



FELIPE CIMINO DUARTE

**ARGILAS COMO ADSORVENTE
PARA REMOÇÃO DE COBRE EM CACHAÇAS**

**LAVRAS-MG
2013**

FELIPE CIMINO DUARTE

**ARGILAS COMO ADSORVENTE
PARA REMOÇÃO DE COBRE EM CACHAÇAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

Orientadora

Dra. Maria das Graças Cardoso

Coorientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

**LAVRAS - MG
2013**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Duarte, Felipe Cimino.

Argilas como adsorvente para remoção de cobre em cachaças /
Felipe Cimino Duarte. – Lavras : UFLA, 2013.

109 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Maria das Graças Cardoso.

Bibliografia.

1. Cachaça. 2. Cobre. 3. Cinética. 4. Isotermas. 5. Adsorção. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 663.53

FELIPE CIMINO DUARTE

**ARGILAS COMO ADSORVENTE
PARA REMOÇÃO DE COBRE EM CACHAÇAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 2 de julho de 2013.

Dra. Adelir Aparecida Saczk UFLA

Dr. David Lee Nelson UFMG

Dra. Josefina Aparecida Souza UFLA

Dra. Zuy Maria Magriotis UFLA

Dra. Maria das Graças Cardoso
Orientadora

LAVRAS-MG

2013

A Deus, pela proteção e concessão desta graça alcançada!

Aos meus pais, meu irmão, minha afilhadinha, tia Maristela, meus familiares e em memória a D. Lilia.

Às minhas orientadoras.

Aos meus amigos do laboratório, pela companhia, confiança e pela grande amizade formada ao longo das intermináveis jornadas de trabalho.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pelas bênçãos e oportunidades que me foram proporcionadas a cada momento de minha existência, e principalmente por abençoar todos os meus dias e dar-me coragem, força, boa vontade e disposição para realizar minhas obrigações, ajudando aos meus colegas de trabalho também.

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram, orientaram e me ajudaram em minhas decisões pessoais e profissionais.

À profa. Maria das Graças Cardoso, pela orientação, confiança, incentivo, ensinamentos, amizade e pelo grande apoio no decorrer do desenvolvimento deste trabalho; apesar de saber que não sou perfeito e tenho as minhas dificuldades, soube reconhecer minhas qualidades.

À profa. Zuy Maria Magriotis, pela coorientação, ensinamentos, incentivo, amizade e apoio durante minha pesquisa.

À Universidade Federal de Lavras e aos Departamentos de Ciência dos Alimentos/DCA, de Química/DQI e Fitopatologia/DFP, pela oportunidade de realização deste curso e pela utilização de seus laboratórios.

Aos professores do DCA e DQI /UFLA, pela amizade e ensinamentos.

Aos funcionários do DCA, pela convivência e amizade.

Aos funcionários do DQI, pela convivência e amizade, em especial aos dos laboratórios de Bioquímica e de Análise Foliar, a técnica Xulita e aos técnicos Marcelo, Wilson, Jussara e Liege.

À funcionária Eloisa do DFP, pela boa amizade conquistada durante as minhas muitas idas ao seu laboratório e agilidade em resolver uma segunda etapa de análises.

À produtora de aguardente de cana Joseane e ao Sr. “Pelinha”, seu braço direito, da cachaçaria JM, pela gentileza e prestabilidade no fornecimento das amostras.

Aos amigos e companheiros do Laboratório de Análises de Qualidade de Aguardentes/UFLA, João Guilherme, Leonardo, Wilder, Rafaella, Karen e à nossa querida técnica Cleuza, pela ajuda na realização das análises.

Aos demais colegas e amigos do Laboratório de Óleos Essenciais, Rafaella, Christiane, Lucilene, Cíntia, Maria Luíza, Juliana Andrade e Juliana Valério, pela amizade. Em especial, pela colaboração e ajuda nas configurações e confecções de gráficos e outros, aos queridos Marcos e Milene.

Às secretárias e administradoras do DCA-UFLA Adriana, Lucilene e Rhaima, às do DQI-UFLA, Lidiany, Cristina, Shirley, Bruna e Ana, pela dedicação no atendimento, pela amizade e por estarem sempre dispostas a colaborar com nosso trabalho.

À Capes, pelo suporte financeiro durante parte do desenvolvimento dos trabalhos.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

O aumento da produção e consumo de cachaça de alambique tem estimulado a pesquisa sobre a qualidade da bebida, em razão do seu sabor e pela forma como é produzida. Sabe-se que o cobre, quando encontrado em teor elevado na bebida e ingerido em grandes quantidades, pode causar danos à saúde humana. Assim, há uma grande preocupação por parte de pesquisadores e produtores quanto à utilização de substâncias adsorventes na cachaça, devendo o seu excesso ser controlado. Objetivou-se nesta pesquisa analisar a adsorção do cobre utilizando as argilas caulinitas de argilomineral dioctaedral do tipo 1:1. Sua utilização como adsorvente mostra-se absolutamente segura pelo fato de sua composição química ser inorgânica; apresentar atoxidade; insolubilidade; resistência a ácidos e álcalis e à ataque microbiológico. Foram realizados os estudos da cinética da absorção do cobre em argilas, observando-se que as elas se adaptam muito bem ao modelo de pseudoprimeira ordem. Também foram realizados estudos das isotermas, demonstrando que todas as argilas se ajustaram ao modelo de Freundlich. Pela análise multivariada, as componentes principais (CP) obtidas a partir dos dados referentes às propriedades físico-químicas das cachaças, após o tratamento, verificou-se que CP1 e CP2 representaram 87,44% da interação entre os dados obtidos. Ao utilizar o Teste de Tukey, para verificar os resultados das análises físico-químicas, demonstram-se que todos os parâmetros das amostras estudadas estavam dentro dos limites exigidos pela legislação, exceto para os aldeídos. Após a adsorção, a cachaça apresentou uma alta redução do cobre e dos aldeídos, que estavam fora dos limites máximos permitidos pela legislação. Não houve alteração significativa dos resultados do extrato seco, furfural, metanol, álcoois superiores. Apenas na acidez volátil ocorreu aumento em sua concentração. Com relação ao grau alcoólico e aos ésteres, houve uma ligeira diminuição, o que era de se esperar quando se utilizam adsorventes para remoção de cobre em cachaça. Assim, as argilas analisadas podem futuramente, após mais estudos, ser utilizadas na remoção do cobre da cachaça, já que estão em abundância e apresentarem um baixo custo.

Palavras-chave: Cachaça. Cobre. Cinética. Isotermas. Adsorção.

ABSTRACT

The increased production and consumption of alembic sugarcane spirits has stimulated research into the quality of the drink, because of its taste and the way it is produced. It is known that copper, when found in high concentration in the drink and ingested in large amounts, can cause harm to human health. Thus, there is great concern among researchers and producers about the use of adsorbent substances in cane spirit production, as their excess must be controlled. The objective of this research was to analyze the adsorption of copper using kaolinite clays of the 1:1 type dioctahedral clay mineral. Its use as adsorbent shows absolutely safe because its chemical composition is inorganic; it is nontoxic, insoluble and resistant to acids, alkalis and microbiological attack. We conducted studies of the copper absorption kinetics in clays, observing that they adapt very well to the pseudo first order model. Isotherm studies were also conducted, showing that all clays fitted to the Freundlich model. By multivariate analysis, for the principal components (PC) obtained from the data on physicochemical properties of the spirits, after treatment, it was found that PC1 and PC2 represented 87.44% of the interaction among the data obtained. The use of the Tukey test to verify the results of physicochemical analyzes demonstrated that all parameters of the samples studied were within the limits required by law, except for the aldehydes. After adsorption the sugarcane spirits showed a high reduction of copper and aldehydes that were above the limits allowed by law. There was no significant change in the results of the dry extract, furfural, methanol and higher alcohols. Only the volatile acidity concentration was increased. Regarding the degree of alcohol and esters, there was a slight decrease, which was to be expected when using adsorbents for removal of copper in cane spirits. Thus, the analyzed clays can, after further study, be used in removing copper from the sugarcane spirits, since they are present in abundance and at low cost.

Keywords: Sugarcane spirits. Copper. Kinetics. Isotherms. Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Fluxograma geral de cachaça artesanal.....	26
Figura 2	Estrutura química da argila caulinita.....	54
Figura 3	Fotografia ilustrativa das amostras de caulinitas.....	63
Figura 4	Eletromicrografia de varredura da amostra K01 (ampliação de 300 X).....	72
Figura 5	Eletromicrografia de varredura da amostra K02 (ampliação de 300 X).....	72
Figura 6	Eletromicrografia de varredura da amostra K03 (ampliação de 300 X).....	73
Figura 7	Eletromicrografia de varredura da amostra K04 (ampliação de 300 X).....	73
Figura 8	Eletromicrografia de varredura da amostra K05 (ampliação de 300 X).....	74
Figura 9	Valores médios da porcentagem de remoção de cobre utilizando a proporção de 1:25 de argila em cachaça.....	76
Figura 10	Valores médios da porcentagem de remoção de cobre utilizando a proporção de 1:50 de argila em cachaça.....	76
Figura 11	Valores médios da porcentagem de remoção de cobre utilizando a proporção de 1:100 de argila em cachaça.....	77
Figura 12	Curvas de adsorção de cobre para a amostra K01, comparando os valores encontrados experimentalmente com os estimados pelos modelos de Freundlich e Langmuir.....	80
Figura 13	Curvas de adsorção de cobre para a amostra K02, comparando os valores encontrados experimentalmente com	

	os estimados pelos modelos de Freundlich e Langmuir.....	80
Figura 14	Curvas de adsorção de cobre para a amostra K03, comparando os valores encontrados experimentalmente com os estimados pelos modelos de Freundlich e Langmuir.....	81
Figura 15	Curvas de adsorção de cobre para a amostra K04, comparando os valores encontrados experimentalmente com os estimados pelos modelos de Freundlich e Langmuir.....	81
Figura 16	Curvas de adsorção de cobre para a amostra K05, comparando os valores encontrados experimentalmente com os estimados pelos modelos de Freundlich.....	82
Figura 17	Gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores das análises físico químicas da cachaça submetida a adsorção com as caulinitas.....	88
Figura 18	Dendograma no qual se agrupam as argilas e o controle em relação às suas características de especificidade.....	89
Quadro 1	Teores máximos e mínimos para os componentes secundários e contaminantes presentes na aguardente de cana e cachaça.....	32
Quadro 2	Teores mínimos de cobre encontrados em fluidos e tecidos no corpo humano.....	42
Quadro 3	Composição Química das argilas fornecidas pela Mineradora Terra Nova Ltda (% em Oxidos) e perda ao fogo das argilas usadas como adsorventes de Cu ²⁺ em cachaça.....	70

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1	Análise de EDS para as argilas.....	71
Tabela 2	Valores do pH das cachaças sem adição de argilas (controle) e com adição de argilas no tempo de zero e 120 minutos de agitação.....	74
Tabela 3	Resultados da cinética das argilas.....	78
Tabela 4	Resultados das isotermas das argilas.....	79
Tabela 5	Valores médios dos resultados das análises físico-químicas do controle e das cachaças após a filtração com argilas.....	84

LISTA DE SIGLAS

%	Porcentagem
R\$	Reais
U\$	Dólares
AMPAQ	Associação Mineira de Produtores de Cachaça de Qualidade
ABRABE	Associação Brasileira de Bebidas
APACAP	Associação dos Produtores e Amigos da Cachaça Artesanal de Paraty
COPACESP	Cooperativa dos Produtores de Cana, Aguardente, Álcool do Estado de São Paulo
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CTC	Capacidade de troca catiônica
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva por raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETE	Estações de Tratamentos de Esgoto
FDA	Food and Drug Administration
FENACA	Federação Nacional de Cachaça de Alambique
FNB	Food Nutritional Board
IBRAC	Instituto Brasileiro de Cachaça
IPI	Impostos sobre Produtos Industrializados
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MERCOSUL	Mercado comum do Sul
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OH	Hidroxila
PBDAC	Programa Brasileiro de Desenvolvimento da Cachaça
PQI's	Padrões de Identidade e Qualidade
PROMO	Ações Promocionais
PROMALC	Programa Mineiro do Álcool, Leite e Cachaça
RDA	Recommended Dietary Allowance
SEBRAE	Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
% v/v	Porcentagem volume por volume
mg 100 mL aa ⁻¹	Miligramas por cem mililitros de álcool anidro
g L ⁻¹	Gramas por litro
°C	Graus Celsius
MG	Miligrama
mg L ⁻¹	Miligrama por litro
n°	Número
CE	Carbamato de etila

g L^{-1}	Gramas por litro
Q	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio por grama de adsorvente
q_m	Capacidade de adsorção da monocamada
C_e	Concentração no equilíbrio
C_o	Concentração inicial do adsorvato
V	Volume da solução de adsorvato
m	Massa do material adsorvente
mg g^{-1}	Miligrama por grama
L mg^{-1}	Litro por miligrama
kg	Quilograma
t	Tempo
K	Constante de Langmuir
K_f	Constante de Freundlich
$m_{\text{ads}}/V_{\text{ads}}$	Massa de adsorvente por volume de adsorvato
®	Marca Registrada
ETE	Estação de tratamento de Esgoto
Å	Ångström
nm	Nanômetros
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Ø	Diâmetro
LAQA	Laboratório de Análises de Qualidade de Aguardentes
DQI	Departamento de Química
eV	Eletrovolts
k_1	Constante de pseudoprimeira ordem
k_2	Constante de pseudosegunda ordem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
2.1	A história da cachaça.....	18
2.2	A cadeia produtiva da cachaça e o mercado.....	20
2.3	As associações e cooperativas dos produtores.....	22
2.4	Regulamentação da aguardente e da cachaça pela legislação brasileira.....	23
2.5	Processo de produção de aguardente de cana.....	25
2.5.1.	Fermentação.....	26
2.5.1.1	Preparo do mosto.....	27
2.5.1.2	Temperatura.....	27
2.5.1.3	pH.....	28
2.5.1.4	Vitaminas e minerais.....	28
2.5.1.5	Oxigênio.....	28
2.5.1.6	Concentração de substrato.....	28
2.5.1.7	Processo fermentativo.....	29
2.6	Destilação.....	30
2.7	Padrões de identidade e qualidade.....	31
2.8	Compostos secundários da aguardente de cana.....	33
2.8.1	Ácidos.....	33
2.8.2	Álcoois superiores.....	34
2.8.3	Metanol.....	35
2.8.4	Furfural.....	36
2.8.5	Aldeídos.....	37
2.8.6	Ésteres.....	38
2.8.7	Cobre.....	39
2.9	Outros compostos contaminantes de cachaça.....	43
2.9.1	Carbamato de etila.....	43
2.9.2	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	45
2.9.3	Acroleína.....	46
2.10	Adsorção.....	47
2.10.1	Isotermas de adsorção.....	48
2.10.2	Cinética de adsorção.....	50
2.11	Remoção de cobre da cachaça por adsorventes.....	51
2.12	Argilas.....	53
2.12.1	Caulinita.....	54

2.12.2	Utilização de argilas no processo de adsorção de metais.....	56
2.12.3	Utilização de argilas na indústria de alimentos.....	58
2.13	Análise multivariada.....	59
2.14	Teste não linear do qui-quadrado (χ^2).....	60
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	62
3.1	Obtenção da amostra.....	62
3.2	Adsorvato.....	62
3.3	Adsorventes.....	62
3.4	Ensaio de adsorção.....	63
3.5	Análises físico-químicas.....	64
3.5.1	Exame organoléptico.....	64
3.5.2	Teor alcoólico.....	64
3.5.3	Extrato seco.....	65
3.5.4	Acidez volátil.....	65
3.5.5	Álcoois superiores.....	65
3.5.6	Aldeídos.....	66
3.5.7	Furfural.....	66
3.5.8	Ésteres.....	66
3.5.9	Metanol.....	67
3.5.10	Cobre.....	67
3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X das argilas caulinitas.....	68
3.7	pH das cachaças contendo as argilas caulinitas.....	68
3.8	Análise estatística.....	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	70
4.1	Composição químicas das argilas.....	70
4.2	Análise de MEV.....	71
4.3	pH das cachaças com argilas.....	74
4.4	Ensaio de adsorção.....	75
4.5	Cinética de adsorção.....	78
4.6	Isotermas de adsorção.....	79
4.7	Análise físico-químicas.....	82
4.8	Análises multivariadas.....	87
5	CONCLUSÃO.....	90
6	CONSIDERAÇÕES.....	91
	REFERÊNCIAS.....	92
	ANEXOS.....	104

1 INTRODUÇÃO

A cachaça é uma bebida genuinamente brasileira, com 1,2 bilhão de litros anuais, representando 87% da produção nacional de bebidas alcoólicas e movimentando a cifra de U\$ 1 bilhão por ano. A bebida é produzida por grandes produtores, detentores das grandes marcas que dominam o mercado e por cerca de 30 mil pequenos e médios produtores espalhados por todo o país (IBRAC, 2009).

O aumento da produção e o consumo de cachaça têm estimulado a pesquisa na qualidade da bebida. A cachaça de alambique, produzida em pequena quantidade em alambique de cobre, tem grande procura, pelo sabor e pela forma como é produzida.

Na produção de cachaça de alambique, o cobre é vastamente utilizado na confecção de alambiques, constituindo um grande problema que, juntamente com outros metais, afetam a qualidade da bebida. Esse metal pode estar presente em elevadas concentrações devido à falta de orientação de alguns produtores, por desconhecerem as boas práticas de fabricação e os processos de higienização. Além disso, os produtores têm utilizado na adsorção de cobre da cachaça alguns materiais que são também eficientes, mas que alteram a qualidade final do produto.

Existe um número significativo de pesquisas que demonstram um crescente interesse na utilização de argilas na remoção de metais pesados; entretanto, esses estudos ficaram somente restritos, na maioria das vezes, à adsorção de metais na água, em razão de sua viabilidade técnico-econômica. No campo da indústria de alimentos, os estudos são poucos ou inexistentes, não atestando o potencial de adsorção de argilas. Nesse, uma das pesquisas é aquela em que a argila tem sido utilizada como adsorvente e clarificador de vinhos, sucos e cervejas. A introdução de argila como adsorvente para extrair metais

pesados, como o cobre, na cachaça, torna-se uma alternativa viável, devido à sua capacidade de não causar alterações drásticas nos componentes secundários, como os álcoois superiores, aldeídos e ésteres, que são os responsáveis pelo sabor característico, ou seja, o buquê da bebida.

Na produção da cachaça de alambique, o emprego da argila só tem a contribuir com a sustentabilidade do planeta, por não prejudicar a natureza, pelo fato de não transformar as matas em carvão, que é largamente utilizado como adsorvente pelos produtores. Além dessas contribuições, estima-se que a argila constitui baixo custo para os produtores, sendo, portanto, capaz de incidir no preço final do produto ao consumidor.

Objetivou-se neste trabalho avaliar as argilas caulinita como adsorventes para remoção de cobre em cachaça de alambique e verificar se, após a remoção de cobre, houve alguma alteração dos componentes que fazem parte do buquê da bebida. Os objetivos específicos foram realizar o emprego dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, para avaliar a cinética química de adsorção e o comportamento das isothermas de adsorção utilizando os modelos de Langmuir e de Freundlich.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A história da cachaça

A história da cachaça no Brasil inicia-se no século XVI, quando da descoberta da *terra brasilis*. O processo de expansão marítima e comercial de Portugal determinou, sobremaneira, os costumes e as práticas sociais dos povos colonizados. Um desses costumes vincula-se à produção e ao consumo da cachaça.

Os primeiros relatos sobre a fermentação vêm dos antigos egípcios, que julgavam que a inalação de vapores de líquidos aromatizados e fermentados, absorvidos diretamente do bico de uma chaleira, num ambiente fechado, curava várias moléstias. O nome dado ao produto fermentado era “água-da-vida”, *acquavite* em italiano, *eau-de-vie* em francês, *acqua ardens* em grego e *uisgebeatha* em gaélico (PATARO et. al., 2002).

A aguardente foi para a Europa e para o Oriente Médio, pela força da expansão do Império Romano. Foram os árabes que descobriram os equipamentos para a destilação, semelhantes aos que conhecemos hoje. A tecnologia de produção espalhou-se pelo velho e novo mundo. Na Itália, o destilado de uva ficou conhecido como Grappa. Em terras germânicas, destilou-se, a partir da cereja, o kirsch. Na Escócia, ficou popular o whisky, destilado da cevada sacarificada. Na Rússia, a vodka foi produzida do centeio. Na China e Japão, o sakê foi feito do arroz; Portugal também absorveu a tecnologia dos árabes e destilou a partir do bagaço de uva, a bagaceira (QUEIROZ, 2008).

Não há documentos escritos 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 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, consistindo, basicamente, na mastigação prévia dos frutos ou raízes usados como matéria-prima (CASCUDO, 1983).

