



Ciência e Tecnologia de Alimentos

ISSN: 0101-2061

revista@sbcta.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência e
Tecnologia de Alimentos

Brasil

Cantanhede, Leonardo B.; de Lima, Joacy B.; Lopes, Gisele S.; Farias, Robson F.;
Bezerra, Cicero Wellington B.

Uso de sílica e sílica-titânia organofuncionalizadas para a remoção de Cu(II) em
aguardentes

Ciência e Tecnologia de Alimentos, vol. 25, núm. 3, julio-septiembre, 2005, pp. 500-505
Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos
Campinas, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=395940075018>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

USO DE SÍLICA E SÍLICA-TITÂNIA ORGANOFUNCIONALIZADAS PARA A

REMOÇÃO DE Cu(II) EM AGUARDENTES¹

Leonardo B. CANTANHEDE², Joacy B. de LIMA², Gisele S. LOPES²,
Robson F. FARIAS², Cicero Wellington B. BEZERRA²

RESUMO

Devido a necessidade da presença de cobre nos alambiques e as exigências cada vez mais acirradas com relação ao seu teor no destilado, é de interesse o desenvolvimento de metodologias para o controle deste metal nos destilados e/ou a sua remoção até níveis aceitáveis, em conformidade com as legislações nacional e internacional. Este trabalho investigou a potencialidade de dois sólidos: sílica modificada com trimetoxisílio(propil)etilenodiamina (Si-Dia), e sílica-titânia, também modificada com trimetoxisílio(propil)etilenodiamina (Si-Ti-Dia), como agentes removedores de íons Cu²⁺. Foram empregadas tanto soluções padrão de Cu²⁺, com teor alcoólico que simulavam aguardentes, como amostras reais de destilados. Os resultados indicam que um grama das matrizes Si-Dia e Si-Ti-Dia adsorve 1,39 e 73,5mmol de Cu²⁺, respectivamente, a partir das soluções padrão, nas seguintes condições: tempo de contato 22h, pH 4,0; temperatura 25 ± 1,0°C e agitação constante. Para amostras reais, sob as mesmas condições de análises, o sólido Si-Dia reduziu as concentrações dos íons divalentes Cu, Zn e Fe em, respectivamente, 82, 83 e 64%, enquanto o Si-Ti-Dia, reduziu os mesmos íons em 88, 31 e 22%, respectivamente.

Palavras-chave: aguardente de cana-de-açúcar; cobre; adsorção; sílica modificada; espectrometria de absorção atômica.

SUMMARY

THE USE OF ORGANOFUNCTIONALIZED SILICA AND SILICA-TITANIA FOR Cu (II) REMOVAL IN SPIRITS. The high levels of copper in Brazilian spirits is a problem of prominent importance, taking into account the relevance of this metal. This work investigates the efficiency of two solids: silica organofunctionalized with trimethoxysil(propyl) ethylenediamine (Si-Dia) and silica-titania modified with the same organofunctionalizing agent (Si-Ti-Dia) as copper sequestering agents in a Brazilian spirit obtained from sugar cane. It was verified that the matrices Si-Dia and Si-Ti-Dia are very good sequestering agents, reducing the concentrations of Cu, Zn and Fe in the studied spirit sample in 82, 83 and 64% and 88, 31 and 22%, respectively at 25 ± 1.0°C and pH 4.0.

Keywords: alcoholic beverage; copper; adsorption; modified silica; atomic absorption spectrometry.

1 - INTRODUÇÃO

A aguardente de cana-de-açúcar, também denominada caninha ou cachaça, é um destilado tipicamente brasileiro. Obtida a partir da fermentação e destilação do caldo de cana, a cachaça não é apreciada apenas no Brasil, sendo também de ampla aceitação no exterior. A produção formal brasileira gira em torno dos 1,3 bilhões de litros por ano, equivalente a, aproximadamente, 27% da produção mundial de destilados. Entretanto, menos de 1% deste total atinge o mercado externo [3, 10]. Um dos entraves para o aumento dessa exportação está relacionado ao teor de íons cobre presente nos destilados [3, 5, 7, 19, 22]. A legislação nacional em vigor [9] fixa o limite máximo permitido para os íons cobre em 5,0mg.L⁻¹, enquanto em outros países há um rigor mais acentuado. A legislação norte americana, por exemplo, estabelece, para o mesmo parâmetro de qualidade, o valor de 2,0mg.L⁻¹ [8].

