



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA**

CRISTINA RAMOS TRINDADE

QUANTIFICAÇÃO E REMOÇÃO DE ÍONS COBRE EM CACHAÇAS

CERRO LARGO

2017

CRISTINA RAMOS TRINDADE

QUANTIFICAÇÃO E REMOÇÃO DE ÍONS COBRE EM CACHAÇAS

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Licenciada em Química pela Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientadora Prof^a. Dr^a. Marlei Veiga dos Santos

CERRO LARGO

2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Trindade, Cristina Ramos
Quantificação e remoção de íons cobre em cachaças/
Cristina Ramos Trindade. -- 2017.
58 f.:il.

Orientador: Marlei Veiga dos Santos.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Química
Licenciatura , Cerro Largo, RS, 2017.

1. Cachaça . I. Santos, Marlei Veiga dos, orient. II.
Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

CRISTINA RAMOS TRINDADE

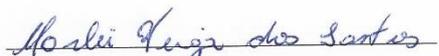
QUANTIFICAÇÃO E REMOÇÃO DE ÍONS COBRE EM CACHAÇA

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Química Licenciada pela Universidade Federal da Fronteira Sul.

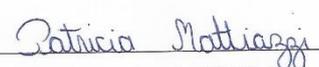
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marlei Veiga dos Santos

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 12/12/2017

BANCA EXAMINADORA


Prof.^a Dr.^a Marlei Veiga dos Santos – UFFS


Prof.^a Dr.^a Liziara da Costa Cabrera – UFFS


Me.^a Patrícia Mattiazzi – UFSM

RESUMO

A cachaça é um produto destilado obtido a partir da cana-de-açúcar, o Brasil produz em média 1,6 bilhões de litros, sendo que 300 milhões são de cachaça artesanal e a maioria é produzida em alambiques de cobre. Apesar da tradição desta bebida, a cadeia produtiva busca aperfeiçoar e padronizar a cachaça para que atenda as exigências do mercado de exportação. Um dos problemas na produção é a contaminação por cobre (Cu), vindo do próprio destilador. A presença de Cu são atribuídas propriedades organolépticas características da cachaça, não obtidas em destiladores de aço inoxidável. Porém, o excesso de Cu pode ser tóxico devido à afinidade do metal com grupos sulfidrila (S-H) de muitas proteínas e enzimas, sendo associado a várias doenças. Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo verificar a eficiência dos seguintes adsorventes: *Luffa cylindrica*, poliuretano e malte de cevada para a remoção de Cu de cachaças artesanais. Objetivou-se a remoção parcial do metal de forma que as características sensoriais sejam mantidas e para que a bebida atenda aos teores preconizados pela legislação. Cinco amostras de cachaças artesanais, produzidas na região missioneira situada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul, foram obtidas mediante doação. Para a determinação do Cu utilizou-se a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS). Das cinco amostras de cachaça artesanais analisadas por FAAS verificou-se que somente uma não atende a legislação brasileira, que estabelece o limite máximo de 5 mg.L⁻¹ de Cu nos destilados alcoólicos. Também verificou-se que apenas uma atende o permitido em se tratando de exportação que é de 2 mg.L⁻¹ de Cu. O adsorvente que apresentou resultados mais satisfatórios foi o a *Luffa cylindrica*, chamada de bioadsorvente por se tratar de um adsorvente natural. Ensaios de adsorção foram realizados sob os parâmetros de tempo de agitação e massa do bioadsorvente. Assim observou-se que o tempo teve influência somente nas menores massas (0,125 g e 0,250 g). Verificou-se que a quantidade de 0,750 g de bioadsorvente teve uma maior eficiência de remoção que a de 1,000 g, sendo também o ensaio de menor desvio padrão. Os resultados obtidos demonstram que o estudo com a *Luffa cylindrica* possibilitou a remoção parcial dos íons Cu²⁺ de cachaças artesanais produzidas em alambique de cobre. Esta forma de remoção pode ser considerada uma alternativa viável para a obtenção de uma bebida de melhor qualidade, mantendo suas propriedades sensoriais e dentro da legislação. A perspectiva futura é desenvolver um dispositivo, que contenha *Luffa cylindrica*, para ser inserido no alambique de forma a melhorar a qualidade da cachaça local e torná-la competitiva com as demais.

Palavras-chave: Alambique. Cachaça. Cobre. Adsorção. *Luffa cylindrica*.

ABSTRACT

Cachaça is a distilled beverage made from sugar cane, which in Brazil it is produced about 1,6 billions of liters, being about 300 millions considered handmade product and most part of it is produced in copper alembic. Despite the tradition of the beverage, the production chain aims to improve and standardize the quality of *cachaça* to attend export market demands. One of the production issues is copper (Cu) contamination, coming from the distiller. The Cu presence is assigned to organoleptic characteristics of *cachaça*, that they are not found in stainless steel distillers. However, copper overload can be toxic due metal affinity to sulfhydryl groups (S-H) from many proteins and enzymes, being associated to several diseases. In this way, this work has as main objective verify the efficiency of the following adsorptives: *Luffa Cylindrica*, polyurethane and barley malt, to remove Cu from handmade *cachaça*. The main goal is a partial metal removal from the beverage, holding sensorial characteristics and fulfilling the Cu levels required by law. Five samples of handmade *cachaça*, produced in the missionary region sited northwest of *Rio Grande do Sul*, were obtained through donation. To determine Cu concentration it was used Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). From the five samples of handmade *cachaça* analyzed by FAAS it was verified that just one did not respect Brazilian law, which establishes a maximum limit of 5 mg.L⁻¹ of Cu in alcoholic distilled. It was also verified that just one presents the allowed regarding exportation that is 2 mg.L⁻¹ of Cu. The adsorbent that presented most satisfactory results was *Luffa Cylindrica*, called bioadsorbent because it is a natural adsorbent. Adsorption tests were performed under agitation time and bioadsorbent mass parameters. Thus, it was observed that time has influence only in smaller masses (0.125 g and 0.250 g). It was found that the amount of 0.750 g of bioadsorbent had higher removal efficiency than the 1.000 g, and it had lower standard deviation. The results obtained have been showed that the study with *Luffa Cylindrica* allowed partial removal of ion Cu²⁺ from handmade *cachaça* produced in copper alembic. This way of removal can be considered a viable option to obtain a better quality beverage, keeping its sensorial properties and with Cu concentration under the law. A future perspective is to develop a device with *Luffa Cylindrica*, to be inserted in the alembic improving the quality of local *cachaça* and making it competitive against others.

Keywords: alembic, *cachaça*, copper, adsorption, *Luffa cylindrica*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama esquemático de um queimador de mistura prévia.....	21
Figura 2- Vista da região correspondente ao cone da chama.....	22
Figura 3- Amostras de cachaça.....	35
Figura 4- Espectrômetro de absorção atômica com chama.....	37
Figura 5- <i>Luffa cylindrica</i> utilizada nos ensaios de adsorção.....	39
Figura 6- Adsorvente poliuretano.....	39
Figura 7- Malte de cerveja.....	40
Figura 8- Ensaios de remoção sob agitação.....	41
Figura 9 - Curva de calibração intradia para o cobre, faixa de trabalho de 1,00 a 5,00 mg.L ⁻¹	42
Figura 10 - Curva de calibração interdia para cobre, faixa de trabalho de 1,00 a 5,00 mg.L ⁻¹	43
Figura 11- Remoção para os adsorventes malte e poliuretano.....	48
Figura 12- Influência do tempo de contato das amostras de cachaças com o bioadsorvente.....	50
Figura 13- Influência da massa do bioadsorvente em contato com as amostras de cachaças.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Padrão de identidade e qualidade das cachaças.....	15
Tabela 2- Fluxograma do processo de produção da cachaça.....	16
Tabela 3- Temperaturas da chama.....	22
Tabela 4- Parâmetros de validação analítica INMETRO e ANVISA.....	23
Tabela 5- Estudos utilizando a <i>Luffa cylindrica</i> como adsorvente.....	30
Tabela 6- Valores utilizado nas soluções padrões de cobre.....	36
Tabela 7- Precisão intradia (repetitividade)	44
Tabela 8- Precisão interdia (precisão intermediária)	44
Tabela 9 – Valores das concentrações medidas para o branco, seguida da média e desvio padrão.....	45
Tabela 10- Ensaio de recuperação dos padrões.....	45
Tabela 11- Ensaio de recuperação das amostras de cachaça.....	46
Tabela 12- Resultado da robustez variando as proporções de etanol no preparo de padrões de cobre.....	46
Tabela 13-Valores das concentrações das amostras de cachaça por FAAS.....	47
Tabela 14- pH das amostras de cachaças.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

INMETRO- Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.

CV -Coeficiente de Variação.

DPR- Desvio Padrão Relativo.

FAAS- Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*).

LD- Limite de Detecção.

LQ-Limite de Quantificação.

ICP-OES- Espectrometria de Emissão Óptica com Acoplamento Indutivo de Plasmado (do inglês *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*).

MAS- Espectrometria de Absorção Molecular (do inglês *Molecular Absorption Spectrophotometry*).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVO GERAL.....	13
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	14
3.1 CACHAÇA.....	14
3.2 PRODUÇÃO DA CACHAÇA.....	15
3.3 ORIGEM DO COBRE NA CACHAÇA.....	18
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE.....	19
3.4.1 Espectroscopia atômica.....	20
3.4.2 Espectrometria de absorção atômica com chama.....	20
3.4.3 Atomizador de chama.....	21
3.5 VALIDAÇÃO ANALÍTICA.....	23
3.5.1 Especificidade/Seletividade.....	24
3.5.2 Linearidade.....	24
3.5.3 Curva de Calibração.....	24
3.5.4 Limite de Detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ).....	25
3.5.5 Exatidão.....	26
3.5.6 Precisão.....	27
3.5.7 Robustez.....	27
3.6 REMOÇÃO DE METAIS COM O USO DE ADSORVENTES.....	28
3.6.1 Adsorção.....	28
3.6.2 Isotermas de adsorção.....	29
3.6.3 Adsorventes.....	30
3.6.4. Bioadsorventes.....	31
3.6.5 Capacidade de adsorção.....	32
3.6.6 Fatores que influenciam a adsorção.....	32

3.6.7 Remoção de Cu²⁺ da cachaça.....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 MATERIAIS E REAGENTES/ ADSORVENTES.....	34
4.2 CONTROLE DE CONTAMINAÇÃO.....	35
4.3 AMOSTRAS.....	35
4.4 PREPARO DOS PADRÕES.....	35
4.5 DETERMINAÇÃO DE COBRE.....	36
4.6 PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	37
4.7 PREPARO DOS ADSORVENTES.....	38
4.8 ENSAIOS DE REMOÇÃO.....	40
4.9 CAPACIDADE DE REMOÇÃO.....	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA.....	42
5.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE CACHAÇA.....	46
5.3 ADSORVENTES.....	48
5.3.1 Efeito do tratamento na <i>Luffa cylindrica</i>.....	48
5.3.2 Ensaio de remoção <i>Luffa cylindrica</i>.....	49
5.3.2.1 Influência do tempo de contato.....	49
5.3.2.2 Influência da massa.....	51
5.3.3 Capacidade de remoção.....	52
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
7 REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

A cachaça se comparada a outras bebidas alcoólicas é considerada uma bebida jovem, cuja história se inicia com o nascimento do Brasil a 500 anos (STELLA, 2010). Segundo a Legislação Brasileira, Decreto n. 4851, de 02/10/2003, Art. 92, o termo cachaça refere-se a: “denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48 % em volume a 20 °C, obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares” (BRASIL, 2001).

O processo produtivo da cachaça pode ser resumido pelos seguintes estágios: preparação da matéria prima como o corte da cana-de-açúcar, seguido da extração do caldo e sua fermentação. O resultado desta fermentação é levado à destilação em alambique geralmente de cobre, a partir do qual se obtém a cachaça. Esta pode ainda ser envelhecida em tonel de madeira para finalmente ser engarrafada, distribuída e comercializada (LIMA NETO; FRANCO, 1994).

