

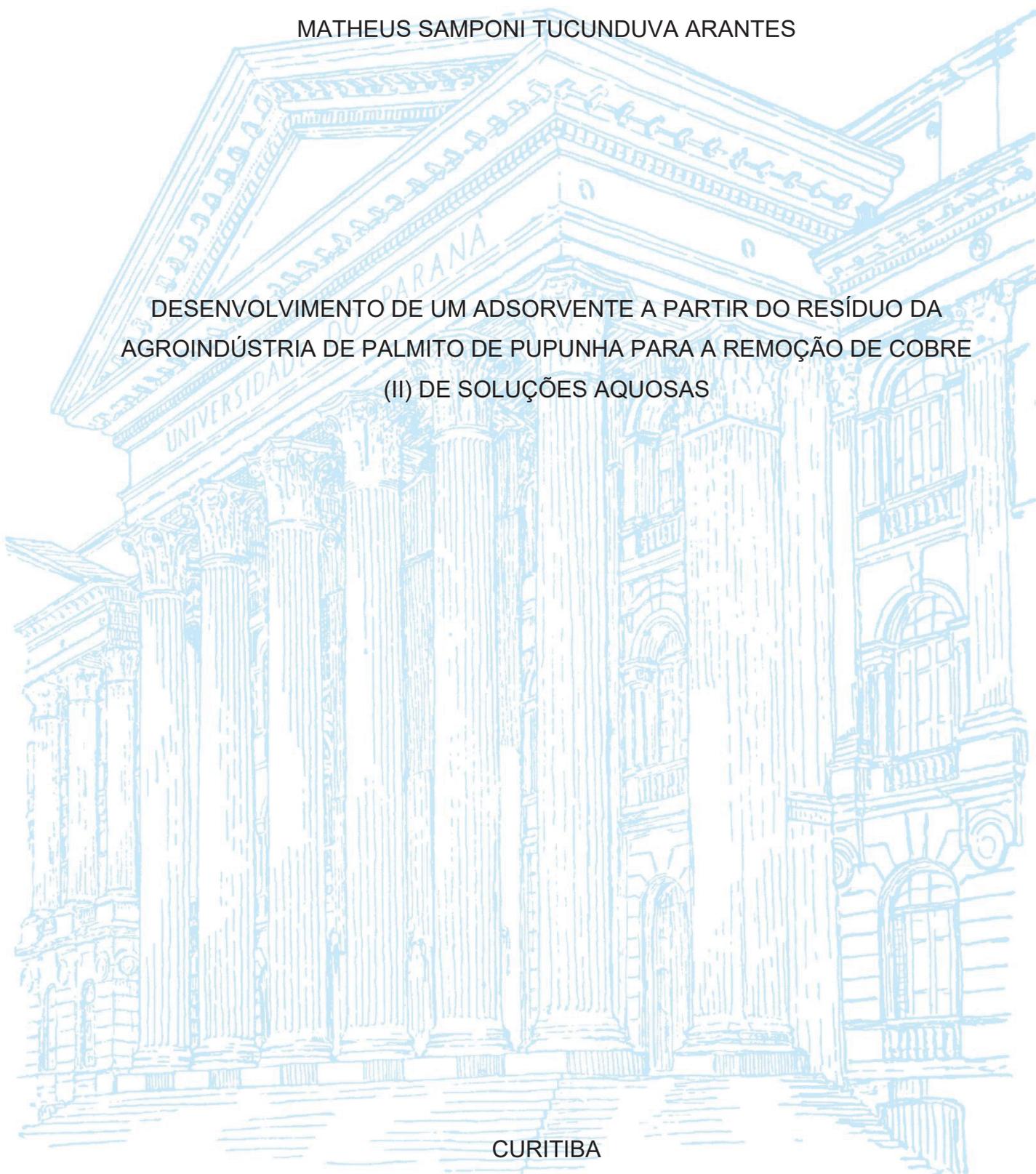
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MATHEUS SAMPONI TUCUNDUVA ARANTES

DESENVOLVIMENTO DE UM ADSORVENTE A PARTIR DO RESÍDUO DA  
AGROINDÚSTRIA DE PALMITO DE PUPUNHA PARA A REMOÇÃO DE COBRE  
(II) DE SOLUÇÕES AQUOSAS