O cobre, apesar de essencial ao processo, pois consegue coordenar compostos sulfurados e diminuir os teores de aldeídos que, do contrário, prejudicariam, em muito, a qualidade sensorial dos destilados, também pode ser bastante prejudicial à saúde, dependendo do seu nível de ocorrência [5, 7, 8, 11, 19, 22]. Além do mais, causa redução da acidez do destilado [5, 11], e estudos recentes associam esse íon a processos oxidativos e síntese do carbamato de etila, substância potencialmente tóxica e também controlada em produtos para exportação [6, 19, 20, 22].

Ao mesmo tempo em que parece fácil o controle desse metal em aguardentes, através de um processo eficiente de higienização do destilador a fim de remover o azinharve formado [5, 7, 10, 11, 19], ou pela presença desse metal apenas na parte ascendente dos vapores durante o processo de destilação [1, 8, 20], a maioria das aguardentes brasileiras apresenta um teor desse metal acima de 2,0mg.L⁻¹, um dos limites exigidos para a exportação, por exemplo [3, 7, 26]. O teor desse metal no destilado está associado também com a acidez do vinho e do vapor e com a prática da destilação, já que o corte da cauda reduz a acidez e o grau de contaminação por esse metal [5]. Mas, e quando o destilado apresentar um teor acima do permitido, o que fazer com o produto? A prática mais comum, embora à revelia da legislação, é a comercialização interna sem remoção do íon, ou ainda, a obtenção de um *blending* com um outro destilado com menor teor desse metal. Entretanto, é possível o desenvolvimento de uma tecnologia capaz de reduzir o teor desse metal nos destila-

¹ Recebido para publicação em 24/05/2004. Aceito para publicação em 11/08/2005(001353).

² Departamento de Química. Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Endereço: Av. dos Portugueses, s/n. CEP: 65080-040, São Luís-MA. E-mail: cicero@ufma.br

A quem a correspondência deve ser enviada.

dos sem, no entanto, alterar significativamente os perfis orgânico, mineral e sensorial das aguardentes. Outra razão que justifica o desenvolvimento dessa tecnologia é o fato de algumas empresas nacionais de grande porte não produzirem o volume total de destilado que comercializam. Elas compram as aguardentes de vários pequenos produtores e através de misturas dessas diversas aguardentes compõem e rotulam o seu produto. Como a grande maioria dos pequenos alambiques é constituída essencialmente por cobre, essas empresas, por mais que conscientizem os seus fornecedores da necessidade da higienização constante e dos cuidados durante o processo de destilação, não detêm o real controle do processo e, em última estância, dos teores de cobre nos destilados adquiridos.

Deste modo, a remoção dos íons cobre no destilado cumpre duplo objetivo: garantir níveis seguros de ingestão e enquadrar o produto dentro das especificações internacionais, permitindo a sua exportação [7, 19, 22].

O desenvolvimento de removedores de íons metálicos é também de interesse ambiental e tecnológico. Do ponto de vista ambiental, por exemplo, a presença de íons metálicos em ambientes aquáticos representa potencial risco à sustentabilidade do sistema. O conhecimento da capacidade adsorptiva dos solos e das substâncias húmicas ali presentes têm permitido prever a carga que o ambiente consegue suportar e riscos de contaminação para as comunidades circunvizinhas. Uma das formas de remoção desses íons é através da inclusão de adsorventes ao meio, os quais geralmente são materiais sintéticos, funcionalizados e de alta capacidade adsorptiva. Estes materiais possuem também diversas outras aplicações, como por exemplo, na fabricação de fibras e colunas empregadas em cromatografia, na confecção de catalisadores heterogêneos, em processos industriais e em metodologias analíticas [17, 23]. Dentre esses materiais, a sílica tem despontado como excelente matriz, não apenas pelo seu baixo custo, mas também pela facilidade com que é funcionalizada. Diversos grupos de pesquisas desenvolvem novos materiais baseados em silícias modificadas e estudam, por exemplo, sua capacidade adsorptivas frente a diversos adsorventes, em diversas condições, estabilidade térmica e mecânica, ancoramento de compostos de coordenação, regeneração e potencialidades analíticas [2, 12, 17, 23, 27].