No Brasil, um vinho proveniente da cana-de-açúcar, a garapa azeda, foi descoberto em um dos engenhos de Capitania de São Vicente, atualmente São Paulo, entre os anos de 1536 a 1548. O líquido ficava ao relento dentro de cochos de madeira para os animais e dali exalava um aroma frutado devido à sua permanência e fermentação nesses recipientes. Essa mistura despertou a curiosidade e o desejo de saborear o líquido entre aqueles que moravam nos engenhos (CARDOSO, 2006).

No século XIX e início do século XX, a elite e a classe média, buscando demonstrar sua identificação com a cultura europeia, desenvolveram um forte preconceito contra os hábitos e costumes brasileiros. A aguardente de cana passou a ser considerada uma bebida de baixa qualidade, destinada ao consumo dos menos favorecidos, tanto financeiramente quanto intelectualmente. Contudo, esse panorama começou a se alterar com a Semana da Arte, em 1922, quando ocorreu um resgate da brasilidade, ou seja, da valorização da cultura brasileira (SERVIÇO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS, SEBRAE, 2001).

Com o passar do tempo, modificou-se a visão sobre esse produto, conforme a constatação de pesquisas realizadas pelos historiadores. Pouco a pouco, o consumo da cachaça conquistou novos adeptos de outras camadas sociais, inclusive de representantes dos órgãos governamentais, que passaram a reconhecer a cachaça como uma bebida genuinamente brasileira. Dessa forma, diversos alambiques prosperaram nas fazendas do interior brasileiro, para alimentar a produção e, principalmente, o consumo da bebida no país. A

aguardente de cana deixa, assim, de ser uma bebida de pobre e passou a ter lugar de destaque nos brindes nacionais, nas festas de requinte e entre os estrangeiros. Ganhou nome próprio no exterior “Cachaça do Brasil” e a ela são voltados vários planos e projetos do governo para a sua expansão em âmbito nacional e internacional (CARDOSO, 2006).

2.2 A cadeia produtiva da cachaça e o mercado

Diversos são os estados brasileiros que se dedicam à produção de cachaça nas indústrias e nos alambiques para ser comercializada no país e no exterior. A cultura de cana-de-açúcar e a produção de cachaça desenvolveram-se e prosperaram, fazendo com que esse produto se tornasse um significativo setor para a economia e geração de empregos.

Levantamentos e estudos constatam que a produção de cachaça vem aumentando gradativamente desde 1999. No país, cerca de 40 mil produtores estão espalhados em diferentes regiões, produzem mais de 5 mil marcas, “gerando aproximadamente 400 mil empregos diretos e indiretos”, segundo as estimativas do Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE, 2011).

São Paulo é o estado brasileiro que tem a maior plantação de cana-de-açúcar, com 44%, seguido pelos estados de Pernambuco e Ceará, que contribuem com a cifra de 12% cada um; Minas Gerais, Goiás e Rio de Janeiro, com 8%; Bahia, Paraná, Rio Grande do Sul e Paraíba dividem o restante dos percentuais da produção nacional (CANÇADO JÚNIOR; PAIVA; ESTANISLAU, 2009 e MACHADO, 2010).

O estado de São Paulo é o maior produtor de cachaça industrial no Brasil e o estado de Minas Gerais é o maior produtor de cachaça de alambique, com 50% da produção, com 5.000 alambiques, alcançando 200 milhões de

litros/ano. Em Minas Gerais, destacam-se as Regiões Norte, Jequitinhonha e Rio Doce, as quais detêm cerca de 63% da produção mineira. Acredita-se que apenas 0,3% do que é produzido no Estado seja exportado (SEBRAE, 2011).

Em relação ao setor formal, capaz de gerar impostos, pode-se dizer que, considerando o preço médio da dose de cachaça vendida nos diversos pontos de varejo, estima-se que o faturamento anual desse produto gire em torno de R\$ 1,6 bilhão. Economicamente, o setor formal constitui-se de grandes produtores que fazem a destilação em coluna e de engarrafadores, detentores das grandes marcas que dominam o mercado (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2007; SEBRAE, 2008).

Um dos entraves para o crescimento desse setor é o mercado informal, que requer medidas de incentivos fiscais, por ser constituído por milhares de produtores que, de algum modo e, na maioria das vezes, não podem contribuir e por outros que persistem ainda em comercializar a cachaça de forma clandestina que se caracteriza, na maioria das vezes, por um produto de baixa qualidade, sem padronização, favorecendo a contaminação e não atendendo às exigências da legislação nacional.

A alta carga tributária tem provocado um impacto devastador para o setor, principalmente quando incide sobre as micro e pequenas empresas e, assim, contribui para o aumento da informalidade. Para minimizar esse impacto fiscal, o Instituto Brasileiro da Cachaça (IBRAC) vem trabalhando para o retorno da cachaça ao SIMPLES (Sistema Integrado de Pagamento de Impostos e Contribuições das Microempresas e Empresas de Pequeno Porte) e também em outras ações que possibilitem uma participação dos micro e pequenos produtores no mercado interno e externo” (IBRAC, 2009).

O estímulo por parte do governo na cadeia produtiva e comercialização da cachaça, das pesquisas científicas para melhoria da qualidade do produto, das organizações de alguns produtores em associações, além do investimento na

mídia, todos ainda que incipientes e em campos diferenciados, constituem esforços e estratégias adotadas para aumentar o consumo interno. Concomitantemente, ocorrerá um aumento nas exportações, tornando a cachaça tão conhecida como é o uísque escocês, o conhaque francês, a vodka russa, a cerveja alemã e a tequila mexicana.

2.3 As associações e cooperativas dos produtores

O setor sucroalcooleiro é composto por produtores de cana-de-açúcar, álcool, açúcar, aguardente distribuídos em cooperativas e associações. A cachaça industrial é responsável por cerca de 70% da produção nacional, enquanto a cachaça artesanal representa 30% da produção (SEBRAE, 2008).

Apesar de não haver normas legais sobre a diferenciação entre a cachaça industrial e a cachaça de alambique, considera-se que a primeira usa o processo de destilação por meio de colunas, e a segunda, produzida em pequena escala, é geralmente destilada em cobre.

No agronegócio de cachaça, os produtores estão divididos em dois grupos, de acordo com a sua reestruturação: as empresas regularizadas e as informais. Essas últimas estão desagregadas e convivem sem regras com a concorrência, partem para iniciativas predatórias, produzindo sem se preocuparem com a qualidade e vendendo por qualquer preço (SEBRAE, 2008).

O governo, através do MAPA e do Ministério do Desenvolvimento, Comércio Exterior e da Ciência e Tecnologia, vem apoiando as iniciativas dos produtores dessa associação, através do Programa Brasileiro de Desenvolvimento de Cachaça (PBCAC), no sentido de organizá-los em torno de três eixos básicos:

- a) capacitar o setor de cachaça para competir no mercado internacional com eficiência e qualidade, visando a aumentar as exportações do produto, gerar divisas e empregos para o país;
- b) valorizar a imagem da cachaça como produto genuinamente brasileiro, com características históricas, culturais e econômicas significativas para o povo brasileiro;
- c) oferecer aos produtores capacitação técnico-comercial para proporcionar sua inserção tanto no mercado nacional quanto internacional (PROGRAMA BRASILEIRO DE DESENVOLVIMENTO DA AGUARDENTE DE CANA, CANINHA OU CACHAÇA, PBDAC, 1997).

Também nos estados brasileiros foram criadas diversas associações, entre elas se destacam: Associação de Produtores de Cachaça de Abaíra, na Bahia; a Associação dos Produtores e Amigos da Cachaça Artesanal de Paraty (APACAP), no Rio de Janeiro e a Associação Mineira dos Produtores de Cachaça de Qualidade (AMPAQ), em Minas Gerais.

Criada em 1988, a Associação Mineira dos Produtores de Cachaça de Qualidade (AMPAQ) conta hoje com 145 produtores distribuídos nas seguintes mesorregiões: Norte de Minas; Região Metropolitana de Belo Horizonte; Zona da Mata e Campos das Vertentes; Vale do Jequitinhonha; Sul; Sudeste e Oeste de Minas, Central Mineira; Triângulo Mineiro, Vale do Rio Doce e Mucuri, além de agregar uma associação do Distrito Federal (ASSOCIAÇÃO MINEIRA DOS PRODUTORES DE CACHAÇA DE QUALIDADE, AMPAQ, 2012).

2.4 Regulamentação da aguardente e da cachaça pela legislação brasileira

A importância da definição de bebida e de cachaça pela Legislação Brasileira demonstra a preocupação em reconhecer e proteger, depois de

patenteado, determinados produtos produzidos no Brasil. Por meio das Leis, Decretos e Instruções Normativas, foram estabelecidas regras para padronização, classificação, registro, inspeção, fiscalização e distribuição do produto no mercado.

A Comissão de Desenvolvimento Econômico, Indústria e Comércio aprovou a proposta que regulamenta a produção, a comercialização e a fiscalização de aguardente de cana e cachaça, entrando em vigor a Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. Aguardente de cana é definida como a bebida com graduação alcoólica entre 38% e 54% em volume, a 20 °C, obtida de destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do suco fermentado de caldo de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de 6 g L⁻¹ açúcares. Já a cachaça só pode receber essa denominação se seu teor alcoólico ficar entre 38% e 48% em volume, nas mesmas condições da aguardente (BRASIL, 2005a).

Após várias investidas dos produtores e do governo em consolidar a denominação cachaça como sinônimo de identidade nacional, diferenciando-a do rum que também é produzido de cana-de-açúcar, recentemente ocorreu o reconhecimento da cachaça por parte dos Estados Unidos como “um produto exclusivo e genuinamente brasileiro”. O processo de reconhecimento foi iniciado oficialmente em abril de 2012, em Washington, com a troca de cartas assinadas pelo ministro do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, Fernando Pimentel, e o representante de Comércio dos Estados Unidos, Ron Kirk. Com o reconhecimento da bebida, as empresas brasileiras poderão vender o destilado nos Estados Unidos apenas com o nome de cachaça (IBRAC, 2012).

A Instrução Normativa nº 13, de 30 de junho de 2005, estabelece os Padrões de Identidade e Qualidade (PQI's) para as aguardentes e cachaças produzidas no país (BRASIL, 2005a). Na Instrução Normativa nº 24, de 8 de setembro de 2005, foi publicado o Manual Operacional de Bebidas e Vinagres.

Esse Manual contém a padronização das metodologias que devem ser empregadas nas análises físico-químicas de aguardente e cachaça.

Apesar da importância econômica e social da cachaça brasileira, ainda há muito a fazer nesse setor. Se as leis instituídas impõem regras de padronização da bebida que visam à saúde do consumidor, adequação da cadeia produtiva ao mercado nacional e internacional, o reconhecimento da necessidade da organização dos produtores, esse último provavelmente é ainda um problema, porque a maioria deles está na informalidade. Esse é um dos desafios desse setor, para que as outras regras se imponham.

2.5 Processo de produção de aguardente de cana

A produção de cachaça envolve as seguintes etapas: preparo da terra e o plantio de cana-de-açúcar, corte, colheita, carregamento e transporte da matéria-prima, descarregamento e lavagem, moagem da cana, preparo do mosto, fermentação, destilação, filtração, maturação e engarrafamento. O fluxograma geral do processo de produção está representado na Figura 1.

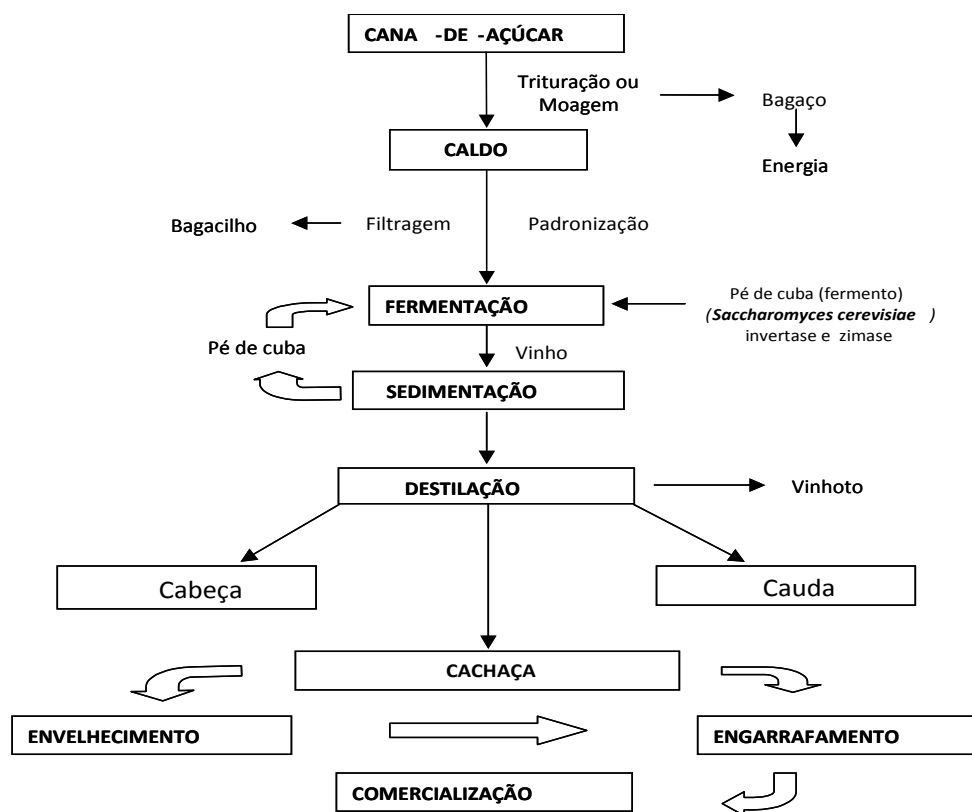


Figura 1 Fluxograma geral da produção de cachaça

2.5.1 Fermentação

A fermentação alcoólica é o processo químico desencadeado por leveduras que convertem os açúcares do caldo de cana em álcool etílico, CO₂ e componentes secundários. O termo fermentação é derivado do verbo latino *fervere*, que significa ferver, servindo também para descrever a aparência da ação das leveduras no mosto (SCHWAN; CASTRO, 2006).

Para que a fermentação ocorra em sua total plenitude, é necessário controlar algumas condições, como preparo do mosto, temperatura, pH, vitaminas e minerais, entre outros fatores.

2.5.1.1 Preparo do mosto

De modo geral, a cana bem madura tem o teor de sólidos solúveis entre 20 e 22 °Brix. Entretanto, para uma boa fermentação, a graduação deverá estar entre 14 e 16 °Brix. Em uma concentração acima desse valor, o álcool produzido na fermentação passa a inibir o próprio fermento e poderá paralisá-la completamente. Para diluir o caldo, adiciona-se água potável à garapa. Com o sacarímetro, mede-se o teor de sólidos solúveis, até atingir o valor desejado. Normalmente, o caldo contém substâncias nutritivas em quantidade suficiente para manter, satisfatoriamente, a vida do micro-organismo, não sendo, na maioria das vezes, necessária a adição de nutrientes para melhorar a fermentação (MAIA; CAMPELO, 2006; SCHWAN; CASTRO, 2006).

2.5.1.2 Temperatura

A temperatura ótima para a fermentação da cachaça é em torno de 28 a 30 °C. Valores de temperatura acima de 32 °C podem alterar a fisiologia das leveduras e, como consequência, afetar a viabilidade celular, o que pode se tornar mais drástico à medida que o teor alcoólico for superior a 5%. Temperaturas abaixo de 26 °C podem provocar uma diminuição na atividade fisiológica da levedura (MAIA; CAMPELO, 2006; SCHWAN; CASTRO, 2006).

2.5.1.3 pH

Usualmente, fermenta-se o mosto de cana na faixa de pH entre 4,0 a 5,0, pois além de aumentar o rendimento em etanol, evita-se, assim, a contaminação por bactérias (MAIA; CAMPELO, 2006; SCHWAN; CASTRO, 2006).

2.5.1.4 Vitaminas e minerais

A necessidade de vitaminas depende muito da natureza da cepa. O aumento no rendimento e na concentração final de etanol e a diminuição do tempo de fermentação têm sido obtidos com a suplementação nutricional do meio de fermentação. Os minerais também são importantes para o meio, por fazerem parte das funções vitais das leveduras (MAIA; CAMPELO, 2006; SCHWAN; CASTRO, 2006).

2.5.1.5 Oxigênio

As leveduras são micro-organismos anaeróbios facultativos que, na ausência de oxigênio, realizam a fermentação e, na sua presença, oxidam os açúcares pela respiração (efeito *Pasteur*) (MAIA; CAMPELO, 2006; SCHWAN; CASTRO, 2006).

2.5.1.6 Concentração de substrato

No decorrer da fermentação, a velocidade de produção de etanol varia conforme o teor de açúcar no meio. O limite máximo da concentração açúcar na produção de etanol por célula deve alcançar 150 g L^{-1} . Acima desse limite, a

inibição das enzimas na via fermentativa torna-se importante porque a velocidade de conversão de açúcar em álcool diminui.

Após controlar as condições acima referenciadas, tem-se que escolher qual é o melhor meio de cultura a ser utilizado (MAIA; CAMPELO, 2006; SCHWAN; CASTRO, 2006).

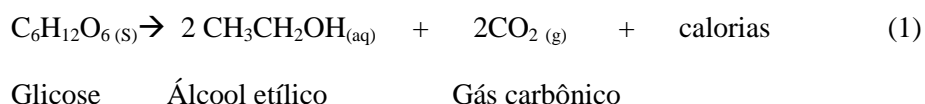
2.5.1.7 Processo fermentativo

Pelo processo de fermentação, as leveduras transformam o caldo da cana em vinho de cana. Isso é possível devido às condições de baixa oxigenação, o que permite às leveduras a utilização dos açúcares do caldo de cana como fonte de energia para manter seu metabolismo vegetativo. A reprodução, quando ocorre, é muito maior em presença de oxigênio.

No início da fermentação, quando o açúcar disponível para as leveduras é a sacarose, essa é quase imediatamente hidrolisada à glicose e frutose, pela ação da enzima invertase. A maioria das linhagens de leveduras é glicolítica, ou seja, fermenta a glicose em taxas mais rápidas que a frutose e outros monossacarídeos (SCHWAN; CASTRO, 2006).

O objetivo primordial da levedura, ao metabolizar anaerobicamente o açúcar, é o de gerar uma forma de energia, adenosina trifosfato (ATP), que será empregada na realização de diversos trabalhos fisiológicos e biossintéticos necessários à manutenção da vida, ao crescimento e à multiplicação da espécie. O álcool etílico e o dióxido de carbono produzidos constituem-se tão somente de produtos de excreção, sem utilidade metabólica para a célula em anaerobiose. O etanol e outros produtos de excreção podem ser oxidados metabolicamente, gerando mais ATP e biomassa em condições de aerobiose. (SCHWAN; CASTRO, 2006).

No processo de fermentação de açúcares, os principais produtos, como o álcool etílico e o gás carbônico, são produzidos em proporções equimolares, conforme a equação (1) de Gay-Lussac, demonstrada abaixo (SCHWAN; CASTRO, 2006; NOVA et al., 2009).



Vale ressaltar que a molécula de glicose passa pelo processo anaeróbico mediante doze etapas intermediárias, antes de ser transformada em etanol e gás carbônico. Ao lado do etanol e do gás carbônico, formam o acetaldeído, glicerol, 2,3 butilenoglicol, ácido succínico e ácido cítrico como produtos constantes da fermentação alcoólica, o que contribui fundamentalmente para o sabor e o aroma da cachaça. Os ésteres, como o acetato de etila, são também formados pela esterificação de ácidos orgânicos fixos, como o ácido tartárico e málico, também catalisados pelas enzimas da levedura. O álcool etílico e o dióxido de carbono são produtos de excreção da célula e não são utilizados pela levedura em condições anaeróbicas (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001; SCHWAN; CASTRO, 2006).

2.6 Destilação

Além da água e do álcool etílico, o vinho contém muitas substâncias, como aldeídos, ácidos, ésteres e álcoois superiores. Também encontram-se alguns sólidos na sua composição, como os bagacilhos, leveduras, bactérias e, até mesmo, algum gás carbônico que não se desprende para a atmosfera (DIAS, 2006).

Na aguardente, é desejada uma concentração alcoólica, fixada por lei, entre 38 a 54% v/v. Porém, na prática comercial, estabelece-se 49 a 54% v/v. Essa elevação do teor alcoólico é conseguida pela destilação. O processo é fazer ferver o vinho, cujos vapores serão mais ricos de substâncias voláteis. O equipamento usado para isso é a coluna de destilação nas grandes indústrias e o alambique de cobre, utilizado pelos pequenos produtores artesanais. Nessa etapa de destilação, o vinho é descarregado diretamente na panela do alambique. Para maior rendimento, esse vinho poderá passar antes por um pré-aquecedor, constituído de uma serpentina mergulhada em água quente. Isso fará com que o caldo entre quente no alambique, acelerando o processo de destilação (DIAS, 2006). Nesse processo, há o fracionamento das partes, separando a cabeça, o corpo e a cauda. Dentro de cada tipo, é construído um conceito de qualidade próprio, atrelado à sua estrutura produtiva e organizacional.