CURITIBA

2022



MATHEUS SAMPONI TUCUNDUVA ARANTES

DESENVOLVIMENTO DE UM ADSORVENTE A PARTIR DO RESÍDUO DA  
AGROINDÚSTRIA DE PALMITO DE PUPUNHA PARA A REMOÇÃO DE COBRE  
(II) DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Vítor Renan da Silva

Coorientadora: Dra. Cristiane Vieira Helm

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Arantes, Matheus Samponi Tucunduva

Desenvolvimento de um adsorvente a partir do resíduo da agroindústria de palmito de pupunha para a remoção de cobre (II) de soluções aquosas. / Matheus Samponi Tucunduva Arantes. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Vítor Renan da Silva.

Coorientadora: Profa. Dra. Cristiane Vieira Helm.

1. Agroindústria. 2. Palmito de pupunha. 3. Adsorção. 4. Cachaça automobilística. I. Silva, Vítor Renan da. II. Helm, Cristiane Vieira. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Junior CRB-9/1797



## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MATHEUS SAMPONI TUCUNDUVA ARANTES** intitulada: ***Desenvolvimento de um adsorvente a partir do resíduo da agroindústria de palmito de pupunha para a remoção de Cobre (II) de soluções aquosas***, sob orientação do Prof. Dr. VITOR RENAN DA SILVA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 23 de Março de 2022.

Assinatura Eletrônica

24/03/2022 06:29:26.0

VITOR RENAN DA SILVA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

23/03/2022 17:00:28.0

LUCIANA IGARASHI MAFRA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

23/03/2022 17:32:40.0

MARIA CAROLINA SERGI GOMES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho a todos os pesquisadores e cientistas que lutam contra o desmonte da pesquisa: a Ciência segue na luta.

Dedico-o, também, a todas as inúmeras vítimas da pandemia de COVID-19, em especial a meu pai, Walcyr. Obrigado por me acompanhar sempre.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, a Deus, pelos desafios e pela força para os enfrentar.

Aos meus pais, Márcia e Walcyr, por me ensinarem tanto, acreditarem em mim e me apoiarem durante todo esse trajeto.

À minha irmã, Marcella, e a minha avó, Mafalda, pela parceria em todos os momentos.

À minha família e amigos, pelos diversos momentos de descontração e leveza durante todos estes anos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vítor Renan da Silva, pelos valiosos ensinamentos e pela dedicação e confiança no desenvolvimento deste trabalho.

À minha coorientadora, Dra. Cristiane Vieira Helm, pelas inúmeras contribuições para minha trajetória profissional e pessoal, e pela amizade.

Aos parceiros da Embrapa Florestas, Dr. Washington, Dr. Edson, Dra. Patrícia, Dr. Fabrício, Dayanne e Tiélidy, pelas sugestões e colaborações.

Aos meus colegas do Laboratório de Tecnologia de Produtos Não Madeiráveis e do Laboratório de Tecnologia da Madeira.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, à CAPES e ao CNPq.

Aos meus colegas do PPGEAL, Vanessa, Eduardo, Rafaela, Danielle, Fernando, Geovana e Giovana, pelas diversas discussões construtivas durante o Mestrado.

Ao Laboratório Multiusuário de Difração e Espalhamento de Raios X por disponibilizar o equipamento de Difração de Raios X.

Agradeço, por fim, a todos os que estiveram presentes durante meu trabalho. Vocês são muito importantes para mim.

“Tenho sangrado demais  
Tenho chorado pra cachorro  
Ano passado eu morri  
Mas esse ano eu não morro

Ano passado eu morri  
Mas esse ano eu não morro

Permita que eu fale  
Não as minhas cicatrizes  
Elas são coadjuvantes  
Não, melhor, figurantes  
Que nem devia tá aqui”

AmarElo (Sujeito de Sorte – Belchior) – Emicida, Majur e Pablio Vittar.