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Material

A aguardente de cana-de-açúcar empregada como amostra real foi adquirida no comércio local. As matrizes organofuncionalizadas Si-Dia - sílica modificada com aminopropiltrietoxisilano e Si-Ti-Dia sílica-titânia modificada com trimetoxisilil(propil) etilenodiamamina, foram preparadas conforme a literatura. A fração orgânica presente em cada matriz $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-$ foi de $4,0 \text{ mmol g}^{-1}$ [13, 14].

2.2 - Métodos

2.2.1 - Instrumentação

As determinações dos metais cobre, zinco e ferro nos ensaios de competitividade foram realizadas por absorção atômica, empregando um espectrofotômetro da VARIAN modelo AA 50. Como fonte de radiação foram utilizadas lâmpadas de catodo oco VARIAN para o cobre e ferro, e HAMAMATSU (Japão) para o Zinco. Na Tabela 1 são mostrados os parâmetros instrumentais de acordo com o manual do fabricante, utilizados na determinação desses elementos. Para verificação e controle do pH, foi empregado o pHmetro DIGMED, modelo DM 21 e, nos experimentos adsorptivos, para assegurar agitação constante foi empregada uma bandeja de agitação marca SCHUTTELSRETUENZ.

TABELA 1 - Parâmetros Instrumentais utilizados para a determinação do cobre e do zinco

Parâmetro	Cobre	Zinco	Ferro
Comprimento de onda (nm)	324,8	213,9	248,3
Corrente da lâmpada (mA)	4	5	5
Largura da fenda (nm)	0,5	1,0	0,2

2.2.2 - Reagentes

Todos os reagentes empregados neste trabalho foram de pureza analítica e empregados sem purificação prévia: etanol (MERCK); sulfato de cobre, (HALOQUÍMICA); EDTA (MERCK); cloreto de amônio (CAAL); indicador - Murexida (VETEC); cloreto de sódio (MICROBIOQUÍMICA); hidróxido de amônio (MERCK); sulfato de zinco (MERCK); sulfato de ferro (MERCK); carbonato de cálcio (MERCK). A água utilizada no preparo das soluções foi do tipo Milli-Q.

2.2.3 - Procedimentos analíticos

As determinações de Cu²⁺ nos experimentos adsorptivos sem envolver competitividade entre íons de metais foram realizadas por titulação complexométrica com EDTA, previamente padronizada a partir de uma solução padrão de CaCO₃, de acordo com a literatura [4, 21].

- Tempo de equilíbrio adsorptivo

Os tempos mínimos necessários para o sistema atingir o equilíbrio foram obtidos através de experimentos de adsorção, em batelada. Para cada experimento, 100,0mg do respectivo sólido foram colocados em contato com 20,0 mL de solução hidroalcoólica (40%), a qual continha Cu²⁺ na concentração de $9,846 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Os tempos investigados foram: 0,17; 0,5; 1; 1,5; 2,5; 3; 3,5; 5; 16; 24h, para a matriz Si-Dia e 0,17; 0,8; 1,1; 1,5; 3; 4; 10; 24h, para a matriz Si-Ti-Dia. Todos os experimentos foram realizados sob agitação e temperatura constantes, $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$.

A quantidade adsorvida de íon metálico (mmol) pelas matrizes foi determinada através da diferença entre a quantidade inicial e a quantidade que permaneceu em solução após um tempo definido. A relação quantidade ad-

sorvida/massa de adsorvente foi expressa como G (mmol/g).

- Isotermas de adsorção

As curvas de adsorção foram obtidas em batelada e sob as seguintes condições experimentais: temperatura de $25,0 \pm 1,0^{\circ}\text{C}$; massa dos sólidos de 100,0mg; agitação constante; concentrações de Cu^{+2} na faixa de 10⁻³ a 10⁻² mol.L⁻¹; pH 4,0.