2.7 Padrões de identidade e qualidade

Uma bebida de qualidade tem que atender aos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQs) exigidos pela Legislação Brasileira, bem como aos requisitos sensoriais que envolvem cor, sabor e aroma.

A Legislação Brasileira estabelece pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), os seguintes limites para os compostos secundários e contaminantes em aguardente de cana e cachaça, conforme pode ser visualizado no Quadro 1 (BRASIL, 2005a):

Quadro 1 Teores máximos e mínimos para os componentes secundários e contaminantes presentes na aguardente de cana e cachaça.

Componente	Unidade	Limite	
		Mínimo	Máximo
Gradação alcoólica (aguardente)	% v v ⁻¹ de álcool etílico a 20 °C	38,0	54,0
Gradação alcoólica (cachaça)	% v v ⁻¹ de álcool etílico a 20 °C	38,0	48,0
Sacarose, em açúcar refinado, invertido ou glicose	g L ⁻¹	6,0	30,0
Acidez volátil, em ácido acético	mg 100 mL a a ⁻¹	-	150,0
Ésteres, em acetato de etila	mg 100 mL a a ⁻¹	-	200,0
Aldeídos, em aldeído acético	mg 100 mL a a ⁻¹	-	30,0
Furfural	mg 100 mL a a ⁻¹	-	5,0
Álcoois superiores*	mg 100 mL a a ⁻¹	-	360,0
Álcool metílico	mg 100 mL a a ⁻¹	-	20,0
Álcool sec-butílico	mg 100 mL a a ⁻¹	-	10,00
Álcool n-butílico	mg 100 mL a a ⁻¹	-	3,00
Congêneres**	mg 100 mL a a ⁻¹	200,0	650,0
Acroleína	mg 100 mL a a ⁻¹	-	5
Cobre	mg L ⁻¹	-	5,0
Chumbo	µg L ⁻¹	-	200
Arsênio	µg L ⁻¹	-	100
Carbamato de etila	µg L ⁻¹	-	150
Extrato seco	g L ⁻¹	-	6,0

*Álcoois superiores = isobutílico + isoamílico + propílico

**Congêneres = acidez volátil + ésteres + aldeídos + furfural + álcoois superiores.

Fonte: BRASIL, (2005a).

As cachaças que se encontrarem fora desse limites são consideradas impróprias para o consumo, pelo fato de que nem todos os componentes, em elevadas concentrações, são benéficos ao organismo, podendo acarretar danos à saúde dos consumidores.

2.8 Compostos secundários da aguardente de cana

Na composição química da cachaça, existe a fração orgânica e a inorgânica. A parte orgânica é constituída por álcoois, aldeídos, furfural, ésteres, ácidos carboxílicos, cetonas, carbamato de etila e compostos sulfurados. Quanto ao teor e à presença de compostos, a bebida pode ser classificada como desejável ou não em relação à sua aceitação sensorial, como tóxica e não tóxica, em relação à saúde. A fração inorgânica é constituída principalmente por íons metálicos, tais como alumínio, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro entre outros (ZACARONI et al. 2011). Os íons metálicos são provenientes principalmente do processo de produção da bebida ou mesmo do solo.

A quantificação de metais da cachaça é efetuada com diversas finalidades, sendo a mais importante a da verificação da presença de espécies metálicas em níveis tóxicos, que deve atender às especificações exigidas pela legislação.

2.8.1 Ácidos

Entre os produtos secundários da fermentação alcoólica, o ácido acético tem sido quantitativamente o principal componente da fração ácida das aguardentes, sendo expresso em acidez volátil (CARDOSO, 2006).

A alta acidez presente em aguardentes pode ser atribuída à contaminação da cana ou ao próprio mosto fermentativo por bactérias acéticas e outras, seja na estocagem da cana-de-açúcar, seja no próprio caldo de cana, fazendo com que parte do substrato sofra fermentação acética, elevando, assim, a acidez e diminuindo o rendimento da produção de etanol (CARDOSO, 2006).

Masson et al. (2012), determinando a acidez volátil em setenta e uma amostras de cachaças produzidas no sul e norte de Minas Gerais, mostraram uma

média de 79,12 mg.100mL⁻¹ de acidez em etanol para as cachaças do norte mineiro, e 89,96 mg.100mL⁻¹ para as amostras do sul de Minas. Concluíram que 9,85% das amostras estavam fora do limite máximo permitido pelo MAPA, que é de 150 mg.100 mL de álcool anidro.

2.8.2 Álcoois superiores

Os álcoois superiores são aqueles com mais de dois átomos de carbono sendo formados durante o processo oxidativo e provenientes, em grande parte, das transformações dos aminoácidos durante o processo de fermentação com baixa atividade das leveduras, em altas temperaturas e com o pH do mosto muito baixo, 3,5. A utilização de cana velha (armazenada muitos dias após o corte), cana bisada (que passou da época de corte) e cana sem o desponte aumenta sua incidência (CARDOSO, 2006).

A falta de assepsia da matéria prima antes da moagem pode contaminar o caldo pelas bactérias heterofermentativas originárias do solo, resultando em baixo desempenho das leveduras e contribuição para o aumento da concentração dos álcoois superiores (FERNANDES et al., 2007).

Os álcoois com até cinco átomos de carbono apresentam odores característicos (buquê) tradicionalmente associados às bebidas destiladas. Eles são responsáveis diretos pelo odor da bebida, possuindo aromas característicos. Entre eles, destacam-se os álcoois amílico e propílico, e seus respectivos isômeros.

Esses álcoois são formados com base no desvio do metabolismo dos aminoácidos pelas leveduras, ocasião em que o cetoácido envolvido é descarboxilado a aldeído, com posterior redução a álcool superior. Com o aumento do número de carbonos, o aroma modifica-se substancialmente e os álcoois tornam-se oleosos. Alguns deles lembram fortemente o aroma de flores.

Esse excesso é chamado óleo fúsel, que diminui o valor comercial e a qualidade da aguardente. Semelhantemente ao metanol e etanol, esses álcoois também apresentam propriedades biológicas, podendo ser depressores do sistema nervoso central, entretanto, não provocam acidose nem lesão na retina (CARDOSO, 2006).

Fernandes et al. (2007), ao avaliarem amostras de cachaças da região do sul de Minas e rums oriundos da América do Sul, verificaram que existe uma grande variação nas concentrações dos álcoois superiores, variando de 117 a 233 mL 100 mL⁻¹. Essa diferença era esperada por causa da particularidade e peculiaridade que é inerente a cada produtor na condução do processo de fabricação.

Até 2010, os álcoois superiores eram quantificados e caracterizados em conjunto. A partir dessa data, o MAPA introduziu a quantificação e caracterização separadamente dos álcoois sec-butílico, propílico, isobutílico, butílico, isoamílico. Considerando que os álcoois butílico, sec-butílico e metílico são contaminantes da cachaça, não devem ser encontrados e/ou somente detectados em valores baixos (BRASIL, 2010).

2.8.3 Metanol

O metanol é um álcool originado da degradação da pectina. É formado principalmente quando o caldo não é filtrado, indo direto para as dornas de fermentação. A molécula de pectina é um composto formado pela associação de centenas de moléculas de ácido galacturônico, que possui fragmentos de moléculas de metanol, os quais são liberados durante o processo de fermentação.

O metanol é indesejável na cachaça porque, é oxidado, no organismo transformando-se em ácido fórmico e, posteriormente, decompõe-se em dióxido de carbono (CO₂), o que provoca uma acidose grave (diminuição do pH

sanguíneo) e afeta o sistema respiratório, podendo levar ao coma e até mesmo à morte. Sua ingestão, mesmo em quantidades reduzidas por longos períodos, pode ainda ocasionar cegueira e morte (CARDOSO, 2006).

Caruso, Nagato e Alaburda, (2010) avaliaram a presença de metanol em cachaças comercializadas no estado de São Paulo (33 amostras), de Minas Gerais (22 amostras), São Paulo (2) Pernambuco (2) Ceará (2) e Mato Grosso (2) e observaram que a faixa de concentração obtida para metanol nas 61 amostras variou de não quantificado ($< 5 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1}$ de álcool anidro) a $10,0 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1}$ de álcool anidro. Todas as bebidas analisadas estavam de acordo com o limite máximo tolerado pela Legislação Brasileira para o metanol, que é de $20,0 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1}$ de álcool anidro (BRASIL, 2005a).

2.8.4 Furfural

Quando se faz a destilação em fogo direto, o furfural pode ser encontrado nos vinhos de cereais sacarificados, obtidos por meio de processo ácido ou de mostos ricos em carboidratos muito turvos (CARDOSO, 2006).

Para este, os açúcares residuais e os compostos sulfurados podem sofrer transformações químicas durante o aquecimento do vinho, no alambique, afetando a qualidade da bebida. A presença de açúcares residuais ou bagacilhos no vinho poderá formar compostos indesejáveis, catalisados pelo aumento da temperatura e pelo pH ácido do mosto, desidratando açúcares e hidrolisando celulose, hemicelulose e pectina, como também outros polissacarídeos do bagacilho, seguido da desidratação dos monômeros de pentoses e hexoses, formando o furfural e o hidroximetilfurfural, respectivamente. A presença de ambos na bebida torna o seu aroma pungente e desagradável, podendo ser detectado rapidamente pelo incomodo que causa nas fossas nasais (MASSON et al., 2007; ZACARONI et al., 2011).

Masson et al. (2007), ao compararem as aguardentes artesanais resultantes da queima ou não prévia da cana-de-açúcar para retirada da paliçada antes da colheita, comprovaram que a queima aumenta a concentração de furfural.

2.8.5 Aldeídos

Podem ter origem no resultado da ação das leveduras durante estágios preliminares do processo de fermentação, principalmente o acetaldeído, que tende a desaparecer no final pela oxidação a ácido acético, formado principalmente durante a aeração excessiva do mosto. A composição de aldeídos na bebida depende da adequação da eficiência da separação da fração cabeça durante o processo de destilação. Os principais aldeídos encontrados em bebidas destiladas são: metanal (aldeído fórmico), etanal (acetaldeído), butanal (aldeído butírico), 3-metil propanal (aldeído isobutírico), pentanal, hexanal, furfural, hidroximetilfural e acroleína. O acetaldeído é proveniente da oxidação do etanol e ocorre principalmente nas primeiras horas da fermentação, em seguida, é diminuído, sob as condições de anaerobiose. A intoxicação por aldeídos pode levar a sérios problemas relacionados com o sistema nervoso central (CARDOSO, 2006). Em elevadas concentrações causa a indesejável dor de cabeça e “ressaca” (MAIA, 2002).

Cardoso et al., 2012, ao avaliarem a qualidade físico-química de 54 cachaças de diferentes cidades de Minas Gerais, observaram que, entre as amostras estudadas, apenas uma apresentou valor superior ao limite máximo estabelecido pela legislação (33,93 mg 100 mL⁻¹aa), mostrando as etapas de cuidado dos produtores na cadeia produtiva da cachaça.

2.8.6 Ésteres

O aroma típico, agradável, pungente e suave que a aguardente de cana adquire com o envelhecimento deve-se principalmente à formação relativa de ésteres aromáticos, os quais contribuem para a formação do buquê. Geralmente, são produzidos durante o metabolismo das leveduras, via esterificação de ácidos graxos ou pela degradação de aminoácidos. O principal éster encontrado na cachaça é o acetato de etila que, em pequenas quantidades, incorpora um aroma agradável de frutas; no entanto, em grandes quantidades, confere à bebida um sabor indesejável e enjoativo (CARDOSO, 2006).

A presença de ésteres nas bebidas destiladas são provenientes de duas fontes distintas: os ésteres alifáticos, tais como acetato de etila e butanoato de etila, que se originam durante a fermentação alcoólica através do metabolismo secundário intracelular das leveduras e os ésteres gerados através da interconversão dos compostos fenólicos, durante o envelhecimento da bebida tais como siringato de etila e vanilato de etila, os ésteres extraídos da madeira (homovanilato de metila e siringato de metila), são consequência do processo de envelhecimento (NASCIMENTO; CARDOSO; FRANCO, 2009)

Outro éster muito encontrado é lactato de etila, oriundo da contaminação do mosto por bactérias (*Lactobacillus* spp) responsáveis pela fermentação láctica. O lactato de etila representa mais de um quarto do total de ésteres presentes nas aguardentes; portanto, sua contribuição à fração de ésteres totais não deve ser negligenciada. Favorecida pelo controle deficiente da fermentação alcoólica. Assim, a sua presença constitui um indicador da má qualidade do processo fermentativo (NASCIMENTO; CARDOSO; FRANCO, 2009). Esses mesmos autores, ao estudarem 136 amostras de cachaças do estado de São Paulo, verificaram a presença e a influência do lactato de etila (média de 8,32 mg 100 mL⁻¹ aa) na concentração total de ésteres, uma vez que o principal éster, o

acetado de etila, contribuiu com média de 22,6 mg 100 mL⁻¹ aa (NASCIMENTO; CARDOSO; FRANCO, 2009).

2.8.7 Cobre

O cobre é o principal metal presente nas cachaças e, em alguns casos, pode apresentar-se em elevadas concentrações, provocando toxicidade nos seres vivos. Essa ocorrência prende-se ao fato de que toda cachaça mineira é produzida em alambiques de cobre para obter o destilado alcoólico de cana-de-açúcar. Devido à grande utilização desse o metal no equipamento para a destilação da bebida, ele se tornou o foco de várias pesquisas, uma vez que nas unidades produtoras o processo de produção da cachaça, muitas vezes, é realizado de maneira empírica e rudimentar e embasados em orientações e conhecimento proveninete do senso comum ou em informações que passam de geração para geração. Essa maneira de condução empírica da produção pode ocasionar a contaminação da bebida com o metal e chegar ao consumidor em níveis acima do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira, que é de 5 mg L⁻¹ (GABIN; BORGUSZ JUNIOR; MONTANO, 2005; BRASIL, 2005a).

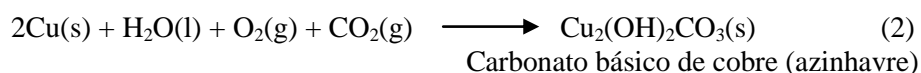
O principal fator para a utilização de alambiques de cobre é a sua contribuição na eliminação de certos odores desagradáveis, observados em cachaças destiladas em alambiques, como, por exemplo, os que utilizam o aço inox na destilação. No caso do cobre, muitos pesquisadores atribuem ao metal o papel de catalisador durante a destilação, eliminando odores indesejáveis, como os sulfetos (CARDOSO, 2006; BOZA; HORII, 2000).

Ao avaliarem a influência do material do alambique (cobre ou inox) na composição química das cachaças, Nascimento et al. (1998) observaram que, nas aguardentes destiladas em alambiques de aço inox, foi encontrada uma concentração de 250 mg/L de dimetil sulfeto (DMS) e 4 mg/L de sulfatos. Nas

bebidas destiladas em alambiques de cobre, os teores encontrados foram de 150 mg/L de DMS e 17 mg/L de sulfato, justificando, assim, uma melhor qualidade sensorial da bebida.

Durante o processo de destilação da cachaça, há formação de “azinhavre”, ou seja, de carbonato básico de cobre nas paredes internas do alambique e de seus componentes. Essa mistura solúvel de $[\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2]$ é dissolvida pelos vapores alcoólicos ácidos que percorrem as paredes de cobre do alambique. Se a concentração desse elemento ocorrer em proporções elevadas, pode contaminar a bebida, além de provocar problemas à saúde do indivíduo (LIMA NETO et al., 1994).

O cobre é um metal de transição que se caracteriza pela formação de íons em diferentes estados (Cu^0, Cu^+ e Cu^{2+}), sendo este último o mais frequente nos compostos de cobre, prevalecendo no meio ambiente e é o mais tóxico para os seres vivos. A disponibilidade dos orbitais d é, em grande parte, responsável pela ação dos metais de transição como catalisadores. Esse metal sofre uma oxidação na presença do ar, oxigênio e dióxido de carbono, como mostra a equação (2) (ATKINS, 2008; COZZOLINO, 2007):



O cobre é considerado como um elemento-traço essencial para a manutenção de vários processos biológicos, tais como metabolismo energético, homeostase de ferro e mecanismos de proteção antioxidante, por meio da atividade de cobre-zinco superóxido dismutase (Cu-Zn SOD), da ceruloplasmina e da metalotioneína. Além disso, o cobre é responsável pelas reações oxidativas que promovem a liberação de radicais livres. Tanto a sua deficiência quanto o seu excesso pode prejudicar a integridade e a funcionalidade celular (KOURY; OLIVEIRA; DONANGELO, 2007).

Presente em todos os fluidos e em tecidos humanos, o cobre, juntamente com aminoácidos, ácidos graxos e vitaminas, é necessário para os processos metabólicos no organismo. Esse elemento pode se tornar um problema pelas suas características de bioacumulação, o que ocasiona reações tóxicas no organismo (COZZOLINO, 2007). Em razão disso, o *Food Nutritional Board* (FNB) e a RDA (*Recommended Dietary Allowance*) estabeleceram que o nível de contaminação do cobre deve estar no limite de 1,5 a 3,0 mg para adultos (GABIN; BORGUSZ JUNIOR; MONTANO, 2005).

Na dieta alimentar, o cobre é digerido pelas paredes do estômago e pelo intestino delgado, que absorvem somente o necessário desse elemento e o seu excesso é diretamente excretado. Num indivíduo do sexo masculino, a excreção ocorre pela urina, na forma de íons de Cu^{2+} livres, e nas fezes, na forma de sulfetos. Na mulher, há ainda outra forma de excreção, que é por meio do fluxo menstrual, pelos cátions livres. Tanto em homens como mulheres, o cobre, assimilado pelo organismo é, então, distribuído para os tecidos, glóbulos vermelhos e fígado. Pequenas alterações, como o excesso ou a falta de cobre, podem causar sérios distúrbios, como a hiper ou hipocupremia, respectivamente (SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996).

Outras ocorrências no organismo relacionam-se com as manifestações decorrentes da deficiência do metal no organismo. Nessa categoria, incluem a disfunção cardíaca, o aumento de lipoproteínas de baixa densidade e a elevação da fração de colesterol de alta densidade, a diminuição de metionina, as encefalinas leucínicas, cobre-zinco superóxido dismutase (Cu-Zn SOD) eritrocitária e diminuição da depuração da glicose (PEDROZO; LIMA, 2001). Os teores mínimos encontrados em vários fluidos e tecidos do corpo humano estão representados no Quadro 2.

Quadro 2 Teores mínimos de cobre encontrados em fluidos e tecidos no corpo humano.

FLUÍDOS	TEOR DE COBRE (mg. mL ⁻¹)	TECIDOS	TEOR DE COBRE (mg/100 mg de tecido)
Soro	72	Cérebro	40
Plasma	75	Pulmão	500
Eritrócitos	71	Coração	340
Fluído espinhal	6	Músculo	640
Saliva	10	Dentes	520
Fluido digestivo	63	Ossos	370
-	-	Baço	120
-	-	Rim	200
-	-	Fígado	1500

Fonte: Sargentelli, Mauro e Massabni (1996)

Casos de disfunção de taxas de hipocupremias não específicas também podem ocorrer na infância. Dessa forma, crianças que param de crescer e que apresentam sintomas neurológicos e de hemoglobina baixa são exemplos típicos da deficiência desse elemento no organismo.

Também a hipocupremia pode provocar a falta de paladar nos indivíduos. Estudiosos do *National Heart Institute* dos EUA notaram que os pacientes com hipocupremia não eram capazes de distinguir no paladar os alimentos doce e azedo. Uma possível explicação para essa ocorrência seria que uma proteína específica da língua controla o tamanho dos poros. Em presença do cobre, a molécula da proteína se desenrola, aumentando o diâmetro do poro e, contribuindo, assim, para ou a não percepção do gosto (SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996).

Pedrosa, Cozzolino (1999); Sargentelli, Mauro e Massabni (1996) também constatam que o excesso de cobre no organismo pode ser tóxico devido à afinidade do metal com grupamentos das aminas e sulfidrilas (S-H) de muitas

proteínas e enzimas. Em decorrência disso, podem ocorrer patologias relacionadas com o metabolismo do metal, como epilepsia, melanoma e artrite reumatoide, doença de Alzheimer. Uma das enfermidades decorrentes, a doença de Wilson, causa uma degeneração hepato-lenticular, levando à destruição do fígado e do tecido nervoso. A sua ingestão exagerada também pode ser considerada como fator de risco na epilepsia, no melanoma e na artrite reumatoide, por provocar alterações generalizadas e aumentar a concentração de cobre no plasma sanguíneo.