A região das missões no noroeste do Rio Grande do Sul possui uma significativa quantidade de produtores que fabricam a cachaça de forma artesanal e utilizam o alambique de cobre para obter o destilado da cana-de-açúcar. Entretanto, muitos produtores são leigos e executam o processo muitas vezes, de maneira empírica e rudimentar, baseados no senso comum ou em informações que passam de pai para filho (GARBIN *et al.*, 2005).

Um dos problemas na produção da cachaça é a contaminação por cobre (Cu), vindo do próprio destilador. A presença de cobre são atribuídas as propriedades organoléticas características da cachaça, não obtidos em destiladores de aço inoxidável (LIMA, 2006). Porém, o excesso de cobre pode ser tóxico devido à afinidade do metal com grupos sulfidrilas (S-H) de muitas proteínas e enzimas, sendo associado a várias doenças (SARGENTELLI, 1996).

A legislação Brasileira Decreto nº 2314 de 04/09/1997 estabelece o limite máximo para os teores de cobre em aguardente em 5 mg.L⁻¹ de produto (LIMA NETO *et al.*, 1994; CARDOSO *et al.*, 2003; BRASIL, 2005). Apesar de não ocorrerem barreiras fiscais no mercado interno, para o excesso de cobre, quando se trata de mercado internacional a situação se inverte, há países que não toleram mais que 2 mg.L⁻¹ de cobre nos destilados alcoólicos, fator este que pode ser considerado um entrave para a exportação da bebida (AZEVEDO *et al.*, 2003).

Neste sentido, o presente estudo busca adquirir algumas amostras de cachaças artesanais fabricadas na região noroeste do Rio Grande do Sul. Objetiva-se a determinação de cobre utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) e após verificar a eficiência de alguns adsorventes como: a *Luffa cylindrica*, poliuretano e malte de cevada. Serão observados alguns parâmetros como influência do tempo de contato e a quantidade de adsorvente na remoção do cobre. Pretende-se a remoção parcial do cobre das cachaças artesanais, de modo que as características sensoriais sejam mantidas e para que a bebida atenda aos teores estipulados pela legislação. Com isso espera-se futuramente orientar os produtores locais sobre procedimentos para a retirada de cobre de seus destilados durante a produção de cachaças artesanais.

2 OBJETIVO GERAL

Determinação de cobre em cachaças artesanais produzidas em alambiques de cobre na região das missões, noroeste do Rio Grande do Sul. Buscar alternativas para a remoção dos íons Cu^{2+} destas bebidas.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma metodologia analítica para determinação do cobre;
- Testar os seguintes adsorventes: *Luffa cylindrica*, poliuretano e malte de cevada para a remoção dos íons Cu^{2+} das cachaças;
- Otimizar os parâmetros que afetam a adsorção como: tempo de contato e massa do adsorvente;

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CACHAÇA

Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% em volume a 20° C, obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar e com características sensoriais peculiares (BRASIL, 2001). A quase totalidade dos componentes orgânicos voláteis da cachaça é representada pelo etanol. Outros compostos voláteis, chamados secundários, estão presentes e são os principais responsáveis pelo sabor característico da bebida (JERÔNIMO; SILVA, 2005).

Não há documentos e informações precisas sobre a origem da cachaça, mas sabe-se que na América do Sul, os índios brasileiros já utilizavam bebidas alcoólicas antes da chegada dos portugueses. Sabe-se que os ameríndios desconheciam o processo de destilação e que as bebidas por eles usadas eram produzidas por fermentação de mostos de caju, mandioca, banana da terra, milho, ananás, batata, jenipapo e mel de abelha. Tal processo foi utilizado na ativação ou iniciação do processo de fermentação (CASCUDO, 1983).

O processo de fabricação da cachaça pode ser descrito pelos estágios de preparação da matéria prima como o corte da cana-de-açúcar, seguido da extração do caldo e sua fermentação. O resultado desta fermentação é levado à destilação em alambique a partir do qual se obtém a cachaça. Esta pode ainda ser envelhecida em tonel de madeira para finalmente ser engarrafada, distribuída e comercializada (LIMA NETO; FRANCO, 1994).

Cachaças consideradas de boa qualidade devem atender aos parâmetros estipulados pela legislação e passar por avaliações regularmente sendo feita através da Instrução Normativa nº 13 de 29/06/2005, que especifica as quantidades limite dos compostos voláteis totais presentes na bebida. As cachaças consideradas ideais apresentam um padrão de identidade que pode ser facilmente quantificado e cujos limites estão especificados na tabela 1 abaixo.

Tabela 1- Padrão de identidade e qualidade das cachaças.

Parâmetro	Limite
Gradação alcoólica (%v/v)	38-48
Acidez volátil em ácido acético (mg.100 mL ⁻¹ de álcool anidro)	≤150
Ésteres em acetato de etila (mg.100 mL ⁻¹ de álcool anidro)	≤200
Aldeídos em acetaldeído (mg.100 mL ⁻¹ de álcool anidro)	≤30
Álcoois superiores (mg.100 mL ⁻¹ de álcool anidro)	≤300
Furfural (mg.100 mL ⁻¹ de álcool anidro)	≤5
Coefficiente de congêneres (mg.100 mL ⁻¹ de álcool anidro)	≥200
Açúcar em sacarose	≤6

Fonte: Dutra, 2015.

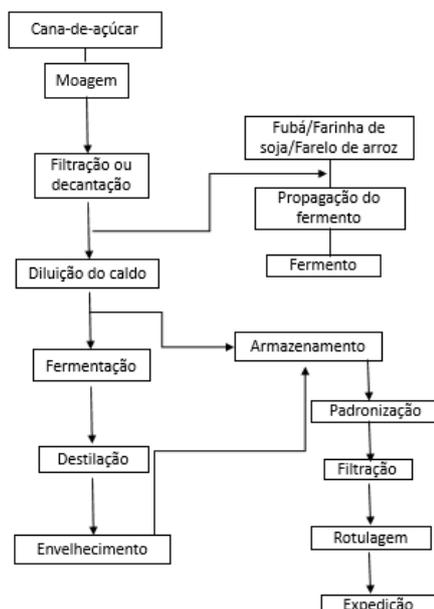
Além do termo cachaça há outras denominações no mercado como: caninha industrial e aguardente. A caninha industrial é caracterizada como sendo uma bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% (v/v), obtida do destilado alcoólico simples da cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até seis gramas por litro e adicionada de caramelo para a correção da cor. Já a aguardente de cana é o termo usado para denominar, genericamente, os destilados brasileiros obtidos de cana-de-açúcar com graduação alcoólica de 38 a 54% (v/v) (DUTRA, 2015).

Segundo Stella e colaboradores (2010) houve um grande crescimento na produção de cachaça e uma forte competição para o mercado interno e externo. Diante disso os produtores têm buscado aperfeiçoar seus produtos a fim de aumentar as exportações.

3.2 PRODUÇÃO DA CACHAÇA

A produção da cachaça pode ser dividida em algumas etapas como: moagem, filtragem do caldo da cana-de-açúcar, preparo do mosto, fermentação, destilação, armazenamento, envelhecimento e engarrafamento (DUTRA, 2015). A tabela de fluxograma 2 abaixo mostra o processo de produção da cachaça.

Tabela 2- Fluxograma do processo de produção da cachaça.

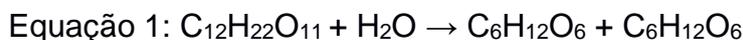


Fonte: elaborada pelo autor.

A moagem é a operação de extração do caldo. A cana possui 85% a 92% de caldo e 8% a 15% de fibras. O caldo contém 75% a 82% de água e 18% a 25% de açúcares, sendo 16% a 23% de sacarose e menos de 2% de glicose e frutose. O preparo do mosto envolve operações que permitem melhorar as condições de fermentação do caldo de cana e inicia-se pela sua filtração e decantação, com ajuste no teor de açúcar, acidez, nutrientes e temperatura (SILVA, 2016).

Na etapa da fermentação o caldo de cana deve ter o teor de açúcar ajustado entre 14° e 16° Brix (símbolo °Bx, é uma escala numérica de índice de refração), com adição de água potável. Podem ser usados diferentes tipos de leveduras como: a selvagem que aproveita as leveduras que estão presentes na cana-de-açúcar, ou também pode ser usada a levedura comercial utilizada na panificação (*Saccharomyces Cerevisiae*), entre outras. O açúcar e outros componentes presentes no mosto são transformados pelas leveduras em etanol, gás carbônico e outros produtos secundários, originando o vinho, que é o produto resultante da fermentação, que posteriormente é aquecido em alambiques para finalmente transformar-se em cachaça com teor alcoólico entre 6 e 8%. Normalmente a duração deste processo é de 24 horas (JERÔNIMO; SILVA, 2005). A fermentação alcoólica acontece em dois processos. Primeiro acontece a hidrólise da sacarose, onde uma molécula de sacarose por ação de catalisadores sofre hidrólise, liberando uma molécula de água

e produzindo glicose e frutose, conforme a equação 1. Após acontece a fermentação alcoólica onde a levedura ou outros micro-organismos fermentam a glicose em etanol e gás carbônico conforme a equação 2.



invertase



Subsequente a fermentação acontece o processo de destilação. Na cachaça assim como em outras bebidas alcoólicas o processo de destilação é utilizado para isolar, selecionar e concentrar compostos voláteis específicos presentes no mosto. O processo de destilação pode então ser classificado em sistemas contínuos também chamados cachaças de coluna ou em batelada que são os alambiques (DUTRA, 2015).

Na produção artesanal de cachaça são usados tradicionalmente alambiques de cobre. O cobre favorece a qualidade da bebida, atuando como catalisador de importantes reações que ocorrem durante a destilação (SILVA, 2016). A cachaça produzida de forma artesanal em alambiques de cobre possui melhor qualidade quando comparada as produzidas em alambiques de outros materiais como aço inox, alumínio e porcelana (CRUZ, 2009).

Artesanalmente a destilação ocorre em batelada, ou seja, todo o vinho é colocado ao mesmo tempo no equipamento (alambique), destila-se e depois o esvazia completamente. Em função do grau de volatilidade, o destilado é dividido em três frações, denominadas: cabeça, coração e cauda. A fração cabeça é a primeira fração, (5% a 10% do destilado total), e contém a maior parte do metanol e parte dos aldeídos e álcoois superiores; a fração coração é a intermediária e possui teor alcoólico variável de 45 a 48% em volume, a 20°C, é a fração nobre da destilação, isto é, a cachaça (80% do destilado total) e a fração cauda é a terceira fração, está corresponde aos cerca de 10% a 15% finais do destilado total e contém ácidos voláteis e parte dos álcoois superiores, entre outros. O resíduo remanescente na caldeira do alambique é a vinhaça (JERÔNIMO; SILVA, 2005).

A etapa de armazenamento ou descanso da cachaça deve ser realizado em recipiente inerte, que não passe odor e sabor para a bebida e não permita contaminação. Já o envelhecimento visa aprimorar o aspecto sensorial e atribuir

características que agregam valor. A cachaça envelhecida deve ter ao menos 50% do volume mantido em recipientes de madeira com capacidade de até 700 litros, por pelo menos 1 ano. Após o envelhecimento, a concentração alcoólica deve ser padronizada e a cachaça, envasada em recipientes de vidro, considerados inertes (SILVA, 2016).

O envelhecimento em tonéis de madeira provoca redução gradual no teor alcoólico, incremento no teor de ésteres e alguns produtos secundários provenientes da madeira e melhora significativamente as propriedades sensoriais. A cor da cachaça envelhecida é conferida pelos componentes extraídos da madeira ou por caramelo, que pode ser adicionado ao produto para a correção da cor (JERÔNIMO; SILVA, 2005).

Em estudo realizado por Cardello e Faria (2000), as amostras de aguardente envelhecida tiveram melhor aceitação do que aquelas não envelhecidas. Além disso, com o decorrer do tempo de envelhecimento, novas características sensoriais foram desenvolvidas, como aroma e sabor de madeira, doçura, aroma de baunilha, coloração amarela e a diminuição significativa da agressividade e do aroma e sabor alcoólico (STELLA, 2010).