Os ensaios de adsorção envolvendo os cátions Cu^{+2} , Zn^{+2} e Fe^{+2} foram realizados do seguinte modo: 20,0mL de uma solução hidroalcoólica, pH = 4,0, contendo os respectivos cátions, em concentrações de 10,0mg.L⁻¹ foram colocados em contato, isoladamente e por 20h, com 100,0mg das matrizes Si-Dia e Si-Ti-Dia. Em outros experimentos, 20,0mL da solução padrão foram substituídos pela amostra real. Em todos esses experimentos empregaram-se as condições de agitação e temperatura ($25,0 \pm 1,0^{\circ}\text{C}$) constantes.

Novamente, a quantidade adsorvida foi expressa por G (mmol/g) e determinada através da diferença entre a quantidade do íon adicionada e a quantidade do íon que permaneceu em solução após o sistema atingir o equilíbrio.

- Modelos de Langmuir e Freudlich

A adequação das curvas experimentais obtidas neste trabalho com os modelos idealizados por Langmuir e Freudlich foi feita através de gráficos específicos, empregando-se equações de linearização, segundo um software elaborado em ambiente Windows com recursos da Microsoft Excel, desenvolvido pela própria equipe.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Tempos de equilíbrio

Para as condições empregadas neste trabalho, os tempos mínimos determinados para o equilíbrio adsorptivo Cu^{+2}/Si foram de 16h para o sólido Si-Dia e de 10h para a matriz Si-Ti-Dia. A Figura 1 ilustra os valores ex-

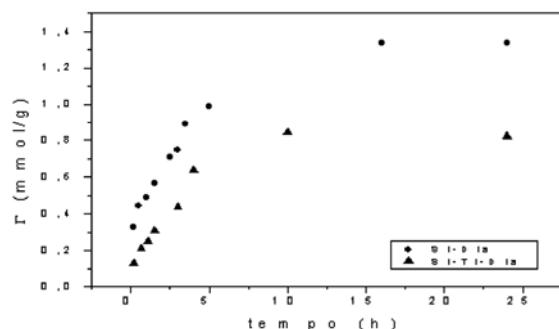


FIGURA 1 - Cinética de adsorção de íons Cu^{+2} (0,009846mol.L⁻¹) sobre as matrizes Si-Dia e Si-Ti-Dia, em meio hidroalcoólico (40%)

perimentais observados. Em função desses valores, o tempo de 20h foi o escolhido para a obtenção das isotermas.

3.2 - Isotermas de adsorção

A Figura 2 apresenta os resultados experimentais obtidos para as adsorções do Cu^{+2} pelas matrizes Si-Dia e Si-Ti-Dia.

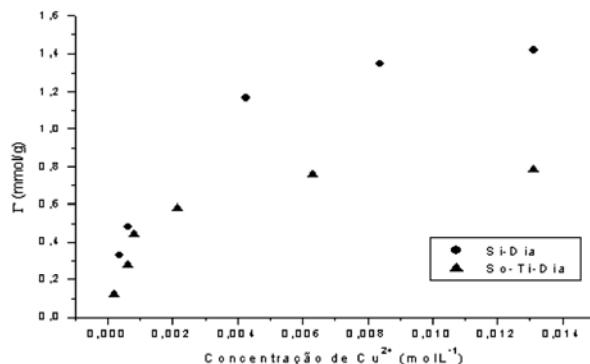


FIGURA 2 - Isotermas de adsorção de Cu^{+2} nas matrizes Si-Dia e Si-Ti-Dia. Ver as condições experimentais no texto

Para a faixa de concentração empregada, limitada pela solubilidade do sal no meio hidroalcoólico, não foi observado o perfeito estabelecimento do platô para o sistema $\text{Cu}^{+2}/\text{Si-Dia}$, conforme indica o gráfico da Figura 2. Entretanto, uma estimativa pode ser feita a partir da tendência dos pontos com relação à saturação do adsorvente. As curvas de adsorção sugerem, a partir dos gráficos da Figura 2, as quantidades máximas de adsorção do cobre de 1,39 (88,3mg) e 0,73mmol (46,4mg) por grama dos sólidos Si-Dia e Si-Ti-Dia, respectivamente.