Nota-se, portanto, que a quantidade de cobre existente na cachaça pode afetar diretamente a sua qualidade e identidade, bem como provocar danos à saúde. Portanto, há de se reconhecer a preocupação de pesquisadores, instituições públicas e de alguns produtores conscientes em conhecer as suas concentrações e meios de remoção desse metal quando presentes na bebida.

2.9 Outros compostos contaminantes de cachaça

Além do cobre, o chumbo e o arsênio são outros metais contaminantes da cachaça. A contaminação da cachaça por esses metais ocorre durante o processo de produção, pelo contato com materiais das embalagens utilizadas, como revestimentos cerâmicos, tintas e soldas de ligas metálicas nos equipamentos, sendo encontrados em concentrações traços na bebida. Outros contaminantes orgânicos podem estar presentes, como carbamato de etila, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e a acroleína.

2.9.1 Carbamato de etila

O carbamato de etila (CE) é uma substância presente em alguns alimentos e em bebidas fermentadas. Devido à sua natureza tóxica e à sua

presença em algumas bebidas alcoólicas, tornou-se importante a sua caracterização e quantificação nos produtos da indústria de alimentos.

O CE apresenta-se na forma de cristal incolor, inodoro, de sabor salino refrescante e levemente amargo. É um composto relativamente polar, hidrofílico e bastante solúvel em água ($4,80 \times 10^5 \text{ mg L}^{-1}$), etanol, éter, clorofórmio, acetato de etila, benzeno e glicerol, sublimando a 103°C . Essas propriedades conferem ao CE alta polaridade e baixa volatilidade, além de se decompor à baixa temperatura. (O'NEIL, 2001).

O CE já foi encontrado em diversos alimentos, bebidas fermentadas e fermento destiladas, como vinhos, cidras, cervejas, cachaça, rum, uísque, vodca, iogurtes, queijos, pães e derivados da soja (ANDRADE-SOBRINHO et al., 2002). Essas bebidas e alimentos são consideradas como fonte natural de CE, sendo nessas últimas detectados níveis relativamente elevados desse contaminante. Lachenmeier et al. (2005) e Labanca, Glória e Afonso (2008) consideram que, em destilados, a formação de CE pode ocorrer antes, durante e depois do processo de destilação, incluindo até o processo de armazenamento e envelhecimento da bebida.

Os mecanismos de formação do CE ainda não se encontram claramente estabelecidos. Seja qual for o mecanismo que atua na formação do CE, ainda existem muitas dúvidas que dificultam propostas de práticas alternativas na produção de cachaça, que evitem ou diminuam os seus níveis de contaminação (MACHADO et al., 2012).

Em bebidas alcoólicas, principalmente, em vinhos, os níveis de CE, entre 1970 e 1980, foram bastante elevados. Esse fato levou o Canadá a definir uma legislação específica sobre a presença de CE em vinhos e outras bebidas alcoólicas, estabelecendo o limite de $150,0 \mu\text{g/L}$ como medida de proteção à saúde humana. Esses valores foram estabelecidos de acordo com a frequência e a quantidade consumida (ABREU et al., 2005; UTHURRY et al., 2004).

2.9.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos tóxicos que já foram encontrados em bebidas alcoólicas, embora não façam parte da lista dos padrões de identidade e qualidade da cachaça e de aguardente de cana, exigidos pelo MAPA.

Essa classe de compostos é controlada por Agências de Qualidade das Águas no Brasil. Os principais HPAs a serem monitorados são benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, benzo(a)pireno, indeno (1,2,3 cd-pireno), dibenzo(ah)antraceno, dibenzo(ae)pireno, dibenzo(ah)pireno, 5-metilcriseno, dibenzo(ai)pireno e dibenzo(al)pireno, dos quais o benzo(a)pireno é o mais conhecido e tem sido muito estudado nos últimos anos (BRASIL, 1990; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, CONAMA, 2005; WORLD HEALTH ORGANIZATION, WHO, 2005). As bebidas alcoólicas, fermentadas e destiladas, podem sofrer a contaminação por HPAs durante as etapas de produção, pela adição de caramelo (utilizado para falsificar a coloração da bebida envelhecida), no produto final ou durante o período de maturação.

Diversos fatores contribuem para a presença de HPAs em cachaças, como a localização da plantação, queima da cana antes da colheita, emprego de lubrificantes nos equipamentos, utilização de recipientes não adequados para o armazenamento da bebida, tanques revestidos com resinas asfálticas ricas em HPAs, açúcar adicionado à bebida e durante o envelhecimento em tonéis de madeira tratada termicamente (HAWTHORNE; TREMBLEY; MONIOT, 2000; ZAMPERLINNI; SILVA-SANTIAGO; VILEGAS, 2000).

Os HPAs tornaram-se alvo e motivo de grande preocupação dos órgãos sanitários, em decorrência de seu potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico e a frequência com que esses compostos são detectados na bebida. Apesar disso,

os órgãos públicos ainda se mostram inoperantes diante das exigências do mercado externo e no cumprimento da fiscalização. No Brasil, os estudos relacionados à presença de HPAs em cachaça são ainda incipientes (PEREIRA-NETO et al., 2000).

2.9.3 Acroleína

A acroleína é uma substância encontrada em alimentos, bebidas e no meio ambiente, podendo provocar irritação no trato respiratório de animais e humanos. É bastante solúvel em água, muito inflamável e polimeriza-se com facilidade, tratando-se, portanto, de uma substância bastante reativa, o que a torna muito instável (GHILARDUCCI; TJEERDEMA, 1995).

Em bebidas novas, como no conhaque, uísque ou rum, é responsável pelo aroma penetrante e apimentado. A acroleína forma-se na etapa da fermentação ou durante a destilação, quando o glicerol presente no mosto é catalisado por ácidos a quente, quando em contato com superfícies metálicas do alambique. Pode ser associada também a bactérias termofermentativas, como ocorre em vinhos (NYKÄNEN; NYKÄNEN, 1991; AZEVEDO et al., 2007; MACHADO, 2010). A produção dessa substância por bactérias está relacionada aos aminoácidos sulfurados, cisteína e metionina, formando intermediários que são fotodegradados em acroleína e sulfeto de dimetila (SAUVAGEOL et al., 2000). Azevedo et al. (2007); Cardoso et al. (2003); Ledauphin et al. (2006); Masson et al. (2012); Zacaroni, et al. (2011) encontraram concentrações de acroleína abaixo do permitido pela legislação brasileira.

Santiago et al. (2012), estudando seis aguardentes armazenadas em diferentes madeiras (carvalho (*Quercus* sp.), louro-canela (*Aniba parviflora*), bálsamo (*Myroxylon peruiferum*), castanheira (*Bertholletia excelsa*) e cerejeira (*Amburana cearensis*)), observaram que todas as amostras estavam com os

limites de aldeídos dentro dos padrões de identidade e qualidade exigidos pela legislação. Nesse mesmo trabalho, os autores quantificaram por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) o 2- propenal (acroleína) e observaram que entre as amostras estudadas, apenas uma estava com valor acima do permitido.

2.10 Adsorção

A adsorção é um processo em que moléculas ou íons de uma substância (adsorvato) se fixam-se na superfície de um sólido (adsorvente), pela formação de camadas do adsorvato na superfície do adsorvente. Entre os sólidos utilizados como adsorventes, destacam-se carvão, argilas, óxidos metálicos e sílicas, entre outros.

A provável associação do cobre com as argilas, por meio da adsorção, é favorecida pelo fato de o átomo de cobre (Cu) apresentar na camada eletrônica mais externa um elétron desemparelhado (orbital d livre) e nas camadas intermediárias 18 elétrons, tornando-se essa associação bastante instável e capaz de compartilhar elétrons facilmente. Essa característica proporciona a esse elemento maior capacidade de compartilhamento de elétrons com grupos funcionais com insuficiência eletrônica. Esses elétrons estão presentes principalmente nos grupos funcionais carboxila (- COOH) e hidroxila fenólica (HOφ) de substâncias húmicas da caulinita (ARAÚJO et al., 2002).

Segundo Sodré e Lenzi (2001), a remoção do cobre ocorre de duas maneiras no sítio de adsorção: se estiver protonado, o cobre é, então, adsorvido por reação de troca catiônica do H^+ pelo Cu^{2+} ; se este estiver desprotonado, ocorrerá sua adsorção por ligação covalente entre o par eletrônico do oxigênio e o cobre na superfície das laterais dos minerais.

As principais propriedades dos adsorventes que influenciam o processo de adsorção são pH, textura, potencial redox, composição das argilas, matéria

orgânica, capacidade de troca catiônica (CTC), entre outras (LINHARES et al., 2010).

2.10.1 Isotermas de adsorção

Ao se utilizar qualquer tipo de adsorvente, tem-se que conhecer as suas características relativas e a quantidade de substância que pode acumular ou ser retirada de sua superfície. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e), em função da concentração de adsorvato (C_e) em solução. A expressão desse tipo é denominada de isoterma de adsorção (LETTERMAN, 1999; OSCIK; COOPER 1982).

As isotermas de adsorção são normalmente desenvolvidas para avaliar a capacidade do adsorvente para a adsorção de uma molécula em particular. Elas constituem a primeira informação experimental geralmente usada para discriminar diferentes adsorventes e, assim, escolher o mais apropriado para uma determinada aplicação (MORENO-CASTILLA, 2004). A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente (q) é calculada pela equação (3):

$$q = \frac{C_o - C_e * V}{m} \quad (3)$$

em que:

C_o : concentração inicial do adsorvato (mgL^{-1})

C_e : concentração no equilíbrio (mgL^{-1})

V : volume da solução de adsorvato (L)

m : massa do material adsorvente (g)

Os modelos de isotermas mais utilizados nos estudos de adsorção são os modelos de Langmuir e Freundlich.

Langmuir deduziu sua primeira isoterma cinética supondo, implicitamente, que as moléculas são adsorvidas e se aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos. Cada sítio pode acomodar apenas uma molécula adsorvida. A energia da molécula adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos (SALES, 2011). A isoterma de Langmuir é definida pela Equação (4):

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (4)$$

em que:

q_e : quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})

q_m : capacidade de adsorção da monocamada (mg g^{-1})

K : constante de equilíbrio (L mg^{-1})

C_e : concentração da solução de adsorvato no equilíbrio (L mg^{-1}).

O modelo de isoterma proposto por Freundlich é um dos que é capaz de considerar as interações existentes entre o substrato adsorvido na superfície, levando em conta a heterogenidade da superfície do material adsorvente (ATKINS, 2008). O modelo de Freundlich é representado pela Equação (5):

$$q_e = K_f C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

em que:

K_f : ($\text{mg}^{1-(1/n_F)} \text{L}^{1/n_F} \text{g}^{-1}$) constante de Freundlich

$1/n_F$: representa a intensidade da adsorção

2.10.2 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos são muito importantes para determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio no processo e as interações envolvidas no processo de adsorção. Estudos na literatura mostram que, na maioria dos processos de adsorção, a cinética de adsorção é bem descrita pelos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

O modelo de pseudoprimeira ordem foi proposto por Lagergern (1898) e é representado pela Equação (6):

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

em que:

k_1 : (min^{-1}) constante de pseudoprimeira ordem

Q_t e Q_e : (mg g^{-1}) quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo (t) e no equilíbrio, respectivamente

O mecanismo de pseudossegunda ordem que foi proposto por Ho e Mckay (1998) é descrito pela Equação (7):

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (7)$$

em que:

k_2 : ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) constante de pseudossegunda ordem.

2.11 Remoção de cobre da cachaça por adsorventes

Ao se produzir cachaça destilada em alambique de cobre, pode ocorrer a contaminação da bebida com o cobre, que é oriundo das paredes dos equipamentos. Fazer o uso de uma boa higienização e de meios adsorventes podem ajudar a diminuir a incidência desse metal no produto. Os produtores de cachaça de alambique tem utilizado, para a remoção do excesso de cobre, substâncias adsorventes, como o carvão ativado e a resina de troca iônica, entre outros; porém, sabe-se que nesse processo, além da extração do metal, outros elementos são retirados da bebida, alterando a caracterização do buquê da bebida.

Azevedo et al. (2003) indicaram uma forma empírica para avaliar uma possível contaminação por cobre em cachaça: a utilização de um filtro branco de algodão ou gaze para filtrá-la. Caso o filtro fique azul, indica a ocorrência de excesso de cobre.

Catanhede et al. (2005) estudaram a potencialidade da sílica modificada com trimetóxisili(propil)etilenodiamina (Si-Dia) e sílica-titânica modificada com trimetóxisili(propil)etilenodiamina (Si-Ti-Dia) para a remoção de cobre. Os autores observaram que as capacidades de adsorção de cobre pelas matrizes (Si-Dia) e (Si-Ti-Dia) foram de 1,39 e 73,5 mmol g⁻¹, respectivamente.

Lima et al. (2006) estudaram a influência do carvão ativado na remoção de cobre e de compostos secundários em amostras de aguardente com excesso desse metal, verificando que quanto maior o tempo de contato e/ou concentração de carvão empregado para a adsorção do cobre, mais eficiente é a retirada do metal da bebida. Porém, podem ser adsorvidas também quantidades significativas de compostos responsáveis pelo sabor e aroma característicos da bebida, podendo depreciar a sua qualidade.

Materiais alternativos têm sido testados, como a utilização de CaCO_3 e MgCO_3 , para reduzir o excesso de cobre em cachaças recém destiladas e envelhecidas. Entre esses, o MgCO_3 tem se mostrado mais eficiente. A diminuição no teor de cobre é mais pronunciada em bebidas recém destiladas do que nas bebidas envelhecidas, devido à presença de compostos orgânicos oriundos da madeira (Neves et al., 2007).

Lima et al. (2009), comparando o efeito de resinas, carvão ativado com óxido de ferro e carvão ativado comercial na remoção de cobre em cachaças, observaram que a resina foi o adsorvente mais eficiente, removendo em maior proporção o metal da cachaça. Constataram ainda que os três meios utilizados para a remoção desse metal retiram também os álcoois superiores, os aldeídos e os ésteres. A resina foi o adsorvente que menos depreciou as características do buquê.

Cantão et al. (2010), ao avaliarem a capacidade de adsorção de argilas e zeólitas, observaram uma maior eficiência na remoção de cobre pela bentonita, com um percentual de 29,4%, comparado a 21,6% da capacidade de adsorção da zeólita. Esses adsorventes também alteraram a concentração de álcoois superiores, de aldeídos e de ésteres, havendo maior redução desses elementos na cachaça com a utilização da bentonita.

Kunigk, Santos e Jurkiewicz (2011) compararam o uso do carvão ativo e de resinas de troca iônica na remoção de cobre na aguardente. A concentração inicial de cobre na aguardente era de 9 mg L^{-1} e, após as adsorções, as amostras de aguardente apresentaram valores iguais ou inferiores ao limite estabelecido pelo MAPA ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$). Nesse estudo, os autores também verificaram que o carvão ativo pode ser reutilizado até três vezes e as resinas de troca iônica até sete vezes.

Duarte et al. (2012), ao estudarem a remoção de cobre utilizando carvão de um filtro comercial em bebidas já envelhecidas, verificaram que a utilização

desse, adsorvente foi muito eficiente na remoção do cobre e também de outros componentes que caracterizam o seu buquê. Observaram que a diminuição dos componentes não afetou a análise sensorial. Constataram apenas a diferença da coloração “amarelada”, característica do envelhecimento que, após a adsorção, ficou incolor. Provavelmente ocorreu a adsorção de compostos fenolicos que, quando presentes, apresentaram a cor amarela.

2.12 Argilas

Argila é o nome dado a um sedimento formado por partículas de diâmetro com dimensões muito pequenas (abaixo de 4 micrômetros). Muitas vezes, esse sedimento é formado por apenas um mineral argiloso e comumente essa formação ocorre numa mistura com a predominância de apenas um mineral (BRANCO, 2012).

Os argilominerais mais frequentes são a esmectita e a caulinita (FERNANDES et al., 1994). O que diferencia um do outro são basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer dentro da estrutura (alumínio por magnésio ou ferro, silício por alumínio ou ferro) e a consequente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Essas transformações irão implicar em diferenças das características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, a produção de telhas, tijolos, produtos para ornamentação de jardinagem, utensílios domésticos, revestimentos, entre outros MENEZES et al. (2008); PAIVA, MORALES e DÍAZ (2008); SILVA e FERREIRA (2008).

2.12.1 Caulinita

A caulinita destaca-se como um dos mais importantes minerais industriais e, provavelmente, um dos seis minerais abundantes do topo da crosta terrestre (FARIAS, 2009). As argilas caulínicas referem-se a um conjunto de argilominerais dioctaedrais do tipo 1:1, que são denominadas caulim. A distância entre dois planos de oxigênios equivalentes em camadas é de 7,16 Å. Tal característica faz com que elas não sejam expansivas, conforme caracterizado na Figura 2.

A composição química da caulinita é expressa pela fórmula de óxidos: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O afastamento dessa fórmula é devido à retenção de impurezas provenientes, dos componentes de outras rochas (rocha-mãe, rochas encaixantes), de soluções trazidas do meio. A presença de matéria orgânica e o intemperismo alteram e modificam estruturalmente os cristais de caulinita, facilitando o acúmulo de impurezas (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

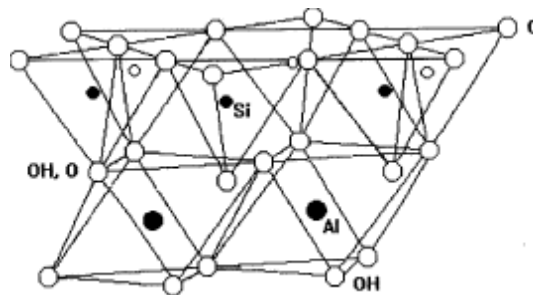


Figura 2 Estrutura química da argila caulinita
Fonte: Coelho, Santos e Santos (2007)

O caulim é uma substância branca, quando pura. Na natureza, pode ser encontrado em diversas tonalidades, isso ocorre devido ao tipo e à quantidade de óxido de ferro, manganês e titânio ou pigmentos presentes em sua composição (CAULIM, 1989). Pode ser aplicado em variadas áreas da indústria, como fabricação de papel, cerâmica, borracha, plástico, tinta, adesivo, inseticida e pesticida. É utilizado na produção de fármacos, gêneros alimentícios, produtos químicos, adsorventes, clarificantes e outros.

Os caulins, quando modificados “*surface coated Kaolins*”, tornam-se pigmentos de tintas de cor branca e são utilizados normalmente em tintas óleo e tintas para fins gráficos ou de impressão. Atualmente, além dessas aplicações, os caulins são utilizados em cosméticos, adsorventes seletivos para poluentes e biocidas (FARIAS, 2009).

A sua vasta aplicação recai sobre as suas importantes propriedades, entre as quais podem ser citadas: a composição química inorgânica; atoxicidade; insolubilidade em água quente ou fria; resistência a ácidos e álcalis, ao ataque microbiológico, a mudanças bruscas de temperatura; má condução de eletricidade, sendo considerada absolutamete segura devido a essas características (KARAOGLU; DOGAN; ALKAN, 2010; PTÁCEK ET AL., 2011; citados por SALES et al., 2013).

As reservas e os recursos mundiais de caulim são muito abundantes; em 2011, a produção mundial foi de 33,1 milhões de toneladas, sendo o maior produtor mundial o Uzbequistão com 5,5 milhões de toneladas, o Brasil é o 5º colocado mundialmente produzindo 2 milhões (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM, 2013).

Segundo publicação do Universo da Mineiração Brasileira, no Brasil, em 2007, foram levantadas 33 empresas produtoras, praticamente igual número de minas de caulim. A maior parte das minas concentram-se na região norte

(93%), correspondendo aos três maiores distritos caulíferos: Pará, Amapá e Manaus (FARIAS, 2009).

2.12.2 Utilização de argilas no processo de adsorção de metais

Nos últimos cinquenta anos, as pesquisas com argilas vêm crescendo significativamente, principalmente no que diz respeito à sua composição, estrutura e propriedades fundamentais que vão desde o argilomineral a outros constituintes, como quartzo, feldspatos e carbonatos. As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas têm sido também estudadas porque há evidências sobre a aplicação do uso de argilas como catalisadores em vários processos considerados naturais, como a formação do petróleo, transformações químicas em solos e reações catalíticas com aminoácidos ligados à origem da vida (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

Abollino et al. (2003); Álvarez-Ayuso e García-Sánchez (2003); Bertagnolli, Kleinübing e Silva (2011); Bhattacharyya e Gupta (2006; 2008); Kubilay et al., (2007); Ouhadi, Yong e Sedighi (2006); Rybicka Calmano e Breeger (1995); Shu-Li et al. (2009); Strawn et al. (2004); Veli e Alyüz (2007) mostram a afinidade de diferentes argilas para adsorção de diferentes metais pesados. A adsorção de metais pesados por argilas brasileiras ainda é pouco estudada, destacando-se os estudos de Gomes et al. (2001), Dal Bosco et al. (2006) e Vieira et al. (2010).

