

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

BIANCA MOURA DE MEIRELLES
GABRIEL PRÍNCIPE GIMENES BONANNI
GIOVANNA RUIZ GALLO
JULIANA D'ANGELO BOVERI FAIS
KEMILYN RODRIGUES AMÂNCIO GALDINO
PAULA COLHADO FREITAS DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA ARGILA MONTMORILLONITA E ARGILA BENTONITA
PARA A ADSORÇÃO DE ÍONS DE COBRE PRESENTES NA AGUARDENTE DE
CANA-DE-AÇÚCAR**

ORIENTADOR: RODRIGO CONDOTTA

São Bernardo do Campo

2022

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

BIANCA MOURA DE MEIRELLES
GABRIEL PRÍNCIPE GIMENES BONANNI
GIOVANNA RUIZ GALLO
JULIANA D'ANGELO BOVERI FAIS
KEMILYN RODRIGUES AMÂNCIO GALDINO
PAULA COLHADO FREITAS DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA ARGILA MONTMORILLONITA E ARGILA BENTONITA
PARA A ADSORÇÃO DE ÍONS DE COBRE PRESENTES NA AGUARDENTE DE
CANA-DE-AÇÚCAR**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de bacharel em engenharia química. Orientado por: Prof. Dr. Rodrigo Condotta.

ORIENTADOR: RODRIGO CONDOTTA

São Bernardo do Campo

2022

AVALIAÇÃO DA ARGILA MONTMORILLONITA E ARGILA BENTONITA
PARA A ADSORÇÃO DE ÍONS DE COBRE PRESENTES NA AGUARDENTE
DE CANA-DE-AÇÚCAR / Bianca Moura de Meirelles...[et al.]. São Bernardo
do Campo, 2022.

77 p. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Condotta.

1. Aguardente. 2. cobre. 3. adsorção. 4. montmorillonita. 5. argila bentonita.
I. Moura de Meirelles, Bianca. II. Príncipe Gimenes Bonanni, Gabriel. III. Ruiz
Gallo, Giovanna. IV. D'Angelo Boveri Fais, Juliana. V. Rodrigues Amâncio
Galdino, Kemilyn. VI. Colhado Freitas Da Silva, Paula. VII. Condotta, Rodrigo,
orient. VIII. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados
fornecidos pelo(a) autor(a).

BIANCA MOURA MEIRELLES
GABRIEL PRÍNCIPE GIMENES BONANNI
GIOVANNA RUIZ GALLO
JULIANA D'ANGELO BOVERI FAIS
KEMILYN RODRIGUES AMÂNCIO GALDINO
PAULA COLHADO FREITAS DA SILVA

AVALIAÇÃO DA ARGILA MONTMORILLONITA E ARGILA BENTONITA
PARA A ADSORÇÃO DE ÍONS DE COBRE PRESENTES NA AGUARDENTE DE
CANA-DE-AÇÚCAR

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de bacharel em engenharia química. Orientado por: Prof. Dr. Rodrigo Condotta.

Data de aprovação: __/__/____

Banca examinadora:

Nome:

Instituição de ensino:

Nome:

Instituição de ensino:

Nome:

Instituição de ensino:

AGRADECIMENTOS

Agradecemos, primeiramente, as nossas famílias e amigos que nos auxiliaram e apoiaram durante essa etapa de nossas vidas.

A todos os professores que nos ajudaram nesse caminho. Um agradecimento especial ao nosso orientador, Rodrigo Condotta, por sempre ser prestativo em nossas dúvidas e comprometimento para o desenvolvimento deste trabalho. A professora Fernanda Guerreiro Rossi Higa por nos incentivar com conselhos grandiosos. A professora Andreia A Morandim Giannetti que nos ensinou a operar o UV-Vis, principal equipamento de medida no nosso trabalho.

Agradecemos ao Centro Universitário FEI, pelo aprendizado e conhecimentos adquiridos ao longo do curso para nosso desenvolvimento acadêmico e profissional.

A todos os funcionários do CLQ do Centro Universitário FEI, vocês fizeram diferença no nosso trabalho, sempre nos auxiliando de prontidão e da melhor forma possível. Muito obrigado a Carina da Silva Castro, Simone Aparecida Munhoz Rosin, Paulo Henrique dos Santos, Edi Carlos Lopes Antunes, Rodolfo da Silva Baglioni, Mário Feóla Júnior, Daiana Nascimento de Oliveira e Katia Aparecida Gonçalves.

RESUMO

A remoção de íons metálicos pela técnica de adsorção vem ganhando espaço nas áreas de tratamento de efluentes, principalmente devido a sua toxicidade, tanto para o ambiente quanto para a saúde humana, e que pode ser estendida para todos os demais segmentos da indústria química, farmacêutica, agro e alimentícias. O processo de produção da cachaça artesanal, por exemplo, devido ao uso de alambiques de cobre na etapa de destilação, resulta no acúmulo desse metal no produto e, devido a fiscalização fraca, grande parte deste produto contaminado é vendido no mercado. Neste contexto, o presente trabalho avaliou a eficiência da retirada do cobre existente nas aguardentes de cana-de-açúcar, a partir do processo de adsorção, utilizando argilominerais como adsorventes, uma vez que possuem as propriedades adequadas como a alta área superficial que auxilia na interação com o adsorvível. Com isso, utilizou-se as argilas montmorillonita e bentonita, ambas previamente calcinadas, analisadas em condições diferentes, como meio comparativo para que a eficiência de remoção de cada adsorvente seja observada. Foi obtido resultados com alta eficiência de adsorção, mostrando que a argila bentonita é mais eficiente em comparação com a argila montmorillonita.

Palavras-chave: Aguardente; cobre; adsorção; montmorillonita; argila bentonita.

ABSTRACT

The removal of metallic ions by the adsorption technique has been gaining ground in the wastewater treatment areas, mainly due to its toxicity, both for the environment and human health. The artisanal production process of cachaça, for example, due to use of copper alembics in the distillation stage, results in accumulation of this metal in the product and, due the weak oversight, a large part of the contaminated product is sold in the market. In this context, this work evaluated the efficiency of the removal of copper existing in sugar cane spirits, from the adsorption process, using clay minerals as adsorbents, since they have the appropriate properties as the high surface area that assist in the interaction with the adsorbate. Thus, montmorillonite and bentonite clays, both previously calcined, had been used under different conditions, as a comparative means for the removal efficiency of each adsorbent. It has been obtained a high efficiency of adsorption, showing that the bentonite clay is more efficiency compering to montmorillonite clay.

Key-words: spirits; copper; adsorption; montmorillonite; bentonite clay.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA CACHAÇA.	13
FIGURA 2 - PRINCIPAIS DEFINIÇÕES DO CONSUMO DE ÁLCOOL.	16
FIGURA 3 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE UMA ADSORÇÃO.	18
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REDE TRIDIMENSIONAL DE UMA ZEÓLITA.	18
FIGURA 5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO GERAL DE ARGILAS DO TIPO ESMECTITA	20
FIGURA 6 - PRATO DE PORCELANA UTILIZADO NA CALCINAÇÃO DAS ARGILAS.	26
FIGURA 7 - SIMULAÇÃO DE UM REATOR BATELADA PARA A ADSORÇÃO DE COBRE.	28
FIGURA 8 - FILTRO COM SERINGA	32
FIGURA 9 - CONJUNTO MILLIPORE PARA FILTRAÇÃO À VÁCUO.	34
FIGURA 10 - FILTRO À VÁCUO APÓS A FILTRAGEM.	34
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO DO FILTRO DE ARGILA COMPACTADA.	35
FIGURA 12 - DEMONSTRAÇÃO DE UM PROCESSO DE ADSORÇÃO POR LEITO FIXO.	37
FIGURA 13 - VARREDURA DE COMPRIMENTO DE ONDA.	40
FIGURA 14 - CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA.	41
FIGURA 15 - ANÁLISE DOS PONTOS DE ADSORÇÃO DA ARGILA MONTMORILLONITA PARA 10PPM.	46
FIGURA 16 - ANÁLISE DOS PONTOS DE ADSORÇÃO DA ARGILA MONTMORILLONITA PARA 12PPM.	46
FIGURA 17 - ANÁLISE DO DESEMPENHO DE 1,5G ARGILA MONTMORILLONITA EM 10PPM DE SOLUÇÃO.	47
FIGURA 18 - COMPARAÇÃO ENTRE O DESEMPENHO DA ARGILA MONTMORILLONITA EM 10PPM COM 12PPM.	48
FIGURA 19 - ANÁLISE DOS PONTOS DA ARGILA BENTONITA EM 10PPM.	50
FIGURA 20 - ANÁLISE DOS PONTOS DA ARGILA BENTONITA EM 12PPM DE SOLUÇÃO.	51
FIGURA 21 - ANÁLISE DO DESEMPENHO DE 1G DA ARGILA BENTONITA EM 10PPM E 12PPM.	51

FIGURA 22 - ANÁLISE DA QUANTIDADE ADSORVIDA PELA MONTMORILLONITA EM 10PPM DE SOLUÇÃO.....	54
FIGURA 23 - ANÁLISE DA QUANTIDADE ADSORVIDA DA MONTMORILLONITA EM 12PPM DE SOLUÇÃO.....	55
FIGURA 24 - ANÁLISE DA QUANTIDADE ADSORVIDA PELA BENTONITA EM 10PPM DE SOLUÇÃO.....	56
FIGURA 25 - ANÁLISE DA QUANTIDADE ADSORVIDA PELA BENTONITA EM 12PPM DE SOLUÇÃO.....	56
FIGURA 26 - RESULTADO DO USO DO FILTRO PARA SERINGA.....	58
FIGURA 27 - ANÁLISE DE DUAS PASSADAS NO FILTRO DE 3G DE MONTMORILLONITA, DE 50ML DE SOLUÇÃO.....	60
FIGURA 28 - ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESULTADOS DA MONTMORILLONITA.....	62

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ANÁLISES DAS CACHAÇAS UTILIZADAS EM ESTUDO DA LITERATURA.....	15
TABELA 2 - VOLUMES UTILIZADOS PARA A CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	25
TABELA 3 - MATRIZ DE PONTOS A SEREM ANALISADOS.....	29
TABELA 4 - MATRIZ UTILIZADA COMO BASE PARA AS ANÁLISES.....	30
TABELA 5 - VOLUMES DAS SOLUÇÕES BASE NECESSÁRIOS PARA PREPARAR AS AMOSTRAS.....	31
TABELA 6 - VAZÃO E TEMPO DE RESIDÊNCIA NO FIXO COM 3 GRAMAS DE ARGILA MONTMORILLONITA.....	39
TABELA 7 - VAZÃO E TEMPO DE RESIDÊNCIA NO LEITO FIXO COM 5 GRAMAS DE MONTMORILLONITA.....	39
TABELA 8 - ANÁLISE DE TEMPO DE DESCARTE.....	42
TABELA 9 - CÁLCULO DOS ERROS PERCENTUAIS.....	42
TABELA 10 - ANÁLISE DE 50 MINUTOS COM 0,05G DE MONTMORILLONITA E 500ML DE SOLUÇÃO.....	43
TABELA 11 - ANÁLISE DE 3 GRAMAS DE MONTMORILLONITA COM 10PPM DE SOLUÇÃO.....	44
TABELA 12 - RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA MATRIZ DE PONTOS DA ARGILA MONTMORILLONITA.....	45
TABELA 13 - RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA MATRIZ DE PONTOS DA ARGILA BENTONITA.....	49
TABELA 14 - QUANTIDADE ADSORVIDA PELA ARGILA MONTMORILLONITA.....	52
TABELA 15 - QUANTIDADE ADSORVIDA PELA BENTONITA.....	53
TABELA 16 - RESULTADOS DA ANÁLISE DO SOBRENADANTE.....	57
TABELA 17 - PRIMEIRA TENTATIVA DE UTILIZAÇÃO DO FILTRO DE ARGILA.....	59
TABELA 18 - SEGUNDA TENTATIVA DE UTILIZAÇÃO DO FILTRO DE ARGILA.....	60
TABELA 19 - EXPERIMENTO UTILIZANDO 3G DE MONTMORILLONITA E 4ML/MIN DE VAZÃO.....	61
TABELA 20 - EXPERIMENTO UTILIZANDO 3G DE MONTMORILLONITA E 2ML/MIN DE VAZÃO.....	61

TABELA 22 - RESULTADO COMPARATIVO ENTRE AS ARGILAS ORIGINAIS E DE REUTILIZADAS.	63
--	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVO	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 CACHAÇA	12
3.2 CONTAMINAÇÃO DE COBRE NA CACHAÇA	15
3.3 ADSORÇÃO.....	17
3.4 ZEÓLITAS.....	18
3.5 ARGILA.....	19
3.6 CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS.....	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 MATERIAIS.....	21
4.1.1 Reagentes.....	21
4.1.2 Equipamentos	22
4.2 MÉTODOS	22
4.2.1 A quantidade adsorvida	23
4.2.2 Comprimento de onda.....	24
4.2.3 Curva de calibração.....	24
4.2.4. Características e tratamento da argila.....	25
4.2.5. Tempo de descarte para a filtração simples	27
4.2.6 Ensaio de adsorção	27
4.2.7. Ensaio de adsorção em batelada e determinação da quantidade mínima de argila	29
4.2.8. Ensaio de adsorção em batelada com filtração simples	30
4.2.9. Análise do sobrenadante	31
4.2.10. Filtro com seringa	32
4.2.11. Sistema de filtração à vácuo	33
4.2.12. Filtro de argila.....	35
4.2.13. Coluna de leito fixo	36
4.2.13. Análise de recuperação das argilas.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 COMPRIMENTO DE ONDA.....	40
5.1.1 Curva de calibração.....	40
5.2 FILTRAÇÃO SIMPLES	41
5.2.1 Tempo de descarte para a filtração simples	41
5.2.2. Ensaio de adsorção	43
5.2.3 Determinação da quantidade mínima de argila	44
5.2.4 Determinação do tempo ótimo de adsorção.....	44
5.2.4.1. Estudo da montmorillonita	44
5.2.4.2. Estudo da bentonita.....	49
5.2.5 Quantidade adsorvida	52
5.3 ANÁLISE COM SOBRENADANTE	57
5.4 FILTRO PARA SERINGA	58
5.5 FILTRO À VÁCUO	59
5.6 FILTRO DE ARGILA.....	59

5.7 LEITO FIXO	61
5.8 ANÁLISE DE RECUPERAÇÃO DAS ARGILAS	62
6. CONCLUSÃO	64
7. CRONOGRAMA	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
REFERÊNCIAS	66

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o único produtor de aguardente de cana-de-açúcar no mundo, e possui uma produção de cerca de 1,3 bilhões de litros por ano (OLIVEIRA, 2010) além de gerar por volta de 600 mil empregos no mesmo período (A INDÚSTRIA..., 2019).

Reconhecida tipicamente como brasileira, a cachaça, se tornou patrimônio cultural, sendo a segunda bebida mais consumida no país, perdendo somente para a cerveja (BARBOSA, 2013). Algumas são artesanais, outras industriais, adocicadas, perfumadas ou até mesmo ácidas (OLIVEIRA, 2010).

No Brasil, as cachaças industriais e artesanais possuem muitas diferenças, seja no modo de preparo, na escala de produção ou no sabor. Nas industriais são destiladas de forma simples, através de colunas de destilação, as quais também são caracterizadas pela adição de açúcar, para agregar mais sabor ao destilado. Por outro lado, as cachaças artesanais se beneficiam de leveduras naturais ou selecionadas, produzidas de maneira limitada, as quais auxiliam no processo de fermentação (GONÇALVES et al. 2019).

Segundo Silva (2010), no caso da bebida artesanal, o metal pesado cobre está presente na etapa de destilação, fazendo parte da composição dos alambiques e de partes internas da coluna, o que pode resultar na contaminação da bebida por cobre. Portanto, a quantificação deste metal é de extrema importância, pois seu excesso pode causar efeitos tóxicos à saúde humana. Contudo, Guerra (2020), explica que há a defesa da utilização de colunas com cobre, pois, diferente de outros metais, este possui papel catalisador na oxidação do gás sulfídrico e das mercaptanas a sulfetos de cobre e dissulfetos, compostos de baixa solubilidade, que reduzem a concentração de compostos sulfurados nos destilados, inibindo o odor, resultando na alta qualidade do produto. Porém, elevadas quantidades desse metal pesado causam danos tanto ao meio ambiente, quanto aos seres vivos. Em relação a saúde humana, o cobre, afeta principalmente o fígado, pois este é o seu primeiro local de deposição após entrar na corrente sanguínea. Seu excesso altera o comportamento das membranas lipídicas, o que pode gerar desvios nos parâmetros sanguíneos, além de afetar o sistema nervoso central (GUERRA, 2020).