## RESUMO

A agroindústria de palmito de pupunha apresenta uma alta taxa de geração de subprodutos lignocelulósicos com uso não consolidado. Tais materiais podem ser utilizados na extração de nanocelulose, biopolímero que apresenta diversas aplicações, como a remoção de metais pesados de soluções aquosas via adsorção, ou ainda o tratamento de bebidas para remoção de metais e outros contaminantes, como na cachaça. O objetivo deste trabalho foi desenvolver biossorventes a partir do resíduo majoritário decorrente do processamento da pupunha para a remoção de cobre de soluções aquosas e de cachaça comercial. Os subprodutos da pupunha foram caracterizados quanto a sua taxa de geração e sua composição química. A partir do material gerado em maior quantidade no processamento do palmito, desenvolveram-se três biossorventes com diferentes graus de purificação da nanocelulose, que foram caracterizados quanto a sua composição química e as suas propriedades físico-químicas. Os biossorventes foram avaliados quanto ao seu potencial biossortivo, e o melhor material desenvolvido foi aplicado na biossorção de íons cobre de meio aquoso, mediante estudos cinéticos e ajuste das isotermas. O material foi, também, empregado em um estudo de caso para se avaliar a cinética de biossorção de cobre em solução hidroalcoólica e seu potencial biossortivo em cachaça comercial. Os subprodutos da pupunha representam 83,57 % da biomassa admitida na agroindústria e são materiais ricos em fibras alimentares totais (59,16 – 68,06 %), especificamente, com um alto teor de celulose (39,58 – 43,61 %). A Bainha Externa da Pupunha (BEP) representa 45,40 % da haste comercial da pupunha, sendo o material de maior taxa de geração. Dentre os biossorventes desenvolvidos, o Biossorvente 3 (B3), obtido a partir do branqueamento de BEP e posterior desfibrilação mecânica em moinho coloidal, apresentou o melhor resultado quanto a purificação da celulose (69,42 %) e o melhor desempenho biossortivo. Observou-se que a temperatura (20 e 50 °C) não apresentou influência sobre a cinética de biossorção em baixas concentrações iniciais de cobre, resultando em um processo rápido, melhor representado pelo Modelo Cinético de Pseudosegunda Ordem. A capacidade máxima de biossorção, obtida a partir do ajuste das isotermas ao Modelo de Langmuir, foi de 19,56 e 12,39 mg Cu<sup>2+</sup>/g ads para as temperaturas de 20 e 50 °C, respectivamente. A cinética de biossorção de cobre em solução hidroalcoólica se mostrou mais lenta que a cinética em solução aquosa, mas apresentou uma maior taxa de remoção no equilíbrio, sugerindo que a adição de etanol favorece a biossorção do cobre por B3. Por fim, após contato com a cachaça comercial, o biossorvente desenvolvido apresentou um teor de remoção de cobre de 86,53 % e potencial de remoção de ésteres e álcoois, o que sugere potencial de remoção de compostos indesejados, como o carbamato de etila.

Palavras-chave: *Bactris gasipaes*. Aproveitamento de resíduos. Nanocelulose. Adsorção de cobre. Cachaça.

## ABSTRACT

The peach palm heart of palm agribusiness presents a high yield of lignocellulosic by-products with no consolidated use. These materials could be utilized on the extraction of nanocellulose, biopolymer with several applications, such as the removal of heavy metals by adsorption from aqueous solutions, i.e., *cachaça*. The objective of this work was to develop biosorbents from the main residue from the peach palm processing sites for the removal of copper on aqueous solutions and commercial *cachaça*. Peach palm by-products were characterized on their generation yield and chemical composition. Three biosorbents were developed using the main by-product under different degrees of nanocellulose purification. The materials were characterized on their chemical composition and physicochemical properties. The biosorption potential of the developed materials was evaluated, and the best material was used on the biosorption of copper ions on aqueous solutions through kinetical studies and adjustment to the isotherms. The material was used on a case study, in order to evaluate the copper biosorption kinetics on hydroalcoholic solution and its biosorption potential on a commercial *cachaça*. Peach palm by-products represented 83,57 % of the biomass admitted on the agribusiness, and they are materials rich on total dietary fibers (59,16 – 68,06 %), specifically on cellulose (39,58 – 43,61 %). Peach palm External Sheath (ES) represents 45,40 % of peach palm commercial steam, and it is the material generated with the highest yield. Among the developed materials, Biosorbent 3 (B3), obtained through the bleaching of the ES and posterior mechanical defibrillation in colloidal mill, presented the best cellulose purification yield (69,42 %), and best biosorption performance. The evaluated temperatures (20 and 50 °C) presented no influence on the kinetics of biosorption of copper on low initial copper concentrations, resulting in a fast process, best represented by the Pseudo-Second-Order Kinetic Model. The highest biosorption capacity, obtained from the adjustment of the thermodynamical results to the Langmuir Model, were 19,56 and 12,39 mg Cu<sup>2+</sup>/g ads for 20 and 50 °C, respectively. The biosorption kinetics in hydroalcoholic solution was slower than the kinetics in aqueous solution, but presented a higher removal on equilibrium, which suggests that the addition of ethanol promotes the biosorption of copper with B3. After contact with commercial *cachaça*, the developed biosorbent presented a copper removal yield of 86,53 %, and removal potential of esters and alcohols, what suggests a possibility of removing undesirable compounds, such as the ethyl carbamate.