Entre as várias técnicas existentes, o processo de adsorção apresenta grande eficiência na remoção de metais pesados presentes em baixas concentrações. Esse processo vem se apresentando como uma aplicação viável a uma tecnologia de remoção de metais pesados, tanto do ponto de vista operacional como econômico. As principais vantagens desse processo em relação à precipitação química é a recuperação de metais e a produção de

pequeno volume de lodo e capacidade de remover baixas concentrações de metais em efluentes (ARAÚJO et al., 2009).

O único estudo relevante sobre a utilização de argilas como adsorvente de metais em cachaça foi o de Cantão et al. (2010), porém, esses autores não analisaram o comportamento das argilas.

Dessa forma, far-se-á referências de outros estudos que têm aplicado argilas na remoção de metais pesados de efluentes industriais e em escala laboratorial.

Silva, Rodrigues e Silva (2009) utilizaram argila da cidade de Toritama-PE para remover cádmio em banho finito. O tempo de equilíbrio foi de 120 minutos e utilizaram 1 g de argila para 100 mL de solução de cádmio. Nessas condições, a remoção foi de 86,78%.

Araújo et al. (2009) estudaram a adsorção de zinco utilizando argila Bentonita Bofe Calcinada (BBC), verificando que a utilização de 1 g de adsorvente para 100 mL de solução de nitrato de zinco (100 mg/L) apresentou melhores resultados a temperaturas mais elevadas (50 e 75 °C), onde o processo se tornou mais eficiente na retirada do metal. Concluíram que a utilização da BBC é viável devido a à sua alta disponibilidade, baixo custo e boas propriedades de adsorção de metais.

No trabalho de Silva e Amaral (2006), a caulinita e a montmorilonita foram utilizadas para a adsorção de chumbo(II). A remoção do metal foi mais efetiva por parte da montmorilonita do que pela caulinita. Provavelmente, isso ocorreu devido às diferenças estruturais entre elas, permitindo, com isso, uma maior capacidade de troca catiônica e, conseqüentemente, uma maior eficiência na remoção de metais.

Santos et al. (2002) utilizaram argilas vermiculitas, bentonitas sódica e cálcica na remoção de cobre em soluções aquosas nas concentrações de 18 e 20 g L⁻¹, concluíram que a maior remoção de cobre pelas argilas foram com a

utilização de pH 9,5, retirando as proporções de 40,9; 30,0 e 32,0%, respectivamente.

2.12.3 Utilização de argilas na indústria de alimentos

A utilização de argilas na indústria de alimentos vem sendo estudada em diferentes situações, como clarificantes, meios filtrantes, entre outros; porém, não foram encontrados na literatura dados utilizando a argila caulinita.

Segundo a Food and Drug Administration (FDA) (2012), a bentonita é utilizada para auxiliar na clarificação de sucos e bebidas. Também é empregada como um agente de ligação para a preparação de rações peletizada para animais, como um ingrediente de revestimento e de adesivo para os materiais de embalagem de alimentos.

O clarificante utilizado na vinicultura é a bentonita sódica, em doses de 15 gramas a cada hectolitro. A bentonita, selecionada e de alta pureza, é um tipo de argila que serve como clarificante e desempenha a função de “grudar” nas impurezas formadas pelas leveduras mortas, durante a elaboração de espumantes pelos métodos tradicional ou *champenoise*. Com isso, as impurezas formam sedimentos fáceis de serem removidos e retirados ao final do ciclo da cadeia produtiva do vinho (LONA, 2012).

A bentonita “Barreal®” tem a propriedade de inchar-se em água, preferencialmente morna, formando suspensões gelatinosas com grande poder adsorvente. Por se tratar de um coloide de carga negativa, eficaz na coagulação de proteína, íons metálicos e de impurezas em geral, com cargas positivas, são arrastados até o fundo do recipiente com rapidez, possuindo rápida ação clarificante e tornando o produto mais estável, considerável e de fácil filtração. A bentonita “Barreal®” é aplicável em clarificação e filtragem de vinhos, sucos e vinagres. Os benefícios deste material na cadeia produtiva vem ocorrendo pelo

fato de ele evitar que o vinho/vinagre turve após o engarrafamento, diminuindo a flora microbiana do mosto e reduzindo o tempo de fermentação, além de não alterar o sabor e odor, nem aumentar o teor de cinzas e sua alcalinidade (SCHUMACHER INSUMOS, 2012).

Vários autores, como Bertella et al. (2010); Foletto, Alves e Porto (2003) e Morales-Carrera et al. (2009), relataram a utilização das argilas como meio filtrantes de óleos minerais, vegetais e animais. O refino de óleos vegetais utilizando argilas ativadas como clarificantes é uma etapa essencial. A argila é utilizada para remover componentes coloridos, como pigmentos e clorofila, traços de metais, fosfolipídios, sabões e produtos de oxidação (os peróxidos).

Pesquisadores da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, em 2012, mostraram a utilização de bentonita ativada e em forma de géis na clarificação do suco de caju, obtendo um produto límpido, brilhante e com reduzida adstringência (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, EMBRAPA, 2012).

2.13 Análise multivariada

Para verificar uma grande quantidade de resultados experimentais, é necessária uma ferramenta, como a análise multivariada, que reduzirá um grande número de variáveis no experimento. Essa análise permite a construção de gráficos bidimensionais que conterão mais informações estatísticas que podem ser conseguidas por meio da análise de componentes principais (PCA).

A PCA tem por objetivo descrever os dados contidos em um quadro de indivíduos. As variáveis numéricas descrevem o p de variáveis que serão mediadas com n indivíduos. Isso é realizado pelo cálculo das componentes das principais (PCs) obtidas, fazendo-se combinações lineares das variáveis originais. As PCs são construídas sem ordem decrescente de máxima variância,

em que a primeira componente principal detém mais informações estatísticas que a segunda, a qual, por sua vez, tem mais informações que a terceira e assim por diante. Consegue-se, assim, um método exploratório que permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras, auxiliando na elaboração de hipóteses gerais com base nesses dados (FERREIRA, 2011).

A técnica exige a análise de agrupamento hierárquico (HCA), uma vez que se trata de um método importante na análise multivariada dos dados. Dessa forma, observa-se a similaridade entre duas amostras, que podem ser expressas como uma função da distância entre dois pontos representativos no espaço n -dimensional. As associações das amostras produzem os dendogramas, que apresentam uma síntese gráfica do trabalho desenvolvido na pesquisa e é de grande utilidade para a classificação, comparação e discussão de agrupamentos,

O objetivo do dendograma é reunir objetos semelhantes e é caracterizado pela análise de agrupamento, tornando-se necessário utilizar alguma medida para avaliar o quão semelhantes ou diferentes são os objetos. Os pares de objetos são, geralmente, avaliados pela semelhança em termos da distância entre eles. Os objetos que possuem a menor distância entre si são mais semelhantes do que os objetos com a maior distância. Essa medida de semelhança é fornecida pela distância euclidiana que é, sem dúvida, a medida de distância mais utilizada para a análise de agrupamentos. Um exemplo simples é quando existem n indivíduos, em que cada um possui valores para p variáveis. A distância euclidiana entre eles é obtida mediante o teorema de Pitágoras, para um espaço multidimensional.

2.14 Teste não linear do qui-quadrado (χ^2)

Uma das ferramentas estatísticas utilizadas para verificar o melhor ajuste de um sistema de adsorção não linear é o chamado qui-quadrado, obtido por

julgar a soma quadrados das diferenças entre o dado experimental e o calculado, em que, quanto menor o valor da diferença, maior é a semelhança e quanto maior a diferença, maior é a variação dos dados experimentais; o qui-quadrado é calculado pela Equação 8 (BOULINGUIEZ; LE CLOIREC; WOLBERT, 2008 citados por FOO; HAMEED, 2010).

$$\sum_{i=1}^n \frac{(q_{e, \text{calculado}} - q_{e, \text{experimental}})^2}{q_{e, \text{experimental}}} \quad (8)$$

em que:

$q_{e, \text{calc}}$: quantidade adsorvida por grama de adsorvente, calculado

$q_{e, \text{medido}}$: quantidade adsorvida por grama de adsorvente, experimental.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Obtenção da amostra

Utilizaram-se aproximadamente 50 litros de cachaça nova, cedida pela cachaçaria JM, do município de Perdões-MG, que já estava armazenada na empresa por cerca de quatro meses, da safra de 2011. Amostras de 5 litros desse material foram acondicionadas em garrações de vidro, até o momento de serem utilizadas no experimento.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Qualidade de Aguardentes (LAQA), no Laboratório de Análise Foliar, ambos no Departamento de Química e no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras /UFLA.

3.2 Adsorvato

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se como adsorvato o sulfato de cobre pentaidratado diluído em cachaça. Foi obtida uma amostra com concentração de $8,51 \text{ mg L}^{-1}$. Para a construção da curva analítica, utilizou-se uma solução estoque na concentração de 2000 mg L^{-1} .

3.3 Adsorventes

Como meio adsorvente de cachaças contaminadas com cobre foram utilizadas cinco amostras de caulinitas fornecidas pela Mineradora Terra Nova

Ltda, localizadas em Ijaci - MG (Figura 3), denominadas K 01, K02, K03, K04 e K05.

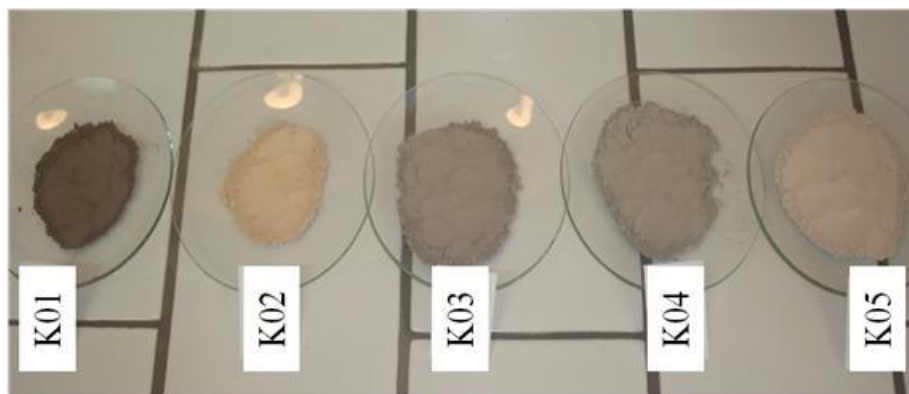


Figura 3 Fotografia ilustrativa das amostras de caulinitas

As análises das composições químicas das argilas foram realizadas pelo Laboratório de Cerâmicas e Plásticos da Empresa Saint-Gobain, localizada em Vinhedo-SP, utilizando-se um equipamento de fluorescência da marca Phillips, modelo TW 1400.

3.4 Ensaio de adsorção

A fim de determinar o tempo de equilíbrio do sistema cachaça/caulinita, foram realizados experimentos com o tempo variando de 0 a 1440 minutos. As amostras (60 mL) foram colocadas em contato com a argila em frascos de vidro de 100 mL, e o sistema foi agitado em uma mesa agitadora tipo "shaker", com rotação em torno de 145 rpm. Após o tempo de contato, as misturas foram filtradas utilizando papel de filtro comum e o teor de cobre remanescente na cachaça foi analisado por absorção atômica.

Com o intuito de otimizar a quantidade de argila a ser utilizada, realizaram-se experimentos utilizando diferentes quantidades dos adsorventes: 0,6, 1,2 e 2,4 gramas, correspondendo a relações massa de adsorvato (g)/volume de adsorvente (mL) de 1:25, 1:50 e 1:100, respectivamente.

3.5 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram realizadas no LAQA/DQI – UFLA, seguindo os parâmetros estabelecidos pela Instrução Normativa nº 13, de 29/6/2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2005a). As amostras foram redestiladas, acondicionadas em frascos hermeticamente fechados e mantidas sob refrigeração (8 °C) para a verificação em duplicata do teor alcoólico, álcoois superiores, furfural, aldeídos, ésteres, metanol. Para as análises de cobre e exame organoléptico, utilizaram as amostras não redestiladas.

3.5.1 Exame organoléptico

Foi determinado observando-se as amostras contra um transluminador de luz branca, cujos parâmetros analisados foram o aspecto, a coloração, a limpidez e a presença de corpos estranhos.

3.5.2 Teor alcoólico

Foi determinado por densitometria. O resultado foi expresso em porcentagem por volume. As amostras foram redestiladas e o teor alcoólico foi obtido com o auxílio de um densímetro digital marca Gibertini.

3.5.3 Extrato seco

A análise foi efetuada por métodos gravimétricos. Inicialmente, uma cápsula de alumínio foi previamente pesada em balança analítica. Em seguida, uma alíquota de 25 mL da amostra, sem redestilar, foi transferida para a cápsula e evaporada em banho-maria a 95 °C por 3 horas. Após esse período, levou-se a amostra até estufa na temperatura de 100 °C por cerca de 30 minutos. Posteriormente, o material foi resfriado em dessecador. O resíduo sólido remanescente foi pesado em balança analítica (Marte/AM 220), e os resultados obtidos foram expressos em gramas de extrato seco por litro da amostra.

3.5.4 Acidez volátil

A acidez volátil foi determinada pela titulação volumétrica de neutralização. Os ácidos voláteis foram extraídos da bebida por arraste de vapor, utilizando o Destilador Eletrônico Gibertini. Posteriormente, titularam os vapores ácidos coletados (200 mL) em Erlenmeyer com hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹, em presença de fenolftaleína 1%. Os resultados obtidos foram expressos em gramas de ácido acético por 100 mL de amostra ou por 100 mL de álcool anidro.

3.5.5 Álcoois superiores

A quantidade total de álcoois superiores foi determinada por reação colorimétrica e a quantificação foi realizada em espectrofotômetro Shimadzu UV-160-1PC a 540 nm. As concentrações foram determinadas por meio da construção de curvas analíticas de solução de álcoois superiores diluídos em

água/etanol 1:1 (%v/v). A quantidade total desses compostos foi expressa em miligrama por 100 mL de álcool anidro.

3.5.6 Aldeídos

Os aldeídos foram analisados pelo método titulométrico direto com iodo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, titulando o SO_2 formado por meio das reações envolvidas na análise. A quantidade de aldeídos presente nas amostras foi expressa em gramas de aldeído acético por 100 mL da amostra ou por 100 mL de álcool anidro.

3.5.7 Furfural

A quantificação de furfural foi realizada por meio das leituras espectrofotométricas (Shimadzu UV-160-1PC) na região visível do espectro a 520 nm, por comparação das absorbâncias observadas nas amostras da bebida, com valores de absorbâncias de uma curva analítica, previamente construída com soluções padrão de etanol/furfural. Para a análise de furfural, o grau alcoólico do destilado foi corrigido para 50% v/v. Os resultados obtidos foram expressos em miligrama de furfural por 100 mL de álcool anidro.

3.5.8 Ésteres

Os ésteres foram determinados pela titulação dos ácidos carboxílicos obtidos por transesterificação dos ésteres presentes na bebida. Suas quantidades foram expressas em gramas de acetato de etila por 100 mL de amostra.

3.5.9 Metanol

O metanol foi quantificado por reações colorimétricas e sua concentração foi determinada no espectrofotômetro (Shimadzu UV-160-1PC) a 575 nm. As quantidades desse composto foram determinadas pela construção de curvas analíticas de solução de etanol/metanol. Os resultados obtidos foram expressos em mL de metanol por 100 mL de álcool anidro.

3.5.10 Cobre

A quantificação do cobre foi realizada por meio de medidas em absorção atômica utilizando o aparelho Atomic Absorption Spectrophotometer, modelo Spectr AA 110, marca Varian, para concentrações de até 2000 mg L⁻¹. Todas as medições foram realizadas com o comprimento de onda de 327,4 nm, utilizando-se uma lâmpada de cátodo oco. Empregou-se o mesmo comprimento de onda utilizado por Neves et al. (2007).

As amostras que apresentaram valores superiores à concentração de 2000 mg L⁻¹ de cobre, que constituíram os pontos da curva analítica, foram diluídas, conforme necessário. Após a leitura, foi feito o cálculo de correção para obtenção do valor real. Os valores encontrados na absorção atômica foram comparados a valores de absorbância referentes a uma curva analítica previamente construída, utilizando-se solução estoque de sulfato de cobre diluído em água destilada, na concentração de 2000 mg L⁻¹.

Para a preparação das amostras, seguiu-se o método nº 11 do Manual de Métodos de Análises de Bebidas e Vinagres proposta pelo MAPA, descrita a seguir (BRASIL, 2005b).

As amostras foram evaporadas em banho-maria (Marca Quimis) à temperatura de aproximadamente 85 °C, para retirada do álcool; foram colocadas

em béqueres com o volume inicial de 50 mL da bebida. Em seguida, as amostras foram evaporadas até o volume de 10 mL. Retirou-se do banho-maria e deixou até atingir a temperatura ambiente (± 2 h). Em seguida, transferiu-se para um balão volumétrico, completou-se o volume com água destilada, para 50 mL. Devido ao grande número de amostras e suas respectivas repetições, estas foram armazenadas em geladeira (marca Consul – PRATICE 300) na temperatura de 8 °C. Assim, obteve-se um número adequado de amostras que, retiradas do resfriamento, chegaram à temperatura ambiente. Imediatamente, realizou-se a leitura direta no aparelho de absorção atômica. Os resultados obtidos foram expressos em mg L^{-1} .

3.6 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X das argilas caulinitas

As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio (stubs), fixadas com fita de carbono dupla-face, metalizadas no evaporador de carbono (modelo Union CED020) e analisadas em microscópio eletrônico de varredura (modelo LEO EVO 40XVP, da marca Carl Zeiss SMT). As amostras também foram analisadas quanto à composição química por espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS) (aparelho Quantax XFLASH 5010 BRUKER).

3.7 pH das cachaças contendo as argilas caulinitas

O pH das cachaças, sem e com a adição das argilas, foi verificado em um pHmetro, marca QUIMIS, sendo ambas medidas em dois tempos, zero e 120 minutos. Utilizou-se o delineamento inteiramente ao acaso em esquema fatorial 2x2 (argilas x tempo). Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, sendo as médias comparadas pelo teste de Tukey a 95% de confiança, utilizando o programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2011).

3.8 Análise estatística

Para as análises físico-químicas, utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado, sendo os dados submetidos à análise de variância, utilizando para a comparação das médias o teste de Tukey a 95% de confiança e o programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2011).

Também utilizou-se a análise multivariada, para fazer uma correlação entre os resultados das análises físico-químicas.

A análise das componentes principais (PCA) foi utilizada para averiguar e compreender a similaridade entre as amostras quanto aos parâmetros analisados, ao utilizar as argilas na remoção de cobre. Os resultados foram centrados em médias, para posterior análise, que foi realizada utilizando o programa CHEMOFACE (NUNES, 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Composição químicas das argilas

A composição química das argilas foi fornecida pelo proprietário da da Mineradora Terra Nova Ltda e se encontra disponível no site da empresa, sendo demonstrada no Quadro 3.

Quadro 3 Composição Química das argilas fornecidas pela Mineradora Terra Nova Ltda (% em Oxidos) e perda ao fogo das argilas usadas como adsorventes de Cu^{2+} em cachaça.

Amostra Composição Básica	K01 Argila Argiflex*	K02 Argila Caulinítica Rosa*	K03 Argila SS M- 200*	K04 Argila SBA -II*	K05 Argila Caulinítica Branca*
SiO ₂	42,64	45,75	49,50	39,60	47,32
AlO ₃	26,55	34,97	31,11	37,35	35,33
Fe ₂ O ₃	1,11	2,35	1,49	1,02	2,15
TiO ₂	0,95	1,54	1,26	1,49	1,48
CaO	0,14	0,05	0,08	0,04	0,01
MgO	0,30	0,25	0,08	0,22	0,08
K ₂ O	-	0,74	0,34	-	0,56
Na ₂ O	0,16	0,03	0,03	0,12	0,03
ZrO ₂	0,05	0,03	-	-	-
P ₂ O ₅	0,10	0,03	-	2,35	-

Fonte: Mineradora Terra Nova Ltda. *Nomenclatura usual da mineiradora.

Conforme verifica-se no Quadro 3, a composição das argilas são bem parecidas com relação às quantidades de óxidos de silício e alumínio. Entretanto,

a presença de outros óxidos constituintes permitem inferir que as amostras apresentam uma relativa quantidade de impureza.