3.3 ORIGEM DO COBRE NA CACHAÇA

A presença de cobre na cachaça tem sido um dos problemas intrínsecos à sua produção, pois desde o início este é o material mais extensivamente utilizado nas construções de alambiques devido às inúmeras vantagens que apresenta como resistência à corrosão, boa condução de calor, além de reagir com alguns componentes do vinho e atuar como catalisador, em reações altamente favoráveis às características sensoriais da bebida (BOZA *et al.*, 2000).

O cobre encontrado na cachaça é proveniente do próprio alambique, que quando exposto à umidade e gás carbônico se oxida dando origem à espécie. Com o decorrer do processo de destilação, os vapores alcoólicos ácidos arrastam o complexo cúprico, e dessa forma, contaminam o produto final (DUTRA *et al.* 2015).

Nas aguardentes e cachaças brasileiras o cobre aparece com frequência, porém a legislação atual permite um limite máximo de 5 mg.L^{-1} o que pode ser facilmente garantido com higienização correta e constante. Porém, a sua presença tem sido aliada a falta de padrões de qualidade, os principais obstáculos à sua exportação, pois alguns países não toleram mais que 2 mg.L^{-1} nos destilados alcoólicos (BOZA; HORII, 2000).

O cobre é considerado um metal essencial, a nível traço de 1,5 a 3,0 mg/dia/adulto, participando como cofator de diversas enzimas, como a catalase, a citocromoxidase, a dopamina- β -hidroxilase e peroxidases. Sua deficiência (hipocupremia) acarreta disfunções cardíacas, aumento do colesterol HDL e LDL, diminuição da metionina, diminuição da depuração de glicose dentre outros (DUTRA *et al.*, 2015).

Já em casos onde os níveis de cobre no organismo estão acima do considerável aceitável (hipercupremia) surge a doença de Wilson (degeneração hepato-lenticular), epilepsia, melanoma, esclerose, aceruloplasminemia (neurodegeneração da retina e dos gânglios basais), doença de Alzheimer e artrite reumática (DUTRA, 2015).

A intoxicação com cobre pode ocorrer através da ingestão de bebidas alcoólicas, pela respiração e pelo contato da pele com os compostos do metal. A cachaça está entre os tipos de intoxicações devido a elevada concentração indesejada de cobre. Os sintomas característicos estão a irritação do nariz, dores de cabeça, tontura, náuseas, diarreias e cólicas abdominais (CRUZ, 2009).

De acordo com Cantão (2006) para se evitar a contaminação da cachaça com cobre recomenda-se antes da destilação limpar o sistema, com suco de limão a base de 5 litros para cada 100 litros de água, para evitar a formação do “*azinhavre*” $[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ existente no interior da serpentina de condensação de vapores hidroalcoólicos. O *azinhavre* segundo Dicionário Online de Português (2017) é a camada de cor verde que se forma na superfície dos objetos de cobre, resultante da corrosão destes quando expostos ao ar úmido. Porém a grande parte dos produtores de cachaças não tem conhecimento sobre essas informações de manutenção e cuidado com os alambiques.

3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE

O cobre é um elemento químico do grupo 11 (metais de transição) que pertence ao quarto período da tabela periódica. Este elemento pode ser encontrado nos estados de oxidação (+I), (+II) e (+III). O íon hidratado simples estável em solução aquosa é Cu^{2+} . O íon monovalente Cu^+ se desproporciona em água, e por isso só pode existir na forma de compostos insolúveis ou complexos. Cu^{3+} é um oxidante tão forte que consegue oxidar a água. Assim, só ocorre quando estabilizado na forma de complexos ou como compostos insolúveis (GUERRA *et al.*, 2012).

O cobre pode ser determinado por inúmeras metodologias analíticas propostas na literatura e em diferentes amostras como água, solo, bebidas alcoólicas entre outros Cruz (2009) determinou íons Cu^{2+} em amostras de cachaças utilizando um sistema de análise por injeção em fluxo associado a detecção quimiluminescente. Enquanto, Milagres e colaboradores (2007) determinaram íons Cu^{2+} em análises químicas de fertilidade do solo pela técnica de espectrofotometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Janegitz e colaboradores (2007) realizaram em seu estudo a determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu^{2+} em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana. Garbin e colaboradores (2005) determinaram Cu^{2+} em amostras de cachaça pela técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS).

3.4.1 Espectroscopia atômica

Na espectroscopia atômica a amostra analisada é decomposta em átomos por meio de um atomizador que pode ser uma chama, um forno de grafite, um tubo de quartzo ou um plasma. A quantidade presente de cada elemento é determinada pela absorção ou emissão de radiação visível ou ultravioleta, em comprimentos de onda característicos, pelos átomos no estado gasoso. As temperaturas empregadas são na faixa de 1.700 - 3.150 °C (HARRIS, 2013). Os métodos espectroscópicos atômicos são empregados na determinação qualitativa e quantitativa de mais de 70 elementos. Estes métodos podem detectar quantidades de partes por milhão a partes por bilhão e, em alguns casos, concentrações ainda menores, além disso, são métodos rápidos, convenientes e geralmente de alta seletividade (SKOOG *et al.*, 2005).

3.4.2 Espectrometria de absorção atômica com chama

A espectrometria de absorção atômica é uma dentre as técnicas espectroscópicas, seu princípio fundamental envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental (KRUG *et al.*, 2004; SKOOG *et al.*, 2005). A espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) é uma técnica bastante utilizada para análises elementares em mg.L^{-1} (KRUG *et al.*, 2004).

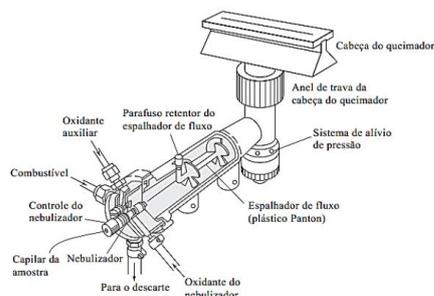
3.4.3 Atomizador de chama

O atomizador é uma parte importante da AAS, pois nele serão gerados os átomos gasosos no estado fundamental, que absorverão a radiação de comprimento de onda característico proveniente da fonte de radiação e, conseqüentemente, ser determinada a concentração do elemento de interesse (HARRIS, 2013; SKOOG *et al.*, 2005).

Na Figura 1 pode-se observar um queimador de mistura prévia utilizado como atomizador de chama. Este contém um nebulizador pneumático que opera pela ação de fluxo de gás comprimido, a solução da amostra é aspirada de seu recipiente e nebulizada na forma de um aerossol (gotículas dispersas em gás) em uma câmara de nebulização. Com nebulizadores pneumáticos a taxa de aspiração da solução da amostra varia de 2 a 5 mL.min⁻¹, mas somente 5 a 10% da amostra é introduzida na chama, o resto é descartado. A evaporação do solvente das gotículas na chama é chamada dessolvatação, produzindo um aerossol seco (suspensão de partículas sólidas ou fundidas soluto). Nas elevadas temperaturas da chama, segue-se a volatilização destas partículas e a conversão da espécie volatilizada em átomos livres (SKOOG *et al.*, 2005).

A função do nebulizador é formar um aerossol da solução aquosa que se deseja analisar. Este aerossol é constituído de pequenas gotículas que entram na câmara de nebulização, e chegam ao queimador arrastado pelos gases combustível e oxidante. O aerossol, o oxidante e o combustível são então incinerados em um queimador de fenda, o qual forma a chama que apresenta um comprimento de 5 a 10 cm (SKOOG *et al.*, 2005).

Figura 1- Diagrama esquemático de um queimador de mistura prévia.



Fonte: SKOOG *et al.*, 2005.

A combinação mais comum de combustível e oxidante é de acetileno/ar. Na Tabela 3 podem ser observadas as misturas de gases combustível e oxidante e suas respectivas faixas de temperatura (SKOOG *et al.*, 2005).

Tabela 3- Temperaturas da chama.

Gás combustível e oxidante	Temperatura (°C)
*Gás/ar	1.700- 1.900
*Gás/O ₂	2.700- 2.800
H ₂ / ar	2.000-2.100
H ₂ /O ₂	2.500-2.700
†C ₂ H ₂ /ar	2.100-2.400
†C ₂ H ₂ / O ₂	3.050- 3.150
†C ₂ H ₂ / N ₂ O	2.600- 2.800

Fonte: Skoog *et al.*, 2005

No perfil da chama como mostrado na Figura 2. O gás que entra na região de aquecimento prévio é aquecido por condução térmica e pela radiação proveniente da zona de reação primária (cone azul na chama). A combustão se completa no cone exterior onde o ar das redondezas é aspirado para dentro da chama. As chamas emitem luz, cuja intensidade deve ser subtraída do sinal total para se obter o valor correspondente ao sinal do analito. A altura da chama, na qual se observa o máximo de absorção ou emissão atômica, depende do elemento que está sendo analisado, bem como da vazão da amostra, do combustível e do oxidante (HARRIS, 2013).

Figura 2- Vista da região correspondente ao cone da chama.



Fonte: HARRIS, 2013.

3.5 VALIDAÇÃO ANALÍTICA

A validação de um método analítico envolve o processo de avaliação que estime sua eficiência na rotina do laboratório, a adaptação ou implementação de método conhecido, sendo considerado como validado se suas características estiverem de acordo com os pré-requisitos estabelecidos. O objetivo da validação consiste em demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito, a validação é considerada quando se desenvolve ou efetua adaptações em metodologias já validadas, inclusão de novas técnicas ou uso de diferentes equipamentos (BRITO *et al.*, 2003).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) a validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados.

Os parâmetros de validação dos métodos analíticos podem ser determinados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) e pela ANVISA, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4- Parâmetros de validação analítica INMETRO e ANVISA.

INMETRO	ANVISA
Especificidade/Seletividade	Especificidade/Seletividade
Faixa de trabalho/ Faixa linear de trabalho	Intervalos da curva de calibração
Linearidade	Linearidade
Limite de Detecção (LD)	Curva de calibração
Limite de Quantificação (LQ)	Limite de Detecção (LD)
Sensibilidade (inclinação na curva)	Limite de Quantificação (LQ)
Exatidão e tendências (bias)	Exatidão
Precisão <ul style="list-style-type: none"> ○ Repetitividade ○ Precisão Intermediária ○ Reprodutibilidade 	Precisão <ul style="list-style-type: none"> ○ Repetibilidade (precisão intra-corrida). ○ Precisão intermediária (precisão inter-corrida) ○ Reprodutibilidade (precisão inter-laboratorial)
Robustez	Robustez
Incerteza de medição	

Fonte: NUNES, 2010.

3.5.1 Especificidade/Seletividade

Especificidade de um método analítico refere-se à capacidade do método em distinguir o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz (HARRIS, 2013). Já a seletividade refere-se à capacidade de detecção de substâncias (BRITO *et al.*, 2003).

3.5.2 Linearidade

A linearidade refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, enquadrados em faixa analítica especificada. Esse parâmetro pode ser demonstrado pelo coeficiente de correlação do gráfico analítico, que esboça a curva analítica (HARRIS, 2013; BRITO *et al.*, 2013).

A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real pela curva de calibração (NUNES, 2010).

3.5.3 Curva de Calibração

Medidas quantitativas envolvem a preparação de um conjunto de soluções padrões preparados, criteriosamente, para calibração. A calibração consiste na relação entre a quantidade medida e uma referência conhecida ou valor padrão, sendo empregada para estabelecer relações entre o sinal analítico e as concentrações em uma curva de calibração ou curva analítica (SKOOG *et al.*, 2005).

Soluções contendo concentrações conhecidas do analito são chamadas de soluções padrão. Soluções contendo todos os reagentes e solventes usados na análise, mas nenhum analito, são chamadas de soluções em branco. O branco mede a resposta do método analítico para impurezas ou espécies interferentes nos reagentes (HARRIS, 2013).

3.5.4 Limite de Detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

O LD representa a menor concentração de analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. É conceituado como a menor concentração de analito na amostra que produz um sinal que pode ser distinguido do sinal do branco dentro de certo critério estatístico (NUNES, 2010). Por sua vez o LQ é definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas (BRITO *et al.*, 2003).

