material: A literature review". **Resources, Conservation and Recycling**, v. 75, p. 14-22, 2013.

MACHADO, A. M. R. et al. Sugarcane bagasse performance in copper adsorption of pot still cachaça. **Científica, Jaboticabal**, v. 44, p. 138-145, 2016.

MACHADO, G. O. "Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada". 2000. 113 f. Dissertação de Mestrado, São Carlos. Instituto de Química de São Carlos, USP.

MALL, D. I. et al. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69; p. 210-223, 2006

MARTINS, L. R. et al. Optimization of cellulose and sugarcane bagasse oxidation: Application for adsorptive removal of crystal violet and auramine-O from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 494, p. 223–241, 2017.

MENEZES, R. F. F. et al. Determinação de teores de chumbo em cachaça. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA, 2, João Pessoa, 2008. Anais. João Pessoa: CEFET-PB, 2008.

MIRANDA, M. B. et al. Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 897–901, 2007.

MOREIRA, F. R. & MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 15, n. 2, p. 119-129, 2004.

NACANO, L. R. “Avaliação da concentração de elementos químicos tóxicos na merenda escolar de crianças da cidade de Ribeirão Preto e estimativa de suas ingestões diárias”. 2012. 68f. Dissertação de Mestrado, Piracicaba. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, USP.

NAJA G.; VOLESKY B. Immobilized Biosorbents for Bioreactors and Commercial Biosorbents, Chapter 3, p. 21 – 58, 2011.

NASCIMENTO, R. F. et al. ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e Aplicações Ambientais. **Imprensa Universitária**, Fortaleza, 2014

NASCIMENTO, R. F. et al. Mineral profile of Brazilian cachaças and other international spirits. **Journal Food Composition Analysis**, v. 12, p. 17-25, 1999.

NASRREDINE, L.; PARENT-MASSIN. D. Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry? **Toxicology Letters**, v. 127, p. 29-41, 2002.

PADOVANI, M. R. et al. Dietary reference intakes: aplicabilidade das tabelas em estudos nutricionais. **Revista de Nutrição**, Campinas , v. 19, n. 6, p. 741-760, 2006.

PINHEIRO, P.C. et al. Origem, Produção e Composição Química da Cachaça. **Química Nova na Escola**, n. 18, p. 3-7, 2003.

POLLARD S. J. T. et al Low-cost adsorbents for waste and wastewater wastewater treatment: a review. **Science Total Environ**, v. 116, p. 31-32, 1991

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **J Zhejiang Univ Sci A**, v. 10, p. 716-724, 2009

QUINTAES, K. D. A influência da composição do esteatito (pedra-sabão) na migração de minerais para os alimentos: minerais do esteatito. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n. 324, p. 298-306, 2006 .

QUINTAES, K. D. et al. Migração de minerais de panelas brasileiras de aço inoxidável, ferro fundido e pedra-sabão (esteatito) para preparações culinárias. **ALAN, Caracas** , v. 56, n. 3, p. 275-282, 2006

QUINTAES, K. D. et al. Migración de hierro y níquel y estabilidad oxidativa del aceite refinado de soya calentado en utensilios culinarios de diversos materiales. **Grasas y Aceites (Sevilla)**, 58, 334-338, 2007.

QUINTAES, K. D. et al. Soapstone (steatite) cookware as a source of minerals. **Food Add Contam**, v. 19, p.134-143, 2002.

RANIERI, M.G.A. Aproveitamento dos Resíduos Gerados pelo Processamento Industrial/Artesanal de Pedra-Sabão da Região de Ouro Preto. 2011. 115f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, São Paulo. 2011

ROCHA, A. F. “Cádmio, Chumbo, Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública”. 2009. 63f. Monografia. Porto. Faculdade de Ciência da Nutrição e Alimentação. Universidade do Porto.

RODRIGUES, C. et al. Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. In: RESENDE, R. R. Biotecnologia aplicada à agro&indústria: fundamentos e aplicações - volume 4. São Paulo: Blucher, 2016. p. 283 - 314

RODRIGUES, J. A. V. “Modificação de materiais lignocelulósicos através de reações de oxidação para adsorver cátions metálicos em solução aquosa”. 2015. 85f. Dissertação de Mestrado, Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, UFOP.

RUTKOWSKI, J. et al. Interação engenharia de produção e comunidade: uma proposta mercadológica. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 23. Curitiba. Anais... Curitiba, 2002.

SÁ, Í. P. et al. Carvão Preparado a partir da Casca do Licuri (*Syagrus coronata*). **Revista Virtual Química**, v. 9, p. 2121-2134, 2017.

SANTI, P. et al. Classification and provenance of soapstones and garnet chlorite schist artifacts from Medieval sites of Tuscany (Central Italy): insights into the Tyrrhenian and Adriatic trade. **Journal of Archaeological Science**, v. 36, p. 2493-2501, 2009.

SEMEDO, M. F. F. R. “Importância médico-legal dos metais essenciais: Cobre e Zinco”. 2014. 89f. Dissertação. Porto. Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar. Universidade do Porto.

SIEBALD, H. G. L. et al. Alguns aspectos toxicológicos da cachaça. **Informe Agropecuário**, v. 30, n. 248, p. 55-59, 2009.

SILVA, K. A. L. “Teor de contaminantes inorgânicos em cachaças do quadrilátero ferrífero (MG, Brasil) armazenadas em copos de pedra-sabão (esteatito)”. 2015. 62f. Dissertação de Mestrado, Ouro Preto. Escola de Nutrição, UFOP.

SOUFLEROS, E.H. et al. Characterization and safety evaluation of the traditional Greek fruit distillate “Mouro” by flavor compounds and mineral analysis. **Food Chemistry**, v. 86, p. 625-636, 2004.

SOUZA, A.M. Desenvolvimento e Validação de um Método Analítico para Determinação de Cobre em Cachaça Usando Faas e Aplicação no Estudo de Remoção de Cobre em Amostras da Bebida Utilizando Bagaço de Cana-De-Açúcar. 2012. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais 2012

STOREMYR, P. Weathering of soapstone in a historical perspective. **Materials Characterization**, v. 53, p. 191-207, 2004.

TAVARES, E. F. L. et al. An alternative method for the simultaneous determination of copper and lead for quality control of sugar cane spirit using a nanotube-based sensor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 9, p. 1614-1622, 2012.

TONINI, M.; PACHECO, F. P.. PERSPECTIVAS DA PRODUÇÃO DE CACHAÇA NO BRASIL **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v.3, n. especial, p.193-201, 2014.

TORRES, J. D. et al. Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine". **Journal of hazardous materials**. v. 129, p. 239-243, 2006.

VIEIRA, A. P. et al. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical Engineering Journal**, n. 161, p. 99–105, 2010.

VILES, H. Ecological perspectives on rock surface weathering: Towards a conceptual model. **Geomorphology**, v. 13, p. 21-35, 1995.

WARSCHEID, T. H.; BRAAMS J. Biodeterioration of stone: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 46, p.343–368, 2000.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Evaluation of certain contaminants in food: seventy-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series, No. 959. Geneva, 2011a

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Evaluation of certain food additives and contaminants: seventy-third report of the Joint FAO/WHO Expert 58 Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series, No. 960. Geneva, 2011b

ZACARONI, L. M. et al. Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. **Food Control**, v.47, p 536-544, 2015.

ZUKOWSKA, J.; BIZIUK, M. Methodological evaluation of method for dietary heavy metal intake. *Journal of Food Science*, v. 73, p. R21-R29, 2008.