4.2 Análise de MEV

Os resultados de MEV e da análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) das amostras de caulinita estão demonstrados na Tabela 1 e nas Figuras 06, 07, 08, 09 e 10.

Tabela 1 Análise de EDS para as argilas.

Elemento	K01	K02	K03	K04	K05
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Oxigênio	48,43	48,33	48,81	49,01	49,02
Alumínio	22,18	23,91	23,97	24,16	24,69
Silício	23,38	21,79	22,57	23,41	22,39
Potássio	3,53	1,67	2,08	0,71	0,62
Titânio	1,28	1,03	1,2	1,12	1,28
Ferro	1,2	3,27	1,37	1,59	2
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ao comparar os dados descritos do Quadro 3 com os dados da Tabela 1, apesar de nessa constarem os valores individuais de cada elemento e no outro os seus óxidos, pode-se verificar que os valores em porcentagem estão bastante próximos para quase todos os elementos e seus respectivos óxidos.

Verifica-se que há uma grande diferença na presença de potássio e do óxido de potássio. De acordo com a metodologia de análise empregada, não

foram encontrados no EDS para os elementos fosforo, zircônio, sódio, magnésio e cálcio.

A partir das eletromicrografias de varredura apresentadas nas Figuras 4, 5, 6, 7 e 8, foi possível observar que as todas as argilas apresentaram granulometrias similares e partículas mais aglomeradas.

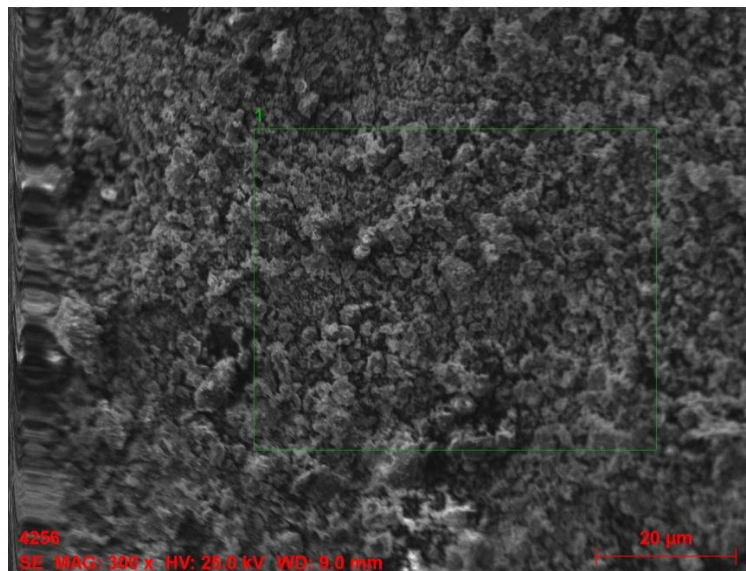


Figura 4 Eletromicrografia de varredura da amostra K01 (ampliação de 300 X)

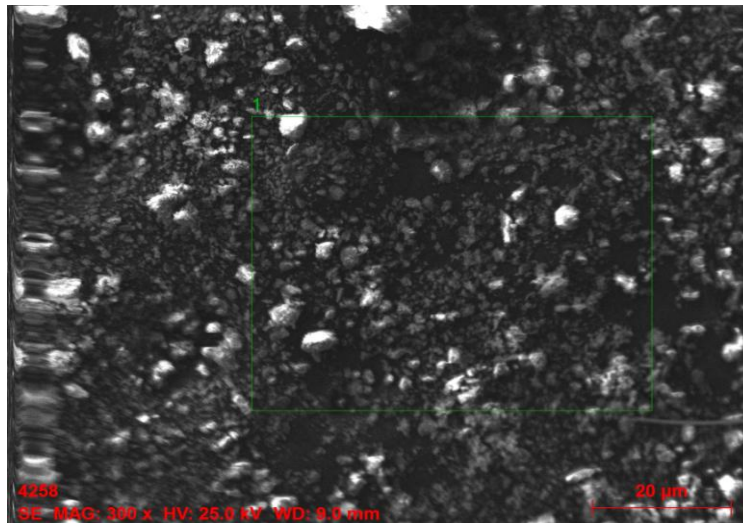


Figura 5 Eletromicrografia de varredura da amostra K02 (ampliação de 300 X)

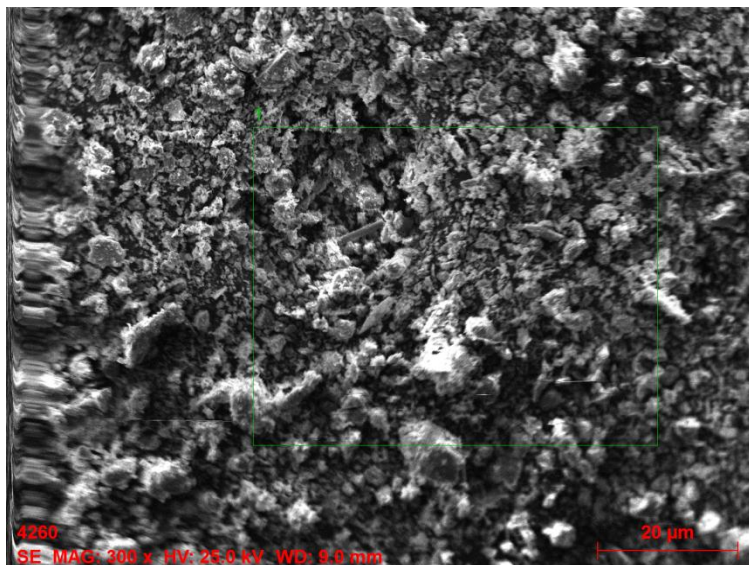


Figura 6 Eletromicrografia de varredura da amostra K03 (ampliação de 300 X)

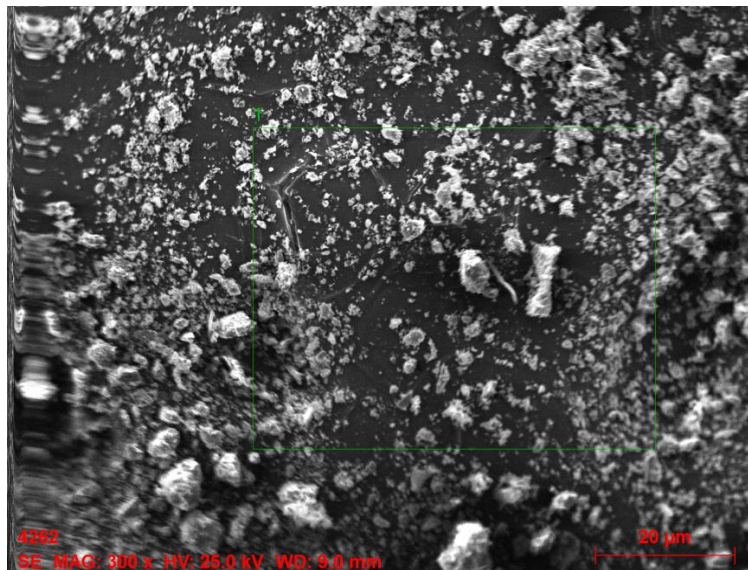


Figura 7 Eletromicrografia de varredura da amostra K04 (ampliação de 300 X)

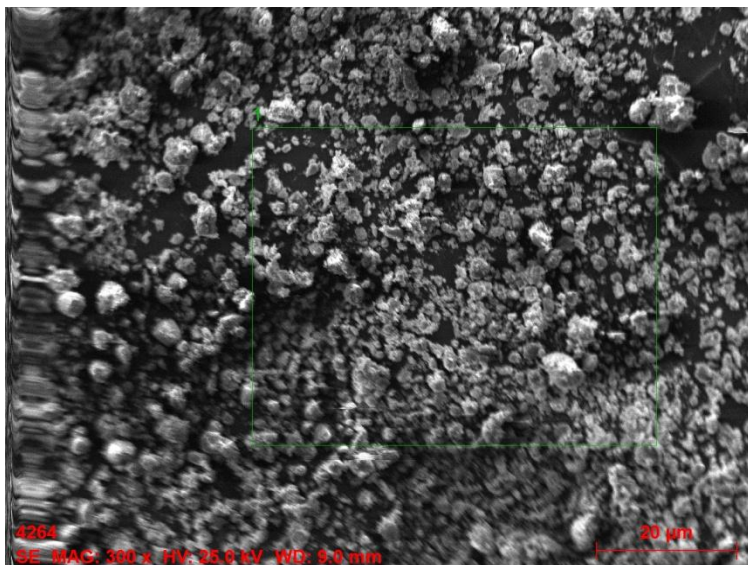


Figura8 Eletromicrografia de varredura da amostra K05 (ampliação de 300 X)

4.3 pH das cachaças com argilas

Os valores do pH das cachaças sem (controle) e com adição de argila no tempo de 0 e 120 minutos de agitação estão representados na Tabela 2.

Tabela 2 Valores do pH das cachaças sem adição de argilas (controle) e com adição de argilas no tempo de zero e 120 minutos de agitação.

Amostras	Tempo 0	Tempo 120min
Controle	4,13aA	4,13bA
K01	4,01aB	4,95aA
K02	4,02aA	4,20bA
K03	4,09aA	4,11bA
K04	4,01aA	4,09bA
K05	4,03aA	3,99bA

Médias dos valores de pH nas colunas com mesmas letras minúsculas e nas linhas com mesmas letras maiúsculas, não diferem entre si pelo Teste de Tukey a $P < 0,05$.

Pelos dados descritos na Tabela 2, verifica-se que não ocorreu uma diferença significativa entre o controle e as argilas nos tempos 0 e 120 minutos; entretanto, verificou-se que a amostra K01 apresentou uma maior elevação do pH, acarretando, assim, uma menor acidez.

As caulinitas podem ser consideradas um adsorvente promissor, por serem quimicamente inertes, e apresentar carga negativa em valores de pH superiores a 3. A presença dessa negatividade indica que caulinita pode ser utilizada para a remoção de compostos carregados positivamente, como é o caso do cobre presente na amostras de cachaças (KARAOGLU et al., 2010; CRISTÓBAL et al., 2009 citados por SALES, et al., 2013; MAGRIOTIS et al., 2010).

4.4 Ensaios de adsorção

Os dados referentes à influência da quantidade de adsorvente na remoção de cobre encontram-se nas Figuras 9, 10 e 11. Pode-se observar

também que os valores máximos de adsorção foram atingidos quase que instantaneamente. Após essa verificação, fixou-se o tempo de equilíbrio máximo de 120 minutos.

Na menor relação m_{ads}/V_{ads} (1:25), observou-se um baixo rendimento no processo de adsorção de cobre da cachaça. O percentual de remoção no tempo de 120 minutos para as amostras são de K01 (66%), K02 (46%), K03 (54%), K04 (57%) e K05 (42%). Na relação intermediária (1:50), as amostras removeram K01 (99%), K02 (91%), K03 (55%), K04 (95%) e K05 (89%) e, na maior relação (1:100), os valores das amostras K01, K02, K03, K04 e K05 foram 99, 91, 97, 95 e 89%, respectivamente.

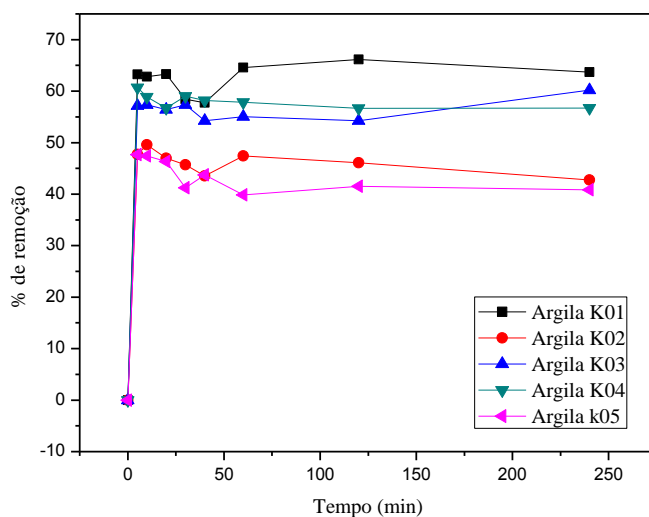


Figura 9 Valores médios da porcentagem de remoção de cobre utilizando a proporção de 1:25 de argila em cachaça

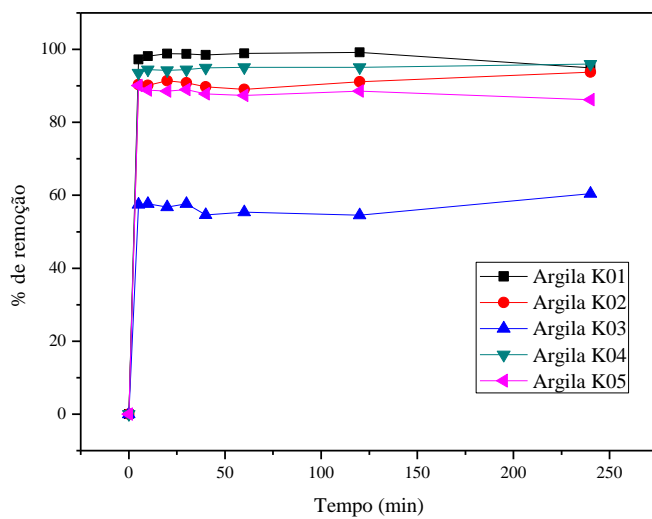


Figura 10 Valores médios da porcentagem de remoção de cobre utilizando a proporção de 1:50 de argila em cachaça

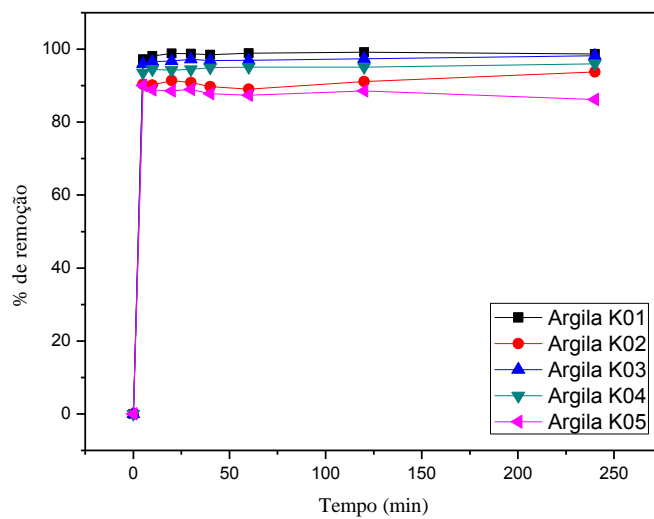


Figura11 Valores médios da porcentagem de remoção de cobre utilizando a proporção de 1:100 de argila em cachaça

Ao verificar os valores dos resultados encontrados nos gráficos, pode-se observar que a menor quantidade de argila que adsorveu maior quantidade do cobre na cachaça foi a de 1:50, sendo essa concentração adotada para realização do estudo da isotermas, da cinética e das análises físico-químicas.

Ao se relacionar ao potencial zeta, em geral, as argilas caulinitas apresentam uma tendência, com a inversão de carga de positiva para negativa, quando ocorre o aumento do pH. Em meio ácido ($\text{pH} < 3$), a carga positiva da superfície pode ser relacionada com a adsorção de H^+ em centros de íons de carga negativa, ao passo que, em meio básico, o aumento da carga negativa é observado na superfície da caulinita devido ao processo de adsorção de íons hidroxila em centros de carga positiva ou para o mecanismo de desprotonação de grupos hidroxilas presentes na superfície (ALKAN et al., de 2008 citados por MARGIOTIS et al., 2010). Os experimentos foram realizados em pH 4, assim a carga superficial da caulinita é egativa facilitando a adsorção do Cu^{+2} .

4.5 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi estudada utilizando-se a massa de adsorvente e o tempo de equilíbrio otimizados (1,2 grama e 120 minutos, respectivamente). Os dados experimentais foram ajustados às equações não lineares dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Pelos resultados demonstrados na Tabela 3, verificou-se que todas as amostras adosrvidas com as argilas apresentaram ótima adequação para os modelos matemáticos, com relação ao χ^2 apresentando valores baixos, que representam um maior grau de semelhança dos dados experimentais. Entretanto, verifica-se que, para o modelo de pseudosegunda ordem, as amostras K03 e K05

não se adequaram ao modelo, pois apresentaram valores negativos para as constantes de adsorção (k).

Tabela 3 Resultados da cinética das argilas.

Pseudoprimeira ordem	K01	K02	K03	K04	K05
q_e	0,5930	0,5429	0,3391	0,5670	0,5275
K	0,8147	1,0463	10,8390	0,8546	493,3560
R	0,9998	0,9981	0,9905	0,9998	0,9986
χ²	0,0009	0,0009	0,0028	0,0001	0,0003
Pseudosegunda ordem	K01	K02	K03	K04	K05
q_e	0,5952	0,5443	0,3391	0,5689	0,5275
K	15,4624	31,3487	-5099729	18,6645	-103347,4
R	0,9999	0,9982	0,9905	0,9990	0,9986
χ²	0,0011	0,0008	-	0,00007	-

4.6 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção de cobre nas argilas foram construídas utilizando as condições otimizadas (1,2 g de argila e 120 minutos). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, utilizando-se as equações não lineares. Os dados estão apresentados na Tabela 4 e nas Figuras 12, 13, 14, 15 e 16.

Observa-se que o modelo de Freundlich foi o que apresentou melhor ajuste para todas as amostras estudadas.

Nos dados apresentados, salienta-se que somente foram encontrados trabalhos com adsorção em soluções aquosas utilizando argilas, como é o caso das pesquisas de Araújo et al. (2009) e Tito et al. (2008), que removeram Zn. O primeiro utilizou um tipo especial de bentonita, a Bentonita Bofe Calcificada. Guerra e Airoidi (2008), também fizeram uso da argila caulinita para remover o

Zn; e Bhattacharyya e Gupta (2008) usaram argilas montmorilonita para remoção de metais pesados do material aquoso. Todos os estudos obtiveram resultados extremamente favoráveis em seus experimentos (Langmuir).

Tabela 4 Resultados das isotermas das argilas.

Isotermas	K01	K02	K03	K04	K05
Langmuir					
K_L	0,0023	0,0005	0,0003	0,0004	*
N	10,4118	21,5144	36,9735	25,1802	*
R	0,9446	0,9797	0,0710	0,9814	*
χ^2	10,1461	6,6292	11,3819	1,5977	*
Freundlich					
K_F	0,4652	0,1074	0,0870	0,1081	0,0163
N	2,5752	1,6411	1,5280	1,6161	1,1508
R	0,9812	0,9893	0,9817	0,9908	0,9638
χ^2	0,4836	121,4089	2,1448	1,5977	6,6663

*Dados não se ajustaram.