A legislação Brasileira Decreto nº 2314 de 04/09/1997 estabelece o limite máximo para os teores de cobre na cachaça em 5mg/L de produto (GARBIN, et. al. 2005). Porém, devido a barreiras fiscais internas fracas, grande parte da produção brasileira excede esses valores, contaminando a população e o meio ambiente. Nesse contexto, o presente trabalho estudará o

processo de remoção do cobre na aguardente pela operação de adsorção. Como adsorvente natural, utilizaremos as argilas montmorillonita e bentonita, como meio comparativo para determinar a que apresenta a melhor eficiência de adsorção. Este processo será quantificado em questões de tempo de contato e com o objetivo de se atingir os limites legais.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho visa a realização e viabilidade do processo de adsorção do cobre presente na cachaça artesanal mediante o uso de argila montmorillonita e argila bentonita.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar estudos dos processos e métodos de adsorção pela argila montmorillonita e argila bentonita através de literaturas;
- Estabelecer materiais necessários para a execução do trabalho;
- Determinar amostragens e caracterização adequada da aguardente;
- Verificar a influência do tempo de contato no processo de adsorção em batelada;
- Realização de um processo contínuo de adsorção a partir das melhores condições obtidas no processo batelada;
- Comparação dos resultados batelada e contínuo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

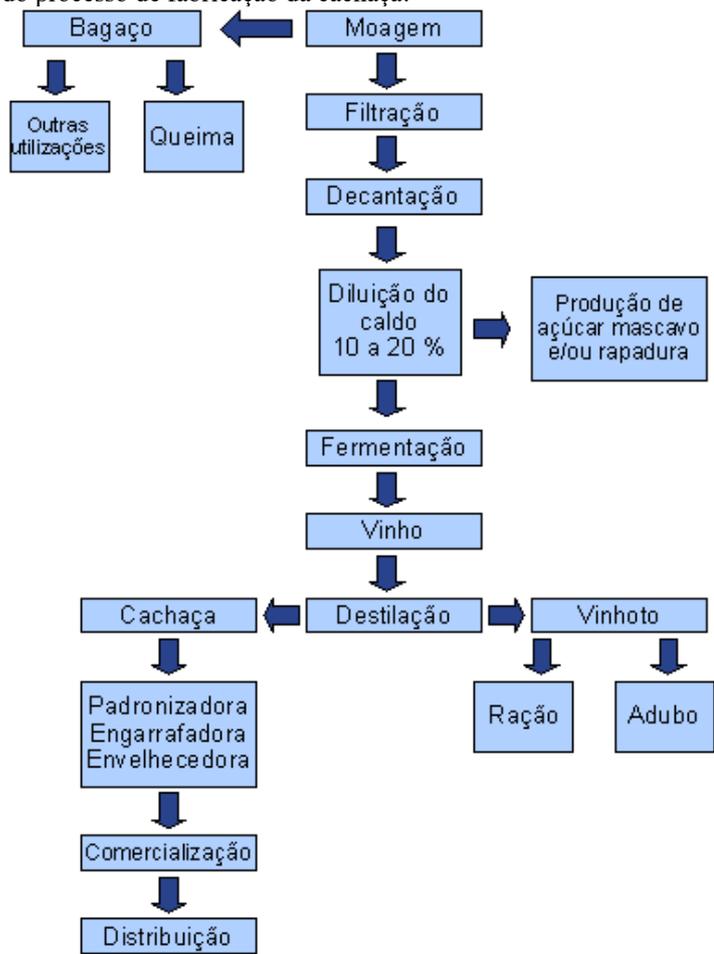
A presente revisão bibliográfica apresenta os principais conceitos referentes ao tema que será abordado, assim contribuindo cientificamente para o desenvolvimento dos métodos de remoção do metal pesado cobre em diversos efluentes.

3.1 CACHAÇA

O setor brasileiro de alimentos e bebidas tem grande importância econômica para o Brasil. Neste contexto, pode-se citar a cachaça como principal bebida alcoólica brasileira.

A cachaça foi feita pela primeira vez no Brasil por escravizados nos engenhos de cana-de-açúcar (SAKAI, 2007). Era uma bebida considerada de baixo status pois era consumida por pessoas de classes sociais com baixo poder aquisitivo. Por muito tempo se tornou a bebida mais consumida no Brasil Colônia. Atualmente seu processo de fabricação consiste no fluxograma representado na Figura 1 abaixo.

Figura 1 - Fluxograma do processo de fabricação da cachaça.



Fonte: Sakai, 2007.

Atualmente, no processo artesanal, a cachaça é produzida em alambique de cobre sendo apreciada por consumidores de todas as classes sociais. Acredita-se que esse metal confere melhor qualidade do odor ao produto, quando comparado aos alambiques de outros materiais, como aço inox, porém, podem contaminar o produto quando o manejo da produção é inadequado (NASCIMENTO et al., 1998; CARDOSO, 2006; LIMA et al., 2009).

Durante o processo de destilação forma-se o "azinhavre" ou "zinabre" $[CuCO_3Cu(OH)_2]$ nas paredes internas dos alambiques de cobre. Esse composto é arrastado pelos vapores

alcoólicos ácidos, durante o processo de destilação da bebida, contaminando o destilado. A defesa ao uso de alambiques de cobre está na capacidade do composto de inibir odor, pois o Cu^{+2} catalisa a conversão de sulfetos em sulfatos, reduzindo, o cheiro desagradável típico dos sulfetos que estariam em cachaças produzidas por alambiques de outros materiais, como por exemplo, o aço inoxidável, portanto, o cobre fornece um aroma conhecido e agradável da cachaça (GUERRA, 2020).

Nas cachaças são encontradas inúmeras substâncias que apresentam características indesejáveis, dentre essas estão o formaldeído, o carbamato de etila e o furfural, potencialmente carcinogênicos. Dentre os narcóticos estão o formaldeído e o benzaldeído. Estes compostos fazem parte da fração orgânica da bebida e sua produção pode ser influenciada pela cana-de-açúcar, na fermentação, no método de destilação e pelo envelhecimento (CARDOSO, 2006; SIEBALD et al., 2002).

Segundo o estudo de Vilela et al. (2005), que tem como objetivo determinar a composição físico-química de cachaças artesanais produzidas no sul do estado de Minas Gerais, foram coletadas vinte e uma amostras de cachaças aleatoriamente em diferentes regiões do Sul de Minas Gerais do Brasil. Realizaram-se as análises de grau alcoólico, acidez volátil, quantificação de cobre, metanol, álcool superior, ésteres e aldeídos. Todas as análises foram realizadas em triplicata e estão representadas da Tabela 1 abaixo. Sabendo disso e analisando os dados apresentados, constata-se que quatorze amostras estão acima do limite permitido, três estão em condições limites e somente duas estão abaixo do índice ideal para a exportação.

Tabela 1 - Análises das cachaças utilizadas em estudo da literatura.

Cachaças	Cobre mg.L ⁻¹	Grau Alcoólico Real a 20 °C % v/v	Acidez Volátil mg.100mL A.A*	Álcool Superior mg.100mL A.A	Aldeídos em Aldeído Acético mg.100mL A.A	Ésteres em Acetato de Etilamg.100mL A.A	Álcool Metílico mg.100mL A.A
1	5,210 ± 0,104	42,00 ± 0,84	81,370 ± 1,627	181,100 ± 3,622	15,920 ± 0,318	59,080 ± 1,182	0,005 ± 0,001
2	8,190 ± 0,164	42,50 ± 0,85	77,400 ± 1,548	127,900 ± 2,558	11,270 ± 0,225	31,730 ± 0,635	0,001 ± 0,001
3	0,810 ± 0,016	46,00 ± 0,92	34,920 ± 0,698	204,600 ± 4,092	8,400 ± 0,168	26,510 ± 0,530	0,012 ± 0,001
4	8,230 ± 0,165	40,00 ± 0,80	93,710 ± 1,874	137,530 ± 2,751	18,240 ± 0,365	80,957 ± 1,136	0,014 ± 0,001
5	6,780 ± 0,136	42,00 ± 0,84	56,820 ± 1,136	260,920 ± 5,218	28,830 ± 0,577	41,850 ± 0,837	0,015 ± 0,001
6	1,210 ± 0,024	38,00 ± 0,76	68,440 ± 1,369	189,030 ± 3,781	4,380 ± 0,088	57,310 ± 1,146	0,002 ± 0,001
7	5,110 ± 0,102	44,00 ± 0,88	34,770 ± 0,695	296,300 ± 5,926	17,750 ± 0,355	45,540 ± 0,911	0,012 ± 0,001
8	4,770 ± 0,095	41,00 ± 0,82	93,290 ± 1,866	213,830 ± 4,277	11,680 ± 0,234	88,780 ± 1,776	0,006 ± 0,001
9	7,570 ± 0,151	40,00 ± 0,80	30,600 ± 0,612	242,450 ± 4,849	18,380 ± 0,368	21,780 ± 0,436	0,020 ± 0,001
10	6,370 ± 0,127	43,00 ± 0,86	288,550 ± 5,651	124,000 ± 2,480	4,600 ± 0,092	92,090 ± 1,842	ND [#]
11	3,480 ± 0,070	44,00 ± 0,88	130,620 ± 2,612	171,640 ± 3,433	8,580 ± 0,172	78,210 ± 1,564	ND
12	5,140 ± 0,103	38,75 ± 0,78	79,770 ± 1,595	162,000 ± 3,240	10,990 ± 0,220	45,960 ± 0,919	0,029 ± 0,001
13	3,048 ± 0,061	47,00 ± 0,94	161,480 ± 3,230	136,180 ± 2,724	10,050 ± 0,201	110,240 ± 2,205	0,025 ± 0,001
14	0,480 ± 0,010	41,00 ± 0,82	18,290 ± 0,366	206,740 ± 4,135	2,950 ± 0,059	27,900 ± 0,558	ND
15	7,380 ± 0,148	41,00 ± 0,82	90,210 ± 1,804	173,180 ± 3,464	33,930 ± 0,679	77,560 ± 1,551	ND
16	5,720 ± 0,114	37,00 ± 0,74	112,700 ± 2,254	156,470 ± 3,129	27,820 ± 0,556	74,680 ± 1,494	ND
17	4,950 ± 0,099	44,00 ± 0,88	33,290 ± 0,666	170,420 ± 3,408	7,850 ± 0,157	24,750 ± 0,495	0,049 ± 0,001
18	1,320 ± 0,026	36,50 ± 0,73	79,640 ± 1,593	118,780 ± 2,376	14,620 ± 0,292	36,620 ± 0,732	0,005 ± 0,001
19	6,010 ± 0,120	40,00 ± 0,80	85,500 ± 1,710	231,560 ± 4,631	12,980 ± 0,260	39,600 ± 0,792	ND
20	9,010 ± 0,180	47,00 ± 0,94	70,670 ± 1,413	169,650 ± 3,393	41,130 ± 0,823	114,890 ± 2,298	0,004 ± 0,001
21	6,480 ± 0,130	44,00 ± 0,88	57,270 ± 1,145	238,710 ± 4,774	7,250 ± 0,145	50,400 ± 1,008	ND

*ND = não detectado

* A.A.= Álcool anidro

Fonte: Vilela et al, 2005.

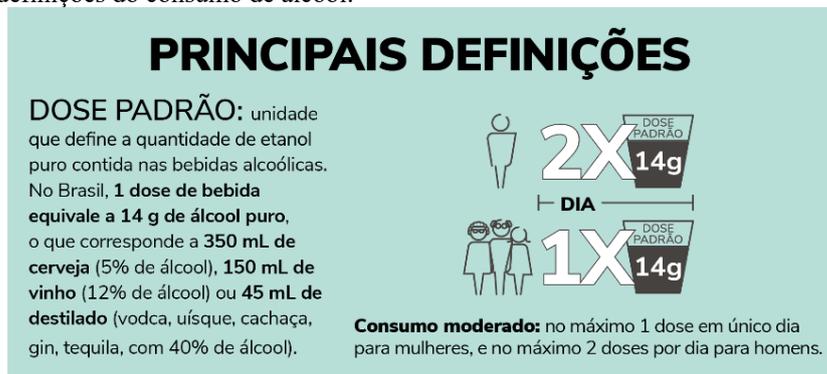
3.2 CONTAMINAÇÃO DE COBRE NA CACHAÇA

O cobre (massa molar de 63,55g/mol) é atualmente extraído em processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos. Os principais produtores do mundo são: Estados Unidos, Peru, China, Austrália, Indonésia e Chile. É um metal dúctil, maleável e de coloração avermelhada.

Segundo Rodrigues, Silva e Guerra (2012) este metal é essencial para o corpo humano, uma vez que se faz necessário em processos biológicos, como na atuação de algumas proteínas do corpo, por exemplo a tirosinase e ceruloplasmina, além de auxiliar tanto no crescimento humano, quanto no desenvolvimento do sistema imunológico e cerebral. Em contrapartida, seu excesso pode trazer prejuízos a saúde, como o câncer, cegueira e até mesmo a morte. Com isso, segundo o Ministério da Saúde, recomenda-se uma dose diária de cobre de 900µg (0,9mg), quantidade suficiente para beneficiar os processos biológicos sem causar danos à saúde.

Segundo a legislação brasileira, o número permitido de cobre na aguardente (cachaça) é de 5mg/L e segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) o consumo diário de álcool não deveria exceder de duas doses, aproximadamente 90mL de cachaça, considerando uma dose padrão de 14g de etanol puro (Figura 2).

Figura 2 - Principais definições do consumo de álcool.



Fonte: Centro de Informações sobre Saúde e Álcool, 2020

Desta forma, considerando o consumo máximo de 90mL de cachaça e a legislação brasileira referente a quantidade de cobre na cachaça 5mg/L, uma pessoa ao tomar o máximo recomendado estaria ingerindo uma quantidade de cobre calculada abaixo:

$$m_{Cu\ consumido} = 90\ mL \times \frac{5\ mg}{1000\ mL} \rightarrow m_{Cu\ consumido} = 0,45\ mg\ Cu$$

Sendo assim, dados da legislação brasileira e OMS apresentam que, o consumo diário máximo de cobre seria de 0,45mg. Portanto, ao consumir uma quantidade de 90mL, aproximadamente duas doses de cachaça, o consumidor não excede o valor recomendado pelo Ministério da Saúde (0,90mg).

No entanto, a concentração máxima de cobre na cachaça (5mg/L) muitas vezes é desrespeitada. A título de exemplo, uma taxa divulgada pelo Diário de Uberlândia (2018) mostra que apenas 10% dos produtores de cachaça no estado de Minas Gerais são regularizados junto ao órgão federal, ou seja, de 8 mil produtores, apenas 800 são regularizados. Desse modo, é possível compreender a importância de avaliar os índices de cobre em aguardentes de cana de açúcar, uma vez que a fiscalização deste produto não é totalmente regulamentada.

Para a realização de análises de cobre em efluentes, é comum a utilização de um espectrofotômetro. De modo que, quanto maior a absorbância, maior será a quantidade de cobre na amostra.

Devido as suas diferentes propriedades físicas e químicas, cada material, apresenta um comprimento de onda ideal que, ao ser utilizado no espectrofotômetro, permite a melhor percepção dos componentes que o compõem. No caso do cobre, segundo Sotile et. al. (2015) o

pico de absorvância para o cobre proveniente do sulfato de cobre seria no comprimento de onda 235nm.

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo espontâneo, que ocorre quando há contato entre a superfície de um sólido com um gás ou um líquido. Esse método ocorre através de interações moleculares, que possibilitam a transferência de massa na região de contato, de forma a determinar a capacidade dos sólidos de se concentrarem na superfície de determinadas substâncias pertencentes ao fluido. Este processo é utilizado para a purificação e separação de substâncias. Denomina-se adsorbato ou adsorvato a substância que é adsorvida, ou seja, será transferida para a superfície do adsorvente (CANTÃO, 2006).

Segundo Nascimento et al. (2014), estas interações podem ocorrer de duas formas, a adsorção química (quimissorção) e física (fisissorção). O processo químico consiste na troca de elétrons, entre o adsorvente e o adsorbato, esse tipo de ligação altera o orbital da substância, modificando sua estrutura e transformando-a em outro composto, portanto, essa interação é dita como irreversível. Com isso, pode-se dizer que a adsorção química possui uma interação forte, uma vez que, faz ligações do tipo covalente ou iônica, ou seja, semelhante a uma reação química, extremamente difícil de ser rompida. Já na fisissorção, são envolvidas forças de Van der Waals, que não alteram o orbital molecular, uma vez que são ligações fracas e, portanto, não modificam a estrutura da substância, permitindo que a adsorção seja reversível.

Para que o processo de adsorção seja eficiente, é vantajoso utilizar adsorventes com grande área superficial e reduzir o tamanho da partícula, aumentando desta forma, a área de atração entre a partícula e a superfície. Além disso, o uso de leitos com baixa porosidade e partículas com alta, auxiliam na quantidade de sítios adsorventes e na difusão do adsorvente dentro da partícula, respectivamente, melhorando a adsorção (FERREIRA et al, 2014).

Com isso, alguns adsorventes são usados em larga escala em processo de secagem, como catalisadores ou suportes de catalisadores, na separação e purificação de gases e líquidos, bem como no controle da poluição, tanto em fase líquida quanto gasosa (CANTÃO, 2006).

A Figura 3 representa o processo de adsorção em uma partícula com uma determinada porosidade.

Figura 3 - Desenho esquemático de uma adsorção.



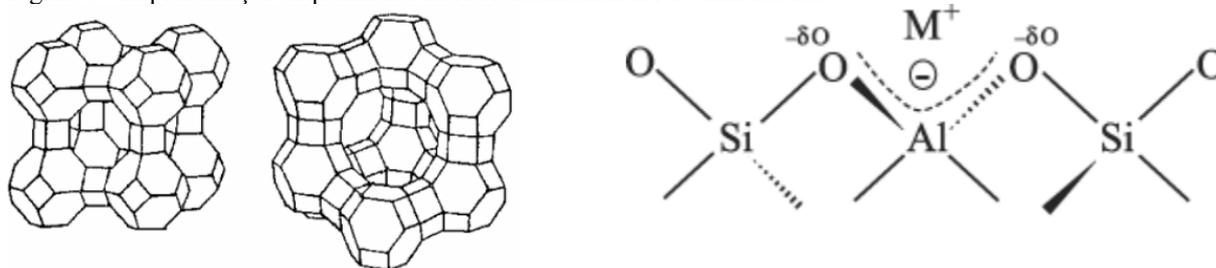
Fonte: KEHL, 2015.

3.4 ZEÓLITAS

As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura tridimensional, compostas por um conjunto de cavidades ocupadas por grandes íons e moléculas de água, ambos com uma liberdade considerável de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (CANTÃO et al, 2010). A capacidade de adsorção das zeólitas é resultante da sua alta área superficial de cerca de $40 \text{ m}^2/\text{g}$ e de sua carga líquida negativa nos canais de sua estrutura, que atraem cátions, tais como metais pesados. Por essas razões, diferentes zeólitas têm sido estudadas como adsorventes de contaminantes metálicos.

A representação dessa estrutura tridimensional é apresentada na Figura 4 abaixo:

Figura 4 - Representação esquemática da rede tridimensional de uma zeólita.



Fonte: Santos, 2011.

A capacidade de adsorção das zeólitas depende do seu volume poroso e do diâmetro dos poros (peneiras moleculares). As principais propriedades de adsorção das zeólitas é causada por

cada átomo de alumínio que introduz uma carga negativa na estrutura, que será neutralizada por cátions diversos (metais alcalinos, alcalinos terrosos, de transição). Esses cátions formam ligações químicas com os adsorvatos e influenciam no tamanho dos poros e nas propriedades de adsorção (SANTOS, 2011).