Keywords: *Bactris gasipaes*. Use of waste. Nanocellulose. Copper adsorption.  
*Cachaça*.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTIMATIVA DA GERAÇÃO DE RESÍDUOS POR REGIÃO (MILHÕES DE TONELADAS POR ANO).....	16
FIGURA 2 – OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DE PROCESSOS MECÂNICOS.....	21
FIGURA 3 – OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DA HIDRÓLISE ÁCIDA.....	22
FIGURA 4 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ACORDO COM IUPAC	31
FIGURA 5 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DO TRABALHO.....	35
FIGURA 6 – RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DO PALMITO DE PUPUNHA....	36
FIGURA 7 – METODOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO DOS BIORREVENTES.....	41
FIGURA 8 – CURVA DE ESPECIAÇÃO DO COBRE EM SOLUÇÕES AQUOSAS .	47
FIGURA 9 – PRECURSORES MONOMÉRICOS DA LIGNINA: ÁLCOOL CUMARÍLICO (A), ÁLCOOL CONIFERÍLICO (B) E ÁLCOOL SINAPÍLICO (C).....	57
FIGURA 10 – CURVA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS BIORREVENTES.....	63
FIGURA 11 – DERIVADA DA CURVA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS BIORREVENTES. ....	64
FIGURA 12 – CURVA DE DSC DOS BIORREVENTES. ....	65
FIGURA 13 – CURVA DE EQUILÍBRIO DE pH PARA OS BIORREVENTES.....	66
FIGURA 14 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS BIORREVENTES.....	67
FIGURA 15 – INFLUÊNCIA DO TIPO DE BIORREVENTE SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS COBRE.....	70
FIGURA 16 – INFLUÊNCIA DO pH SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS COBRE.....	71
FIGURA 17 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE COBRE SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS COBRE. ....	71
FIGURA 18 – INFLUÊNCIA DO TIPO DE BIORREVENTE SOBRE O RESIDUAL SECO RELATIVO. ....	72
FIGURA 19 – CINÉTICA DE BIORRECORÇÃO DE COBRE COM B3 (A) E CURVAS DA TAXA DE BIORRECORÇÃO (B) E (C).....	74
FIGURA 20 – MODELOS CINÉTICOS PARA A BIORRECORÇÃO DE COBRE A 20 °C. ....	76

FIGURA 21 – MODELOS CINÉTICOS PARA A BIODSORÇÃO DE COBRE A 50 °C. .....	76
FIGURA 22 – ANÁLISE DO TEOR DE ADSORVIDO EXPERIMENTAL <i>VERSUS</i> TEOR DE ADSORVIDO CALCULADO USANDO OS MODELOS CINÉTICOS AVALIADOS PARA AS TEMPERATURAS DE 20 (A) E 50 °C (B). .....	77
FIGURA 23 – ISOTERMAS DE BIODSORÇÃO DE COBRE COM B3. ....	78
FIGURA 24 – ISOTERMAS PARA A BIODSORÇÃO DE COBRE A 20 °C.....	80
FIGURA 25 – ISOTERMAS PARA A BIODSORÇÃO DE COBRE A 50 °C.....	80
FIGURA 26 – TEOR DE REMOÇÃO DE COBRE POR CICLO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO.....	82
FIGURA 27 – CINÉTICA DE BIODSORÇÃO DE COBRE COM B3 EM SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA A 20 °C.....	83
FIGURA 28 – MODELOS CINÉTICOS PARA A BIODSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA A 20 °C. ....	84
FIGURA 29 – COMPARAÇÃO DA CINÉTICA DE BIODSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA <i>VERSUS</i> SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA A 20 °C.....	84
FIGURA 30 – CROMATOGRAMA DA CACHAÇA BRUTA. ....	86
FIGURA 31 – TEOR DE REMOÇÃO DE COBRE DA CACHAÇA COMERCIAL UTILIZANDO DIFERENTES ADSORVENTES. ....	87