Há três formas de estimar os limites de detecção e de quantificação, e a escolha de uma delas deve levar em consideração a técnica analítica utilizada e o grau de confiabilidade estatística necessária: método visual, método da relação sinal-ruído, e método baseado em parâmetros da curva analítica (RIBEIRO *et al.*, 2008).

Analistas, quando desenvolvem métodos novos ou modificados para análise, frequentemente definem LD em termos do desvio-padrão de medidas do branco, sendo o branco uma amostra isenta do analito. Ou seja, o LD é determinado como a média das concentrações do branco mais 10 vezes o desvio padrão do mesmo (OLIVEIRA, 2006), como expresso pela Equação 3:

$$\text{Equação 3: } LD = X + 3 \times \sigma$$

Sendo X a média e σ o desvio padrão. Entretanto, o LD pode ser determinado mediante a relação sinal/ruído, o desvio-padrão da resposta e do coeficiente angular. A relação sinal/ruído pode ser aplicada somente para processos analíticos que exibem linha de base. A determinação da razão sinal/ruído é realizada por meio da comparação dos sinais medidos da amostra com baixas concentrações conhecidas do analito com as do branco, estabelecendo-se a concentração mínima na qual o analito pode ser detectado (BRITO *et al.*, 2003). A razão sinal/ruído com valor 3 é geralmente considerada aceitável para estimar o limite de detecção, conforme demonstrado na equação 4.

$$\text{Equação 4: } LD = 3 \sigma / S$$

Onde, σ é o desvio padrão das medidas do branco e S é o coeficiente angular da curva analítica, também conhecido como sensibilidade (gradiente de resposta da curva) (IUPAC)

Por sua vez o LQ é definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas (BRITO *et al.*, 2003).

Para o cálculo do LQ efetua-se a determinação da razão sinal/ruído por meio da comparação dos sinais medidos da amostra com baixas concentrações conhecidas do analito com as do branco, estabelecendo-se a concentração mínima na qual o analito pode ser quantificado. Exemplo de razão sinal/ruído típica é 10:1 (BRITO *et al.*, 2003). O limite de quantificação (LQ) pode ser expresso pela equação abaixo:

$$\text{Equação 5: } LQ = 10 \sigma/S$$

Onde, σ é o desvio padrão das medidas do branco e S é o coeficiente angular da curva analítica (IUPAC). O método recomendado por Oliveira (2006) para calcular o LQ é expresso na média das concentrações do branco mais 10 vezes o desvio padrão, baseado nas onze medidas das concentrações do branco, representada pela equação 6.

$$\text{Equação 6: } LQ = X + 10 \times \sigma$$

O LQ para determinações que não envolvem parâmetros da curva analítica, podem ser calculadas pela Equação 6.

3.5.5 Exatidão

Exatidão do método é um termo qualitativo, definido como sendo a concordância entre o resultado de uma medição e o valor verdadeiro do mensurando (INMETRO, 2003). Estima-se duas maneiras para a exatidão, a primeira consiste em aplicar a metodologia proposta em uma substância de pureza conhecida, como por exemplo, padrões certificados, e a segunda se dá pela comparação com os resultados obtidos utilizando-se uma segunda metodologia, que seja bem estabelecida e com exatidão e precisão conhecidas (RIBEIRO *et al.*, 2008).

A comparação de métodos consiste em comparar resultados obtidos empregando-se o método em desenvolvimento e os resultados conseguidos através de um método de referência, avaliando o grau de proximidade entre os resultados obtidos pelos dois métodos, ou seja, o grau de exatidão do método testado em relação ao de referência (NUNES, 2010).

Para avaliar a exatidão também podem ser realizados ensaios de recuperação da substância de interesse calculando-se o fator de recuperação (R), para isso é adicionado na amostra de interesse concentrações conhecidas de padrão. A amostra passa a ser denominada como amostra fortificada ou *spiking*. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de até $\pm 20\%$ (RIBEIRO *et al.*, 2008).

3.5.6 Precisão

É o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas na mesma amostra, usualmente, é expressa como o desvio-padrão, variância, coeficiente de variação (ou desvio padrão relativo- RSD), consideram-se aceitáveis coeficientes de variação de até 20% (BRITO *et al.*, 2003). A precisão em validação de métodos é considerada em três níveis diferentes: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade.

A repetitividade se refere a resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, mesmo local, e repetições em um curto intervalo de tempo (BRITO *et al.*, 2003). A repetitividade também pode ser nomeada como: precisão intraensaio, intradia ou intracorrida (RIBEIRO *et al.*, 2008).

A precisão intermediária indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias ou diferentes analistas ou diferentes equipamentos ou a combinação destes fatores (BRITO *et al.*, 2003).

A reprodutividade, também pode ser dita como o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas como mudança de operador, local, equipamentos, entre outros (RIBEIRO *et al.*, 2008).

3.5.7 Robustez

A robustez do método é a medida da sua capacidade de permanecer inalterado sob pequenas variações nos parâmetros do método e assim indicar a sua dependência durante o uso normal. A avaliação da robustez pode ser considerada durante a fase de desenvolvimento e depende do tipo de processo em estudo. Os

testes de robustez, em geral, servem para indicar os fatores que podem influenciar, significativamente, a resposta do método estudado. Tal fato fornece a dimensão do problema que ocorre quando o método é repetido em diferentes condições ou é transferido, por exemplo, para outro laboratório (BRITO *et al.*, 2003).

3.6 REMOÇÃO DE METAIS COM O USO DE ADSORVENTES

Atualmente a utilização de adsorventes para remoção de metais é uma prática viável e utilizada constantemente, pois tem despertado o interesse de pesquisadores, por ser um processo eficaz na remoção de metais em diferentes tipos de amostras. Estudos realizados por Kunigk (2011) fez-se uso carvão ativado e resinas de troca iônica para remoção de íons cobre de aguardentes. Cantão (2006) realizou análise físico-química e avaliação da presença do cobre em aguardente de cana por aluminossilicatos, Isecke (2012) utilizou casca de coco de dendê para adsorção de íons Cu^{2+} .

O método de adsorção é um dos mais efetivos no tratamento de remoção de metais pesados (BORBA, 2009). Existem inúmeros adsorventes para remoção de metais, o carvão ativado é amplamente utilizado pela sua eficiência no processo de adsorção, porém outros adsorventes alternativos vêm sendo estudados, tendo em vista para a melhor eficiência no processo de adsorção (DUTRA, 2015).

3.6.1 Adsorção

A adsorção é definida como um fenômeno físico-químico, no qual os componentes que estão em um fluido, líquido ou gás podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Os componentes que se unem a superfície são denominados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamado adsorvente (COELHO *et al.*, 2014; ALVES, 2013). A intensidade da capacidade de adsorção depende das características químicas e físicas do adsorvente, junto as propriedades do adsorvato (MOREIRA, 2010).

A adsorção pode ser de dois tipos: adsorção física (fisiosorção) e adsorção química (quimiosorção). Na adsorção física há o predomínio das forças de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. Interações do tipo van der Waals são de longo alcance, mas fracas. Este tipo de adsorção é caracterizado por ser exotérmico e reversível, sendo responsável pela maioria dos processos de separação e

purificação. A fisiosorção ocorre devido a uma interação dipolo-dipolo, sem que haja alteração dos orbitais atômicos ou moleculares envolvidos. Pode-se dizer que é originado puramente pela existência de uma interação eletrostática entre adsorvente/adsorvato, desta forma o equilíbrio é atingido rapidamente e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é baixa (mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação, onde os valores são geralmente na faixa de 20 KJ.mol^{-1}), uma vez que estão fracamente unidas a superfície (ATKINS *et al.*, 2001). Na adsorção química, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato (MOREIRA, 2010). A quimiosorção é caracterizada por ser lenta e irreversível com valores de entalpia superiores que os da fisiosorção, comumente situados na faixa de 200 KJ.mol^{-1} (ATKINS *et al.*, 2001).

A distribuição do adsorvato entre as fases (líquida ou gasosa) e sólida (adsorvente) também podem ser classificadas de acordo com os modelos de isotermas de adsorção.

3.6.2 Isotermas de adsorção

Os modelos de isotermas de adsorção descrevem os diferentes tipos de equilíbrio envolvidos no processo de adsorção, expressando através de diagramas a relação da variação da concentração no equilíbrio (sob o material adsorvente) com a pressão parcial (em sistemas gás/sólido) ou com a concentração na solução (em sistemas líquido/sólido), a uma dada temperatura (ATKINS, 2008; ALVES, 2010; ARAÚJO, 2009). Elas são modelos termodinâmicos que representam o processo de adsorção em uma determinada temperatura após um tempo de equilíbrio e podem ser determinadas a partir de experimentos em que a massa do material adsorvente é agitada em um volume de solução com concentração conhecida a determinada temperatura (MOREIRA, 2010). Entre os modelos mais utilizados, para descrever os fenômenos de adsorção em sistemas líquido-sólido, destacam-se o modelo de Freundlich e Langmuir (ATKINS, 2008).

A isoterma de Langmuir assume que as superfícies são homogêneas, com sítios de absorção igualmente aptos e equivalentes a interação com o adsorvente, onde a adsorção de uma molécula em um dado sítio é independente da ocupação dos sítios adjacentes. Já a isoterma de Freundlich assume que as superfícies são

heterogêneas e o processo envolvido leva a formação de camadas de adsorção (ATKINS, 2008)

3.6.3 Adsorventes

Os adsorventes podem ser caracterizados como sendo substâncias porosas que possuem área superficial elevada para uma dada massa. Dentre os adsorventes mais utilizados e vendidos comercialmente encontram-se o carvão ativado, as zeólitas, a sílica gel e alumina ativada. Para aplicações tecnológicas os materiais adsorventes devem ter uma área superficial maior ou igual a $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (MOREIRA, 2010).

Atualmente existem inúmeras aplicações envolvendo adsorção tanto física como química. A adsorção física é utilizada quando se deseja separar misturas, como a separação de hidrocarbonetos, íons metálicos e aminoácidos, isolamento de proteínas, purificação de água, entre outros (SANTOS, 2009).

Dentre os adsorventes podemos citar a *Luffa cylindrica*, o poliuretano e o malte de cevada, que serão os adsorventes testados no presente estudo.

A *Luffa cylindrica* é uma planta herbácea, sendo conhecida por alguns nomes comuns como: bucha vegetal, esponja vegetal, bucha dos pescadores, fruta dos paulistas, entre outros. Tem sua produção anual, sendo um produto perene, rastejante que pode chegar até 10 metros de altura, possui folhas grandes e ásperas, seu fruto é utilizado em larga escala como buchas para banho, palmilhas para sapato e em alguns lugares como parte da dieta alimentar (SOUSA NETO, 2016).

Alguns estudos realizados demonstram seu potencial como material adsorvente como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5- Estudos utilizando a *Luffa cylindrica* como adsorvente.

Título	Referência
Estudo do potencial de utilização de biomassa de <i>Luffa cylindrica</i> na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis.	OLIVEIRA, 2007.
Remoção de Cu (II) em sistemas aquosos.	TANG <i>et al.</i> , 2014.
Tratamento de águas residuárias contaminadas com cobre.	LAIDANI <i>et al.</i> , 2011.
Sistema de <i>Chlorella sorokiniana</i> imobilizada na matriz <i>Luffa Cylindrica</i> para remoção de cádmio.	AKHTAR <i>et al.</i> , 2003.

Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (<i>Luffa cylindrica</i>) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório.	TARLEY e ARRUDA, 2003.
---	------------------------

Fonte: Souza Neto, 2016.

O adsorvente malte de cevada é o resíduo obtido do descarte da brasagem das cervejarias. A cevada é o quarto cereal mais utilizado do mundo, sendo utilizado na alimentação animal e com fonte de malte na indústria cervejeira, entretanto este é tido como um subproduto de baixo valor agregado uma vez que para cada tonelada de malte são produzidos 0,6 toneladas de bagaço úmido (SILVA *et al.*, 2017).

O malte de cevada é considerado como um adsorvente promissor visto que estudos apontam sua eficácia na adsorção. Segundo Zanette (2015) o malte de cevada teve potencial significativo na adsorção de corante azul reativo 5G sendo considerado uma ótima maneira de reutilizar o resíduo do processo cervejeiro e diminuir os impactos ambientais. Segundo Silva (2017) o malte de cevada apresentou potencial para ser usado em processos de adsorção de corantes como o azul de metileno.