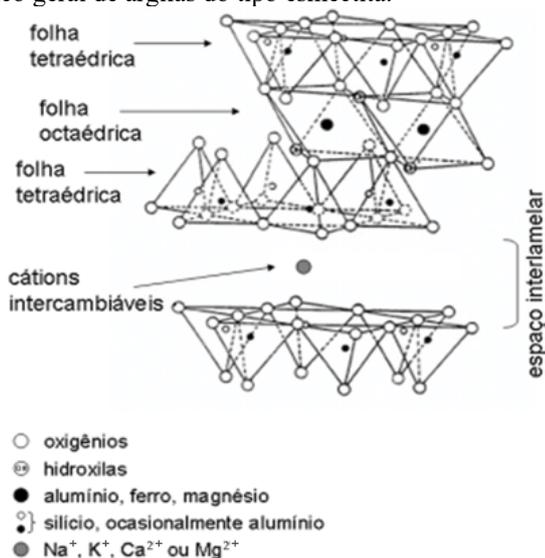
Há utilização dos aluminossilicatos tanto em processos de purificação, quanto em processos de separação, ou seja, nos processos de tratamento de água e efluentes, purificadores de água, corantes, nutrição e produção animal, agricultura, medicinal e industrial (LEGNER, 2019). Nas indústrias, as zeólitas são usadas como meio filtrante, retirando da água: ferro, manganês, matéria orgânica, amônia e metais pesados para torná-la potável, segundo Mariano e Nascimento (2018).

3.5 ARGILA

De acordo com Santos et al. (2002), a argila é um mineral de rochas sedimentares composto de grãos muito finos de silicatos de alumínio, associados a óxidos que lhe conferem diversas tonalidades e propriedades. A argila é composta por argilominerais dos quais contêm elementos alcalinos e alcalinos-terrosos, de estrutura cristalina em camadas lamelares ou de estrutura fibrosa. Estes pertencem a família dos filossilicatos (do grego significa folha) que podem ser definidos como silicatos contendo folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição Si_2O_5 . Esta relação das propriedades adsorptivas podem ser explicadas através da estrutura cristalina própria de cada mineral.

Existem dois tipos de argilas, as catiônicas e as aniônicas. As argilas catiônicas são aquelas encontradas na natureza as quais possuem lamelas de aluminossilicatos carregadas negativamente, que são neutralizadas por cátions localizados no espaçamento interlamelar (usualmente Na^+ e Ca^+). Assim nessas lamelas (formadas por octaedros de alumínio, oxigênio e hidroxilas) podem ocorrer substituições isomórficas do Al^{3+} por Si^{4+} na folha de tetraedros e Mg^{2+} ou Fe^{2+} por Al^{3+} na formação geológica das argilas, resultando em cargas negativas na superfície das lamelas (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Figura 5 - Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita.



Fonte: Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009

Já as argilas aniônicas são sintetizadas, por exemplo, a brucita, possui cargas positivas que se devem às camadas do hidróxido do metal, a qual é equilibrada por ânions e moléculas de água intersticiais (SANTOS, 2011).

As argilas apresentam grande poder adsorvente e podem ser empregadas como peneiras moleculares, agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, suportes catalíticos, agente de filtração e como adsorventes de óleos em água. Entretanto, seu uso na adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada.

Os processos baseados em argilas necessitam de alguns preparos, para que estejam prontas para a adsorção, sendo eles, a desaglomeração, peneiramento e secagem, a fim de se garantir a melhor eficiência de adsorção.

Uma grande vantagem do uso da argila é devido ao seu baixo custo, ou seja, amplia-se sua utilização como carga nas indústrias de plástico, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários, com a finalidade de aumentar o volume e modificar as propriedades dos compostos.

Estudos no início do século XXI investigaram as capacidades de adsorção da argila em várias aplicações, tais como a remoção de metais pesados das águas residuais e a purificação do ar (CAION, 2020).

3.6 CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS

As argilas são constituídas, principalmente, de argilominerais e fazem parte de diversos tipos de solo, devido a variações geológicas se apresentam em várias estruturas, coloração e com propriedades químicas diferentes. Desta forma, esse mineral é dividido em duas categorias principais: argilas primárias e secundárias, que são originadas pela decomposição físico-química do solo e pela sedimentação, respectivamente.

Pela existência de uma vasta aplicabilidade, as argilas, podem ser usadas para fins comerciais estéticos e farmacêuticos, como é o caso da argila verde. Esse tipo de argila precisa ter uma composição que se adeque a questões de inocuidade e microbiológica, uma vez que, é de uso comercial e não pode ser prejudicial à saúde humana (BALDUINO, 2016). Segundo os estudos de Ana Paula, a argila verde, é a argila cosmética que possuem o menor impacto a saúde humana.

Quando falamos de argilas utilizadas para fins industriais, estas precisam ter especificidades para a aplicação em determinado objetivo, isso porque questões físico-químicas, área superficial e capacidade de adsorção que são de extrema relevância.

Uma das argilas utilizadas industrialmente é a bentonita, que é utilizada, não só como meio de adsorção, como também espessante de fluídos de perfuração.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Seguindo os objetivos propostos, foram elaborados procedimentos experimentais e análises nos laboratórios do Centro Universitário FEL.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

- Álcool Etílico 95% P.A./ACS (Neon Reagentes Analíticos)
- Ácido acético glacial 99,8% P.A. (Neon Reagentes Analíticos)
- Sulfato de cobre pentahidrato (Dinâmica Química Contemporânea LTDA)
- Argila montmorillonita (Cosméticos Natalia)
- Argila bentonita

4.1.2 Equipamentos

- Espectrofotômetro digital faixa 190 a 1100nm UV-Vis automático e largura de banda de 2nm (Kasuki)
- Estufa digital de esterilização e secagem
- Mufla
- Filtro
- Chapa de aquecimento
- Funil de bunchner
- Papel indicador universal de pH (Supelco)
- Dessecador com sílica
- Bomba peristáltica KNF SIMDOS® 10
- Leito fixo de 1,0cm diâmetro por 10,5cm de comprimento.
- Analisador de porosidade e área superficial Gemini VII 2390t (Micromeretics)
- Conjunto Millipore
- Picnômetro de gás hélio.
- Bomba de Vácuo

4.2 MÉTODOS

Primeiramente, a aguardente de cana-de-açúcar foi simulada em laboratório, semelhante as marcas de cachaças artesanais fabricadas no Brasil, a partir de uma solução de água destilada e etanol, cuja composição volumétrica é de 40% de etanol e 60% de água, com pH cerca de 4 (LEITE, 2017, p. 2301).

Para o desenvolvimento das soluções de meio sintético, utilizou-se uma base de cálculo de 1 litro de solução pretendendo-se atingir 50ppm de sulfato de cobre pentahidratado. Desse modo, tem-se que a quantidade de mols presente em 50mg de sulfato de cobre:

$$n_{CuSO_4} = \frac{50}{159,609} = 0,31 \text{ mmol}$$

Posteriormente, calcula-se o número de mols de água destilada, a partir da proporção molar de uma molécula sulfato de cobre para cinco moléculas de água:

$$n_{H_2O \text{ em } 50mg} = 0,31 \text{ mmol} \cdot 5 = 1,566 \text{ mmol}$$

Com a quantidade de mols de água destilada, calcula-se a massa da água:

$$m_{H_2O} = 1,566 \cdot 18 = 28 \text{ mg}$$

Em seguida, é realizado o cálculo da massa total do reagente (Sulfato de cobre pentahidratado) necessária para se atingir os 50ppm de sulfato de cobre.

$$m_{Total\ de\ CuSO_4.5H_2O} = 50 + 28 = 78\ mg$$

Portanto, ao adicionar 0,078g de sulfato de cobre em 1 litro de água, obtém-se uma concentração de 50ppm de sulfato de cobre. Desse modo, a fim de se descobrir a concentração apenas do cobre presente na mistura, é feito o cálculo abaixo:

$$n_{CuSO_4.5H_2O} = \frac{78 \cdot 10^{-3}}{249,6} = 0,000312\ mol$$

Por fim, obtém-se a massa de cobre presente em 1 litro de solução:

$$m_{Cu} = 0,000312 \cdot 64 = 0,020g$$

Conclui-se então que ao produzir 1 litro de solução mãe de 20ppm de sulfato de cobre, é necessário adicionar 0,078g de sulfato de cobre pentahidratado.

A partir desses cálculos, em um balão volumétrico de 1L, adiciona-se 400mL de álcool etílico 95%, acrescentado 0,078g de sulfato de cobre (previamente dissolvida em água destilada) e por fim avoluma-se com água destilada. Com o uso da referência de pH da cachaça de pH 4, ácido acético foi gotejado para correção do pH e, em seguida avaliado com um papel indicador de pH universal, de escala 0 a 14.

Em seguida, é preparada uma segunda solução em um balão volumétrico de 1 litro, mas sem a utilização de cobre, nomeada portanto de 0ppm. Para isso, mistura-se 400mL de álcool e avoluma-se o balão volumétrico com água destilada. Com isso, é realizada a correção do pH desse meio, com a mesma técnica da solução anteriormente citada.

A solução 20ppm de cobre foi diluída diversas vezes com a outra solução do meio sintético sem cobre (0ppm), a fim de obter outras soluções de determinadas concentrações necessárias, onde foram utilizadas para a construção da curva de calibração no espectrofotômetro. As análises experimentais e cálculos de quantidade adsorvida serão vistos a seguir.

4.2.1 A quantidade adsorvida

Após analisar os resultados obtidos de concentração, depois da realização dos ensaios, serão calculadas as quantidades adsorvidas (q_e), determinadas pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde q_e é a concentração da fase adsorvente após o equilíbrio (mg de íons metálicos/g adsorvente), C_0 e C_e são as concentrações iniciais e finais de íons metálicos em solução (mg/L) respectivamente, V é o volume de solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).

4.2.2 Comprimento de onda

Para este procedimento foi utilizado o espectrofotômetro digital UV-Vis, a fim de determinar o melhor comprimento de onda para análises das absorvâncias das amostras, ou seja, o comprimento de onda em que o cobre apresente maior sensibilidade, assim podendo ser identificado com maior facilidade. Assim, a partir de uma varredura realizada em laboratório, uma análise combinatória das absorvâncias com diferentes comprimentos de ondas entre 190 nm até 600 nm, foi executada. Esse intervalo foi escolhido devido ao comprimento de onda ideal de 235nm, segundo Sotile et. al. (2015).

4.2.3 Curva de calibração

A curva de calibração tem como objetivo identificar as concentrações das amostras, a partir das absorvâncias, que foram obtidas nos ensaios realizados em seguida com o auxílio do UV-Vis digital. Essa curva é realizada pelo software que acompanha o UV-Vis. A partir dessa curva de calibração, o aparelho automaticamente realiza o cálculo de concentração pela absorvância.

Para a realização da curva de calibração, é necessária uma faixa adequada de concentração de cobre e, com base nas diversas concentrações de cachaças disponíveis no mercado, a partir dos dados contidos na Tabela 1, foi possível identificar o intervalo de contaminação de cobre na cachaça artesanal. Assim, optou-se por trabalhar na faixa de 0ppm a 19,5ppm, cujos valores serão obtidos por diluição da amostra da solução mãe de 20ppm de cobre, preparada anteriormente.

Essa diluição é feita a partir da equação 2:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (2)$$

Com essa equação, é calculado o volume da amostra (V_1) de concentração 20ppm necessária para se atingir as concentrações desejadas, dos tubos de ensaio 25mL. Considerando

C_1 de 20ppm e volume V_2 de 25mL, é calculado um volume para cada concentração estipulada C_2 , apresentada na Tabela 2.

Esse volume é transferido para um tubo de ensaio 25mL com o auxílio de uma bureta de 25ml e posteriormente é avolumado com a solução sintética 0ppm.

Tabela 2 - Volumes utilizados para a construção da curva de calibração.

Concentrações (ppm)	Volume (mL)
0,4	0,5
0,8	1
1,2	1,5
1,6	2
2	2,5
3,2	4
4	5
4,8	6
6	7,5
7,2	9
8	10
9,2	11,5
10	12,5
11,6	14,5
12,4	15,5
13,6	17
14	17,5
15,6	19,5

Fonte: Autores, 2022

4.2.4. Características e tratamento da argila

Para o procedimento experimental de retirada de cobre da cachaça foram utilizadas ambas as argilas mencionadas anteriormente.

As argilas foram calcinadas previamente, por um tratamento térmico, com o objetivo de oxidar a matéria orgânica presentes nos compostos. A calcinação também tem como objetivo a secagem das argilas.

Para isso, foram separadas duas amostras de aproximadamente 20g de argila em cadinhos separados. Em seguida, estas amostras foram espalhadas em pratos de porcelana, como mostrado na Figura 6, para que possa aumentar a área superficial no recipiente e obter maior eficiência na calcinação, a qual foi realizada em uma mufla a 600°C, por 24 horas. Ao

final do aquecimento, as amostras foram armazenadas em um dessecador com sílica, para preservar o nível de umidade da argila, pois este é um equipamento hermético.

Figura 6 - Prato de porcelana utilizado na calcinação das argilas.



Fonte: Autores, 2022.

Sendo a adsorção um fenômeno que consiste essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva relevante, é necessário apresentar uma grande área específica, o que significa ter uma estrutura altamente porosa, a qual exerce influência sobre suas propriedades físicas como por exemplo a densidade real, cuja determinação foi realizada conforme método de picnômetro de gás hélio.

Outra propriedade de grande importância nos adsorventes é a área superficial, que foi obtida a partir da técnica de fissiorção de nitrogênio, realizada no CLM, utilizando o analisador de porosidade e área superficial, modelo Gemini VII 2390t, da marca Micromeretics. Inicialmente, pesou-se um tubo de ensaio apropriado vazio, e então adiciona-se a massa de argila a ser analisada, considerando um intervalo entre 0,15 e 0,25 gramas. Posteriormente, efetuou-se um tratamento térmico para remoção da umidade adsorvida à 250°C por um período de 8h e sob vácuo. Após o tratamento térmico, pesou-se novamente a amostra, obtendo-se o valor real da massa da amostra a ser analisada. A fisissorção foi efetuada a partir de um equilíbrio de 34 pontos, programados nas pressões parciais (P/P0) de 0 a 0,98, já que o objetivo desta caracterização visa o cálculo da área superficial da amostra. Desta forma a área superficial foi obtida pelo ajuste dos resultados segundo modelo B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller).

Com a análise de nitrogênio líquido foi determinado que a argila montmorillonita apresenta densidade real de 1,0883g/cm³ e uma área superficial de 12,8979m²/g. Já a argila

bentonita, apresenta uma densidade real de 0,7703g/cm³ e área superficial de 89,2380m²/g. Assim, assume-se que, posteriormente, ao compararmos ambas as argilas, esperasse que a bentonita tenha maior eficiência de adsorção, pois apresenta maior área superficial e menor densidade real.

4.2.5. Tempo de descarte para a filtração simples

Com o objetivo de realizar uma análise por filtração simples, foi averiguado que para a solução apresentar um resultado fisicamente possível, é necessário “limpar” o papel filtro com água destilada. No entanto, ao realizar esse procedimento, o filtrado apresentará uma concentração imprecisa, já que a água destilada irá tornar a concentração menor, ao diluir a solução.

A fim de eliminar essa diferença de concentração, foi realizado uma análise de determinação do tempo necessário de descarte de solução filtrada inicial, para se encontrar a concentração real da solução. Em seguida, foi calculado o erro percentual para se identificar qual o melhor tempo de descarte para os ensaios, a partir da equação 3:

$$Erro\ experimental = \frac{|Concentração_{experimental} - Concentração_{teórico}|}{Concentração_{teórico}} \quad (3)$$

Após a realização da curva de calibração, com a ajuda de uma proveta de 500mL, preparou-se uma solução 15ppm de sulfato de cobre. Com essa solução, primeiramente foi recolhida uma amostra de filtrado sem que haja o enxágue do filtro.

Em um próximo ensaio, o papel filtro foi enxaguado e em seguida foi colocado aproximadamente 50 mL da solução utilizada para o ensaio anterior. Assim à medida que o filtrado goteja, a solução é coletada em tubos de amostra a cada um minuto, com o auxílio de um cronômetro. Após a realização de vários ensaios com tempos de descarte distintos, com a pretensão de identificar o menor tempo de descarte ideal para encontrar a solução da concentração real da amostra, as soluções coletadas foram avaliadas em um espectrofotômetro.

4.2.6 Ensaios de adsorção

Primeiramente, os testes de adsorção com a argila montmorillonita foram realizados a fim de se compreender e definir o tempo ideal de contato entre a argila e as amostras, a

quantidade necessária de argila para adsorver determinadas concentrações de cobre. Posteriormente, será apresentada a operação unitária mais adequada de separação da argila da solução sintética elaborada.

Por fim, os mesmos testes de adsorção serão feitos com a argila bentonita, com o objetivo de se fazer a análise comparativa de eficiência de adsorção.

Para a determinação da quantidade de argila necessária para adsorver o cobre da cachaça, será feita a análise da cinética de adsorção, a partir de quantidades de argila montmorillonita de aproximadamente 0,1g. Esta quantidade foi aumentada no decorrer do do experimento até 3g, para se averiguar a capacidade da argila analisada de adsorver o cobre.

Com esse objetivo, em um Erlenmeyer de 1 litro, foram adicionados 500mL do meio sintético na concentração de 10ppm, e 0,05g de argila montmorillonita, com o sistema em agitação constante. Desta forma, ao se utilizar um Erlenmeyer fechado, foi realizada a simulação de um reator batelada, como representado na Figura 7 abaixo.

Figura 7 - Simulação de um reator batelada para a adsorção de cobre.



Fonte: Autores, 2022.

A partir do início da agitação, foram retiradas alíquotas de 50mL em intervalos de 10 minutos. Em seguida, cada uma das amostras passou por um processo de filtração simples, para que a argila utilizada fosse separada do meio sintético. Por fim, as soluções filtradas foram submetidas a análise de absorvância no espectrofotômetro, para determinação da concentração.

Durante a execução desse estudo, a quantidade de alíquotas de 50mL retiradas do sobrenadante, alteram o volume final do ensaio. Onde, o experimento se inicia com 500mL, e

o somatório do volume final retirado de alíquotas é de 400 ml, com sobra de apenas de 100 ml no Erlenmayer.

Entretanto, conforme a retirada das alíquotas do meio de reação, afeta consideravelmente o equilíbrio químico, o qual pode ser explicado pelo Princípio de Le Chatelier: aplicando-se uma perturbação qualquer a um sistema em equilíbrio, o sistema responderá de forma a minimizar o efeito desta perturbação e restaurar o equilíbrio sob um novo conjunto de condições (FELTRE,2004). Assim, conforme diminui-se o volume da solução, pode-se afirmar que afeta consideravelmente o equilíbrio químico e a cinética da reação, e conseqüentemente altera o fenômeno de adsorção, tornando inviável a continuação deste método para análises de adsorção.