Diante destes resultados, podemos observar que as respectivas matrizes se apresentam como bons removeiros de íons cobre a partir de soluções etanólicas. A título de comparação, as quantidades máximas adsorvidas de íons Cu^{+2} a partir de soluções aquosas pela quitosana e latossolos, na mesma faixa de pH, não ultrapassam 20mg/g [17]. Uma provável justificativa para esse fato pode vir das energias de hidratação do íon cobre. Em solução aquosa, este íon encontra-se hidratado com um número de coordenação 6. Em meio hidroalcoólico, tal solvatação é dificultada, o que diminui a solubilidade do íon e pode favorecer a adsorção. Corrobora com este raciocínio o fato de que a quitosana em meio hidroalcoólico adsorve bem mais cobre que em meio simplesmente aquoso [23].

3.3 - Modelos de adsorção

A partir dos dados experimentais se explorou a adequação desses resultados aos modelos descritos por Langmuir e Freudlich. Esses são os modelos normalmente empregados para interpretar ensaios adsorptivos devido à facilidade em transformar suas equações para uma forma linear [18].

3.3.1 - Modelo de Langmuir

As Figuras 3 e 4 apresentam a forma linearizada da curva: C_{eq}/Γ em função da concentração de equilíbrio, C_{eq} , obtida pela aplicação da equação de Langmuir para as matrizes Si-Dia e Si-Ti-Dia, respectivamente. Nesta equação, Γ_{max} é a capacidade máxima de adsorção e K_{ads} é a constante de adsorção do processo. Estes parâmetros foram determinados a partir dos respectivos gráficos (coeficientes angular e linear das retas de regressão obtidas para os pontos experimentais).

As capacidades máximas de adsorção de Cu^{+} pelas matrizes Si-Dia e Si-Ti-Dia, estimadas pelo modelo de Langmuir, estão expressas na Tabela 2. Conforme pode ser observado, há boa correlação entre esses valores e os obtidos pela tendência dos gráficos das respectivas isotermas. Os valores para K_{ads} sugerem também uma interação forte entre o adsorvente e adsorvato. Os valores de R (coeficiente de correlação) indicam a concordância dos resultados experimentais com o modelo linearizado de Langmuir.

Com relação aos valores das capacidades adsortivas das matrizes, os experimentos indicaram que a Si-Dia tem maior afinidade pelo cátion Cu^{+} , nas condições empregadas, chegando a remover 25% a mais que a Si-Ti-Dia, nas mesmas condições.

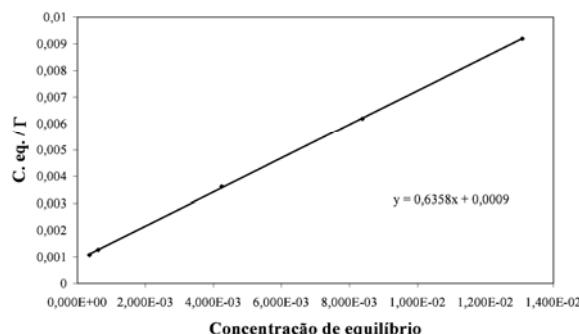


FIGURA 3 - Forma linearizada da equação de isoterma de Langmuir. Gráfico C_{eq}/Γ em função da concentração de equilíbrio, C_{eq} , para a matriz Si-Dia

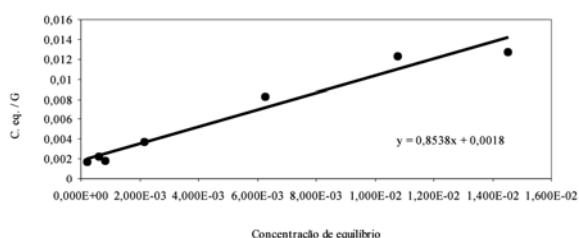


FIGURA 4 - Forma linearizada da equação de isoterma de Langmuir. Gráfico C_{eq}/Γ em função da concentração de equilíbrio, C_{eq} , para a matriz Si-Ti-Dia