O poliuretano obtido através da esponja sintética dupla face, multiuso para limpeza doméstica também é um dos adsorventes testados no estudo, sendo constituído de uma parte verde e outra amarela, com indicação do rótulo da seguinte composição “espuma de poliuretano, bactericida e fibra sintética com material abrasivo”, na literatura poucos são os estudos que reportam a sua eficiência de adsorção, sendo assim o estudo busca através dos testes verificar sua eficácia assim como os demais adsorventes *Luffa cylindrica* e malte de cevada.

Em se tratando de adsorventes o carvão ativado é o mais conhecido e utilizado devido a ser quimicamente inerte, é amplamente utilizado na remoção de impurezas presentes em efluentes líquidos, é comercializado em pó ou granulado, conforme a conveniência do seu uso, porém possui alto custo e o processo para sua regeneração é longo, o que faz com que se procure outras alternativas, sendo uma delas a busca pelo uso dos bioadsorventes (MOREIRA, 2010).

3.6.4. Bioadsorventes

A busca de alternativas aos métodos convencionais que possuem baixo custo e alta eficiência impulsionou, nos últimos anos, a pesquisa sobre utilização de diferentes bioadsorventes em sistemas de adsorção. Os bioadsorventes são

caracterizados como material que não seja produzido sinteticamente (MOSQUETTA *et al.*, 2011).

Todos os bioadsorventes são oriundos de alguma forma biológica, como vegetais, crustáceos, microorganismos e animais (MOREIRA, 2010). De acordo com Volesky (2004) na bioadsorção, a captura dos íons metálicos é um processo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa, é caracterizado como um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso se mostra adequado para a remoção de íons metálicos.

A intensidade da adsorção depende de características físicas e químicas do adsorvente e adsorvato. Os bioadsorventes apresentam características vantajosas ao seu uso como: baixo custo, simplicidade, preparo rápido e sem gastos, são oriundos de fontes renováveis e regionais, possuem alta eficiência na remoção de íons metálicos (MOREIRA, 2010).

3.6.5 Capacidade de adsorção

A capacidade de adsorção dos bioadsorvente (q) pode ser calculada, através de equações propostas por Moreira (2010) que relacionam a massa do adsorvato retirada em miligramas (mg) pela massa do adsorvente em gramas (g), a expressão (q) é definida pela equação 5 apresentada abaixo:

$$\text{Equação 5: } Q = (C_o - C_f) \cdot V / m$$

Onde C_o e C_f representam as concentrações em mg.L^{-1} de íons metálicos presentes no início e no final do experimento de adsorção.

3.6.6 Fatores que influenciam a adsorção

Segundo Moreira (2010) a capacidade de adsorção pode sofrer influência de fatores como: tempo de contato, pH do meio, massa do bioadsorvente e concentração inicial de íons metálicos.

O tempo de contato entre o bioadsorvente e o adsorvato é um fator relevante nos ensaios de adsorção, o contato entre os mesmos pode ser otimizado utilizando-se agitação e a adsorção é considerada máxima quando a mesma atingir o equilíbrio.

O pH do meio tem importância nas alterações proporcionadas, tanto no bioadsorvente quanto no íon metálico. No bioadsorvente pode ter a influência de ativar e desativar os sítios ativos, modificando a forma com que estes se apresentam para o metal. Em se tratando do íon metálico pode, por exemplo, formar hidróxidos insolúveis do metal que não reagirão com o bioadsorvente, no caso da elevação do pH. A massa do bioadsorvente influencia, somente, na quantidade de sítios ativos disponíveis, enquanto a concentração inicial de íons metálicos é uma variável importante pois a diferença dessa concentração em relação a concentração de íons metálicos nas imediações da superfície do bioadsorvente gera força motriz de difusão que ajuda a conduzir os íons até os sítios de adsorção.

Alguns bioadsorventes podem ter suas superfícies modificadas quimicamente tendo como objetivo aumentar a quantidade de sítios ativos, porém muito adsorventes *in natura* apresentam mais sítios disponíveis do que bioadsorvente que sofreram transformação química.

3.6.7 Remoção de Cu^{2+} da cachaça

Devido há problemas pela contaminação das cachaças de alambique por Cu, surge a necessidade de aprimorar métodos que possam remover os íons Cu^{2+} dos destilados e neste sentido contribuir com os produtores para que possam produzir uma bebida de melhor qualidade e torná-la competitiva com as demais (STELLA, 2010).

De acordo com a revisão realizada por Stella (2010) no caso específico de cachaça existem trabalhos sobre este tema datado da década de 70. Pode-se citar Oliveira (1970) que estudou a remoção de Cu^{2+} da aguardente de cana-de-açúcar com resinas catiônicas e Ribeiro e Prado-Filho (1997) que demonstram que as resinas trocadoras de íons foram eficientes na remoção de Cu^{2+} das bebidas alcoólicas, mas removeram compostos secundários o que levou uma descaracterização das bebidas. Mais recentemente, Santos (2009), realizou estudo para remoção de íons Cu^{2+} de cachaça utilizando carvão ativo e resinas de troca de íons e observou que as resinas são mais eficientes para esta finalidade.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E REAGENTES/ ADSORVENTES

- Micropipeta de volume regulável 100-1000 μL (Gilson)
- Micropipeta de volume regulável 20- 200 μL (Gilson)
- Espectrômetro de absorção atômica com chama, SavantAA (GBC)
- Lâmpada de cátodo oco de cobre (PerkinElmer)
- Agitador (Kline)
- Balança analítica (Unibloc)
- Estufa (Ethiktechnology)
- Centrífuga (Sigma)
- Vidrarias de laboratório (balões volumétricos, béqueres, pipetas)
- Tubos plásticos de 80 mL
- Tubos cônicos de 50 mL (Falcon)
- Erlenmeyer de 125 mL
- Pipeta descartável (Pausteur)
- Pêra
- Coador
- Tesoura
- Água ultrapura produzida no sistema Millipore, condutividade 18,20 $\mu\Omega/\text{cm}$;
- Solução padrão de Cu para AAS 1000 mg/L (Sigma- Aldrich)
- Álcool etílico absoluto P.Q (PM: 46, 07) (Dinâmica Química)
- Amostras de cachaças artesanais
- *Luffa Cylindrica*
- Poliuretano
- Malte de cevada
- Phmetro (Hanna Instruments)

4.2 CONTROLE DE CONTAMINAÇÃO

Antes da utilização as vidrarias (balões volumétricos, béqueres, pipetas) e materiais plásticos (ponteiras, tubos plásticos, tubos falcon) foram previamente descontaminados em solução de 10% (v/v) de HNO_3 em etanol por 24 horas, enxaguados de 3 a 5 vezes com água destilada.

4.3 AMOSTRAS

Cinco amostras de cachaça foram adquiridas mediante doação de produtores da região das missões no noroeste do Rio Grande do Sul. Sendo três produzidas em Cerro Largo, uma em Campina das Missões e uma Porto Xavier. As mesmas foram denominadas aleatoriamente como: Cach-01; Cach-02; Cach-03; Cach-04 e Cach-05. Para determinação de Cu em FAAS as amostras foram transferidas para tubos falcon, após aberta as amostras de cachaças foram rotuladas com a data da abertura. A Figura 3- amostras de cachaças adquiridas.



Fonte: elaborada pelo autor

4.4 PREPARO DOS PADRÕES

A solução padrão estoque de cobre foi obtida através da compra de padrão (Sigma-Aldrich) contendo 1000 mg.L^{-1} . Foram preparados cinco padrões para curva de calibração em balões de 50 mL. Adicionou-se em cada balão 20 mL de álcool etílico P.A, totalizando 40% em etanol. A adição de álcool etílico foi realizada buscando obter os padrões em matriz semelhante as amostras. Após adicionou-se os respectivos volumes de solução padrão de cobre (Tabela 4) e completou-se com água ultrapura

até o menisco a fim de obter a faixa de trabalho foi 1,00 - 5,00 mg.L⁻¹. Posteriormente as soluções foram homogeneizadas 15 vezes por inversão.

A Tabela 6 apresenta o volume de solução padrão estoque pipetado com o auxílio de micropipeta, para os balões volumétricos de 50,00 mL. O branco da curva foi preparado com 20 mL de álcool etílico P.A e completado com a adição de água ultrapura. O volume inicial necessário para o preparo das soluções padrões foi calculado através da equação de diluição:

$$\text{Equação 6: } C_{i1} \cdot V_{i1} = C_{f2} \cdot V_{f2}$$

Onde C_{i1} é a concentração inicial da solução, V_{i1} é o volume inicial, C_{f2} é concentração final da solução e V_{f2} é o volume final.

Tabela 6- Valores utilizado nas soluções padrões de cobre.

Padrões	Concentração (mg.L⁻¹)	Volume Solução Estoque (µL)
1	1,00	50 µL
2	2,00	100 µL
3	3,00	150 µL
4	4,00	200 µL
5	5,00	250 µL

Fonte: Elaborada pelo autor

4.5 DETERMINAÇÃO DE COBRE

Utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica com chama (SavantAA-GBC) operando no modo absorção (Figura 4). Para análise do Cu selecionou-se o comprimento de onda 324,70 nm, a largura da fenda de 0,50 nm, a altura do queimador foi de 15,00 mm e chama formada pela mistura de ar/acetileno nas vazões 15,00 L/min e 2,20 L.min⁻¹, respectivamente com correção de fundo (*background*) com lâmpada de Deutério.

Figura 4- Espectrômetro de absorção atômica com chama



Fonte: elaborada pelo autor

4.6 PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO

O método empregado neste trabalho trata de uma adaptação do método realizado por Dutra (2015). Realizou-se algumas modificações no método de Dutra (2015) e fez-se ensaio para demonstrar que o método analítico pode ser utilizado para determinação de cobre em cachaças artesanais.

Foram avaliados os parâmetros de linearidade através das curvas de calibração obtida pela análise dos padrões de Cu por FAAS. Verificou-se a precisão intradia (repetibilidade) e a precisão interdia (precisão intermediária) e calculou-se os LD e LQ pelo método baseado nos parâmetros da curva analítica. Foram realizados ensaios de recuperação para verificar a exatidão. E para verificar a robustez foram preparados padrões de cobre com diferentes proporções de etanol.

Os dados foram tratados em planilhas no programa Microsoft Excel 2013, onde foram construídas as curvas de calibração, também foram calculados as médias e os desvios padrões.

A calibração realizada foi por padrão externo, nesta os padrões são preparados separadamente da amostra, os padrões externos são utilizados para calibrar instrumentos e procedimentos quando não há efeitos de interferência de componentes

da matriz na solução do analito (SKOOG *et al.*, 2005). Mesmo assim, buscou-se uma proximidade com a matriz alcoólica pelo uso de etanol nas soluções padrões. Foram preparadas cinco soluções padrões de 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 e 5,00 mg.L⁻¹ de cobre em 40% de etanol. Também foi preparado um branco que contém todos os reagentes exceto o analito, para verificar possíveis contaminantes que viessem a interferir na determinação do mesmo. Foram construídas um total de seis curvas de calibração para testar a precisão do método. Três foram construídas no mesmo dia para análise da precisão intradia (repetibilidade) e três curvas foram construídas em dias diferentes para verificar a precisão interdica (precisão intermediária).

A exatidão foi obtida a partir de análises de amostras de cachaças artesanais que foram fortificadas em concentrações conhecidas de cobre, de 1 mg.L⁻¹, 3 mg.L⁻¹ e 5 mg.L⁻¹.

Para verificar a robustez do método foram realizadas variações nos volumes de álcool etílico. Foram analisados os padrões preparados com 50 % e 60% de etanol, enquanto na curva de calibração a composição em etanol foi mantida em 40%.

4.7 PREPARO DOS ADSORVENTES

Os adsorventes testados nos ensaios de adsorção para remoção de Cu²⁺ nas cachaças foram: *Luffa cylindrica*, poliuretano e malte de cevada.