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DE FARINHAS PRODUZIDAS A PARTIR DO RESÍDUO SECO DA AGROINDÚSTRIA DO PALMITO PUPUNHA (g/100 g). .....	20
TABELA 2 – LIMITE DOS CONTAMINANTES EM CACHAÇAS DE ACORDO COM IN 13/2005.....	24
TABELA 3 – ADSORVENTES UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ DE SOLUÇÕES AQUOSAS.....	33
TABELA 4 – PARÂMETROS E OS RESPECTIVOS NÍVEIS PARA A AVALIAÇÃO DOS BIOSSORVENTES.....	46
TABELA 5 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL TIPO BOX-BEHNKEN DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	48
TABELA 6 – TEOR MÉDIO DAS FRAÇÕES GERADAS NO PROCESSAMENTO DA PUPUNHA.....	54
TABELA 7 – COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO PALMITO E DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA EM BASE SECA (% m/m). .....	55
TABELA 8 – COMPOSIÇÃO MACROMOLECULAR DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA (% m/m). .....	56
TABELA 9 – PERFIL DE EXTRATIVOS DO PALMITO E DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA (TEOR RELATIVO, %). .....	59
TABELA 10 – COMPOSTOS NUTRACÊUTICOS DESTACADOS EM PALMITO, BAINHA INTERNA E PARTE BASAL DA PUPUNHA.....	59
TABELA 11 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO PALMITO E DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA EM BASE SECA (% m/m). .....	60
TABELA 12 – COMPOSIÇÃO MINERAL DO PALMITO E DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA EM BASE SECA (m/m).....	60
TABELA 13 – COMPOSIÇÃO MACROMOLECULAR DOS BIOSSORVENTES DESENVOLVIDOS EM BASE SECA (% m/m, g/100 g). .....	62
TABELA 14 – RESULTADOS D E TGA E DSC DOS BIOSSORVENTES.....	65
TABELA 15 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS BIOSSORVENTES. ....	66
TABELA 16 – RESULTADOS DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL. ....	69
TABELA 17 – RESULTADOS DA MODELAGEM DAS CINÉTICAS DE BIOSSORÇÃO DE COBRE A 20 E 50 °C.....	75

TABELA 18 – SOLUBILIDADE DO SULFATO DE COBRE (CuSO <sub>4</sub> ) EM ÁGUA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. ....	79
TABELA 19 – RESULTADOS DA MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE BIORSORÇÃO DE COBRE A 20 E 50 °C. ....	79
TABELA 20 – POTENCIAL DE DESSORÇÃO DO COBRE PROVENIENTE DE B3 EM ÁGUA DESTILADA COM DIFERENTES pHs. ....	81
TABELA 21 – RESULTADOS DA MODELAGEM DAS CINÉTICAS DE BIORSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA A 20 °C. ....	83
TABELA 22 – COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA CACHAÇA BRUTA. ....	85
TABELA 23 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CACHAÇA BRUTA. ....	86
TABELA 24 – COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA CACHAÇA APÓS CONTATO COM B3 E ADSORVENTES COMERCIAIS. ....	87
TABELA 25 – REMOÇÃO DOS VOLÁTEIS DA CACHAÇA APÓS CONTATO COM B3 E ADSORVENTES COMERCIAIS. ....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

$\Delta H$	- Variação de entalpia
B1	- Biossorvente 1
B2	- Biossorvente 2
B3	- Biossorvente 3
BEP	- Bainha Externa da Pupunha
DTG	- Derivada da análise de termogravimetria
HCP	- Hastes Comerciais de Pupunha
HDSM	- Modelo cinético de adsorção da difusão em sólidos homogêneos
FTIR-ATR	- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Atenuada Acoplada
NCC	- Nanocristais de celulose
NFC	- Nanofibras de celulose
pH <sub>PCZ</sub>	- pH de ponto de carga zero
TGA	- Análise de termogravimetria