O método escolhido para solucionar o problema consiste em separar a solução em diversos Erlenmeyers menores (250mL), onde cada um deles irá representar um reator batelada submetido a tempos de contato diferentes. Esse sistema será descrito no tópico seguinte.

4.2.7. Ensaios de adsorção em batelada e determinação da quantidade mínima de argila

Para que não haja a alteração no equilíbrio químico mencionada anteriormente, foram preparadas amostras separadas em Erlenmeyer distintos para cada tempo de contato, onde, manteve-se o volume de solução, e varia-se as concentrações de massa de adsorvente e as concentrações de adsorvato (10 e 12ppm).

A Tabela 3 a seguir, apresenta a matriz de distribuição das amostragens experimentais utilizadas como base para a realização dos estudos, onde são representadas as diferentes concentrações de cobre para determinadas massas de argila.

Tabela 3 - Matriz de pontos a serem analisados.

Matriz com pontos		
Massa de argila (g)	Concentração de cobre (ppm)	
	10	12
m1	Ponto 1	Ponto 2
m2	Ponto 3	Ponto 4
m3	Ponto 5	Ponto 6

Fonte: Autores, 2022

A Tabela 3 é uma matriz com 6 pontos, na qual é possível determinar a quantidade média de argila necessária para reduzir a concentração de cobre de uma aguardente de cana, aos limites da legislação (5ppm).

Para determinar as massas a serem utilizadas, nesta segunda metodologia, foi realizado o cálculo de concentração mássica de argila presente na solução da primeira metodologia.

$$\text{Concentração mássica} = \frac{3 \text{ g}}{500 \text{ mL}} \leftrightarrow \text{Concentração mássica} = 0,006 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

Neste contexto, escolheu-se um volume de 60mL para a as amostras de soluções do meio sintético, pois após a adsorção e filtração, o volume de solução resultante deve ser adequado para preencher a cubeta de quartzo do espectrofotômetro, e obter a leitura de absorbância, logo minimizando possíveis erros experimentais. Portanto, a quantidade de argila utilizada proporcionalmente em 60mL, é calculada pela expressão abaixo:

$$m_{\text{argila}} = 0,006 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 60 \text{ mL} \leftrightarrow m_{\text{argila}} = 0,4 \text{ g}$$

A partir disso, observa-se a princípio um ponto de quantidade de 0,4g de argila para os ensaios, e para uma comparação de eficiência, utilizou-se outros pontos massa 1g de argila e uma menor de 0,2g de argila, representados na Tabela 4.

Tabela 4 - Matriz utilizada como base para as análises.

Pontos	V= 60 mL	
	Massa de argila (g) / Volume de solução (mL)	Concentração de cobre (ppm)
	10	12
0,2/60	Ponto 1	Ponto 2
0,4/60	Ponto 3	Ponto 4
1,0/60	Ponto 5	Ponto 6

Fonte: Autores, 2022

4.2.8. Ensaios de adsorção em batelada com filtração simples

A partir da Tabela 4, foi realizado os experimentos com filtração simples. As análises de adsorção de cobre aconteceram em Erlenmeyers para simular reatores em batelada.

Para se obter as soluções de 250mL de concentrações de cobre de 10 ou 12ppm, foram realizadas diluições da solução do meio sintético de 20ppm de cobre com a solução sem cobre (0ppm), como demonstrado a seguir na Tabela 5 e conforme equação 2, citada anteriormente.

Tabela 5 - Volumes das soluções base necessários para preparar as amostras.

Concentração (ppm)	Volume de solução com cobre (mL)	Volume de solução sem cobre (mL)
10	125	125
12	150	100

Fonte: Autores, 2022

Primeiramente, inicia-se os experimentos, conforme a matriz de pontos base (Tabela 4). Desse modo, para se realizar o ponto 3, por exemplo, adiciona-se, com o auxílio de uma proveta, um volume fixo de 60mL de solução 10ppm em um Erlenmeyer de 250mL com a massa de 0,4g de argila, previamente pesada. Esta mistura será submetida a um tempo de contato específico em agitação constante.

Em seguida, realiza-se a filtração da amostra completa para cada ponto determinado, por meio de filtração simples, evidenciando também que os primeiros minutos de coleta do filtrado são desprezados para leitura correta do valor da concentração, como anteriormente citado.

Assim, para determinar o tempo ótimo de adsorção, estipulou-se nos ensaios deste procedimento experimental o intervalo de tempo até o ponto de saturação da argila, ou seja, o ponto em que o sistema atinge equilíbrio, onde não é adsorvido mais cobre, para cada ponto experimental.

4.2.9. Análise do sobrenadante

Com o objetivo de fazer um comparativo entre as técnicas de separação da argila do meio sintético a ser analisado, foi realizado outro método experimental. A diferença principal entre esse procedimento em relação à filtração simples, é que a cachaça simulada com cobre e argila não permanece em constante agitação.

Primeiramente, é pesado 0,1g de argila montmorillonita em um Erlenmeyer de 1L. Em seguida, é colocado 500mL de solução 10ppm nesse Erlenmeyer.

Após a argila ter sido acrescida no meio, são recolhidas amostras do sobrenadante da mistura e diretamente analisadas no UV-Vis digital. Para este experimento, a primeira alíquota de 20mL é retirada após o tempo de 2 minutos, com auxílio de uma pipeta de 20mL. As amostras foram obtidas até 72 minutos, em que foi um intervalo suficiente para analisar a alteração das concentrações.

É de extrema importância, que essa amostra coletada não contenha argila, para não alterar os resultados de concentração que serão obtidos no UV-Vis digital. Por esse motivo que foi escolhido trabalhar com um grande volume de solução e uma pequena quantidade de argila.

Dessa forma, é visto que a solução não pode ser agitada, uma vez que os grãos de argila ficam em suspensão atrapalhando a análise da concentração. Então, para os primeiros ensaios dessa metodologia é necessário utilizar menor quantidade de argila, pois poderá existir contaminação com a argila.

4.2.10. Filtro com seringa

Outra metodologia utilizada com a finalidade de comparar métodos, foi a filtração com o uso de seringa com filtro. Essa metodologia se baseia em uma seringa que suga a solução. Assim como é mostrado na Figura 8:

Figura 8 - Filtro com seringa



Fonte: Autores, 2022.

Segundo dados técnicos do fornecedor Merck, os filtros de seringa são dispositivos de uso único baseados em membrana de nitrocelulose, em que são utilizados para a remoção de impurezas particuladas de amostras líquidas e gasosas antes da análise por métodos que incluem

HPLC, cromatografia iônica, cromatografia gasosa, ICP e testes de dissolução. A filtração adequada de amostras melhora a qualidade e a consistência dos resultados analíticos.

Essa metodologia fez uso de dois tipos de filtros membranas. A primeira é uma membrana de celulose com maior espessura e poros maiores, a qual é utilizada para metodologias diversas, quando não há a necessidade de uma filtração mais intensa.

Já a segunda é uma membrana da marca Merck para análise bioquímica, a qual possui poros com tamanho de 0,45 μ m e 47mm de diâmetro. Esta membrana é aplicada em metodologias que envolvem processos microbiológicos, ou seja, essenciais para ser utilizado quando o filtro retenha partículas nanométricas.

Para a realização do procedimento experimental, inicia-se de forma manual o processo da filtração, ligando-se a seringa ao filtro, previamente com a membrana colocada dentro. Na outra ponta do filtro, um tubo de silicone é colocado, o qual ficará dentro da solução com argila.

Primeiramente, foram realizados os ensaios com a solução de maior concentração, os quais compreendem o ponto 4 da matriz da Tabela 4 (0,4g de argila e solução 12ppm), e retira-se alíquotas com a seringa nos tempos de 5 a 30 minutos.

A técnica de filtração consiste em puxar a solução com a seringa, de uma forma inclinada, para que dentro da seringa seja inserido apenas ar. Em seguida, posiciona-se a seringa para cima e retira-se todo o ar de dentro da seringa. Por fim, a amostra é coletada, puxando com a seringa de uma maneira cuidadosa, para que o líquido seja devidamente filtrado pela membrana. Ao final, o líquido filtrado da seringa, é analisado no UV-Vis digital para se obter a concentração adsorvida.

4.2.11. Sistema de filtração à vácuo

O sistema de filtração à vácuo utiliza um conjunto Millipore, que consiste em um sistema de um kitassato de 1L e acima um copo de vidro de 300mL que são acoplados com o auxílio de uma pinça de alumínio, junto a um funil com placa sinterizada que contém um filtro membrana mencionado na metodologia de filtro para a seringa. Este sistema está representado na Figura 9 a seguir:

Figura 9 - Conjunto Millipore para filtração à vácuo.



Fonte: Autores, 2022.

O procedimento experimental é realizado com o mesmo método dos experimentos anteriores, no entanto, a filtração é realizada a vácuo.

Após preparo de solução de concentração específica com argila de acordo com a Tabela 4 de matriz de pontos, realiza-se o preparo dos reatores bateladas de 250mL, e por fim, as soluções são filtradas com o conjunto Millipore. O filtro membrana, após o experimento no conjunto é mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Filtro à vácuo após a filtração.



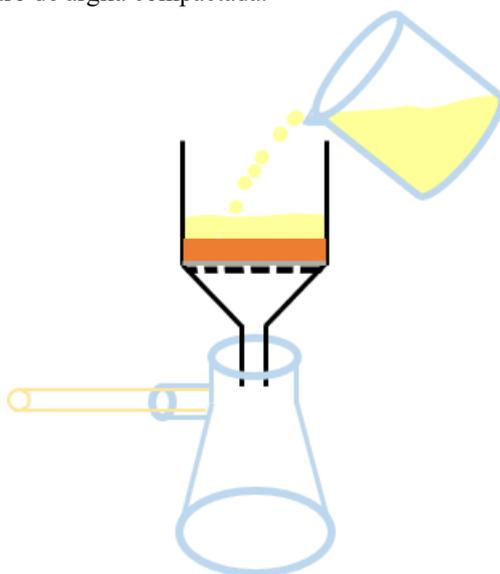
Fonte: Autores, 2022.

Após o tempo previamente determinado de adsorção, as amostras possuem as suas concentrações de cobre analisadas no UV-Vis digital.

4.2.12. Filtro de argila

Ao realizarmos os experimentos anteriores, percebemos que as argilas, após a sua utilização, seriam descartadas, gerando grandes quantidades de resíduo. Portanto, a possibilidade de reutilização dessas argilas foi avaliada a partir da transformação desses adsorventes em um filtro. Dessa forma, os filtros poderiam ser utilizados até a sua saturação, eventualmente, lavados e calcinados novamente. O filtro de argila compactada é ilustrado na Figura 11 abaixo.

Figura 11 - Representação do filtro de argila compactada.



Fonte: Autores, 2022

Para realizar o procedimento de filtração à vácuo, emprega-se um funil de Büchner com um papel de filtro umedecido com água, em seguida, acrescenta-se o adsorvente compactado e previamente pesado. No filtro é despejado 50mL da solução de meio sintético, de 4,8ppm de sulfato de cobre, em virtude desta concentração ser a máxima encontrada nas cachaças analisadas, como visto anteriormente na Tabela 1.

Seguindo com o experimento cujo objetivo é medir a capacidade de adsorção da argila, despejou-se consecutivamente a mesma quantidade de 50mL do meio sintético, para se determinar a capacidade de saturação da argila. Em seguida, foi coletado a amostra do fundo

do kitassato e medida sua absorvância, assim obtém-se o valor da concentração em ppm no espectrofotômetro. Repete-se o processo de filtração, para que a concentração de cobre da amostra seja inferior à 5ppm, conforme o limite estabelecido pela legislação brasileira.

4.2.13. Coluna de leito fixo

Os processos descontínuos, popularmente conhecidos como batelada, representados anteriormente podem ser substituídos por um processo contínuo a partir da utilização de uma coluna de leito fixo, neste equipamento ocorre o processo de fluidização. Esse sistema de adsorção, permite que o volume de fluido a ser tratado seja recuperado (GASPAR, 2003).

Sistemas em leito fixo são frequentemente utilizados na remoção de poluentes orgânicos de efluentes líquidos (TREYBAL, 1955). Esse método é uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de adsorção-dessorção, permitindo um uso mais eficiente do adsorvente assim como é mostrado por Sousa et al. (2007) e Lodeiro et. al. (2006).

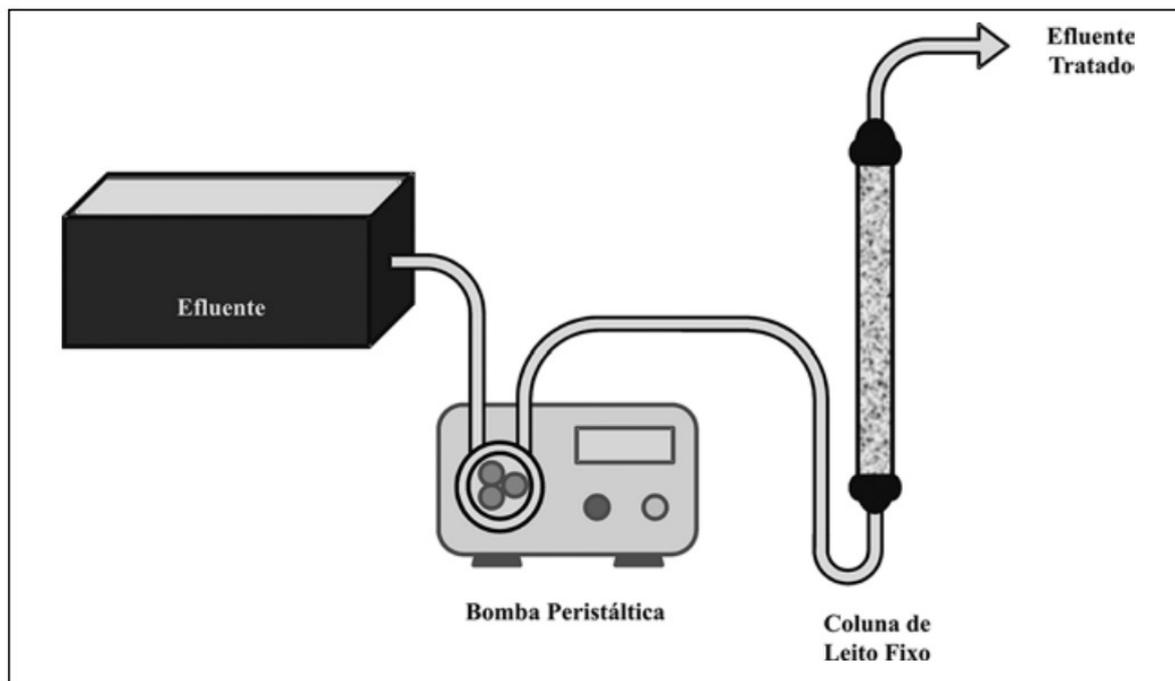
Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna. Nesta são adicionadas partículas do adsorvente, com características específicas, para serem colocadas em contato com a solução a ser tratada, como pode ser visto na Figura 12.

O bombeamento que ocorre através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente, com o auxílio de uma bomba peristáltica (GASPAR, 2003). Em tal sistema, a concentração do adsorvato nas fases líquidas e sólidas variam no espaço e no tempo. Inicialmente, a concentração do adsorvato efluente à coluna é baixa, uma vez que o adsorvente pode, efetivamente, reter os compostos (adsorvatos) que entram na coluna.

De acordo com Nascimento et. al. (2014), inicialmente, a massa de adsorvente remove o soluto da solução rapidamente, reduzindo a sua concentração na saída da coluna. No início, a solução efluente está praticamente livre de soluto, logo, o adsorvente terá capacidade de removê-lo totalmente.

Nessa situação, conforme é realizado o ensaio, a camada inicial de argila no leito, a qual recebe a solução, começa a saturar e a adsorção perde sua eficiência. No momento em que toda a zona de adsorção alcança a saturação total, a concentração de soluto no efluente na saída do leito aumenta rapidamente e espera-se que atinja o valor da concentração na solução inicial (C_0).

Figura 12 - Demonstração de um processo de adsorção por leito fixo.



Fonte: Nascimento et. al., 2014

Conforme demonstrado na Figura 12, realizou-se o empacotamento da coluna do leito fixo, com a argila e posteriormente, o leito foi preenchido, primeiramente com algodão na saída do leito, para que a solução não fosse contaminada com argila. Assim como esferas de vidro, em suas extremidades, para evitar haja um caminho preferencial, dessa maneira, garante-se que o efluente passará pelo leito de maneira aproximadamente uniforme e terá contato superficial total com a argila.

As análises do leito fixo, foram realizadas de acordo com o ensaio ótimo de reator batelada da argila mais crítica, ou seja, aquela que apresentou menor eficiência de adsorção. Desse modo, acredita-se que se o leito for eficiente para essa argila, provavelmente será para argilas de melhor rendimento de adsorção. Desta maneira, determinou-se usar a solução de meio sintético de 12ppm de cobre em todos os ensaios da coluna de leito fixo.

Para o devido empacotamento do leito, obtém-se uma equivalência entre a solução final do processo contínuo (leito fixo) e a solução final do ensaio ótimo obtida no processo batelada para cada argila. Portanto, foi realizado o teste com a argila montmorillonita, cujo processo batelada apresentou um ensaio ótimo de 1,5g em 60mL de solução com tempo de 15 minutos, logo, como deve-se garantir o espaço das esferas de vidro e algodão, a quantidade proporcional de argila necessária no leito fixo será o dobro, ou seja, 3 gramas, para esta dimensão do leito.

Para a determinação da vazão que será utilizada no leito fixo, deve-se analisar primeiramente o tempo de residência do meio sintético no sistema, a partir da equação abaixo:

$$\text{Tempo de residência} = \frac{\text{volume de argila (mL)} * \text{tempo ótimo da batelada (min)}}{\text{volume da batelada (mL)}}$$

Onde, o tempo de residência do meio sintético no sistema será calculado em minutos.

Em seguida, determina-se a vazão utilizada:

$$\text{Vazão (ml/min)} = \frac{\text{volume de argila (mL)}}{\text{tempo de residência (min)}} * \frac{\text{argila leito (g)}}{\text{argila batelada (g)}}$$

Posteriormente, pesou-se 3 gramas de argila para o empacotamento da coluna, realizou-se a leitura do volume total do reator, presente na bomba peristáltica, sendo este igual a 6,5mL. Considerando que o reator obteve somente metade de sua capacidade preenchida, a fim de se dar espaço ao algodão, esferas de vidro e argila, o sistema terá 3,25mL de seu interior ocupado por argila, portanto o volume de vazios é 3,25mL, será utilizado para encontrar os valores de tempo de residência e a vazão exemplificados abaixo:

$$\text{tempo de residência (min)} = \frac{3,25 \text{ mL} * 15 \text{ min}}{60 \text{ mL}} = 0,813 \text{ min}$$

$$\text{Vazão} = \frac{3,25 \text{ mL}}{0,813 \text{ min}} * \frac{3 \text{ g}}{1,5 \text{ g}} = 8,0 \text{ mL/min}$$

A partir dos cálculos apresentados, determinamos nas tabelas 6 e 7, as condições físicas que serão submetidas a argila analisada.