A *Luffa cylindrica* como mostrada na Figura 5 foi cortada em pequenos pedaços, posteriormente foi lavada com água destilada três vezes. Então foi transferida para um béquer, onde foi adicionada água ultrapura e agitada com bastão de vidro, esta mistura foi filtrada em coador de plástico para a retirada de partículas menores. Após transferiu-se a *Luffa cylindrica* úmida para bandejas plásticas que foram levadas a estufa a 100° C por 6 horas para a secagem. Retirou-se da estufa e esfriou-se a temperatura ambiente.

Figura 5- *Luffa cylindrica* utilizada nos ensaios de adsorção.



Fonte: elaborada pelo autor.

Quantidades de 0,500 a 1,000 gramas (g) foram pesadas, em balança analítica, para dentro de frascos plásticos. A cada frasco foi adicionado 60 mL de amostras de cachaça. Para os ensaios de adsorção foram utilizadas as amostras de cachaças com os códigos Cach-02 e Cach-05 as quais foram escolhidas por estarem nos extremos, ou seja, por apresentarem o menor e o maior teor de Cu das cinco amostras analisadas.

O adsorvente poliuretano obtido de esponja de limpeza (scotch brite), a parte amarela da esponja foi cortada em pequenos pedaços, lavado três vezes com água destilada e filtrada em coador. Após foi seca em estufa por 4 horas em temperatura de 100° C. Pesou-se diferentes massas de poliuretano para frascos plásticos nas respectivas massas: 0,500 g e 1,000 g. Para este ensaio também foi utilizada apenas as amostras de Cach-02 e Cach-05. Completou-se os frascos com 60 mL de ambas amostras de cachaça. A Figura 6 demonstra o adsorvente poliuretano utilizado nos ensaios de adsorção.

Figura 6- Adsorvente poliuretano.



Fonte: elaborada pelo autor.

O malte de cevada foi obtido do descarte da brassagem de uma cervejaria do município de Cerro Largo no noroeste do Rio Grande do Sul. O malte foi lavado com água destilada e seco em estufa por aproximadamente 14 horas em temperatura de 100 °C. Também foi pesado para frascos plásticos nas massas de: 0,500 g e 1,000 g. Assim como nos ensaios anteriores utilizou as duas amostras de cachaça Cach-02 e Cach-05. Completou-se os frascos com 60 mL de ambas amostras de cachaça. O malte de cevada obtido preparado para ser utilizado como adsorvente pode ser observado na Figura 7.

Figura 7- Malte de cevada



Fonte: elaborada pelo autor.

4.8 ENSAIOS DE REMOÇÃO

Os ensaios de remoção foram realizados em batelada, a otimização do método foi feita através dos parâmetros: tempo de agitação e quantidade de adsorvente. Os ensaios de remoção foram feitos para os três adsorventes (*Luffa cylindrica*, poliuretano e malte de cevada) da mesma forma utilizando as duas amostras de cachaça. Abaixo a Figura 8 demonstra os ensaios de adsorção sob agitação.

Figura 8- Ensaio de remoção sob agitação.



Fonte: elaborada pelo autor

Durante os ensaios de remoção os tempos de coleta foram de 30; 60; 120; 180 e 240 minutos nas respectivas massas de 0,500 g e 1,000 g para os adsorventes: *Luffa cylindrica*, poliuretano e malte de cevada. Foram coletadas alíquotas de 2 mL nos intervalos entre os tempos de agitação, estes foram transferidos para tubos cônicos. Após todas as coletas realizadas determinou-se o Cu nas alíquotas por FAAS.

4.9 CAPACIDADE DE REMOÇÃO

Do resultado da determinação de Cu por FAAS, calculou-se a capacidade de remoção (R%) dos adsorventes pela equação:

$$\text{Equação 7: } R (\%) = (C_i - C_f) / C_i \times 100$$

Onde: R (%) representa a eficiência de remoção ou percentagem de remoção, o C_i representa a concentração inicial da cachaça (mg.L^{-1}) e o C_f representa concentração final da cachaça (mg.L^{-1}).

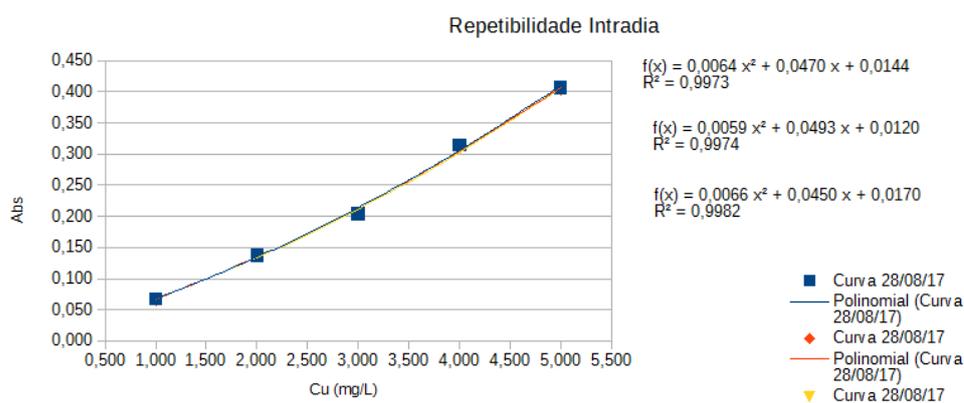
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA

A validação refere-se à adaptação ou implementação de método conhecido, envolve o processo de avaliação que estime sua eficiência na rotina do laboratório. Ela deve ser considerada quando se desenvolve ou efetua adaptações em metodologias já validadas, inclusive de novas técnicas ou diferentes usos de equipamentos (BRITO, *et al.*, 2003). A adequação do método foi avaliada com base nos resultados dos seguintes parâmetros: linearidade, LD, LQ, precisão (repetitividade e precisão intermediária), exatidão e robustez.

Escolhido o comprimento de onda e ajustados os parâmetros da chama, foram realizadas a determinação dos padrões para a construção da curva de calibração. Três curvas foram preparadas no mesmo dia para analisar a precisão intradia (repetitividade) e para verificar a precisão intermediária, três novas curvas de calibração foram construídas em dias diferentes. A Figura 9 demonstra a curva de calibração intradia para o cobre, enquanto a Figura 10 ilustra a curva de calibração interdia.

Figura 9- Curva de calibração intradia para o cobre com faixa de trabalho de 1,00 a 5,00 mg.L⁻¹.



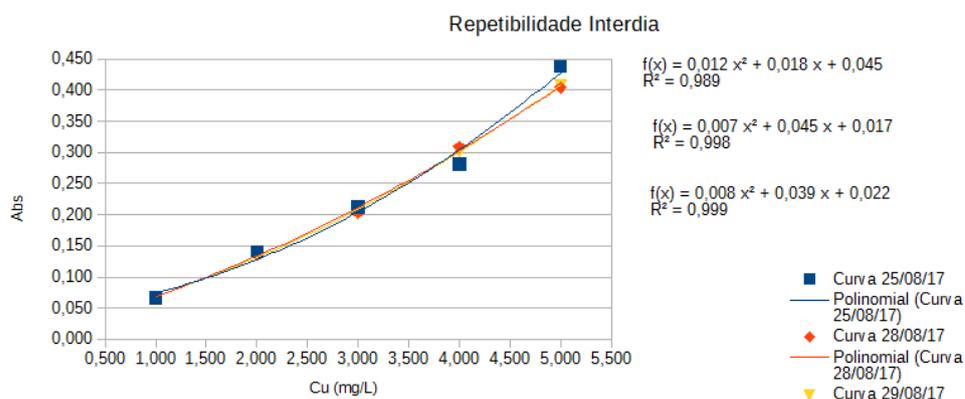
Fonte: elaborada pelo autor.

Pode-se observar na Figura 9 que o coeficiente de determinação (R^2) é próximo a 1, um valor de R^2 acima de 0,995 a 0,999 corresponde um bom ajuste para o propósito que é considerado adequado para a curva de calibração na faixa de trabalho

selecionada (HARRIS, 2013). Observa-se também um comportamento não linear, de acordo com Harris (2013) uma curva de calibração linear é preferida devido a sua simplicidade matemática e porque torna mais fácil a detecção de uma resposta anômala. Com uma curva de calibração linear, podem ser empregados um número menor de padrões (SKOOG *et al.*, 2005).

As curvas de calibração não-lineares podem ser utilizadas, porém mais padrões são necessários para se estabelecer a função de calibração. Uma faixa dinâmica linear ampla é desejável porque uma grande faixa de concentrações pode ser determinada sem a necessidade de diluição (SKOOG *et al.*, 2005).

Figura 10 - Curva de calibração interdia para cobre, faixa de trabalho de 1,00 a 5,00 mg.L⁻¹.



Fonte: elaborada pelo autor

A repetitividade refere-se a precisão dos resultados obtidos, pelo mesmo analista e com a mesma instrumentação em um período de tempo relativamente curto e a precisão intermediária define a precisão dos resultados obtidos para uma determinada análise em dias diferentes, mas seguindo a mesma metodologia.

As curvas de calibração construídas no mesmo dia apresentaram R² de 0,997; 0,997; 0,998 com resultados que apresentaram pequena variação. As curvas construídas em dias diferentes apresentam R² de 0,989; 0,998; 0,999, quando comparadas entre si não apresentam grande variação nos valores. Também foram calculadas as médias e os desvios padrões relativos (RSD) de cada triplicata (n=3) dos padrões, determinados no mesmo dia, como mostrado na Tabela 7 e das replicatas das medidas, considerando os diferentes dias mostrado na Tabela 8.

Tabela 7- Precisão intradia (repetitividade).

Padrões	Concentração (mg.L⁻¹)	Absorbância Média (n=3)	RDS (%) (n=3)
1	1,000	0,199	0,81
2	2,000	0,303	1,02
3	3,000	0,567	0,81
4	4,000	0,665	1,02
5	5,000	0,758	0,70

Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 8- Precisão interdia (precisão intermediária).

Padrões	Concentração (mg.L⁻¹)	Absorbância Média (n=3)	RDS (%) (n=3)
1	1,000	0,202	0,48
2	2,000	0,371	0,97
3	3,000	0,576	0,83
4	4,000	0,676	0,92
5	5,000	0,782	1,33

Fonte: elaborada pelo autor

De acordo com Ribani e colaboradores (2004), em métodos de análise de traços ou impurezas, são RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. Portanto, como os RSD determinados foram inferiores a 5%, pode-se afirmar que o método proposto para o Cu em cachaça, é preciso, apresentando repetitividade e precisão intermediária adequadas.

Desta forma deu-se prosseguimento as análises determinações, realizando a determinação do elemento Cu no branco da curva, este foi medido onze vezes visando o cálculo do LD e LQ. Cabe ressaltar o branco, utilizado neste ensaio, refere-se a uma amostra de água ultrapura adicionada de 40% de etanol.

Desta forma, o LD e o LQ calculados para o cobre, a partir de onze medidas do branco, foram de 0,056 e 0,188 mg/L, respectivamente. As absorvâncias para cada medida e a média das onze medidas do branco bem como desvio padrão (s) estão expressas na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores das concentrações medidas para o branco, seguida da média e desvio padrão.

Nº de medidas para o branco	Absorbância
1	0,008
2	0,012
3	0,014
4	0,015
5	0,018
6	0,021
7	0,021
8	0,025
9	0,026
10	0,031
11	0,007
Média: 0,018	0,001
Desvio Padrão (s):0,007	0,0006

Fonte: elaborado pelo autor.

Testes de recuperação foram realizados para avaliação da exatidão nas amostras de cachaça e nos padrões. Os ensaios de recuperação foram realizados para o padrão 1, padrão 3 e padrão 5, como mostrados abaixo na Tabela 10.

Tabela 10- Ensaios de recuperação dos padrões.

Padrão	Valor teórico	Valor experimental	Recuperação (%)
Padrão 1	1 mg.L ⁻¹	1.099 mg.L ⁻¹	109,9%
Padrão 3	3 mg.L ⁻¹	2.680 mg.L ⁻¹	93,33%
Padrão 5	5 mg.L ⁻¹	4,938 mg.L ⁻¹	(105,4%)

Fonte: elaborada pelo autor

Na amostra de cachaça número 2 adicionou-se quantidade conhecida do padrão de Cu de 1,00 mg.L⁻¹, como mostradas na Tabela 11.