TABELA 2 - Valores de Γ_{max} (quantidade máxima de Cu^{+} adsorvida por grama das matrizes); R (coeficiente de correlação) e K_{ads} (constante de equilíbrio)

Matrizes	Γ_{max} (mmol/g)	K_{ads}	R
Si-Dia	1,57	725,0	0,99997
Si-Ti-Dia	1,17	475,7	0,98099

3.3.2 - Modelo de Freundlich

As Figuras 5 e 6 representam as adequações dos resultados experimentais ao modelo de Freundlich. Uma comparação com as Figuras 3 e 4 revela que esse sistema adsorptivo tende a seguir mais de perto o modelo de Langmuir que o de Freundlich. Para este último caso, os coeficientes lineares foram de 0,97967 e 0,95989, respectivamente, para as matrizes Si-Dia e Si-Ti-Dia.

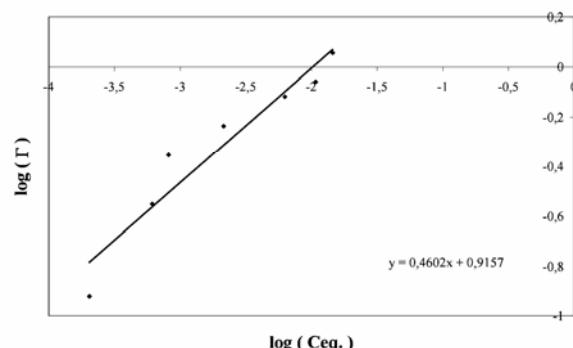


FIGURA 5 - Forma linearizada da equação de Freundlich. Gráfico $\log(\Gamma)$ em função do $\log(C_{eq})$, para a matriz Si-Dia

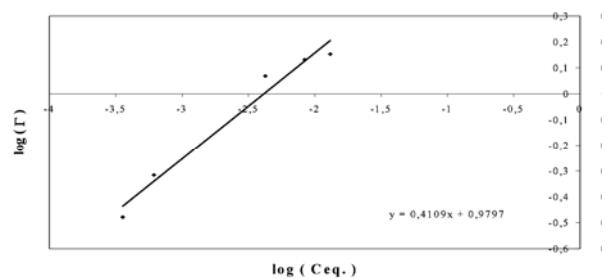


FIGURA 6 - Forma linearizada da equação de Freundlich. Gráfico $\log(\Gamma)$ em função do $\log(C_{eq})$, para a matriz Si-Ti-Dia

A literatura [15, 16, 24] registra uma certa tendência para seguir o modelo de Langmuir, sistemas adsorptivos cujos adsorvatos sejam constituídos por moléculas pequenas ou por íons em solução, enquanto moléculas maiores, tipo macromoléculas ou polímeros, que devem apresentar interações mais fracas com a superfície, seguem mais o modelo de Freundlich. Os resultados aqui obtidos concordam com essa tendência.

3.4 - Ensaios de competitividade

Na Tabela 3 estão indicados os valores das concentrações iniciais, finais e das respectivas percentagens de remoção para os experimentos envolvendo uma amostra padrão e equimolar dos íons divalentes de Cu, Fe e Zn, bem como uma amostra real, com teor naturalmente elevado de cobre.

TABELA 3 - Resultados das análises de competitividade envolvendo amostra padrão e amostra real de aguardente. n = 3

		Cu ²⁺ (mgL ⁻¹)			Zn ²⁺ (mgL ⁻¹)			Fe ²⁺ (mgL ⁻¹)		
		C _i	C _f	%R	C _i	C _f	%R	C _i	C _f	%R
Si Dia	Padrão	10,0	1,50 ± 0,08	85	10,0	4,31 ± 0,26	57	10,0	6,19 ± 0,17	38
	Amostra Real	9,4	1,68 ± 0,15	82	1,56	0,027 ± 0,01	83	2,65	1,69 ± 0,05	64
Si-Ti Dia	Padrão	10,0	1,62 ± 0,07	84	10,0	6,84 ± 0,22	32	10,0	7,37 ± 0,21	26
	Amostra Real	9,4	1,15 ± 0,04	88	1,56	1,08 ± 0,02	31	2,65	2,07 ± 0,06	22

C_i = concentração inicial; C_f = concentração final; %R = percentagem de remoção.