Tabela 6 - Vazão e tempo de residência no fixo com 3 gramas de argila montmorillonita.

Teste	Tempo residência (min)	Vazão (ml/min)
1	0,813	8,0
2	1,625	4,0
3	3,250	2,0

Fonte: Autores, 2022

Tabela 7 - Vazão e tempo de residência no leito fixo com 5 gramas de montmorillonita.

Teste	Tempo residência (min)	Vazão (ml/min)
4	9,028	2,0
5	18,055	1,0

Fonte: Autores, 2022

4.2.13. Análise de recuperação das argilas

Com o objetivo de se verificar a possibilidade de reutilização das argilas, foi realizada uma análise que, a partir das argilas já utilizadas em todos os estudos anteriores, faz a comparação de eficiência entre a argila nova (não utilizada) com a argila velha (já utilizada). Para isso, toda a argila gasta nas análises anteriores foi lavada e calcinada novamente, pelo mesmo processo descrito no início deste trabalho.

Assim, aproximadamente 5 gramas de argila, é lavada duas vezes, com aproximadamente de 2L de água destilada e filtrada por filtração à vácuo. Em seguida, ambas as argilas são calcinadas. Por fim, mistura-se 1,0 grama de cada argila em 60mL de solução 12ppm. Todas as análises são retiradas no tempo ideal de adsorção, para que sejam analisadas no espectrofotômetro.

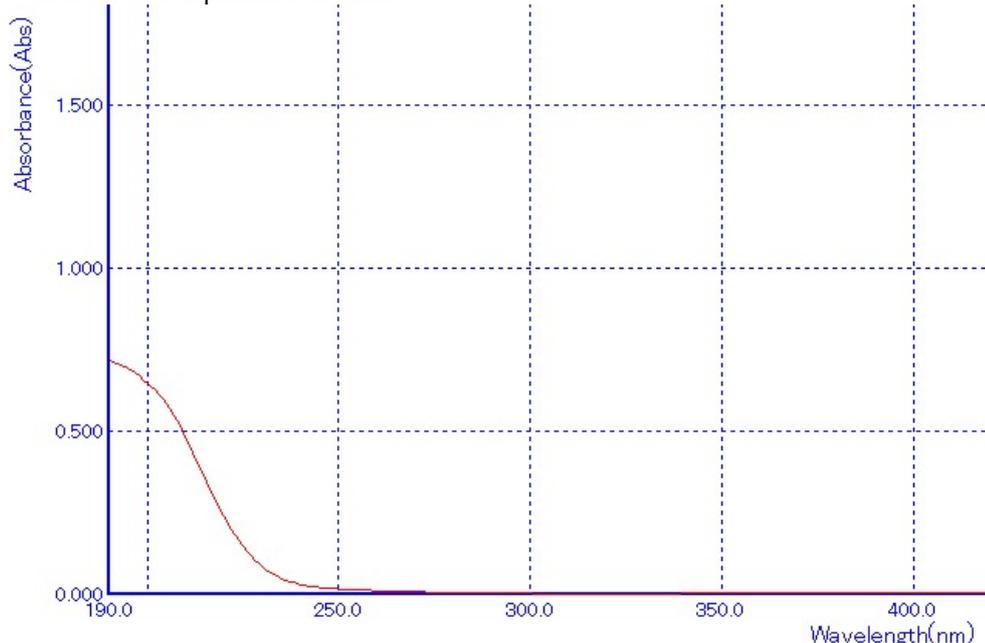
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização dos procedimentos descritos na metodologia, obteve-se os resultados. Estes serão apresentados, analisados e discutidos adiante.

5.1 COMPRIMENTO DE ONDA

A solução de cachaça simulada contendo 20ppm de cobre foi submetida ao ensaio de varredura do comprimento de onda ideal para a detecção do cobre nela contida, cujo resultado é apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Varredura de comprimento de onda.



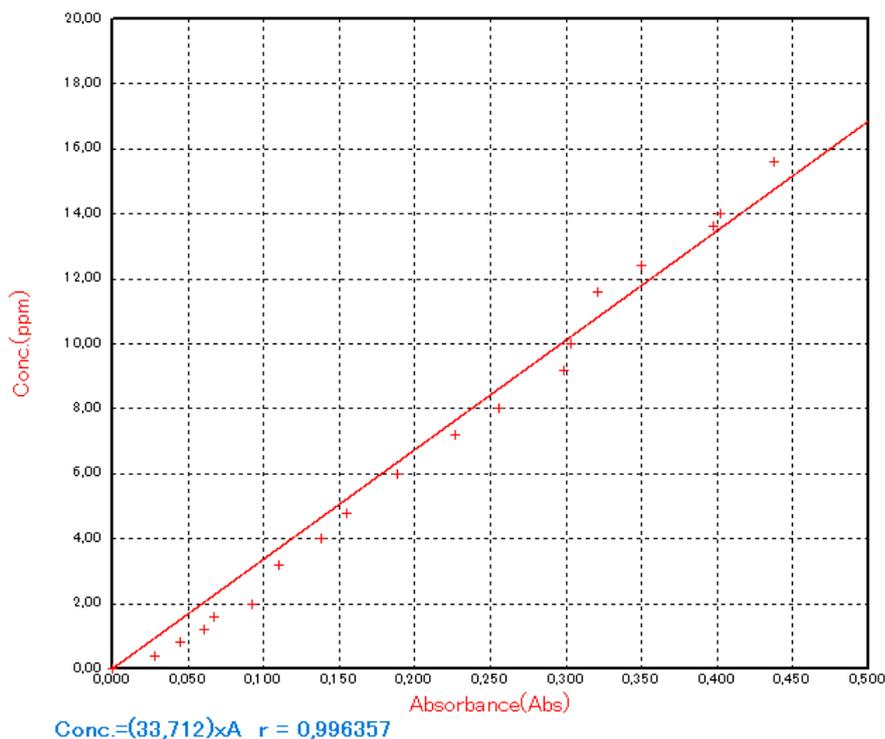
Fonte: Autores, 2022

A partir da Figura 13 verifica-se que o melhor comprimento de onda é o de 190 nm para identificação de cobre nas próximas amostras. Entretanto como 190 nm é o limite inferior do equipamento, foi utilizado comprimento de onda de 210 nm ao longo deste estudo, para evitar desvios nas medidas de absorbância, resultando em concentrações não confiáveis.

5.1.1 Curva de calibração

A curva de calibração foi realizada de forma automática pelo software do UV-Vis digital, que utilizou como base os volumes da Tabela 2. Então, após serem lidas as absorbâncias para cada concentração de cobre das soluções simuladas, a curva de calibração é gerada, como mostra a Figura 14, abaixo:

Figura 14 - Curva de calibração utilizada.



Fonte: Autores, 2022

Assim, todos os dados de absorbância apresentados, foram calculados pelo próprio software do UV-Vis, e convertidos a concentração respeitando a reta da Figura 14.

5.2 FILTRAÇÃO SIMPLES

5.2.1 Tempo de descarte para a filtração simples

Ao preparar a filtração simples, foi necessário retirar todos os resíduos presentes no papel filtro com água destilada. No entanto, este procedimento, altera concentração real das amostras, para soluções diluídas. Portanto, esse teste mostra o tempo ideal de descarte para resultar na concentração real do experimento. Assim, como mencionado anteriormente, foram realizados testes com concentração de 15ppm. Os resultados estão representados na Tabela 8.

Tabela 8 - Análise de tempo de descarte.

Tempo (min)	Abs(210,0nm)	Conc.(ppm)
Solução utilizada	0,454	15,321
Com o papel de filtro seco		
0	0,606	20,422
Com o papel de filtro molhado		
0	0,422	14,234
1	0,423	14,245
2	0,404	13,625
3	0,423	14,275
4	0,393	13,264
5	0,406	13,677
6	0,413	13,927
7	0,403	13,574
8	0,371	12,505
9	0,384	12,942

Fonte: Autores, 2022

Desse modo, conclui-se que ao filtrar a solução sem molhar o papel filtro, obtém-se uma concentração 25% maior do que a real. Já nos ensaios com o papel de filtro molhado, é observado que nos primeiros minutos do experimento, já são obtidas concentrações próximas a real. No entanto, a concentração real ainda não foi alcançada, deste modo, o erro experimental das amostras foi calculado, a fim de se averiguar qual a melhor condição de descarte para o filtrado. Assim tem-se:

Tabela 9 - Cálculo dos erros percentuais.

Tempo de descarte			
Tempo (min)	Abs(210,0nm)	Conc.(ppm)	Erro percentual (%)
solução usada	0,454	15,321	
Com o papel filtro seco			
0	0,606	20,422	33,29%
Com o papel filtro molhando			
0	0,422	14,234	7,09%
1	0,423	14,245	7,02%

Tempo (min)	Abs(210,0nm)	Conc.(ppm)	Erro percentual (%)
2	0,404	13,625	11,07%
3	0,423	14,275	6,83%
4	0,393	13,264	13,43%
5	0,406	13,677	10,73%
6	0,413	13,927	9,10%
7	0,403	13,574	11,40%
8	0,371	12,505	18,38%
9	0,384	12,942	15,53%

Fonte: Autores, 2022

Portanto, determinou-se que não há necessidade de um tempo de descarte, uma vez que o menor erro percentual ocorreu no tempo de zero minutos. Desta forma, as amostras seguintes serão recolhidas logo após o início da filtração.

5.2.2. Ensaio de adsorção

Após a realização do procedimento experimental, os primeiros estudos, realizados com a argila montmorillonita, foram feitos com a uma massa inicial de 0,05g e 10ppm de solução, a fim de se analisar o quanto dessa argila deveria ser utilizado para que haja a adsorção do cobre da aguardente de cana de açúcar. Os resultados alcançados estão representados na Tabela 10, abaixo:

Tabela 10 - Análise de 50 minutos com 0,05g de montmorillonita e 500mL de solução.

Tempo de agitação (min)	Abs(210.0nm)	Conc.(ppm)
10	0,223	7,52
20	0,289	9,74
30	0,201	6,78
40	0,196	6,61
50	0,204	6,88

Fonte: Autores, 2022

Com este estudo, foi possível observar que durante os 50 minutos de reação, houve alteração na concentração inicial de 10ppm, portanto, prova-se que a argila montmorillonita possui a capacidade de adsorver o cobre. No entanto, a concentração limite determinada pela legislação brasileira, ainda não foi alcançada. Neste contexto, a massa de argila para o estudo

foi aumentada para 3 gramas e analisada novamente, para se garantir, com um aumento brusco na quantidade de argila que a adsorção do cobre irá ocorrer.

5.2.3 Determinação da quantidade mínima de argila

Conforme a metodologia mencionada anteriormente, e com os testes realizados, verifica-se que uma nova análise, na qual se utilizou 3 gramas de argila montmorillonita, contribuiu para confirmar hipóteses sobre a quantidade mínima de argila necessária para atingir o objetivo (valores menores que 5ppm de concentração de cobre), como mostrado na Tabela 11, abaixo:

Tabela 11 - Análise de 3 gramas de montmorillonita com 10ppm de solução.

Tempo de agitação (min)	Abs(210.0nm)	Conc.(ppm)
20	0,105	3,54
20	0,117	3,94
30	0,114	3,84
30	0,115	3,88

Fonte: Autores, 2022

Com isso, pode-se concluir que a argila adsorve o cobre presente no meio sintético, em virtude da concentração da solução inicial de 10ppm diminuir e alcançar aproximadamente 4ppm, em apenas 20 minutos.

Logo, assume-se que até uma certa concentração de cobre, mais precisamente até um limite de 12ppm, concentração de cobre máxima encontrada em cachaças artesanais, como mostrado na Tabela 1, as amostras de cachaças terão o cobre adsorvido e poderão ser adequadas a legislação.

5.2.4 Determinação do tempo ótimo de adsorção

5.2.4.1. Estudo da montmorillonita

De acordo com a Tabela 4 de matriz de pontos, realizou-se ensaios com massas de argila pré-determinadas e concentrações de cobre na cachaça sintética próximas aos valores reais do mercado, segundo os estudos de Vilela et al. (2005). Os resultados para essas análises são mostrados na Tabela 12, a seguir:

Tabela 12 - Resultados obtidos através da matriz de pontos da argila montmorillonita.

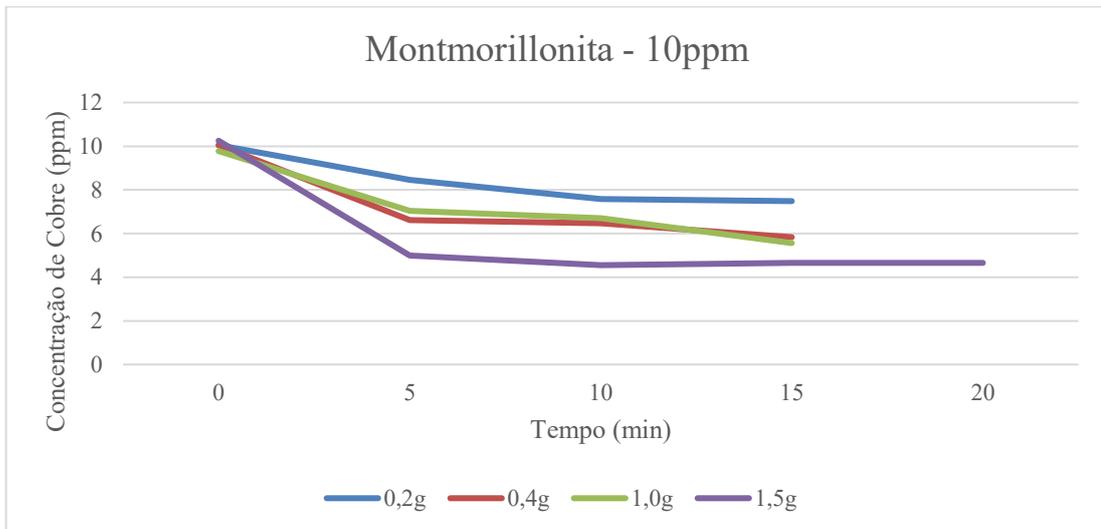
Massa de argila (g)	Concentração de cobre (ppm)					
	10			12		
	Tempo (min)	Abs(210.0nm)	Conc.(ppm)	Tempo (min)	Abs(210.0nm)	Conc.(ppm)
0,2g	0	0,298	10,046	0	0,354	11,934
	5	0,251	8,462	5	0,326	10,990
	10	0,225	7,585	10	0,284	9,574
	15	0,222	7,484	15	0,268	9,035
0,4g	0	0,298	10,046	0	0,374	12,608
	5	0,196	6,608	5	0,313	10,552
	10	0,192	6,473	10	0,271	9,136
	15	0,173	5,832	15	0,267	9,001
1,0g	0	0,290	9,776	0	0,344	11,597
	5	0,209	7,046	5	0,267	9,001
	10	0,199	6,709	10	0,189	6,372
	15	0,165	5,562	15	0,204	6,877
1,5 g	0	0,304	10,250	0	0,355	11,968
	5	0,148	4,990	5	0,187	6,304
	10	0,135	4,550	10	0,195	6,574
	15	0,138	4,650	15	0,17	5,731
	20	0,138	4,650	20	0,159	5,360

Fonte: Autores, 2022

Desta forma, como demonstrado pela Tabela 12, foi possível afirmar que, devido a redução da concentração de cobre no meio sintético ao longo do tempo, a argila montmorillonita pode adsorver o cobre. A argila conseguiu adsorver cerca de metade do cobre presente nas soluções, deixando os sistemas com valores próximos e até dentro do limite de especificação, em 15 minutos de experimento.

Com os dados obtidos, gráficos representados nas Figuras 15 e 16, exemplificam o comportamento da adsorção para cada concentração de cobre analisada.

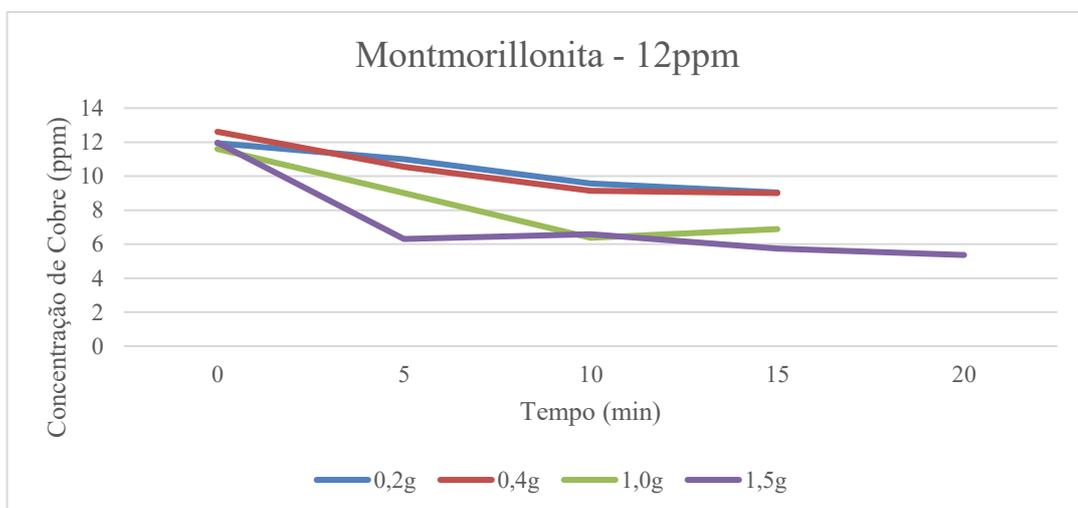
Figura 15 - Análise dos pontos de adsorção da argila montmorillonita para 10ppm.



Fonte: Autores, 2022

A partir do gráfico acima, referente aos ensaios do reator batelada utilizando diferentes quantidades de argila montmorillonita com solução de 10ppm do meio sintético, observar-se o processo de adsorção ao decorrer do tempo, resultados com ótima variação de concentração inicial e final, ou seja, já nos primeiros 5 minutos de ensaio houve uma queda de mais de 15% na concentração de cobre para todas as massas de argila. Percebe-se também relação inversamente proporcional da concentração de cobre com quantidade de argila utilizada, justificando a queda aproximadamente linear encontrada no gráfico e próxima ao limite da capacidade de adsorção.