Tabela 11- Ensaio de recuperação das amostras de cachaça.

Amostra	Fortificação	Valor teórico	Valor experimental	Recuperação (%)
Cach-02	1,00 mg.L ⁻¹	1,937 mg.L ⁻¹	1,798 mg.L ⁻¹	92,82%
Cach-02	1,00 mg.L ⁻¹	1,710 mg.L ⁻¹	1,808 mg.L ⁻¹	105,73%
Cach-02	1,00 mg.L ⁻¹	1,743 mg.L ⁻¹	1,812 mg.L ⁻¹	103,96%

Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados obtidos nas recuperações apresentaram valores de 92,82%, 105,73% e 103,96% sendo considerado aceitável valores entre 70% e 120%.

Os resultados obtidos com o parâmetro robustez para as diferentes concentrações de álcool etílico estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12- Resultado da robustez variando as proporções de etanol no preparo de padrões de cobre.

Padrão	Valor teórico (mg.L ⁻¹)	Valor experimental (mg.L ⁻¹)	Recuperação (%)
Etanol 40%			
4	4,00	4,144	93,33
Etanol 50%			
4	4,00	3,864	96,60
Etanol 60%			
4	4,00	3,886	96,65

Fonte: elaborada pelo autor

Dessa forma pode-se afirmar que o método é robusto e permanece inalterado sob as variações de álcool etílico. De acordo com o INMETRO (2003) a robustez de um método mede a sensibilidade que este apresenta diante de pequenas variações.

5.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE CACHAÇA

As amostras foram analisadas em triplicata e o instrumento fez a leitura três vezes para cada amostra. A medida em triplicata das amostras possibilita avaliar a precisão entre preparações distintas para a mesma amostra, e a leitura em triplicata das amostras avalia a precisão da leitura do equipamento para uma mesma preparação. O método foi aplicado em 5 amostras de cachaças produzidas artesanalmente em alambiques de cobre.

Os teores de Cu, para as amostras de cachaças, foram obtidos a partir da leitura de intensidade de absorção na faixa de 324,70 nm. Os resultados das medidas são fornecidos em mg.L⁻¹ pela curva de calibração. Abaixo a tabela 13 demonstra as concentrações de Cu com desvio padrão para as cinco amostras de cachaça determinadas por FAAS.

Tabela 13– Valores das concentrações das amostras de cachaça por FAAS.

Cachaça	Concentração e desvio padrão (mg.L⁻¹)
Cach-01	3,897± 0,091
Cach-02	0,713 ± 0,087
Cach-03	2,875 ± 0,069
Cach-04	3,021 ± 0,070
Cach-05	7,822 ± 0,517

Fonte: elaborada pelo autor

As concentrações de Cu, determinadas nas amostras de cachaça variaram de 0,713 a 7,822 mg.L⁻¹. Para a amostra de código Cach 05 houve a necessidade de diluí-la 1:1 antes da medida no FAAS para que ficasse dentro do limite estabelecido pela faixa de trabalho selecionada para a análise, permanecendo na faixa de concentração de 1,00 – 5,00 mg.L⁻¹.

Verifica-se que somente a amostra de código Cach-05 não atende a legislação brasileira, que estabelece limite máximo de 5 mg.L⁻¹. Porém em se tratando de exportação somente a amostra de código Cach-02 atende ao máximo permitido para este metal nos destilados alcoólicos que é de 2 mg.L⁻¹ (BRASIL, 2005).

Fez-se também a avaliação do potencial hidrogeniônico (pH) das cinco amostras de cachaças, das quais obtiveram os seguintes pHs demonstrados na Tabela 14.

Tabela 14- pH das amostras de cachaças.

Amostra de cachaça	pH
Cach-01	4,50
Cach-02	4,33
Cach-03	4,42
Cach-04	4,26
Cach-05	4,33

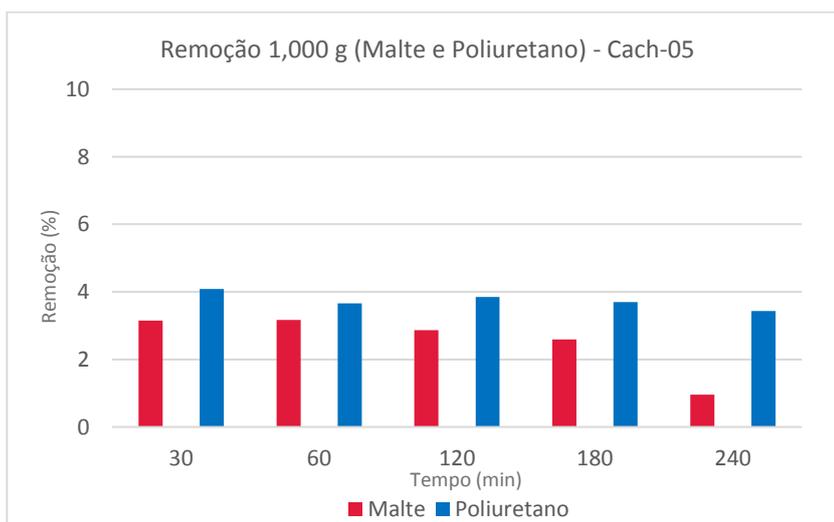
Fonte: elaborada pelo autor

Observa-se que ambas as amostras obtiveram pH muito semelhante. Neste sentido, o pH das amostras não teve uma relação direta com a quantidade de Cu^{2+} encontrado nas amostras de cachaça.

5.3 ADSORVENTES

Os adsorventes malte de cevada e poliuretano não apresentaram resultados satisfatórios para remoção de Cu^{2+} das amostras de cachaça (Cach-02 ou Cach-05). Como pode-se observar na Figura 11 a remoção de Cu^{2+} na amostra de cach-05 obteve um percentual em torno de 5%.

Figura 11- Remoção para os adsorventes malte e poliuretano.



Fonte: elaborada pelo autor.

Neste sentido a *Luffa cylindrica* destacou-se entre os adsorventes por apresentar os melhores resultados na remoção de Cu^{2+} , sendo assim, optou-se por continuar o estudo somente com este adsorvente e testar quantidades diferentes em termos de massa do adsorvente e também testar o tempo de adsorção.

5.3.1 Efeito do tratamento na *Luffa cylindrica*

Dentre os adsorventes a *Luffa cylindrica* se enquadra como sendo um bioadsorvente de origem vegetal, popularmente conhecida como bucha vegetal ou

esponja vegetal. Os tratamentos realizados como neste trabalho como: cortar em pequenos pedaços, lavar, filtrar em coador e secar em estufa foram de grande importância, pois é sabido que diversos materiais aumentam a sua capacidade de adsorção com a redução do tamanho da partícula. Porém, é importante ressaltar que partículas maiores e esféricas, em geral apresentam maior adsorção devido a uma maior transferência de massa que as partículas menores, neste caso a maior adsorção pode ser atribuída a transferência de massa (MOSQUETTA, 2010). Ao iniciarmos os primeiros ensaios de adsorção ao qual utilizou-se apenas as massas 0,500 g e 1,000 g observou-se que ao picarmos a *Luffa cylindrica* muito finamente as suas partículas causaram o entupimento do capilar do FAAS prejudicando a análise das amostras. Portanto, tomou-se o cuidado ao picar o bioadsorvente para que o mesmo não ficasse em granulação muito pequena de modo que não comprometesse o restante das análises, as quais foram feitas com maior número de ensaios em diferentes quantidades de massas.

5.3.2 Ensaios de remoção *Luffa cylindrica*

Nos ensaios de adsorção a *Luffa cylindrica* apresentou-se como sendo uma alternativa viável para remoção de íons Cu^{2+} nas cachaças de alambique. Em testes prévios realizados com os outros adsorventes (poliuretano e malte de cevada) utilizou-se massas de 0,500 g e 1,000 g. Após verificar resultados insatisfatórios para o malte e o poliuretano, realizou-se alguns ensaios variando as massas da *Luffa cylindrica*. Pesou-se em balança analítica 0,125; 0,250; 0,500; 0,750 e 1,000 g do bioadsorvente para dentro de frascos plásticos. A cada frasco foi adicionado 60 mL de cachaça artesanal (Cach-02 e Cach-05), os ensaios de adsorção permaneceram sob agitação nos tempos 30; 60; 120; 180 e 240 minutos a 70 rpm a 23° C.

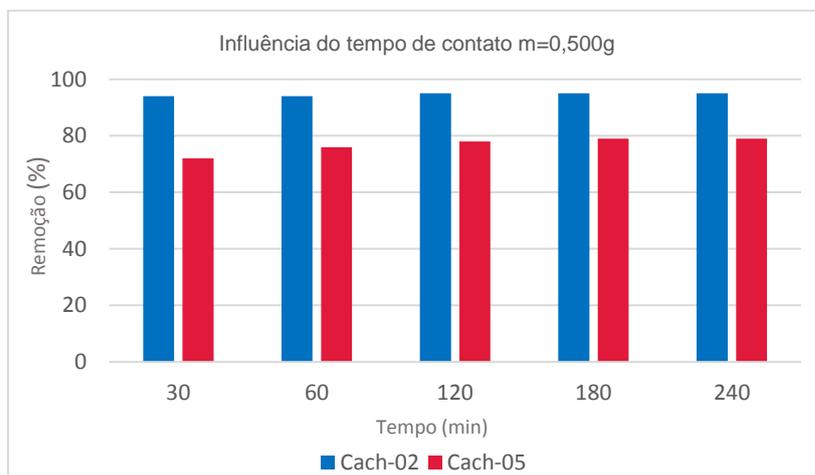
Nos intervalos dos tempos de agitação foram coletadas com micropipeta alíquotas de 2 mL das amostras. A determinação do Cu ocorreu no FAAS.

5.3.2.1 Influência do tempo de contato

O tempo de contato entre o bioadsorvente e os íons Cu^{2+} foi um dos parâmetros considerados no estudo, observou-se que a quantidade de íons Cu^{2+} retida pelo bioadsorvente *Luffa cylindrica* obteve adsorção considerável já nos primeiros 30

minutos de contato, sendo considerado como de rápida adsorção. Como pode-se observar na Figura 12 abaixo.

Figura 12- Influência do tempo de contato das amostras de cachaças com o bioadsorvente.



Fonte: elaborada pelo autor

A análise do gráfico demonstra que variando o tempo de contato e mantendo a massa de adsorvente em 0,500 g pode-se observar que já nos primeiros 30 minutos do ensaio houve a remoção de 72% de Cu da amostra de Cach-05, na amostra de Cach-02 em 30 minutos do ensaio a remoção de Cu^{2+} chegou a 94%. Neste sentido os ensaios de remoção demonstraram que a adsorção de íons Cu^{2+} utilizando o bioadsorvente *Luffa cylindrica* pode ser caracterizado como de rápida adsorção. No final do ensaio no tempo de 240 minutos a adsorção na amostra de Cach-02 passou a 95% de remoção aumentando a remoção em apenas 1% durante o passar do tempo nos ensaios de agitação. A amostra de Cach-05 ao final dos 240 minutos passou a 79% aumentando 8% de remoção ao passar do tempo de contato em agitação. Estudos realizados por Souza Neto (2016) também demonstram que a adsorção do Cr^{3+} em *Luffa cylindrica* é considerável até 30 minutos de contato, após os 60 minutos a adsorção manteve-se constante, após este período observou-se que a quantidade de cromo adsorvida pelo adsorvente decai bastante chegando a valor inferior ao observado nos tempos de agitação inicial, indicando que a partir desse tempo passa a acontecer uma competição entre os processos de adsorção e dessorção.