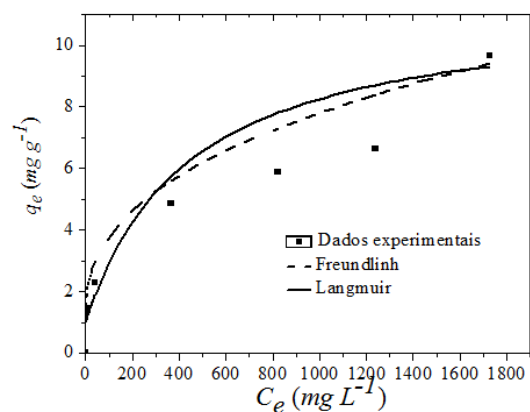


Figura 12 Curvas de adsorção de cobre para a amostra K01, comparando os valores encontrados experimentalmente com os estimados pelos modelos de Freundlich e Langmuir

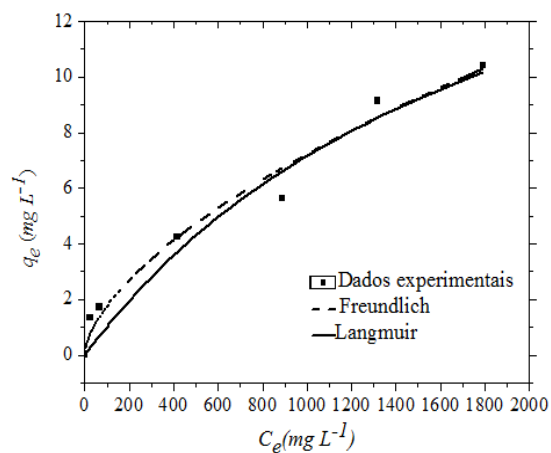


Figura 13 Curvas de adsorção de cobre para a amostra K02, comparando os valores encontrados experimentalmente com os estimados pelos modelos de Freundlich e Langmuir

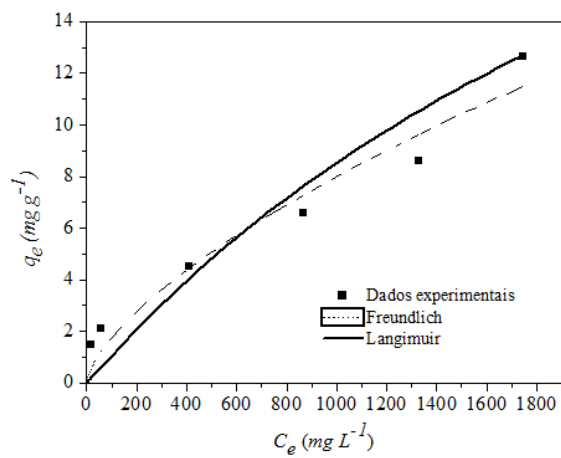


Figura 14 Curvas de adsorção de cobre para a amostra K03, comparando os valores encontrados experimentalmente com os estimados pelos modelos de Freundlich e Langmuir

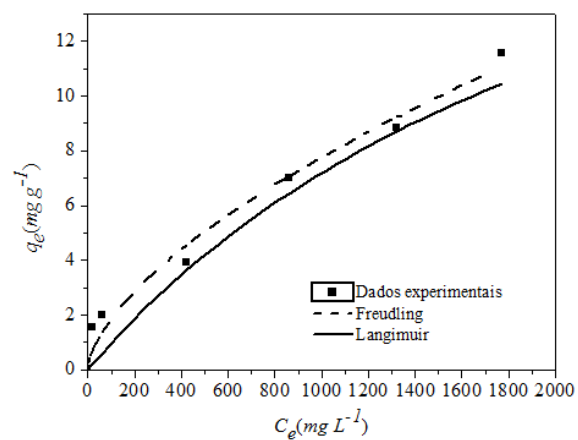


Figura 15 Curvas de adsorção de cobre para a amostra K04, comparando os valores encontrados experimentalmente com os estimados pelos modelos de Freundlich e Langmuir

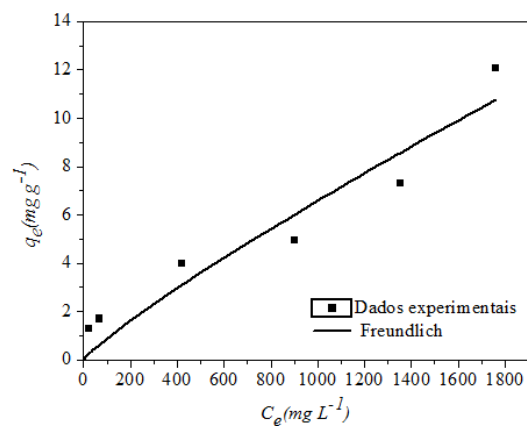


Figura 16 Curvas de adsorção de cobre para a amostra K05, comparando os valores encontrados experimentalmente com os estimados pelos modelos de Freundlich

4.7 Análise físico-químicas

Pelos dados descritos na Tabela 5, os resultados das amostras de cachaças estudadas apresentaram-se dentro dos Padrões de Qualidade e

Identidade (PQIs) estabelecidos pela Legislação Brasileira. Pelos resultados obtidos verificou-se que todas as argilas foram eficientes na remoção do cobre, pois a concentração remanescente foi abaixo da exigida pela legislação brasileira vigente. No entanto, as amostras K01, K03 e K04 apresentaram os melhores resultados de adsorção do metal, apresentando concentrações abaixo dos limites exigidos para exportação que é de 2 mg L^{-1} .

Com base nos resultados obtidos neste estudo, verifica-se uma redução significativa na concentração de cobre, partindo de $8,51 \text{ mg L}^{-1}$ do controle para concentrações de 0,29; 2,32; 0,39; 0,88; $2,43 \text{ mg L}^{-1}$ das amostras de caulinitas K01, K02, K03, K04 e K05, respectivamente. Cantão et al. (2010) avaliaram a remoção de cobre utilizando as argilas bentonita e zeólita, partindo de uma testemunha enriquecida com cobre de $6,63 \text{ mg L}^{-1}$. Os autores observaram que bentonita ($4,68 \text{ mg L}^{-1}$) foi a mais eficiente na adsorção de cobre do que a zeólita ($5,20 \text{ mg L}^{-1}$); porém, não obtiveram uma remoção significativa desse elemento. Comparando os dois trabalhos, observa-se uma melhor capacidade de adsorção das argilas utilizadas neste estudo.

Lima et al. (2006), utilizando carvão como adsorvente de metais em cachaças, mostraram que ocorreu uma maior adsorção de cobre em uma relação diretamente proporcional, aumentando as concentrações do adsorvente de 2, 4, 12 e 26 g L^{-1} . Observaram que ele adsorveu o metal a níveis de 7,5; 6,0; 3,7; $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, ressaltando que quanto maior é a concentração de carvão for o tempo de análise, maior é a remoção do metal e dos outros componentes que promovem as características do buquê da bebida.

Tabela 5 Valores médios dos resultados das análises físico-químicas do controle e das cachaças após a filtragem com argilas.

Componentes /Amostra	Cobre*	Grau** Alcoólico	Extrato Seco***	Acidez volátil#	Furfural#	Metanol#	Álcoois # Superiores	Ésteres#	Aldeídos#	Soma Comp. Secundários#
Limite Máximo	5,00	48,00	6,00	150,00	5,00	20,00	360,00	200,00	30,00	650,00
Controle	8,51a	42,35a	0,054a	73,79b	0,11a	7,08a	187,11a	32,82a	39,70 a	333,60a
K01	0,29b	41,90ab	0,208a	83,25a	0,10a	10,34a	193,49a	15,32b	29,96b	322,13b
K02	2,32c	41,77ab	0,136a	83,52a	0,07a	10,41a	192,40a	11,29b	30,06b	317,33b
K03	0,39b	41,76ab	0,080a	83,54a	0,10a	9,83a	190,64a	14,35b	29,91b	318,44b
K04	0,88b	41,59b	0,200a	83,88a	0,08a	10,00a	188,18a	14,41b	29,15b	315,71b
K05	2,43c	41,87ab	0,228a	83,31a	0,09a	9,43a	191,50a	10,22b	29,99b	315,11b

Amostras na mesma coluna com mesmas letras não diferem entre si pelo Teste de Tukey a $P < 0,05$.

*(mg L^{-1}) **(% em v/v etanol a 20 °C) ***(g L^{-1}) #(mg 100 mL^{-1} álcool anidro)

Em relação aos valores do grau alcoólico (GL), pode-se notar uma ligeira redução do GL quando se compara o controle com as amostras. Esses resultados podem ser explicados por uma possível oxidação dos álcoois em aldeídos acéticos e/ou em ácido acético. Possivelmente, pode ter ocorrido uma evaporação durante o processo de agitação e, posteriormente, durante a filtração das amostras em papel filtro, pois essas etapas foram conduzidas à temperatura ambiente (± 25 °C).

Lima et al. (2006), empregando também o carvão ativado, mostraram que não houve alterações nos resultados do GL. Tal ocorrência pode ser explicada com a utilização da filtração a vácuo, reduzido o tempo de exposição da amostra ao meio ambiente.

A acidez volátil apresentou um aumento dos valores encontrados, ao se comparar o controle com as amostras adsorvidas com as argilas. Pode-se inferir que as argilas, em contato com a bebida em agitação por 2 horas, acarretou a oxidação dos álcoois, aldeídos e ésteres, que contribuíram para a elevação da acidez. Baseado nos valores dos pHs encontrados, observa-se que não há uma relação direta com a medição do pH (já mencionado anteriormente), pois após 120 minutos de agitação, ocorreu uma pequena elevação do pH.

Ao comparar com outros estudos, pode-se verificar que não houve um comportamento padrão. Duarte et al. (2012) observaram que, ao utilizarem carvão ativado como adsorvente para remoção do cobre da cachaça, ocorreu diminuição da acidez volátil. De modo diverso, Lima et al. (2006) não obtiveram diferenças entre as amostras após a adsorção.

Nesta pesquisa, o furfural, o metanol e os álcoois superiores não apresentaram alterações entre o controle e as amostras tratadas com as argilas. Constatou-se que a concentração de furfural foi muito baixa, pelo fato de a amostra utilizada ser de uma bebida descansada em recipientes inertes. Sabe-se que quando ocorre uma alta concentração desse componente nas bebidas,

provavelmente, elas foram processadas de maneira incorreta pelos produtores, como, por exemplo, o uso de queima de palhas da cana e má condução da destilação do mosto na presença de pequenas quantidades de açúcar e de bagacilhos (CARDOSO, 2006).

Os resultados dos álcoois superiores, nesta pesquisa, não apresentaram alterações após a adsorção. No entanto, Cantão et al. (2010) e Lima et al. (2009) mostraram que houve uma redução dos álcoois superiores, quando se comparou o controle 226,54 e 224,10 mg 100 mL⁻¹ aa com os valores médios dos meios adsorventes utilizados pelos autores após a filtração da cachaça: 199,29 e 166,03 mg 100 mL⁻¹ aa, respectivamente.

A concentração do metanol não foi influenciada pelo tratamento empregado neste estudo. Verificou-se que, em outros trabalhos de remoção de cobre e do metanol não foi detectado no experimento de Duarte et al. (2012) e apresentou baixas concentrações nos trabalhos de Lima et al. (2006; 2009). Devido a esse fato, os pesquisadores não discutiram ou justificaram se houve ou não interferência da adsorção.

Em relação aos aldeídos, observa-se uma diminuição quando comparados ao controle (39,70 mg 100 mL⁻¹ aa) com as amostras adsorvidas com argilas. Após o tratamento com as argilas, constatou uma redução de ± 25% da concentração dos aldeídos, para uma média das argilas de 29,81 mg 100 mL⁻¹ aa. Isso pode ser explicado pela adsorção dos aldeídos, pelo contato com as argilas, ou ainda, em menor escala, pela oxidação dos aldeídos aos respectivos ácidos carboxílicos, bem como por uma possível perda de parte desses, por evaporação, durante o processo de filtração. Comparando os resultados obtidos por Cantão et al. (2010) e Lima et al. (2006; 2009), conclui-se que os resultados obtidos nesta pesquisa estão dentro do esperado, apresentando uma ligeira diminuição deste componente.

Constatou-se ainda que os valores dos ésteres diminuíram, ao comparar controle e as amostras adsorvidas com as argilas, corroborando com os resultados anteriormente encontrados por outros autores que utilizaram outras matrizes e até mesmo argila bentonita como meio adsorvente para cobre da cachaça (CANTÃO et al., 2010 e LIMA et al., 2009). Sabe-se, portanto, que a diminuição dos aldeídos, álcoois superiores e dos ésteres, após a filtração utilizando qualquer que seja o adsorvente, muitas vezes pode modificar o buquê da cachaça, uma vez que tais elementos em quantidades adequadas conferem um buquê diferenciado à bebida.

Pelos resultados desta pesquisa, constatou-se que a soma dos compostos secundários foi diminuindo, ao comparar os valores do controle com as amostras adsorvidas com argilas, pois após a sua utilização, a bebida mostrou diferenças significativas quanto à sua composição química.

A adsorção utilizando as argilas é de rápida resposta na remoção do cobre da bebida (± 3 minutos). Ao comparar as argilas com os outros meios adsorventes empregados, elas apresentam as mesmas características no que diz respeito à remoção dos congêneres que fazem parte da qualidade e características do buquê da bebida.

4.8 Análises multivariadas

Nos resultados dos componentes principais obtidos a partir dos dados referentes às propriedades físico-químicas das cachaças após a adsorção do cobre pelas argilas e o controle, verificou-se que Componentes Principais (PC) PC1 e PC2 representam 87,44% da interação entre os dados obtidos. Assim, obteve-se uma variância de 78,44% para o PC1 e 9,00% para o PC2, conforme a Figura 17.

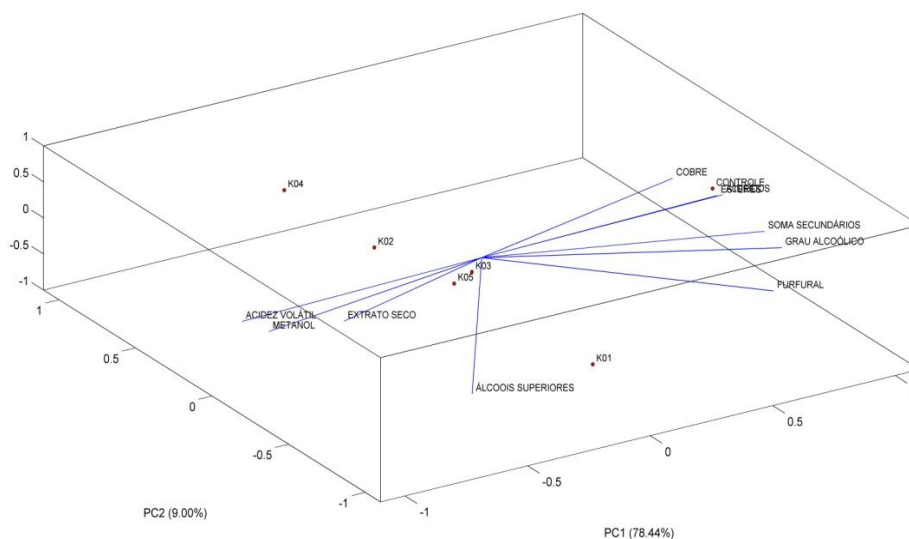


Figura 17 Gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores das análises físico-químicas da cachaça submetida a adsorção com as caulinitas

Pode-se verificar a diferença entre as cachaça (controle), sem adição de argilas e a cachaça com adição de amostras K01, K02, K03, K04 e K05. As cachaças, após o tratamento com argilas, concentram-se em um grupo distinto, ao passo que o controle ficou isolado e distante das demais. Esses dados corroboram com os resultados estatísticos analisados por Tukey a $P < 0,05$. Verifica-se que há diferença entre o controle e as demais amostras no que diz respeito aos parâmetros físico-químicos. O controle agrupou-se pelos parâmetros cobre, ésteres, soma dos componentes secundários, grau alcoólico, furfural e aldeídos. Já as amostras K01 diferenciaram-se das demais com relação ao parâmetro álcoois superiores, K03 e K05 nos parâmetros acidez volátil, metanol e extrato seco e as amostras K02 e K04 assemelham-se entre si nos parâmetros analisados.

No dendograma da Figura 18, está apresentada a especificidade entre as argilas e o controle. Pode-se verificar que as argilas k01 e k05, seguidas das K02 e k04, são as que possuem maior semelhança, por possuírem as menores distâncias Euclidianas, formando os dois primeiros grupos. Formou-se o 3º agrupamento entre K01 e K05 com K03, e o mesmo formado se agrupou com um 4º grupo, que se assemelha ao grupo K02 e K04 e, por ordem decrescente de semelhança, o controle formou o último grupo do dendograma, que se mantém distinto dos demais grupos formados pelo fato de essa variável possuir poucas semelhanças com os outros. Assim, tem-se que nos ensaios de adsorção, as argilas apresentaram comportamento diferente do controle.

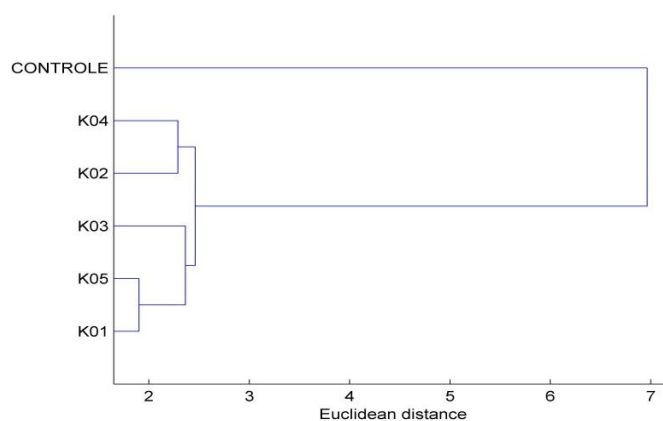


Figura 18 Dendograma no qual se agrupam as argilas e o controle em relação às suas características de especificidade

5 CONCLUSÃO

A utilização das argilas caulinitas para adsorção de cobre de cachaças apresentou uma remoção de K01 (97%), K02 (73%), K03 (95%), K04 (90%) e K05 (73%). E, pelas análises estatísticas de variância e das componentes principais, ficou evidente a que a bebida (controle) e a bebida com as argilas distinguiram-se após o tratamento. Essas argilas podem ser consideradas como bons adsorventes para remoção de cobre, no entanto, afetaram a qualidade química da bebida.

Pelo estudo cinético, foi possível verificar que todas as argilas apresentaram ótima adequação para os modelos de pseudoprimeira ordem, com exceção das amostras K03 e K05, que se adequaram ao modelo de pseudossegunda ordem. As isotermas de adsorção do cobre nas argilas seguiram os modelos de Freundlich.

6 CONSIDERAÇÕES

Este trabalho é uma contribuição da utilização e aplicação da argila caulinita como adsorvente, devido às suas propriedades, ou seja, boa capacidade de troca iônica, seletividade e regeneração. Além disso, esse tipo de argila é abundante no Brasil, especialmente no Norte, onde ocorrem depósitos de grande interesse comercial, como o gesso. Em geral, a caulinita é um material de baixo custo tornando-se interessante para a utilização dos produtores de cachaça. Assim, mais estudos devem ser realizados com essa matriz, como a construção de filtros, que possam futuramente substituir outros meios adsorventes.

REFERÊNCIAS

- ABOLLINO, O. et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. **Water Research**, New York, v. 37, p. 1619–1627, 2003.
- ABREU, S. M. et al. Determination of ethyl carbamate in alcoholic beverages: an interlaboratory study to compare HPLC-FLD with GC-MS methods. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 382, n. 2, p. 498-503, May 2005.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 125, p. 337–344, 2003.
- ANDRADE-SOBRINHO, L. G. et al. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira, uísque e grapa). **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6B, p. 1074-1077, nov./dez. 2002.
- ARAÚJO, A. L. P. et al. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia Plena**, Aracaju, v. 5, n. 12, p. 1-6, 2009.
- ARAÚJO, W. S. et al. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 17-27, 2002.
- ASSOCIAÇÃO MINEIRA DOS PRODUTORES DE CACHAÇA DE QUALIDADE. **Associados fornecedores**. Disponível em: <<http://www.ampaq.com.br/?op=conteudo&id=136&menuId=142>>. Acesso em: 10 dez. 2012.
- ATKINS, P. W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. 427 p.
- AZEVEDO, L. C. et al. Efeito da presença e concentração de compostos carbonílicos na qualidade de vinhos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1968-1975, dez. 2007.

AZEVEDO, S. M. et al. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 27, n. 3, p. 618-624, 2003.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. **Applied Clay Science**, Amsterdam, n. 53, n. 1, p.73–79, July 2011.

BERTELLA, F. et al. Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita. **Perspectiva**, Erechim, v. 34, n.127, p. 105-111, set. 2010.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. 140, p. 114–131, 2008.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 50, n. 3, p. 388-397, 2006.

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

BRANCO, P. M. **Os minerais argilosos**. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1255&sid=129>>. Acesso em: 16 jan. 2012.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria n. 36, de 19 de janeiro de 1990. Aprova normas e o padrão de portabilidade da água destinada ao consumo humano. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 23 jan. 1990. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 10 jul. 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005**. 2005a. Disponível em: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/Legislacao/ins/2005/in4932005.htm>>. Acesso em: 24 mar. 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005**. Aprova o manual operacional de bebidas e vinagres. 2005b. Disponível em: <<http://www.ivegetal.com.br/Legisla%C3%A7%C3%A3o%20Referenciada/IN>>

%20N%C2%BA%2024%20de%208%20de%20setembro%20de%202005.htm>. Acesso em: 13 dez. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 58, de 19 de dezembro de 2007**. Disponível em: <<http://www.ivegetal.com.br/Legisla%C3%A7%C3%A3o%20Referenciada/IN%20N%C2%BA%2058%20de%2019%20de%20dezembro%20de%202007.htm>>. Acesso em: 13 dez. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa 20, de 19 de Julho de 2010**. Altera o item 13.3 do anexo da Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. “Fica estabelecido o prazo de 7 (sete) anos para adequação e controle do contaminante”. Disponível em: <<http://www.ivegetal.com.br/Legisla%C3%A7%C3%A3o%20Referenciada/IN%20N%C2%BA%2020%20de%2019%20de%20julho%20de%202010.htm>>. Acesso em: 13 dez. 2012.

CANÇADO JÚNIOR, F. L.; PAIVA, B. M.; ESTANISLAU, M. L. Evolução do mercado de cachaça nos anos 2000. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 30, n. 248, p. 7-13, jan./fev. 2009.

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

CARDOSO, D. R. et al. HPLC–DAD analysis of ketones as their 2,4-dinitrophenylhydrazones in Brazilian sugar-cane spirits and rum. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 16, n. 5, p. 563-573, Oct. 2003.