Figura 16 - Análise dos pontos de adsorção da argila montmorillonita para 12ppm.



Fonte: Autores, 2022

A partir do gráfico acima, referente aos ensaios do reator batelada utilizando diferentes quantidades de argila montmorillonita com solução de 12ppm do meio sintético, observar-se o processo de adsorção no decorrer do tempo. Os resultados de concentração final foram maiores em relação a 10ppm, uma vez que a concentração inicial é maior.

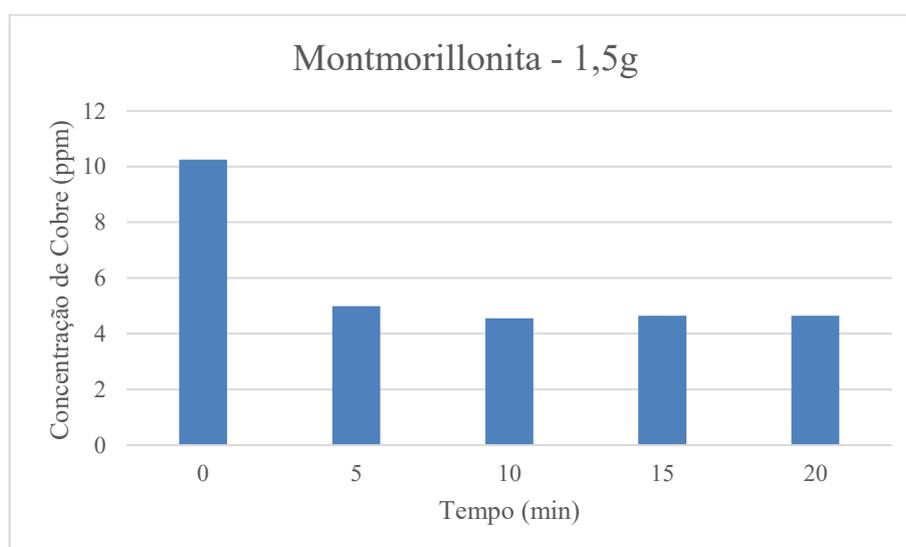
Foi evidenciado também, que a quantidade de argila montmorillonita ideal será de 1,5g tanto para os ensaios de 10ppm, quanto para 12ppm, pois a concentração de cobre presente na solução com 10ppm diminui para aproximadamente 4,9ppm em 5 minutos, o que demonstra o alcance do limite imposto pela legislação, além de uma boa eficiência e capacidade de adsorção. Com essa mesma massa, posteriormente, em 20 minutos, a concentração entra no estado estacionário, isto é, ocorre a saturação do adsorvente, não ocorrendo mais adsorção do cobre.

Já no ensaio de 12ppm de solução do meio sintético destaca-se a redução da concentração de cobre para 5,4ppm em 20 minutos de tempo de contato, numericamente próximo ao objetivo de 5ppm.

Desta maneira, foi comprovado nestes ensaios que ao utilizar uma quantidade de argila montmorillonita maior, o sistema alcança as concentrações de cobre menores do que 5ppm, se adequando a legislação brasileira.

Na Figura 17, abaixo, faremos a análise do comportamento da curva de adsorção da argila montmorillonita.

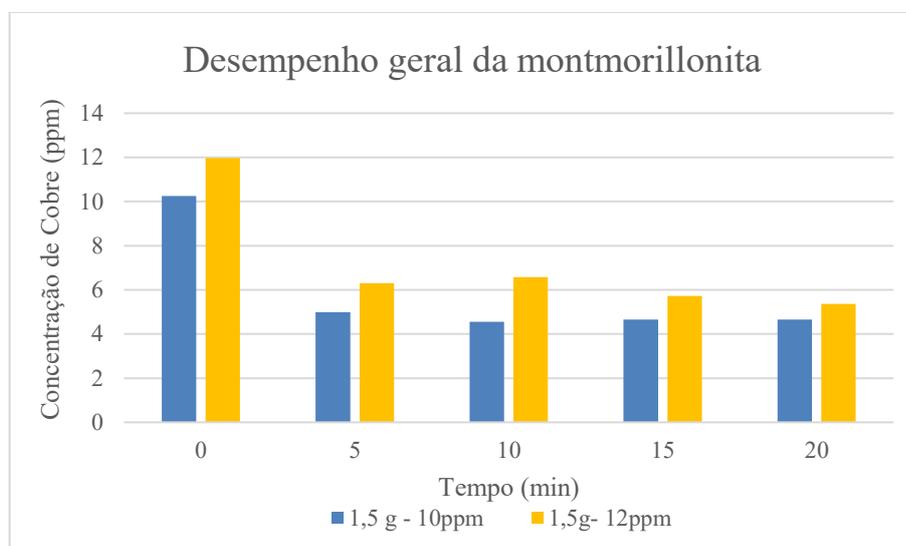
Figura 17 - Análise do desempenho de 1,5g argila montmorillonita em 10ppm de solução.



Fonte: Autores, 2022

Nesse gráfico, é possível observar ao se utilizar 1,5g gramas dessa argila, consegue-se um desempenho de cerca de 55% de adsorção de cobre do sistema, em um intervalo de 15 a 20 minutos. Essa descoberta auxiliou na determinação do tempo ótimo de adsorção para a argila analisada, no qual exemplificou-se na Figura 18, que a massa de 1,5 gramas de argila montmorillonita em 10ppm teve uma ótima eficiência de adsorção com relação a 12ppm, em que conseguiu atingir o limite de concentração menor a 5ppm, definido pela legislação brasileira.

Figura 18 - Comparação entre o desempenho da argila montmorillonita em 10ppm com 12ppm.



Fonte: Autores, 2022

Ao se comparar o desempenho da montmorillonita mediante as concentrações de 10 e 12ppm com 1,5g (Figura 18), percebe-se que mesmo com uma redução de cerca de 55% da quantidade de cobre, a solução com 12ppm ainda apresentou uma quantidade de cobre remanescente maior do que é permitida pela legislação. No entanto, como houve uma redução constante e pode-se alcançar um valor de 5,3ppm, muito próximo do desejado, entende-se que poucos minutos a mais deixariam a solução adequada para consumo.

Por outro lado, a análise com de 10ppm em 20 minutos, apresentou valores dentro do esperado, o que demonstra uma boa eficiência de adsorção.

5.2.4.2. Estudo da bentonita

Após esses resultados, o mesmo processo foi executado para a argila bentonita apresentados a seguir.

Tabela 13 - Resultados obtidos através da matriz de pontos da argila bentonita.

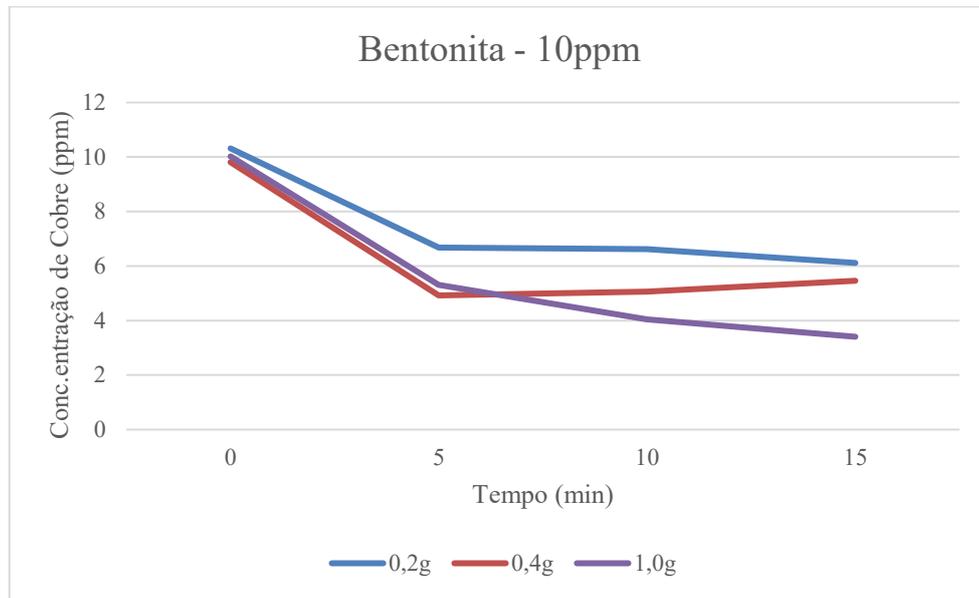
Massa de argila (g)	Concentração (ppm)					
	10			12		
Tempo (min)	Abs(210.0nm)	Conc.(ppm)	Tempo (min)	Abs(210.0nm)	Conc.(ppm)	
0,2g	0	0,306	10,316	0	0,357	12,035
	5	0,198	6,675	5	0,232	7,619
	10	0,185	6,626	10	0,23	7,585
	15	0,18	6,114	15	0,234	7,889
0,4g	0	0,291	9,810	0	0,347	11,698
	5	0,146	4,922	5	0,257	8,664
	10	0,15	5,057	10	0,156	5,259
	15	0,162	5,461	15	0,137	4,618
1,0g	0	0,296	9,979	0	0,343	11,563
	5	0,157	5,303	5	0,096	3,236
	10	0,120	4,045	10	0,056	1,888
	15	0,101	3,405	15	0,042	1,416

Fonte: Autores, 2022

Diferente da montmorillonita, a partir de 0,4g de bentonita, já é possível reduzir a concentração de cobre até valores dentro do limite esperado. Foram necessários 5 minutos para a solução de 10ppm e 15 minutos para a solução contendo de 12ppm.

Com os dados obtidos, gráficos representados nas Figuras 19 e 20, exemplificam o comportamento da adsorção para cada concentração de cobre analisada.

Figura 19 - Análise dos pontos da argila bentonita em 10ppm.

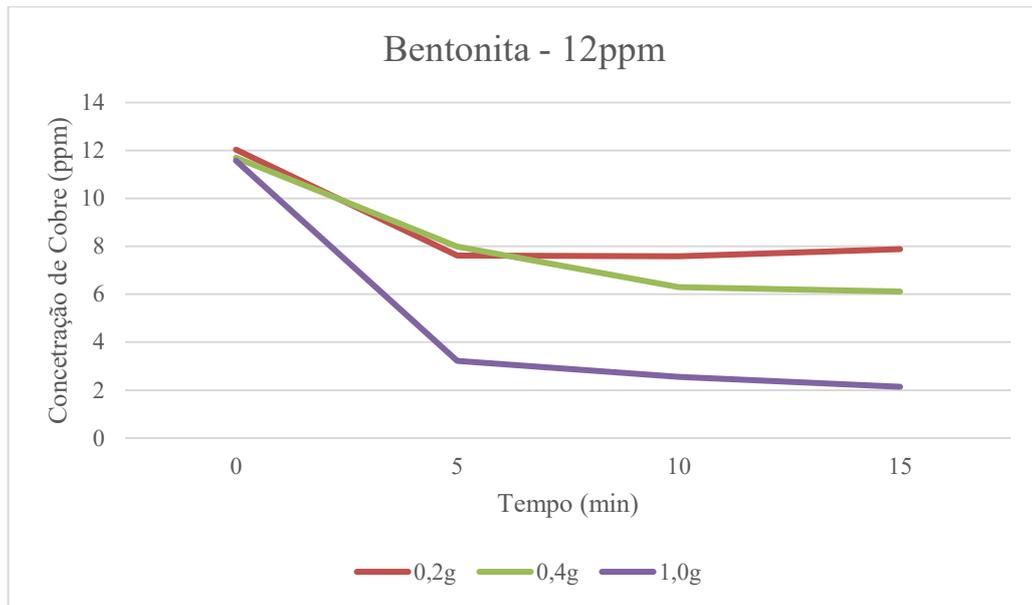


Fonte: Autores, 2022

Para a solução de concentração de 10ppm, observa-se que a quantidade de cobre remanescente cai rapidamente, porém para a quantidade de 0,4g houve um pequeno aumento na concentração de cobre no decorrer do tempo, o que pode ter ocorrido devido ao erro experimental, anteriormente mencionado na análise do tempo de descarte. Outra possível causa seria o ajuste linear da curva de calibração ser diferente de um, o que pode ocasionar em pequenas alterações, por esse motivo a concentração ajustada é diferente da real. Entretanto, esse ponto alcança o parâmetro estipulado pela legislação brasileira.

Para uma concentração de 12ppm para 0,4g de argila, observa-se que atingiu uma quantidade menor que 5ppm, portanto, a argila bentonita apresenta boa eficiência de adsorção, isso devido a sua alta área superficial.

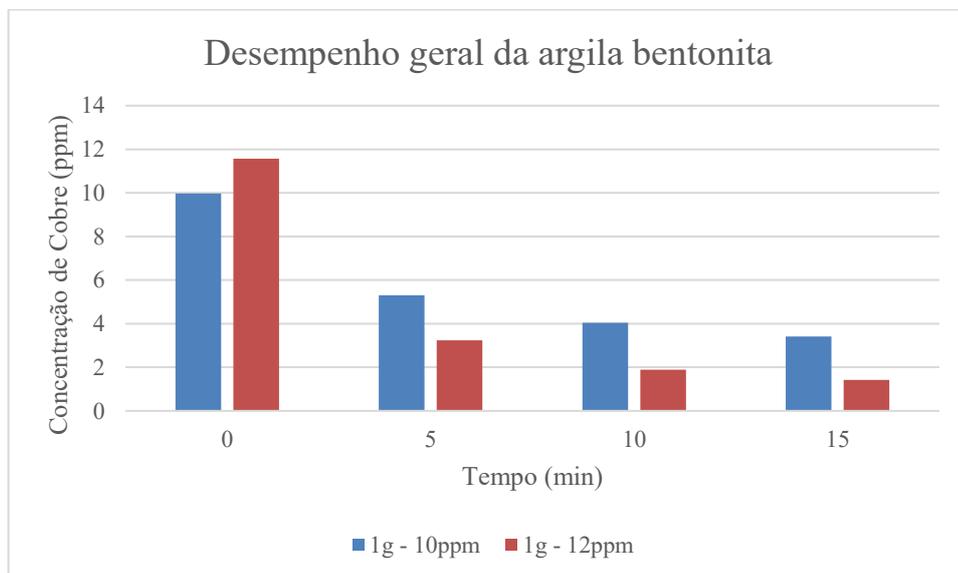
Figura 20 - Análise dos pontos da argila bentonita em 12ppm de solução.



Fonte: Autores, 2022

Verificou-se que, tanto na Figura 19 quanto na 20, a utilização de 1g de bentonita é mais eficiente, quando comparada a 0,4g. Portanto, considerando que a maioria das cachaças apresentadas na Tabela 1 obtém valores próximos a 12ppm de cobre, é mais vantajoso utilizar 1g de argila do que 0,4g, uma vez que garante a eficiência da adsorção e o enquadramento do produto nos padrões da lei. Com isso, são observados os pontos com 1,0 grama dessa argila para as concentrações de 10 e 12ppm na Figura 21:

Figura 21 - Análise do desempenho de 1g da argila bentonita em 10ppm e 12ppm.



Fonte: Autores, 2022

Nesse gráfico é possível observar que ao decorrer do tempo do experimento, com uma quantidade de 1,0 grama de argila, terá proporcionalmente maior adsorção de cobre, assim, diminuindo sua quantidade significativamente no meio sintético.

Este método foi fundamental para determinação do tempo ótimo de adsorção, no qual atingiu um tempo de 5 minutos para ambas as concentrações. Observa-se que, a quantidade de cobre presente no meio cai drasticamente para 3,5 e 1,5ppm nas soluções de 10 e 12ppm, respectivamente. Portanto, a Figura 21 mostra uma ótima eficiência de adsorção, onde, em pouco minutos pudemos atingir o limite de cobre no meio sintético menor a 5ppm.

Como analisado na Tabela 13 para a argila bentonita, foi possível afirmar que esta possui capacidade de adsorver num intervalo de tempo relativamente rápido quando comparado com a argila montmorillonita, mostrando a decaída da concentração de cobre no meio sintético ao longo do tempo do ensaio para a concentração de 10 e 12ppm, que mostrou resultados favoráveis.

5.2.5 Quantidade adsorvida

A fim de se entender melhor as características de saturação de cada argila, o cálculo da quantidade adsorvida pela equação 1, assim como mostrado na Tabela 14, abaixo:

Tabela 14 - Quantidade adsorvida pela argila montmorillonita.

Massa argila (g)	Tempo (min)	Quantidade adsorvida montmorillonita			
		10 ppm		12 ppm	
		Conc.(ppm)	Qe (g íons/g adsorvente)	Conc.(ppm)	Qe (g íons/g adsorvente)
0,2g	0	10,046	0,000	11,934	0,000
	5	8,462	0,475	10,990	0,283
	10	7,585	0,738	9,574	0,708
	15	7,484	0,769	9,035	0,870
0,4g	0	10,046	0,000	12,608	0,000
	5	6,608	0,516	10,552	0,309
	10	6,473	0,536	9,136	0,521
	15	5,832	0,632	9,001	0,541

Massa argila (g)	Quantidade adsorvida montmorillonita		Quantidade adsorvida montmorillo nita		Quantidade adsorvida montmorillo nita	
	Massa argila (g)		Massa argila (g)		Massa argila (g)	
1,0g	0	9,776	0,000	11,597	0,000	
	5	7,046	0,164	9,001	0,156	
	10	6,7087	0,184	6,372	0,314	
	15	5,5625	0,253	6,877	0,283	
1,5 g	0	10,25	0,000	11,968	0,000	
	5	4,990	0,210	6,304	0,227	
	10	4,550	0,228	6,5738	0,216	
	15	4,650	0,224	5,731	0,249	
	20	4,650	0,224	5,360	0,264	

Fonte: Autores, 2022

O mesmo cálculo foi realizado para a argila bentonita, para que se possa comparar os resultados encontrados. Com isso, os cálculos para a bentonita se encontram abaixo, na Tabela 15.

Tabela 15 - Quantidade adsorvida pela bentonita.