Os resultados indicam que quando apenas os cátions Cu²⁺ estão presentes (curvas de adsorção), a matriz Si-Dia apresenta uma maior capacidade de remoção, chegando a reter 25% a mais desse cátion que a matriz Si-Ti-Dia. Entretanto, a matriz Si-Dia parece não ser muito seletiva a esse cátion, já que na presença de outros íons, no caso Zn²⁺ e Fe²⁺, a capacidade de retenção de íons Cu²⁺ iguala-se a da Si-Ti-Dia, enquanto retém quantidades consideráveis também dos cátions Zn²⁺ e Fe²⁺.

A ordem de adsorção observada para os cátions analisados e as duas matrizes empregadas foi: Cu²⁺ > Zn²⁺ > Fe²⁺, apenas para o sistema Si-Dia/amostra real, a quantidade adsorvida de cobre foi equivalente à de zinco. Essa seqüência era a esperada e a previsível de acordo com a série de Irving-Willians [15,25].

Tanto a Si-Dia, quanto a Si-Ti-Dia, removeram consideravelmente íons Cu²⁺ da aguardente, enquadrando na legislação vigente um produto anteriormente considerado inadequado para a comercialização. Entretanto, a indicação desses sólidos para a aplicação comercial requer ainda que se estabeleçam as alterações nos perfis orgânico e inorgânico do destilado, estudos de viabilidade econômica, bem como condições ideais de fluxo. A julgar pelas análises de competitividade, o sólido Si-Dia altera mais significativamente o perfil inorgânico do sistema que a matriz Si-Ti-Dia.

Esses sólidos igualmente podem ser idealizados para aplicações analíticas que requerem a prévia concentração dos íons metálicos, especialmente íons Cu²⁺, como por exemplo, na sua determinação em etanol anidro.

4 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que as matrizes Si-Dia e Si-Ti-Dia funcionam como bons removeiros de íons cobre em solução hidroalcoólica e conseguem diminuir em, aproximadamente 80%, os teores des-

se ion em destilados. A cinética de adsorção é um pouco lenta (aproximadamente 10h para que os sistemas atinjam o equilíbrio) e o mecanismo de adsorção segue, com maior aproximação, o modelo sugerido por Langmuir. Há concorrência entre os cátions divalentes do cobre, ferro e zinco pelos sítios adsorptivos dos adsorventes, mas as matrizes apresentam maior afinidade pelos íons cobre.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] ANDRADE SOBRINHO, L.G.; BOSCOLO, M.; LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira e grapa). **Quím. Nova**, v. 25, n. 6B, 1074-1077, 2002.
- [2] ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. **Quím. Nova**, mar./abr. 1999, vol.22, no.2, p.246-253. ISSN 0100-4042. <http://www.adsorption.org> (acessado em 13 de maio de 2004).
- [3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS. Disponível em <<http://www.abrabe.org.br/>>. Acesso em 23 de junho de 2005.
- [4] BASSETT, J. Vogel: análise inorgânica quantitativa. 4º ed. Editora Guanabara S.A. Rio de Janeiro RJ, 1981.
- [5] BEZERRA, C. W. B. **Caracterização química da aguardente de cana-de-açúcar: determinação de álcoois, ésteres e dos íons Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺**. São Carlos, 1995. (Dissertação de Mestrado) Instituto de Química de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos.
- [6] BOSCOLO, M. **Caramelo e carbamato de etila em aguardente de cana: quantificação e ocorrência**. São Paulo, 2001. Tese (Doutorado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [7] BOZA, Y.; HORII, J. Influência do grau alcóolico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, set./dez. 2000, vol.20, no.3, p.279-284.
- [8] BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E ABASTECIMENTO. Decreto no. 2314 de 04 de setembro de 1997. **Diário Oficial da União**, Brasília, 05 de setembro de 1997.
- [9] CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Influence of the pot still material on the chemical composition of Brazilian sugar cane spirit: part II. **Quím. Nova**, Mar./Apr. 2003, vol.26, no.2, p.165-169.