De acordo com Barros (2001) a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, prosseguindo de forma lenta na superfície interna do adsorvente, se o adsorvente tem baixa

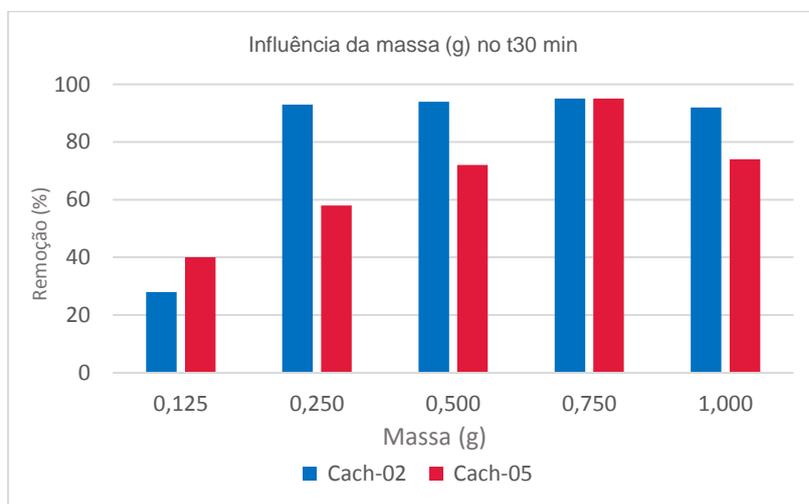
microporosidade, sendo não acessível às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos.

Segundo Bertolini (2011), a adsorção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são indícios para classificar um adsorvente como eficiente. Além disso, o mesmo autor sugere que a forma simples e contínua de uma curva até a saturação indica uma cobertura por monocamada do adsorbato na superfície do adsorvente.

5.3.2.2 Influência da massa

A influência da massa do bioadsorvente também foi um dos parâmetros considerados neste estudo e pode ser observado na Figura 13. As massas utilizadas foram 0,125; 0,250; 0,500; 0,750 e 1,000 g.

Figura 13- Influência da massa do bioadsorvente em contato com as amostras de cachaças.



Fonte: elaborada pelo autor

Pode-se observar pela Figura 12 que a massa de 0,125 g de bioadsorvente não foi eficiente para a remoção de Cu^{2+} das cachaças (Cach-02 e Cach-05) não apresentando remoção significativa durante os ensaios de agitação. Na massa de 0,250 g observou-se remoção considerável para a amostra de Cach-02 (0,713 mg.L^{-1}) que apresenta menor quantidade de Cu^{2+} removendo da solução 93%. Observa-se

que para a amostra de Cach-02 o restante das massas (0,500; 0,750 e 1,000) a remoção permaneceu em equilíbrio até atingir 240 minutos.

A massa de 0,750 g obteve remoção eficiente para a amostra de código Cach-05 (7,822 mg.L⁻¹) que é a de maior teor de Cu²⁺ e, também para a amostra de menor teor (Cach-02), sendo considerada nos ensaios de remoção a quantidade de adsorvente mais eficiente na remoção dos íons Cu²⁺. Observa-se que tanto para a amostra de Cach-02 como para a Cach-05 na massa de 1,000 g de bioadsorvente houve a diminuição da porcentagem de remoção de Cu, este fato pode ser explicado pelo estabelecimento do equilíbrio, e que com o passar do tempo Cu²⁺ começa a retornar à solução. Estudos realizados por Sousa Neto (2016), utilizando a *Luffa cylindrica* para extração de cromo, ressaltam que a melhor remoção foi em massas menores do bioadsorvente.

5.3.3 Capacidade de remoção

Após os ensaios de remoção as amostras de cachaça ainda mantiveram uma pequena quantidade de Cu²⁺, ou seja, a remoção foi parcial o que é um fator importante uma vez que a presença de cobre é desejável para a manutenção das características sensoriais das amostras de cachaça, enquanto a diminuição de seu teor faz com que as mesmas atendam os valores estipulados pela legislação.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos no estudo demonstram que a *Luffa cylindrica* tem considerável potencial para remoção parcial de íons cobre em cachaças artesanais. Diante dos ensaios de adsorção observou-se que o bioadsorvente é eficiente em diferentes concentrações de cobre nas amostras de cachaça artesanais utilizadas.

Conforme aumento no tempo de contato observa-se que as quantidades de íons cobre removidos não variaram consideravelmente, provavelmente devido a menor quantidade de sítios disponíveis na *Luffa cylindrica* para adsorção de íons metálicos, ou seja, com o passar do tempo os ensaios de adsorção atingiram o equilíbrio.

A *Luffa cylindrica* pode ser considerada um bioadsorvente promissor devido as suas características porosas, sendo considerada renovável de baixo custo e de fácil aquisição. Sendo assim, esta forma de remoção pode ser considerada uma alternativa para a obtenção de cachaças artesanais de melhor qualidade, mantendo as propriedades sensoriais e dentro da legislação. A perspectiva futura é desenvolver um dispositivo, que contenha *Luffa cylindrica*, para ser inserido no alambique de forma a verificar o comportamento *in loco*.

7 REFERÊNCIAS

ALVES, N. V. **Desenvolvimento de métodos de extração em fase sólida para especiação de cromo e arsênio empregando sementes de Moringa oleífera como bioadsorvente**. Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química- Universidade Federal de Uberlândia, 2013. Tese de Doutorado.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios da Química**, 1ª ed, Porto Alegre:Bookman, 2001.

AZEVEDO, S. M. D. *et al.* Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, p. 618-624, 2003. ISSN 1413-7054.

BARROS, A.R.B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Florianópolis, Faculdade de Engenharia Química. Centro Tecnológico- Universidade Federal de Santa Catarina.2001. Dissertação de mestrado.89 p.

BRASIL. **INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 13, DE 29 DE JUNHO DE 2005**. Nº 13. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. M. Brasil: MAPA 2005.

BRASIL. **Decreto nº 4.062, de 21 de dezembro de 2001**. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. M. Brasil: Presidencia da Republica - Casa Civil. Decreto nº 4.062 2001.

BRITO, N.M.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. **Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão**. Curitiba, v.13, p.129-146, jan/dez. 2003.

BERTOLINI, T.C.R.; FUNGARO, D.A. **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinza leve e pesada de carvão**. 3º international workshop advances in cleaner production, São Paulo, 2011.

BOZA, Y.; HORII, J. **Influência do grau alcoólico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas. v.20, n.3, p.279-284, 2000.

BORBA, C. E. **Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite IR 120**. 2009. 179 (Doutor em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CANTÃO, F.O. **Análises físico-químicas a avaliação da presença de cobre e aguardentes de cana por aluminossilicatos**. 2006. 76 p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2006.

CASCUDO, L.C. **História da alimentação no Brasil**. Belo Horizonte: Itatiaia/EDUSP, 1983. V.1.

CRUZ, S. M. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de íons cobre em aguardente empregando análise por injeção em fluxo com**

detecção quimiluminescente. 2009. 132 f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) -Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Maceió- Alagoas, 2009.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. **Análise da aceitação de aguardentes da cana por testes afetivos e mapa de preferência interno.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 20, p. 32-36, 2000.

Dicionário Online de Português. Disponível em: <https://www.dicio.com.br/azinhavre/>. Acesso em: 05 out. 2017.

DUTRA, R.C. **Estudo do processo de remoção de Cu^{2+} de cachaça artesanal visando adequação à legislação vigente.** 2015. 65f f. Trabalho de Conclusão de curso (Química Tecnológica grau de Bacharel) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

GARBIN, R.; JUNIOR, S. B.; MONTANO, M. A.; **Cienc. Rural** 2005, 35, 1436.

GUERRA, W.; RODRIGUES, M. A.; SILVA, P.P. Cobre. **Química nova na escola.** Vol. 34, Nº 3, p. 161-162, agosto 2012.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa.** 5 ed. RJ: LTC, 2013.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.**

ISECKE, B. G. **Adsorção de íons Cu^{2+} em superfície de casca de coco do dendê.** 2012. Universidade Estadual de Goiás.

JANEGITZ, B.C.; JUNIOR MARCOLINO L. H.; FATIBELLO FILHO, O. Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu (II) em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana. **Química Nova.** Vol.30, nº 7, São Paulo, 2007.

JERÔNIMO; E. M.; SILVA, M. A. Cachaça: Uma bebida Brasileira. **Pesquisa & Tecnologia**, vol. 2, n.2, Jul-Dez 2005. Disponível em: < http://www.aptaregional.sp.gov.br/acesse-os-artigos-pesquisa-e-tecnologia/edicao-2005/2005-julho-dezembro/139-cachaca-uma-bebida-brasileira/file.html?force_download=1>. Acesso em: 23 ago. 2017.

KRUG, F.J.; NOBRÉGA, J.A.; OLIVEIRA, P.V. **Espectrometria de absorção atômica. Parte 1: Fundamentos e atomização com chama.** 2004. Disponível em: <http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>. Acesso em: 19 out. 2017.

KUNIGK, L.; DOS SANTOS, M. C. R.; JURKIEWICZ, C. Remoção de íons de cobre de aguardente utilizando carvão ativo e resinas de troca iônica. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 33, n. 1, p. 101-106, 2011. ISSN 1807-8664.

KÜCHLER, I.L.; SILVA, F.A.M. Método potenciométrico para determinação de cobre em cachaça. **Química Nova**, São Paulo, v.22, n.3, p.339-341, 1999.

LIMA NETO, B. S. et al; **Quim. Nova.** 1994,17, 220.

LIMA, A. J. B. **Validação do emprego de substâncias adsorventes para melhoria da qualidade de cachaça com excesso de cobre.** 2005. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

MILAGRES, J.J.M.; ALAVAREZ V., V.H.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L. **Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica.** R. Bras. Ci. Solo, 31:237-245, 2007.

MOSQUETTA, R.; RIBEIRO, G.C.; MUNOZ, R.A.A.; COELHO, N.M.M. Uso de amêndoas de Bauru (*Dypterix alata*) para remoção de Ni (II) em etanol combustível. **Química Nova**, Vol. 34, No. 6, 923-927, 2011.

MOREIRA, D.R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia.** Dissertação de mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

NUNES, A.M. **Validação de métodos analíticos. Laboratório de Metrologia Química Departamento de Química Analítica e Inorgânica – UFPel, Pelotas, out, 2010.**

OLIVEIRA, A. J. **Contribuição ao estudo da remoção do cobre da aguardente de cana-de-açúcar com resinas catiônicas.** 28p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1970.

RIBEIRO, C.A.F.; PRADO FILHO, L.G. O cobre contaminante da aguardente de cana. 24 p. **NAPMA-** Publicação nº 5. Piracicaba, SP, 1997

RIBEIRO, F. A. de L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C., SILVA, L. R. D.; e SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química nova**, 2008.

RIBANI, M. BOTTOLI, C.B.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.; MELO, L.F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004

RODRIGUES, M, A.; GUERRA, P.P.S. Cobre. **Química nova na escola.** Vol. 34, Nº 3, p. 161-162, agosto, 2012.

SOUZA NETO, J.A. **Avaliação e o desenvolvimento de um método para extração seletiva de Cromo utilizando a *Luffa cylindrica* como bioadsorvente.** Dissertação de mestrado. 109 p. 2016.

SANTOS, M. C. R. **Quantificação e remoção de íons Cobre em aguardentes de Cana-de-Açúcar.** 2009. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2009.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Thomson. 8. ed. São Paulo, 2005.

SILVA, C.G. **Processo de fabricação de cachaça de alambique artesanal**. 13ª Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Outubro, 2016.

SILVA, C.E.; MANERA, C.; CHIES, B.C.; DANELUZ, L.F.; GODINHO, M. Adsorção do corante azul de metileno com carvão ativado produzido a partir de bagaço de cevada. **57º Congresso Brasileiro de Química**. 2017.

STELLA, F. M. **Efeito da filtração com resinas iônicas sobre a qualidade da cachaça**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos setor de Tecnologia, Curitiba, 2010.

SARGENTELLI, V.; **Quim. Nova** 1996, 19, 290.

VILELA, A. F. **Estudo da adequação de critérios de boas práticas de fabricação na avaliação de fábricas de cachaça de alambique**. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

VOLESKY, B; Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203 -216, 2001.

ZANETTE, J. C.; PIFFERI, H. H.; JUCHEN, P. T.; VEIT, M. T.; GONÇALVES, G. C.; KLEN, M. R. F. Biossorção do corante têxtil azul 5G utilizando o bagaço e malte. **XI Congresso de Engenharia Química em Iniciação Científica**, Campinas-SP. 2015.