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>19</b>
3.1 RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DE PALMITO DE PUPUNHA .....	19
3.2 NANOCELULOSE .....	20
3.3 CACHAÇA .....	23
3.4 ADSORÇÃO .....	26
3.4.1 Cinética de adsorção .....	27
3.4.2 Isotermas de adsorção .....	30
3.4.3 Adsorção do cobre .....	33
3.5 CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	34
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
4.1 MATERIAIS .....	35
4.2 QUANTIFICAÇÃO DA GERAÇÃO DE RESÍDUOS EM AGROINDÚSTRIA DE PUPUNHA .....	36
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA PUPUNHA .....	37
4.3.1 Composição centesimal .....	37
4.3.2 Composição macromolecular .....	38
4.3.3 Perfil de metabólitos secundários .....	39
4.3.4 Composição elementar e mineral .....	41
4.4 DESENVOLVIMENTO DOS BIOSSORVENTES .....	41
4.4.1 Desenvolvimento do Biossorvente 1 .....	42
4.4.2 Desenvolvimento do Biossorvente 2 .....	42
4.4.3 Desenvolvimento do Biossorvente 3 .....	43
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES .....	44
4.5.1 Composição química .....	44
4.5.2 Análises térmicas .....	44
4.5.3 Análise de área superficial .....	45
4.5.4 Análise de carga superficial .....	45
4.5.5 Análise de grupos funcionais .....	45
4.6 ESTUDO DE BIOSSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA .....	46

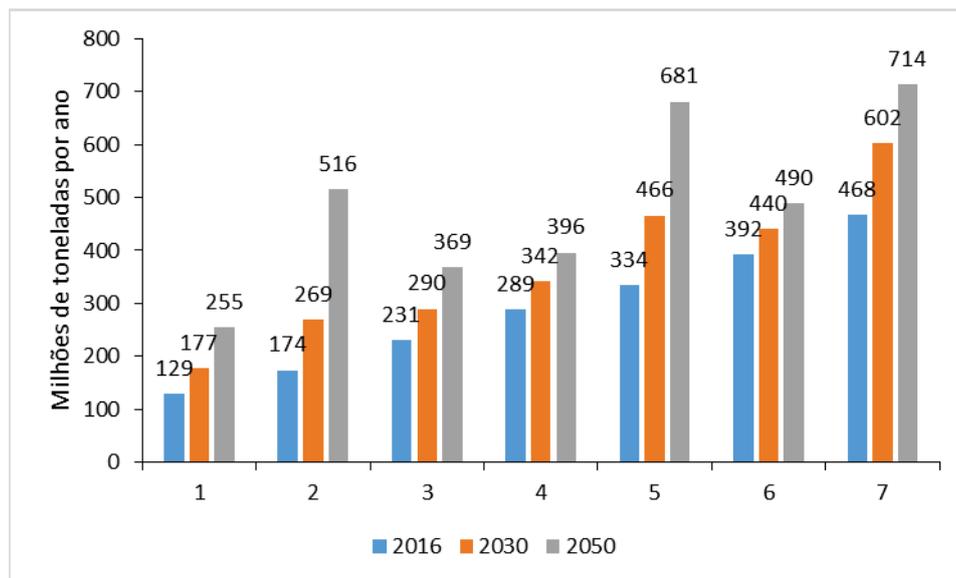
4.6.1 Avaliação dos bioissorventes .....	46
4.6.2 Estudo cinético de bioissorção .....	49
4.6.3 Estudo das isothermas de bioissorção .....	49
4.6.4 Estudo de reutilização do bioissorvente .....	49
4.7 ESTUDO DE CASO: AVALIAÇÃO DE BIOISSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA E NA CACHAÇA .....	50
4.7.1 Cinética de adsorção de cobre em solução hidroalcoólica .....	51
4.7.2 Composição química da cachaça comercial avaliada .....	51
4.7.3 Remoção de cobre e interferência do bioissorvente na composição físico- química da cachaça após tratamento .....	52
4.8 AJUSTE DOS MODELOS .....	52
4.9 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE .....	52
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>54</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO E DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA .....	54
5.1.1 Composição centesimal .....	54
5.1.2 Composição macromolecular .....	56
5.1.3 Perfil de metabólitos secundários .....	58
5.1.4 Composição elementar e mineral .....	60
5.1.5 Considerações sobre os subprodutos da pupunha .....	61
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOISSORVENTES DESENVOLVIDOS .....	61
5.2.1 Composição química .....	61
5.2.2 Análises térmicas .....	63
5.2.3 Análise de área superficial .....	66
5.2.4 Análise de carga superficial .....	66
5.2.5 Análise de grupos funcionais .....	67
5.2.6 Considerações sobre os bioissorventes desenvolvidos .....	68
5.3 ESTUDO DE BIOISSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA .....	69
5.3.1 Avaliação dos bioissorventes .....	69
5.3.2 Estudo cinético de bioissorção .....	72
5.3.3 Estudo das isothermas de bioissorção .....	77
5.3.4 Estudo de reutilização de B3 .....	80
5.4 ESTUDO DE CASO: AVALIAÇÃO DE BIOISSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA E NA CACHAÇA .....	82
5.4.1 Estudo cinético de bioissorção de cobre em solução hidroalcoólica .....	82