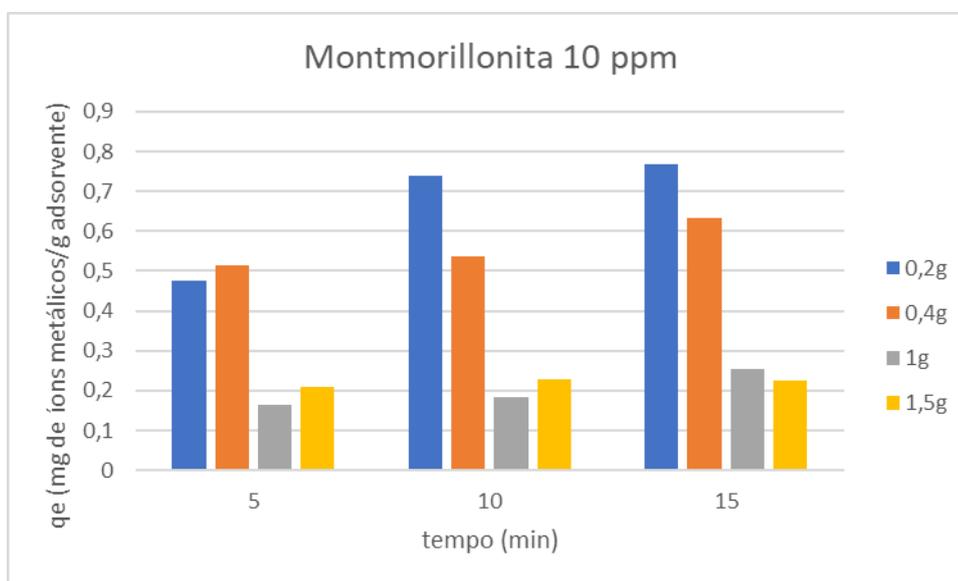
Massa de argila (g)	Tempo (min)	Quantidade adsorvida bentonita			
		10 ppm		12 ppm	
		Conc.(ppm) Reta	Qe (g íons/g adsorvente)	Conc.(ppm) Reta	Qe (g íons/g adsorvente)
0,2g	0	10,316	0,000	12,035	0,000
	5	6,675	1,092	7,619	1,325
	10	6,627	1,107	7,585	1,335
	15	6,114	1,261	7,887	1,244
0,4g	0	9,810	0,000	11,698	0,000
	5	4,922	0,733	8,664	0,455
	10	5,057	0,713	5,259	0,966
	15	5,461	0,652	4,618	1,062
1,0g	0	9,979	0,000	11,563	0,000

5	5,303	0,281	3,236	0,500
10	4,045	0,356	1,888	0,580
15	3,405	0,394	1,416	0,609

Fonte: Autores, 2022

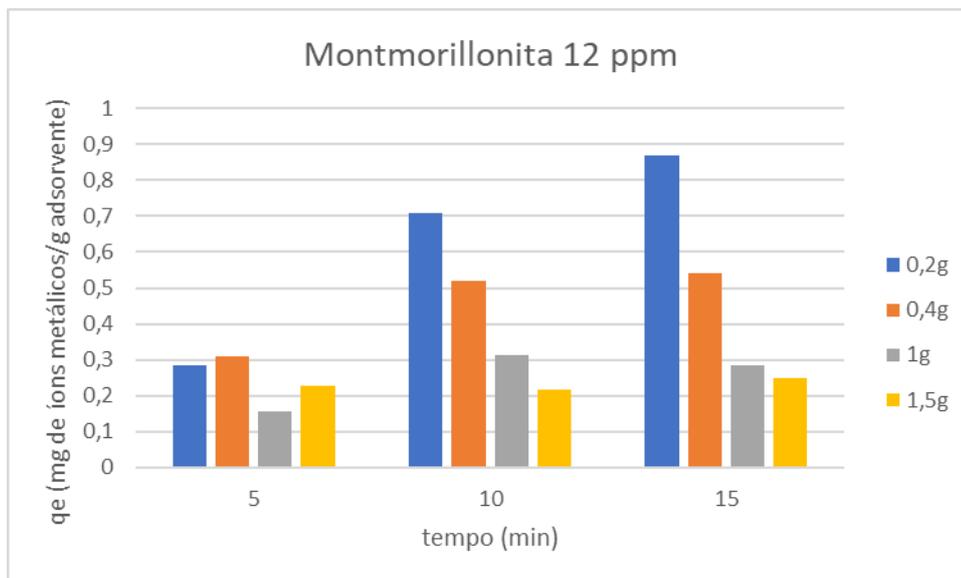
A partir da Tabela 14, foram obtidos os gráficos presentes nas Figuras 22 e 23, as quais exemplificam o momento em que a argila montmorillonita satura nas diferentes concentrações de 10ppm e 12ppm para cada quantidade de adsorvente em análise.

Figura 22 - Análise da quantidade adsorvida pela montmorillonita em 10ppm de solução.



Fonte: Autores, 2022

Figura 23 - Análise da quantidade adsorvida da montmorillonita em 12ppm de solução.

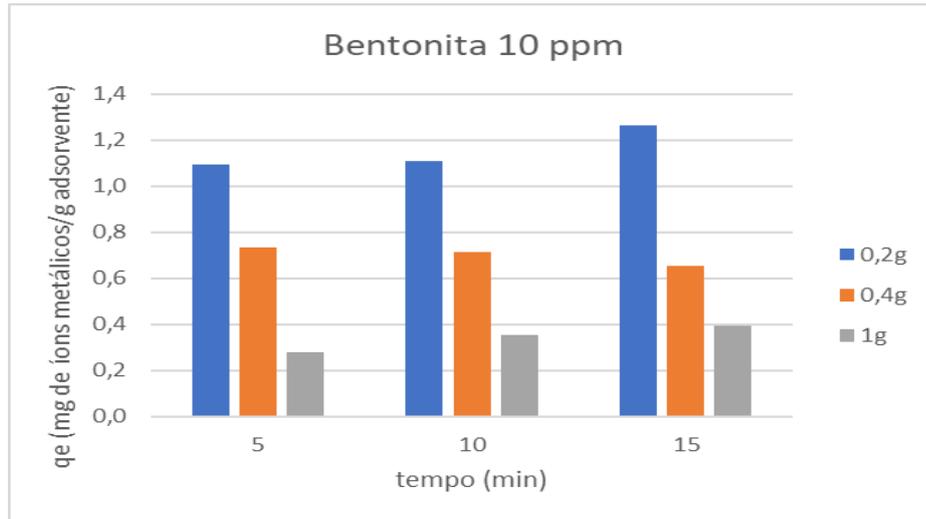


Fonte: Autores, 2022

Nos gráficos acima, pode-se perceber que, com o passar do tempo, ocorre a redução da capacidade de adsorção da montmorillonita, uma vez que quanto menor a quantidade de argila mais rapidamente ocorrerá a sua saturação. Esse fenômeno pode ser observado, principalmente no ensaio realizado com apenas 0,2g da argila, pois o índice q_e aumenta conforme o tempo de contato, ou seja, aproximando o sistema do seu limite de adsorção de mg de íons metálicos de cobre por grama adsorvente (q_e) em um tempo muito menor comparado as outras quantidade de argila. No entanto, este limite, o qual seria o valor de saturação da argila, é mais visível no ensaio de 1,5g, uma vez que o gráfico é praticamente constante conforme tempo de contato.

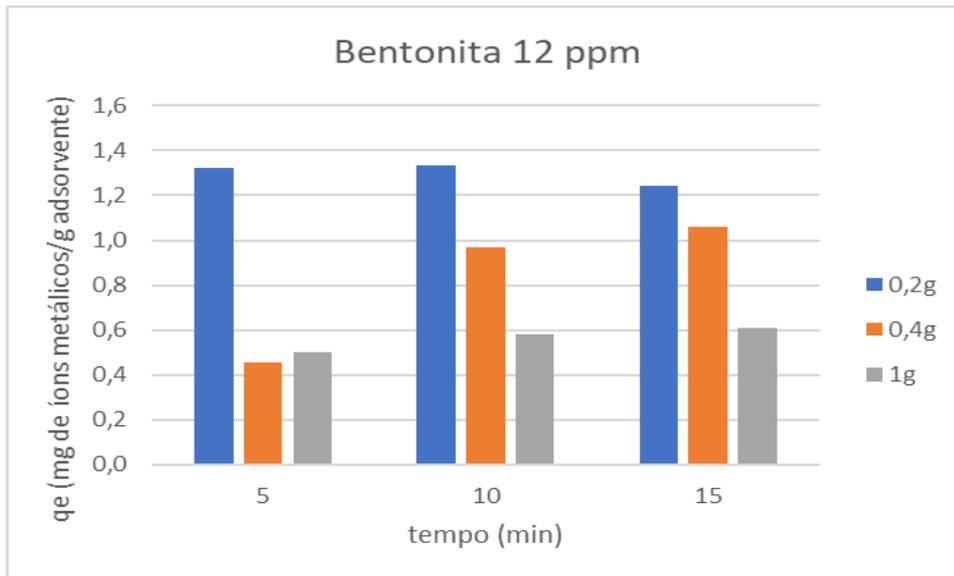
Realizou-se ensaios análogos para a argila bentonita, como demonstrado nas Figuras 24 e 25, a seguir:

Figura 24 - Análise da quantidade adsorvida pela bentonita em 10ppm de solução.



Fonte: Autores, 2022

Figura 25 - Análise da quantidade adsorvida pela bentonita em 12ppm de solução.



Fonte: Autores, 2022

Ao se comparar os resultados obtidos, nos ensaios com cada concentração de cobre, para a argila bentonita, com os obtidos para a montmorillonita, nota-se que a bentonita apresentou um índice de saturação (q_e) mais alto, logo mais eficiente. O aumento desta capacidade de adsorção é visto numericamente nos ensaios com todas as quantidades de argila, porém apenas no ensaio realizado com 0,4g a 12ppm ocorre crescimento desta, atingindo um limite maior de adsorção (q_e) em um tempo menor.

Já o estado de saturação da argila, é melhor representado pelo ensaio de 0,2g de argila, uma vez que saturou (comportamento constante) mais rapidamente, quando comparado a argila montmorillonita. Neste contexto, ao observarmos os gráficos, comprova-se que, o estudo que apresentou melhor desempenho geral foi o de 1g de bentonita, pois se obteve a maior adsorção de cobre com a menor quantidade proporcional de argila utilizada, além de um limite de saturação maior do que a argila montmorillonita, alcançando concentrações dentro da legislação.

A alta capacidade de adsorção da bentonita, se dá devido a sua grande área superficial de cerca de 89,2380m²/g, que, como exposto da Figura 3, garante uma maior zona de contato entre a argila e o cobre que será adsorvido. Já o comportamento da argila montmorillonita, também pode ser justificado pela sua área superficial de 12,8979 m²/g, que, por apresentar uma menor região de contato entre o adsorvente e o composto a ser adsorvido, resulta, conseqüentemente, na menor eficiência apresentada anteriormente.

5.3 ANÁLISE COM SOBRENADANTE

A fim de se avaliar a necessidade de agitação constante do meio sintético, realizou-se o experimento no qual as amostras são compostas pelo sobrenadante resultante de um processo de agitação seguido por um repouso. Para sua execução, utilizou-se 500mL de solução 10ppm, com 0,1g de argila montmorillonita, resultando nos valores presentes na Tabela 16 abaixo.

Tabela 16 - Resultados da análise do sobrenadante.

Tempo (min)	Abs(210.0nm)	Conc.(ppm)
2	0,278	9,372
5	0,187	6,304
10	0,174	5,866
15	0,172	5,798
20	0,186	6,270
34	0,164	5,529
50	0,167	5,630
52	0,182	6,136
65	0,168	5,664
65	0,162	5,461

Tempo (min)	Abs(210.0nm)	Conc.(ppm)
72	0,166	5,596

Fonte: Autores, 2022

Com esses dados, percebe-se que o fenômeno de adsorção ocorre ao se utilizar a 0,1g de argila. No entanto, devido as grandes oscilações (de 6,3 a 5,4ppm) que ocorreram nos valores de concentração do cobre presente nas amostras, esse procedimento experimental não se mostrou eficiente, uma vez que essas variações podem ser justificadas por uma possível contaminação das amostras por pequenas partículas de argila que permanecem em suspensão durante todo o tempo analisado. Conseqüentemente, as concentrações das soluções serão alteradas, alcançando valores mais altos do que o real, desencadeando em resultados não confiáveis.

5.4 FILTRO PARA SERINGA

Após a realização dos experimentos utilizando filtros para seringas, foi observado que as amostras obtidas ficaram turvas como ilustrado na Figura 26. Desta forma, os dados que foram obtidos pelo UV-Vis digital foram desconsiderados, uma vez que a medição de absorbância, realizada pelo aparelho, é influenciado pela presença de suspensão no meio. Portanto, uma solução turva apresentará uma absorbância maior, resultando na percepção errada de que há mais cobre na solução do que existe realmente.

Figura 26 - Resultado do uso do filtro para seringa.



Fonte: Autores, 2022.

5.5 FILTRO À VÁCUO

A fim de se avaliar a utilização de um conjunto Millipore, foram feitas análises com a agitação da solução com cobre em um reator batelada simulado, por 15 minutos e, em seguida, filtrou-se toda a solução no conjunto Millipore e a amostra foi analisada no UV-Vis digital.

Os resultados obtidos, no entanto, apresentaram valores de concentração maiores do que a concentração adicionada inicialmente, logo, conclui-se que, uma vez que os filtros utilizados no conjunto Millipore foram os mesmos do sistema de filtração com a seringa, o fenômeno de contaminação anteriormente evidenciado, se repetiu, mesmo na utilização de outros componentes de filtração. Desse modo, a utilização do filtro a vácuo, não é recomendada para filtração de argila da aguardente de cana de açúcar.

5.6 FILTRO DE ARGILA

Em um funil de büchner, acima de um papel de filtro, foi adicionada uma camada composta por aproximadamente 3 gramas da argila montmorillonita compactada. Em seguida, por cima da “torta” de argila, a fim de se melhorar a distribuição do meio sintético sobre a argila, foi colocado um papel filtro. Neste estudo, uma solução de 50ml e aproximadamente 5ppm de cobre foi utilizada, resultando na Tabela 17 abaixo.

Tabela 17 - Primeira tentativa de utilização do filtro de argila.

Quantidade de passadas no filtro	Abs(210.0nm)	Conc.(ppm)
1	0,699	23,5647
2	0,411	13,8556
3	0,311	10,4844
4	0,341	11,4958
5	0,224	7,55149

Fonte: Autores, 2022

A partir da análise da Tabela 17, nota-se que, o fenômeno de adsorção ocorre corretamente. No entanto, todas as concentrações obtidas apresentaram valores maiores do que

os 4,8ppm adicionados inicialmente, o que indica uma possível passagem de argila pela lateral do filtro utilizado, contaminando assim as amostras analisadas.

Então realizou-se o experimento pela segunda vez, porém, utilizando um funil büchner menor e um papel de filtro com o diâmetro mais semelhante possível deste funil. Essa alteração, resultou em valores mais confiáveis, como é evidenciado na Tabela 18 a seguir.

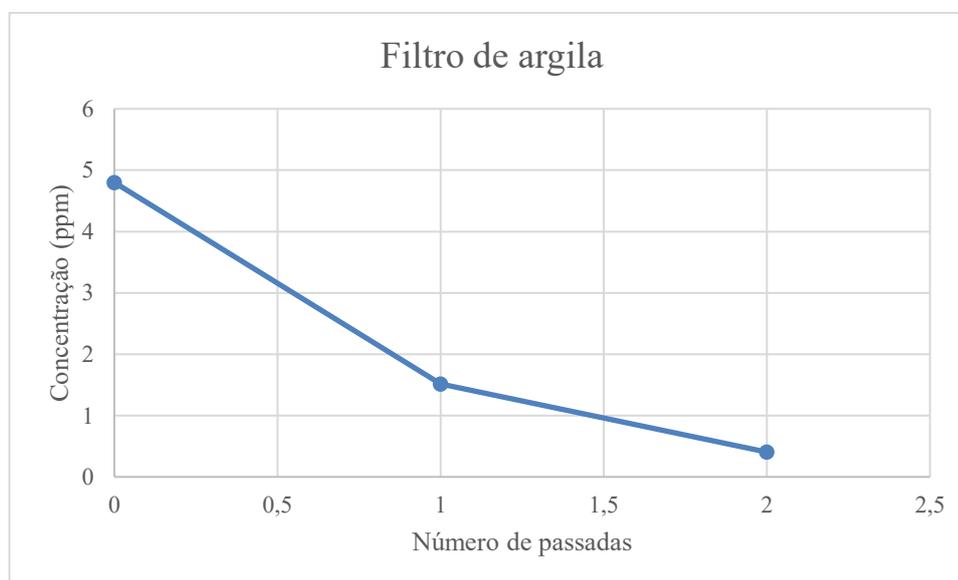
Tabela 18 - Segunda tentativa de utilização do filtro de argila.

Quantidade de passadas no filtro	Abs(210.0nm)	Conc.(ppm)
1	0,045	1,51704
2	0,012	0,40454

Fonte: Autores, 2022

Após a segunda tentativa, percebe-se que em poucas utilizações do filtro a solução já se enquadrou nos valores estipulados pela legislação. Os resultados são mostrados no gráfico presente na Figura 27 abaixo.

Figura 27 - Análise de duas passadas no filtro de 3g de montmorillonita, de 50mL de solução.



Fonte: Autores, 2022

Com base nos resultados e no gráfico, observa-se que, ao se utilizar a argila montmorillonita como um filtro, consegue-se, a partir do fenômeno de adsorção, deixar as cachaças, com teores de cobre maiores do que o permitido, dentro da legislação. Desta forma,

este ensaio apresentou resultados promissores, o que indica que o método filtro de argila pode ser utilizado como forma redutora de cobre em processos de produção de cachaças artesanais.

5.7 LEITO FIXO

Para esse procedimento foi utilizado um reator tubular de 1,0cm de diâmetro e 10,5cm de comprimento, com suas extremidades preenchidas com algodão e esferas de vidro, enquanto sua porção central foi preenchida com argila. Os ensaios de adsorção em leito fixo foram realizados com 3g da argila montmorillonita, sendo utilizada uma a solução de 12ppm em vazões diferentes.

Os resultados obtidos estão demonstrados nas tabelas 19 e 20 a seguir. Em que na Tabela 19 utilizou-se uma vazão de 4mL/min.

Tabela 19 - Experimento utilizando 3g de montmorillonita e 4mL/min de vazão

Tempo (min)	Abs(210,0nm)	Conc (ppm)
0	0,359	12,118
1	0,19	7,989
3	0,207	7,7824
5	0,212	7,1789

Fonte: Autores, 2022

Para a Tabela 20, abaixo, foi utilizada a vazão de 2mL/min.