CARDOSO, M. G. (Ed.). **Produção de aguardente de cana**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2006. 444 p.

CARDOSO, M. G. et al. Cachaça de Minas Gerais/Brasil: produção e qualidade. **Agrotec - Revista Técnico-Científica Agrícola**, v. 4, p. 112-115, 2012.

CARUSO, M. S. F.; NAGATO, L. A. F.; ALABURDA, J. Benzo (A) pireno, carbamato de etila e metanol em cachaças. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 9, p. 1973-1976, 2010.

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

CATANHEDE, L. B. et al. Uso de sílica e sílica-titânica organofuncionalizadas para a remoção de Cu (II) em aguardentes. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 3, p. 500-505, jul./set. 2005.
CAULIM Mineração Colinita. [s.l.]1989. (Informe Técnico).

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira cana-de-açúcar Safra 2007/2008: segundo levantamento**, agosto/2007. Brasília, 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução Nº 357 de 17 de março de 2005**, Brasília, 2005. Disponível em:
<http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_federal/Resolucoes_CONAMA/COLETANEA_DE_%20RESOLUCOES_DO_%20CONAMA_DE_2008.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2010.

COZZOLINO, S. M. F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. 2. ed. São Paulo: Manole, 2007.

DAL BOSCO, S. M. et al. Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays. **Adsorption**, v. 12, p. 133–146, 2006.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário mineral 2012, Caulim**. Disponível em:
<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7378>. Acesso em: 12 mar. 2013.

DIAS, S. M. B. C. O processo da destilação. In: CARDOSO, M. G. **Produção de aguardente de cana**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2006. p. 137-202.

DUARTE, F. C. et al. Physicochemical and sensory changes in aged sugarcane spirit submitted to filtering with activated carbon filter. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 3, p. 471-477, jul./set. 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Agroindústria - Suco de caju clarificado**. Disponível em:
<http://www.sct.embrapa.br/novosite/linhas_acao/temas/agroindustria/suco_caju.htm>. Acesso em: 22 jan. 2012.

FARIAS, J. O. G. **Perfil do caulim**: desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010-2030) de geologia, mineração e transformação mineral. Brasília: Ministério de Minas e Energia. Secretária de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, 2009. (Relatório Técnico, 39).

FERNANDES, L. A. et al. Argilominerais do grupo Caiuá. **Revista Brasileira Geociências**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 90-96, 1994.

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

FERREIRA, D. F. **SISVAR**: versão 4.6: bluid 61. Lavras: UFLA/DEX, 2011. Software.

FERREIRA, M. M. C. Multivariate QSAR. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 6, p. 724-753, nov./dez. 2002.

FOLETTTO, E. L.; ALVES, C. C. A.; PORTO, L. M. Regeneração e reutilização de uma argila comercial utilizada na clarificação de óleo vegetal. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 43-45, 2003.

FOO, K. Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 156, p. 2-10, 2010.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Select Committee on GRAS Substances (SCOGS) Opinion**: Clay (kaolin) (packaging). Disponível em: <<http://www.fda.gov/Food/FoodIngredientsPackaging/GenerallyRecognizedasSafeGRAS/GRASSubstancesSCOGSDatabase/ucm261253.htm>>. Acesso em: 9 nov. 2012.

GABIN, R.; BORGUSZ JUNIOR, S.; MONTANO, M. A. Níveis de cobre em amostras de cachaça produzidas na região do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 6, p. 1436-1440, 2005.

GHILARDUCCI, D. P.; TJEERDEMA, R. S. Fate and effects of acrolein. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 144, p. 95-146, 1995.

GOMES, P. C. et al. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of American Journal**, v. 65, p. 1115–1121, 2001.

GUERRA, D. L.; AIROLDI, C. Anchored thiol smectite clay - kinetic and thermodynamic studies of divalent copper and cobalt adsorption. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 181, p. 2507– 2515, 2008.

HAWTHORNE, S. B.; TREMBLEY, S.; MONIOT, C. B. Static subcritical water extraction with simultaneous solid-phase extraction for determining polycyclic aromatic hydrocarbons on environmental solids. **Journal of Chromatography A.**, Amsterdam, v. 886, n. 1/2, p. 237-244, July 2000.

HO, Y. S.; MACKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Journal Chemical Engineering**, Beijing, v. 70, n. 2, p. 115-124, June 1998.

INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA. **Estados Unidos reconhece a cachaça como produto brasileiro.** Disponível em:
<http://www.ibraccachacas.org/index.php?option=com_content&view=article&id=183:eua-reconhece-cachaca-como-produto-brasileiro&catid=3:noticias&Itemid=57>. Acesso em: 22 nov. 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA. **Mercado de cachaça em 2009.** Disponível em:
<http://www.ibrac.net/index.php?option=com_content&view=article&id=130:mercado-de-cachaca&catid=3:noticias&Itemid=57>. Acesso em: 22 nov. 2012.

KOURY, J. C.; OLIVEIRA, C. F.; DONANGELO, C. M. Associação da concentração plasmática de cobre com metaloproteínas cobre-dependentes em atletas de elite. **Revista Brasileira de Medicina do Esporte**, v. 13, n. 4, jul./ago. 2007.

KUBILAY, S. et al. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. **Adsorption**, v. 13, p. 41–51, 2007.

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

LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. A.; AFONSO, R. J. C. F. Determinação de carbamato de etila em aguardente de cana por GC/MS. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1860-1864, 2008.

LACHENMEIER, D. W. et al. Retrospective trends and current status of ethyl carbamate in German stone-fruit spirits. **Food Additives & Contaminants: Part A**, Abingdon, v. 22, n. 5, p. 397-405, May 2005.

LAMAS, D. M. **Achegas à genealogia da cachaça**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2002.

LEDAUPHIN, J. et al. Development of an accurate and sensitive gas chromatographic method for the determination of acrolein content in Calvados and cider. **LWT-Food Science and Technology**, v. 39, n. 9, p. 1045-1052, Nov.2006.

LETTERMAN, R. D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5. ed. New York: McGraw-Hill/American Water Works Association, 1999.

LIMA, A. J. B. et al. Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 845-848, 2009.

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

LIMA, U. A.; BASSO, L.C. AMORIM, H. V. Produção de etanol. In:_____. **Biotecnologia industrial**. São Paulo: E. Blücher, 2001. v. 3, p. 1-39.

LIMA NETO, B. S. et al. O cobre em aguardentes brasileiras: sua quantificação e controle. **Química Nova**, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 220-223, 1994.

LINHARES, L. A. et al. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos brasileiros. **Acta Agronômica**, Palmira, v. 59 n. 3, p. 303-315, 2010.

LONA, A. **Vinho sem frescuras**. Disponível em:
<<http://adolfolona.blogspot.com.br/2012/05/tirage-nature.html>> Acesso em: 8 nov. 2012.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas: uma introdução. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 104-109, 1999.

MACHADO, A. M. R. **Carbamato de etila, acroleína e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**: caracterização e quantificação em cachaças provenientes de cana-de-açúcar com adubação nitrogenada e acondicionadas em vidros e “bombonas” de PEAD. 2010. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

MACHADO, A. M. R. et al. Experimental design methodology to optimize the solid phase microextraction procedure prior to GC/MS determination of ethyl carbamate in samples of homemade cachaça. **Analytical Letters**, v. 45, p. 1143-1155, 2012.

MAGRITIS, Z. M. et al. Adsorption of etheramine on kaolinite: a cheap alternative for the treatment of mining effluents. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 184, n. 1/3, p. 191-200, Dec. 2010.

MAIA, A. B. Equipamentos para a produção de cachaça. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 23, n. 217, p. 63-66, 2002.

MAIA, A. B. R. A.; CAMPELO, E. A. P. **Tecnologia da cachaça de alambique**. Belo Horizonte:SEBRAE/MG, 2006.

MASSON, J. et al. Determination of acrolein, ethanol, volatile acidity, and copper in different samples of sugarcane spirits. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, p. 1-5, 2012.

MASSON, J. et al. Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, p. 1805-1810, 2007.

MENEZES, R. R. et al. Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil. **REMAP**: revista eletrônica de materiais e processos, Campina Grande, v. 3-2, p. 36-43, 2008.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, Elmsford, n. 42, p. 83-94, 2004.

MORALES-CARRERA, A. M. et al. Argilas bentoníticas da península de santa elena, equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9, p. 2287-2293, 2009.

NASCIMENTO, F. R. et al. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 6, p. 735-739, 1998.

NASCIMENTO, E. S. P.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Comparação de técnicas de determinação de ésteres em cachaça. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9, p. 2323-2327, 2009.

NEVES, E. A. et al. Simple and efficient elimination of copper(II) in sugar-cane spirits. **Food Chemistry**, London, v. 101, p. 33-36, 2007.

NOVA, M. X. V et al. Yeast species involved in artisanal cachaça fermentation in tree stills with different technological levels in Pernambuco, Brazil. **Food Microbiology**, London, v. 26, p. 460-466, 2009.

NUNES, C. A. **Programa estatístico CHENOFACE**: versão 1.4. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2012. Software.

NYKÄNEN, L.; NYKÄNEN, I. Distilled beverages. In: MAARSE, H. **Volatile compounds in food and beverages**. New York: M. Dekker, 1991. p. 547-580.

O'NEIL, M. J. **The merck index**: ethyl carbamate. Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 13thed. New Jersey: Merck, 2001. p. 1759.

OSCIK, J.; COOPER, I. L. **Adsorption**. [S. 1.]: J. Wiley, 1982.

OUHADI, V. R.; YONG, R. N.; SEDIGHI, M. Desorption response and degradation of buffering capability of bentonite, subjected to heavy metal contaminants. **Engineering Geology**, v. 85, p. 102-110, 2006.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas orgnofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo, n. 54, p. 231-226, 2008.

PATARO, C. et al. Utilização de leveduras 160 selecionadas na fabricação da cachaça de alambique. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 23, n. 217, p. 37-43, 2002.

PEDROSA, L. F. C.; COZZOLINO, S. M. F. Alterações metabólicas e funcionais do cobre em diabetes mellitus. **Revista Nutrição**, Campinas, v. 12, n. 3, p. 213-224, set./dez. 1999.

PEDROSO, M. F. M.; LIMA, V. I. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 128 p.

PEREIRA-NETTO, A. D. et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 6, p. 765-773, dez. 2000.

QUEIROZ, L. **História da cachaça**. Disponível em: <<http://www.museudacachaca.com.br/>>. Acesso em: 24 set. 2008.

PROGRAMA BRASILEIRO DE DESENVOLVIMENTO DA AGUARDENTE DE CANA, CANINHA OU CACHAÇA. São Paulo: Comitê Gestor, 1996. n. 1, 17 p.

RYBICKA, E. H.; CALMANO, W.; BREEGER, A. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. **Applied Clay Science**, v. 9, p. 369-381, 1995.

ROSE, A. H.; HARRISON, J. S. (Ed.). **The yeasts**. London: Academic, 1970.

SALES, P. F. de. et al. Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. **Journal of Environmental Management**. v. 128, n. 15, p. 480-488, Oct. 2013.

SALES, P. F. **Estudo dos tratamentos químico e térmico na caulinita e a influência na remoção de contaminantes em efluentes de mineração**. 2011. 110 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

SANTIAGO, W. D. et al. Perfil físico-químico e quantificação de compostos fenólicos e acroleína em aguardentes de cana-de-açúcar armazenadas em tonéis de diferentes madeiras. **Científica**, Jaboticabal, v. 40, n. 2, p. 189-197, 2012.

SANTOS, C. P. F. et al. Caracterização e uso de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 308, p. 178-182, out./dez. 2002.

SARGENTELLE, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do Metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290-293, 1996.

SAUVAGEOL, N. et al. Glicerol metabolism in *Lactobacillus colinoides*: production of 3-hydroxypropionaldehyde, a precursor of acrolein. **International Journal of Food Microbiology**, Amsterdam, v. 55, n. 1/3, p. 167-170, Apr. 2000.

SCHWAN, R. F.; CASTRO, H. A. Fermentação alcoólica. In: CARDOSO, M. G. (Ed.). **Produção de cachaça de cana-de-açúcar**. Lavras: UFLA, 2006. p. 101-135.

SCHUMACHER INSUMOS. **Barreal**: bentonita sódica natural. Disponível em: <<http://www.schumacherinsumos.com.br/barreal.htm>>. Acesso em: 7 nov. 2012.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Cachaça artesanal estudos de mercado**. Brasília, 2008. Disponível em: <<http://www.biblioteca.sebrae.com.br>>. Acesso em: 30 jun. 2010.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Diagnóstico da cachaça de Minas Gerais**. Belo Horizonte: SEBRAE-MG, 2001. 259 p.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO AS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Oportunidades e negócios**: os desafios da cadeia produtiva de cachaça. Brasília, 2011.

SHU-LI, D. et al. Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it. **Mining Science Technology**, v. 19, n. 4, p. 489-492, 2009.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3-2, p. 26-35, 2008.

SILVA, F. R. A.; AMARAL, S. P. Utilização de argilominerais na remoção de Pb (II) em tratamento de efluentes. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 13., 2006, Bauru. **Anais...** Bauru: 2006. p. 1-8.

SILVA, M. L. P.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. G. C. Remoção de cádmio a partir da argila de Toritama (Estado de Pernambuco) ativada termicamente em sistema de banho finito. **Cerâmica**, São Paulo, v. 55, p. 11-17, 2009.

SODRÉ, F.; LENZI, E. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

STRAWN, D. G. et al. Copper sorption mechanisms on smectites. **Clay and Clay Minerals**, v. 52, p. 321–333, 2004.

TITO, G. A. et al. Isotermas de adsorção de cobre por bentonita. **Caatinga**, Mossoró, v. 21, n. 3, p. 16-21, jul./set. 2008.

UTHURRY, C. A. et al. Ethyl carbamate concentrations of typical spanish red wines. **Food Chemistry**, London, v. 88, n. 3, p. 329-336, Dec. 2004.

VELI, S.; ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal Hazardous Materials**, v. 149, p. 226–233, 2007.

VIEIRA, M. G. A. et al. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. **Journal Hazardous Materials**, v. 177, p. 362–371, 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Summary and onclusions of the sixtyfourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. Rome, 2005. 47 p. Disponível em:
<http://www.who.int/ipcs/food/jecfa/summaries/summary_report_64_final.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2010.

ZACARONI, L. M. et al. Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, p. 320-324, 2011.

ZAMPERLINNI, C. M. G.; SILVA-SANTIAGO, M.; VILEGAS, W. Solid-phase extraction of sugar cane soot extract for analysis by gás chromatography with flame ionization and mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 889, n. 1/2, p. 281-289, Aug. 2000.

ANEXOS

Análises estatísticas

Variável analisada: **Cobre**

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

FV	GL	SQ	QM	FcPr>Fc
AMOSTRAS	5	96.146875	19.229375564.601	0.0000
erro	6	0.204350	0.034058	
Total corrigido	11	96.351225		
CV(%) =	7.46			
Média geral:	2.4725000	Número de observações:	12	

Teste Tukey para a FV AMOSTRAS

DMS: 0,734327738246018NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 2

Erro padrão: 0,130495849231562

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
1	0.295000	a1
3	0.390000	a1
4	0.885000	a1
2	2.325000	a2
5	2.430000	a2
0	8.510000	a3

Variável analisada: **Acidez volátil**

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	FcPr>Fc
Amostras	5	209.930167	41.986033321.979	0.0000
erro	6	0.782400	0.130400	
Total corrigido	11	210.712567		
CV(%) =	0.44			
Média geral:	81.6316667	Número de observações:	12	

 Teste Tukey para a FV Amostras

DMS: 1,43686853072674NMS: 0,05

Média harmônica do número de repetições (r): 2
 Erro padrão: 0,255342906696076

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Controle	72.290000	a1
Argila 1	83.250000	a2
Argila 5	83.310000	a2
Argila 2	83.520000	a2
Argila 3	83.540000	a2
Argila 4	83.880000	a2

Variável analisada: **Ésteres**

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	FcPr>Fc
Amostras	5	687.335375	137.467075	14.980 0.0025
erro	6	55.060850	9.176808	
Total corrigido	11	742.396225		
CV(%) =	18.50			
Média geral:	16.3775000	Número de observações:	12	

 Teste Tukey para a FV Amostras

DMS: 12,0538024115275NMS: 0,05

Média harmônica do número de repetições (r): 2
 Erro padrão: 2,1420560605798

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Argila 5	10.225000	a1
Argila 2	11.285000	a1
Argila 3	14.205000	a1
Argila 4	14.415000	a1
Argila 1	15.320000	a1
Controle	32.815000	a2

 Variável analisada: **Aldeídos**

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	FcPr>Fc
----	----	----	----	---------

Amostras	5	166.564267	33.312853	60.338 0.0000
erro	6	3.312600	0.552100	

Total corrigido	11	169.876867		
-----------------	----	------------	--	--

CV(%) =	2.36			
Média geral:	31.4566667	Número de observações:	12	

Teste Tukey para a FV Amostras

DMS: 2,95656281985787NMS: 0,05

Média harmônica do número de repetições (r): 2
 Erro padrão: 0,525404605994275

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Argila 4	29.155000 a1	
Argila 3	29.810000 a1	
Argila 1	29.965000 a1	
Argila 5	29.985000 a1	
Argila 2	30.065000 a1	
Controle	39.760000a2	

Variável analisada: **Furfural**

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	FcPr>Fc
Amostras	5	0.002267	0.000453	1.943 0.2211
erro	6	0.001400	0.000233	

Total corrigido	11	0.003667		
-----------------	----	----------	--	--

CV(%) =	16.37			
Média geral:	0.0933333	Número de observações:	12	

Teste Tukey para a FV Amostras

DMS: 0,0607808305429448NMS: 0,05

Média harmônica do número de repetições (r): 2
 Erro padrão: 0,0108012344973464

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Argila 2	0.070000 a1	
Argila 4	0.085000 a1	
Argila 5	0.095000 a1	
Argila 3	0.095000 a1	
Argila 1	0.100000 a1	
Controle	0.115000 a1	

Variável analisada: **Álcool Metílico**
 Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	FcPr>Fc
Amostras	5	15.555342	3.111068	1.551 0.3025
erro	6	12.038750	2.006458	
Total corrigido	11	27.594092		
CV(%) =	14.89			
Média geral:	9.5141667	Número de observações:	12	

Teste Tukey para a FV Amostras

DMS: 5,63628973867686NMS: 0,05

Média harmônica do número de repetições (r): 2
 Erro padrão: 1,00161328199394

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Controle	7.075000 a1	
Argila 5	9.430000 a1	
Argila 3	9.830000 a1	
Argila 4	10.000000 a1	
Argila 1	10.335000 a1	
Argila 2	10.415000 a1	

Variável analisada: **Soma Compostos secundários**
 Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	FcPr>Fc
Amostras	5	480.895975	96.179195	15.398 0.0023
erro	6	37.478250	6.246375	
Total corrigido	11	518.374225		
CV(%) =	0.78			
Média geral:	320.3875000	Número de observações:	12	

Teste Tukey para a FV Amostras

DMS: 9,94471323393449NMS: 0,05

Média harmônica do número de repetições (r): 2
 Erro padrão: 1,76725422619384

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Argila 5	315.110000 a1	
Argila 4	315.710000 a1	
Argila 2	317.335000 a1	
Argila 3	318.440000 a1	
Argila 1	322.130000 a1	
Controle	333.600000a2	

Variável analisada: **Álcoois Superiores**

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	FcPr>Fc
Amostras	5	59.025942	11.805188	3.205 0.0943
erro	6	22.100150	3.683358	
Total corrigido	11	81.126092		
CV(%) =	1.01			
Média geral:	190.5858333	Número de observações:	12	

Teste Tukey para a FV Amostras

DMS: 7,63660316386701NMS: 0,05

Média harmônica do número de repetições (r): 2

Erro padrão: 1,35708480452279

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Controle	187.110000 a1	
Argila 4	188.380000 a1	
Argila 3	190.640000 a1	
Argila 5	191.495000 a1	
Argila 2	192.395000 a1	
Argila 1	193.495000 a1	

Variável analisada: **Grau Alcoólico**

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	FcPr>Fc
Amostra	5	0.664000	0.132800	4.590 0.0454
erro	6	0.173600	0.028933	
Total corrigido	11	0.837600		

CV(%) = 0.41
Média geral: 41.870000 Número de observações: 12

Teste Tukey para a FV Amostra

DMS: 0,676826684480438NMS: 0,05

Média harmônica do número de repetições (r): 2

Erro padrão: 0,120277457017792

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Argila 4	41.585000	a1
Argila 3	41.755000	a1 a2
Argila 2	41.765000	a1 a2
Argila 5	41.870000	a1 a2
Argila 1	41.900000	a1 a2
Controle	42.345000	a2