- [10] CARDOSO, M. G. Coord.. Produção de aguardente de cana-de-açúcar. Lavras MG: Ed. UFLA, 2001. 264p.
- [11] FARIA, J. B. **A influência do cobre na qualidade das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum*, L.)**. São Paulo, 1989, 88p. Tese (Doutorado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo.
- [12] FARIAS, R. F. de; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. *Quím. Nova*, jan./fev. 2000, vol.23, no.1, p.88-93.
- [13] FARIAS, R. F. de ; SOUZA, A. G.; NUNES, L. M.; CARDOSO, V. de A. Adsorption of Cr(III) and Fe(III) on an inorganicorganic silicon hybrid surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 211, Issues 2-3, 3 December 2002, Pages 295-298.
- [14] FARIAS, R. F. de; ALVES JÚNIOR, S.; BELIAN, M. F.; SÁ, G. F. Spectroscopic Study of a Europium Luminescent Complex Adsorbed on Si-Ti InorganicOrganic Hybrid. ***Journal of Colloid and Interface Science***, Volume 243, Issue 2, 15 November 2001, Pages 523-524.
- [15] FARIAS, R. F. de; NASCIMENTO, A. A. S.; BEZERRA, C. W. B. Adsorption of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) on hexagonal templated zirconia obtained thorough a sol-gel process: the effects of nanostructure on adsorption features. ***Journal of Colloid an Interface Science***. Article in Press. Available online at www.sciencedirect.com
- [16] FARIAS, R. F. de; SANTOS, M. N. R.; COSTA, M. C. P.; BEZERRA, C. W. B. Adsorção de glicina em carvão animal. ***Anais Assoc. Bras. Quím.***, 52(1), xx-xx, 2003.
- [17] JORDAO, C. P.; ALVES, N. M.; PEREIRA, J. L. Adsorção de ions Cu²⁺ em latossolo vermelho-amarelo húmico. ***Quím. Nova***, jan./fev. 2000, vol.23, no.1, p.05-11.
- [18] KUBOTA, L. T.;MOREIRA, J. C. GUSHIKEM, Y. Analyst, v. 114. p.1385 1388. 1998
- [19] LIMA NETO, B. S.;BEZERRA, C. W. B.;POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D. W. O cobre em aguardentes brasileiras: sua quantificação e controle. ***Quím. Nova***, São Paulo, 1994.
- [20] LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. A aguardente e o controle químico de sua qualidade. 1994, vol.4, no.33, p. 5-8.
- [21] MERCK, E. Métodos complexiométricos de valoración con tritripex. 3^a ed. Darmstadt, Alemania.
- [22] NASCIMENTO, R. F.; CARDOSO, D. R.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. ***Quím. Nova***, São Paulo, 1998.
- [23] NASCIMENTO, R. F.; BEZERRA, C. W. B.; FURUYA, S.M.B.; SCHULTZ, M. S.; POLASTRO, L.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Mineral Profile of Brazilian Cachaças and other international spirits. ***J. Food Composition and Analysis***, 1999, vol.12, p.17-25.
- [24] NORDE, W. **Proteins at Interfaces: the adsorption of human plasma albumin and bovine pancreas ribonuclease on polystyrene latices**. Dissertação (doutorado). Holanda, 1976.
- [25] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. *Inorganic Chemistry*. Oxford, Oxford Univ. Press, 1992.
- [26] TANNER, N. Production of satisfactory distillates. *Schweizerische Zeitschrift fur Obst-und Wienbau*, 1969, v. 105, 318-28. Apud BOZA, Y. e HORII, J. Influência do grau alcóolico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente. ***Ciênc. Tecnol. Aliment.***, set./dez. 2000, vol.20, no.3, p.279-284.
- [27] VALENTINI, A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FIORI, S. Processo alternativo para remoção de cobre (II) e níquel (II) de soluções aquosas utilizando cápsulas de quitosana - Álcool Polivinílico. ***Quím. Nova***, jan./fev. 2000, vol.23, no.1, p.12-15.

6 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa CTPETRO/ANP/UFMA pela bolsa concedida a Profa. Dra. Gisele Simone Lopes e a Central Analítica (CA/UFMA) pela realização das análises por Absorção Atômica.