Tabela 20 - Experimento utilizando 3g de montmorillonita e 2mL/min de vazão.

Tempo (min)	Abs(210,0nm)	Conc (ppm)
0	0,359	12,118
1	0,19	6,4083
2	0,207	6,9684
4	0,212	7,1452
6	0,193	6,4939

Fonte: Autores, 2022

A partir destes valores, foi construído um gráfico comparativo representado na Figura 28 abaixo.

Figura 28 - Análise comparativa dos resultados da montmorillonita.



Fonte: Autores, 2022

Com a análise do gráfico acima, nota-se que ao se reduzir a vazão obtém-se uma eficiência de adsorção maior nos primeiros minutos de ensaio, devido ao aumento no tempo de residência e a diminuição da perda de carga no interior da coluna, o que corresponde em uma menor interferência na transferência de massa. Deste modo, a partir da análise gráfica, foi possível verificar que mesmo que a argila montmorillonita apresente certa saturação, já nos primeiros minutos de estudo, o sistema de leito fixo conseguiu alcançar resultados semelhantes ao de sistema de batelada, que somente após 5 e 10 minutos pode reduzir a concentração de cobre no meio a 6ppm. Portanto, prova-se que a utilização de um método contínuo de adsorção do cobre em aguardentes de cana de açúcar, é sim eficiente. E, uma vez que, a argila bentonita apresentou uma eficiência de adsorção maior do que a montmorillonita, entende-se que seu desempenho em um sistema de leito fixo será ainda maior do o apresentado, logo, a utilização de leito fixo no ajuste de pureza de efluentes é recomendada.

5.8 ANÁLISE DE RECUPERAÇÃO DAS ARGILAS

A determinação da possibilidade de recuperação das argilas utilizadas foi feita a partir da realização de 4 ensaios, com a solução de 12ppm, dois para a argila montmorillonita e outros

dois para a argila bentonita. Um estudo em batelada, foi executado com a argila escolhida. Em seguida, após a limpeza e calcinação desta argila, realizou-se o segundo estudo com a argila já utilizada. Desta forma, criou-se um estudo comparativo entre a eficiência da argila original com a argila reutilizada. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 21.

Tabela 21 21 - Resultado comparativo entre as argilas originais e de reutilizadas.

Argila	Conc. montmorillonita (ppm)	Conc. bentonita (ppm)
Solução inicial	12,214	12,261
Argila Nova	8,410	4,849
Argila Reutilizada	10,266	5,873

Fonte: Autores, 2022

Assim, percebe-se que após 15 minutos de análise, ambas as argilas apresentaram resultados eficientes e com desempenho semelhante, onde obteve-se uma variação de cerca de 1 a 2ppm entre as utilizações. Deste modo, comprova-se que tanto a montmorillonita quanto a bentonita podem ser reutilizadas em processos de produção de cachaça.

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, a partir das metodologias realizadas para análise de adsorção, conclui-se que foi possível atingir os objetivos do trabalho, principalmente, o desenvolvimento de um processo de adsorção com rendimento necessário para se atingir uma concentração de acordo com a legislação brasileira.

Primeiramente, por meio do experimento inicial da cinética de adsorção, verificou-se o parâmetro da quantidade mínima necessária de argila para realizar o reator batelada, que terá como adsorventes, a argila montmorillonita e argila bentonita. Também com objetivo de atingir resultados com menor erro experimental, realizou-se diversas metodologias para utilizar a melhor operação unitária, de separação de sólido e líquido, assim avaliou-se diferentes filtragens, contudo a filtração simples obteve resultados eficientes em relação as demais filtragens realizadas (seringa, à vácuo e placa sinterizada), o qual foi utilizada nos experimentos de reator batelada para ambas as argilas.

Os ensaios de reator descontínuo foram primordiais, a partir de uma faixa adequada de argila com base na quantidade de argila determinada previamente, o qual resultou no parâmetro da quantidade necessária de argila igualmente a 1,0 grama e 1,5 grama para argila montmorillonita e bentonita, respectivamente.

Também se confirmou, a partir dos experimentos em processo batelada, que o tempo ótimo de adsorção foram, aproximadamente, 15 minutos e 10 minutos para argila montmorillonita e bentonita, respectivamente.

A partir da comparação dos métodos de adsorção, destaca-se que a eficiência do leito fixo é maior comparado ao processo batelada, pois este, conseguiu alcançar em 2 minutos os resultados promissores obtidos em 10 minutos nos experimentos em batelada.

O presente estudo é promissor, uma vez que comprovou a eficiência das argilas, como um ótimo componente adsorvente. O comparativo de eficiência de adsorção entre os adsorventes, apresenta a argila bentonita com uma capacidade de adsorção maior em relação a argila montmorillonita, isto é, conforme os resultados dos ensaios de processo de reator batelada, processo contínuo e na eficiência de adsorção após a reutilização.

A principal diferença na capacidade de adsorção entre as argilas, é devido as características e propriedade como área superficial e densidade, como mencionado anteriormente. Conclui-se que o resultado da argila bentonita é por causa de sua alta área superficial de $89,2380\text{m}^2/\text{g}$, aproximadamente um valor 7 vezes maior que a área superficial da argila montmorillonita que apresenta $12,8979\text{m}^2/$.

Em suma, foi possível alcançar os objetivos deste trabalho, com o desenvolvimento de um processo contínuo de adsorção que apresenta um rendimento necessário, e com a finalidade de agregar um método eficiente e viável aos produtores artesanais de cachaça. E após a possibilidade de implementação deste processo, terá como principal resultado a diminuição da concentração de cobre nas cachaças, e conseqüentemente, nos consumidores desta, isto é, reduzirá o risco à saúde causados por consumo de metal pesado.

REFERÊNCIAS

A CACHAÇA NO BRASIL: dados de registro de cachaças e aguardentes / Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília: MAPA/AECE, 2019. 27 p. Disponível: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/publicacoes/anuario-cachaca.pdf>. Acesso em: 4 abr. 2022.

A INDÚSTRIA da cachaça no Brasil e suas interações com o comércio internacional, Rio de Janeiro: FGV Projetos. Disponível em: https://gvagro.fgv.br/sites/gvagro.fgv.br/files/u115/cachaca_anufood_PT_0.pdf. Acesso em: 03 abr. 2022.

AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de; ALCIDES, Amanda Cardoso Novaes; GUARINO, Wagner Serpa. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química nova**, Rio de Janeiro, RJ, v. 25, n. 6, p. 1145-1154, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000700015>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Gsr3pLTP9ZPKQghnDpvPTwh/?lang=pt>. Acesso em: 03 abr. 2022.

ALBERS, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, mar. 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/s0366-69132002000100008>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/TzTMnxfMfdPpPhpqyBRXdKw/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 8 jun. 2022.

Álcool. Organização Pan-Americana da Saúde, 2020. Disponível em: <https://www.paho.org/pt/topicos/alcool>. Acesso em: 03 abr. 2022.

ARAÚJO, Wilson Sant'anna de; A. SOBRINHO, Nelson Moura Brasil do. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**, RJ, v. 7, n. 1, p. 167-180, jan./dez. 2000. Disponível em: <https://www.floram.org/article/588e21f1e710ab87018b45aa/pdf/floram-7-%C3%BAnico-167.pdf>. Acesso em: 03 abr. 2022.

BALDUINO, Ana Paula Zenóbia. **Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético**. 2016. PublishedVersion — Universidade Federal de Goiás, [s. l.], 2016. Disponível em: <http://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/7044>. Acesso em: 10 out. 2022.

BARBOSA, A. S.; BARBOSA A. S.; RODRIGUES, M. G. F.. Síntese e caracterização de alumina para aplicação como suporte de membrana zeolítica. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56., 2012, Curitiba. **Síntese e caracterização de alumina para aplicação como suporte de membrana zeolítica...** Curitiba: 2012. p. 577-585. Disponível em: https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/56/PDF/02-052.pdf. Acesso em: 07 jun. 2022.

BARBOSA, E. A. Caracterização molecular e bioquímica de linhagens de *Saccharomyces cerevisiae* da região de salinas para fins de identificação geográfica. 2013. 140 f. **Tese** (Doutorado em Ciências Biológicas) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

BRASIL. Resolução - RDC no 360, de 23 de dezembro de 2003. **Ministério da Saúde**, 2003. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0360_23_12_2003.html. Acesso em: 03 abr. 2022.

CAION. Argila: O que é e quais seus usos. **FSM: 2009 Amazônia**. [S. l.], 2020, Mar. 2020. Disponível em: <https://fsm2009amazonia.org.br/argila/>. Acesso em: 5 jun. 2022.

CANTÃO, Fabiane de Oliveira. Análises físico-químicas e avaliação da presença do cobre em aguardente de cana por aluminossilicatos. Lavras, MG, 2006. Dissertação - Universidade Federal de Lavras. Disponível em: http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/1950/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_An%C3%A1lise%20f%C3%ADsico-qu%C3%ADmica%20e%20avalia%C3%A7%C3%A3o%20da%20presen%C3%A7a%20do%20cobre%20em%20aguardente%20de%20cana%20por%20aluminossilicatos.pdf. Acesso em: 6 abr. 2022.

CANTÃO, Fabiane de Oliveira; MELO, Malclée de Carvalho; CARDOSO, Maria das Graças; ANJOS, Jeancarlo Pereira dos; OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves de. Avaliação e remoção de cobre em aguardentes de cana pela utilização dos aluminossilicatos: zeólita e bentonita. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 5, p. 1109-1115, out. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-70542010000500005>. Acesso em: 03 abr. 2022.

CAPÍTULO 2: Revisão da Literatura. [2009]. p. 34-57. Tese - [S.l.], ano. Disponível em: https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-10092009-173027/publico/CAPITULO_2.pdf. Acesso em: 07 jun. 2022.

CORREIA, L. M.; CARNEIRO, A. L.; JÚNIOR, C.L.C.; VIEIRA, R.S.. Adsorção de íons cobre (cu²⁺) em solução aquosa sintética utilizando resíduo de búzio natural. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA XX., 2014, Florianópolis. **Adsorção de íons cobre (cu²⁺) em solução aquosa sintética utilizando resíduo de búzio natural...** Florianópolis: 2014. p 1-7. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0089-27095-172676.pdf?msckid=18eff7e4b52611ec8f821956470eca>. Acesso em: 5 abr. 2022.

Estado assume fiscalização da cachaça artesanal. **Diário de Uberlândia**. Uberlândia, MG. 4 dez. 2018. Disponível em: <https://diariodeuberlandia.com.br/noticia/18986/estado-assume-fiscalizacao-da-cachaca-artesanal>. Acesso em: 7 abr. 2022.

FELTRE, Ricardo. **Química Geral**. 6ed. Moderna: São Paulo,SP. 2004. Disponível em: https://docs.google.com/file/d/0B49GHVcWTqEfRHZOQmNxc1A5Mk0/view?resourcekey=0-cx_TeU7oNYYa_WnoD3XFUQ. Acesso em: 27 out.2022

Filtros de seringa. Merck. Disponível em: <https://www.sigmaldrich.com/BR/pt/products/filtration/laboratory-syringe-filters/syringe-filters>. Acesso em: 4 out.2022.

GARBIN, Renata; BOGUSZ JUNIOR, Stanislaw; MONTANO, Marco Aurélio. Níveis de cobre em amostras de cachaça produzidas na região noroeste do Rio Grande do Sul,

Brasil. **Ciência Rural**, v. 35, n. 6, p. 1436-1440, dez. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0103-84782005000600033>. Acesso em: 10 abr. 2022.

GASPAR, A. T. F. S. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/Acervo/Detalhe/282143>. Acesso em: 10 out.2022.

GONÇALVES, C; NETO, A; HUGHES, A; SILVA, S; SERENO, H; SILVA, G; UETANABARO, A. Avaliação de parâmetros fermentativos de inóculos utilizados na produção da cachaça de alambique. In: REPOSITÓRIO DIGITAL INSTITUCIONAL UFPR, v. 37, n. 2, jul./dez. 2019, Curitiba. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/alimentos/article/view/49932/45077>. Acesso em: 10 abr. 2022.

GUERRA, Sarah Maria van Tol Amaral. **Citotoxicidade do cobre em células do sistema nervoso central: avaliação da fisiologia mitocondrial em astrócitos expostos a elevadas concentrações do metal**. 2020. 1 vídeo. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/211900>. Acesso em: 9 abr. 2022.

KEHL, Cibele Cristina Pinto Lauxen. **Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado**. Orientador: Mariliz Guterres. 2015. 33 f. TCC. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/131318/000981346.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 7 jun. 2022.

LEITE, Jefferson John do Rêgo et al. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE AGUARDENTES DE CANA-DE-AÇÚCAR PRODUZIDAS NO RIO GRANDE DO NORTE. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 11, n. 1, 30 jun. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3895/rbta.v11n1.3778>. Acesso em: 5 jun. 2022.

MARIANO, Ludmilla Maria; NASCIMENTO, Marceley Ferreira. Água e seu tratamento nas indústrias de bebidas de Uberlândia. **V SIMPÓS**, v. 5, 2018. Disponível em:

<https://iftm.edu.br/simpos/2018/anais/749-%20Pronto%20ANAIS.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2022.

MARTO, Sofia Catarina Santos. **Avaliação da capacidade de adsorção de compostos enriquecidos com casca de ovo para remover chumbo de soluções aquosas**. 2013. MasterThesis — [S. n., S. l.], 2013. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10316/40205>. Acesso em: 7 jun. 2022.

MELO, Hercílio Gomes de; GUEDES, Isabel Correia. Ligações Químicas. p. 72-84. [S.l.]. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5272122/mod_resource/content/1/Apostila-ligacoes%20secundarias%20e%20de%20hidrogenio.pdf. Acesso em: 07 jun. 2022.

MEMLAK, Deisy Maria. Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo. 2019. Disponível em: <https://sistemabu.udesc.br/pergamumweb/vinculos/00006d/00006d41.pdf>. Acesso em: 10 out.2022.

MOREIRA, Danna Rodrigues. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <https://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3158/1/424194.PDF>. Acesso em: 10 abr. 2022.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acesso em: 16 set. 2022.

NISHIYAMA, Yara Paula de Oliveira. Cobre na produção de aguardente. **Biomade**. São José do Rio Preto, SP, jun. 2021. Disponível em: <https://www.biomade.com.br/cobre-na-producao-de-aguardente/>. Acesso em: 7 abr. 2022.

O que é consumo moderado?. Centro de Informações sobre saúde e álcool, 2020. Disponível em: <https://cisa.org.br/index.php/sua-saude/informativos/artigo/item/146-o-que-e-consumo-moderado>. Acesso em: 03 abr. 2022.

OLIVEIRA, Ana Márcia Lara de. **O processo de produção da cachaça artesanal e sua importância comercial**. Orientador: Dr. Carlos Augusto Rosa, 2010. 44 f. Monografia (Pós-Graduação em Microbiologia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUOS-99VGVE/1/monografia_ana_marcia_2011_2.pdf. Acesso em: 7 abr. 2022.

PICCOLI, R.; NASCIMENTO, G.C.; PERDONÁ, C. R.; PERUCCHI, P.; VITORETTI, P.P.; WERNCK, A.S.W.. A importância da utilização da difração de raios x na caracterização de argilas. [2005]. 8 f. [S. l.]. Disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/105/42105290.pdf. Acesso em: 07 jun. 2022.

PINHEIRO, Darllan do Rosário. **Adsorção de Cu^{2+} em alumina de transição obtida a partir da mistura de gibbsita e hidróxido de alumínio gel**. 2015. PublishedVersion —

RODRIGUES, Mônica Aparecida; SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. Cobre. **Química nova na escola**, MG, v. 34, n. 3, p. 161-162, mai. 2010/abr. 2012. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_3/10-EQ-37-10.pdf. Acesso em: 03 abr. 2022.

RONCONI, Célia Machado. Analisador de Área Superficial: Analisador automático por fisissorção. **LAMATE**. Niterói, [2020]. Disponível em: <http://www.lamate.uff.br/index.php/bet>. Acesso em: 8 jun. 2022.

SAKAI, Rogério Haruo. Cachaça. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica**. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONT000fiog1ob502wyiv80z4s473agi63ul.html>. Acesso em: 03 abr. 2022.

SANTOS, Aaron Lima. **Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados de diesel hidrotratado por adsorção em argila, alumina e sílica-alumina, impregnadas com metais de transição**. 2011. PublishedVersion — Universidade do Estado do Rio de Janeiro, [s. l.], 2011. Disponível em: http://www.bdtd.uerj.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2741. Acesso em: 5 jun. 2022.

SANTOS, C. P. F. dos; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V.. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 178-182, dez. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0366-69132002000400002>. Acesso em: 7 abr. 2022.

SARGENTELLI, Vagner; MAURO, Antonio Eduardo; MASSABNI, Antonio Carlos. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química nova**, Araraquara, SP, v. 19, n. 3, p. 290-293, jun./dez. 1995. Disponível em: http://submission.quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/1996/vol19n3/v19_n3_11.pdf. Acesso em: 03 abr. 2022.

SILVA, Arthur Paron de; SILVELLO, Giovanni Casagrande; BORTOLETTO, Aline Marques; ALCARDE, André Ricardo. Composição química de aguardente de cana obtida por diferentes métodos de destilação. **Brazilian journal of food technology**, Campinas, SP, v. 23, 2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/bjft/a/g8ZJjyQW8gW4TFkgRjYdDTz/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 03 abr. 2022.

SILVA, Francky Roger Araujo da; AMARAL, Sergio Pinto. Avaliação de processos de adsorção de metais pesados: Um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos. **CNEG**, 2006, Niterói, RJ. Disponível em: https://simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/293.pdf. Acesso em: 10 abr. 2022.

SILVA, L. M. F.; PORTELA, A. L. O.; ARAÚJO, A. D. A. Determinação do teor de cobre em amostras de cachaças comercializadas na região norte do Ceará. **ABQ-RN**, Natal, RN, set. 2007. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/4/4-627->

UNESP - Faculdade de Ciências Agrárias e Tecnológicas - Câmpus de Dracena. Disponível em: https://www.dracena.unesp.br/Home/Graduacao/equilibrio_quimico.pdf. Acesso em: 12 out. 2022.

Universidade Federal do Pará, [S. l.], 2015. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/7709>. Acesso em: 7 jun. 2022.

VILELA, Fernando José et al. Determinação das composições físico-químicas de cachaças do sul de minas gerais e de suas misturas. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 4, p. 1089-1094, ago. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-70542007000400022>. Acesso em: 5 jun. 2022.