5.4.2 Composição química da cachaça bruta.....	85
5.4.3 Avaliação da remoção de cobre e da influência de B3 e de adsorventes comerciais sobre a composição química da cachaça .....	87
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>90</b>
<b>7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE 1 – ANÁLISE CROMATOGRÁFICA COMPLETA DOS EXTRATIVOS DO PALMITO E DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA .....</b>	<b>102</b>
<b>APÊNDICE 2 – DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PAPEL FILTRO NA QUANTIFICAÇÃO DE COBRE APÓS ENSAIO DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>106</b>
<b>APÊNDICE 3 – METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS COBRE COM CUPRIZONA .....</b>	<b>109</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No ano de 2019, foram gerados, somente no Brasil, 79 milhões de toneladas de resíduo sólido (ABRELPE, 2020), e, apesar das políticas de conscientização sobre a geração de resíduos, estima-se um aumento significativo na taxa de geração de resíduos em todas as regiões do mundo até 2050 (Figura 1). Faz-se necessário, então, o estudo de processos otimizados, de modo a se diminuir a taxa de geração de resíduos e promover o desenvolvimento sustentável, prática amplamente defendida pela Agenda 2030 pelo Desenvolvimento Sustentável, promovida pela Organização das Nações Unidas (UNITED NATIONS, 2015).

FIGURA 1 – ESTIMATIVA DA GERAÇÃO DE RESÍDUOS POR REGIÃO (MILHÕES DE TONELADAS POR ANO).



Oriente Médio e Norte da África (1); África Subsaariana (2); América Latina e Caribe (3); América do Norte (4); Sul da Ásia (5); Europa e Centro da Ásia (6); e Leste da Ásia e Pacífico (7). FONTE: Adaptado de WORLD BANK GROUP (2018).

Tais práticas de desenvolvimento sustentável estão estritamente ligadas ao conceito de economia circular que, em contraste ao modelo linear de produção, aumenta o tempo de vida de produtos e minimiza os danos ambientais, a partir de ações como a utilização de resíduos como matéria-prima ou fonte energética (UNIDO, 2019).

As agroindústrias e o agronegócio são setores que apresentam alta taxa de geração de resíduos, compostos majoritariamente por materiais lignocelulósicos,

ricos em lignina, hemicelulose e celulose. Buscar uma possível utilização para estes é de grande importância, pois permite uma redução significativa no volume descartado de biomassa, minimizando o impacto ambiental e promovendo uma valorização de um resíduo, aumentando, por sua vez, o lucro dos produtores (DOS SANTOS et al., 2013).

No Paraná, em especial na região litorânea, destacam-se as agroindústrias de processamento de palmito de pupunha (*Bactris gasipaes*), palmeira amazônica (KAEFER et al., 2013) de grande importância cultural no país. Tal indústria apresenta uma alta geração de resíduos, que são subutilizados e não apresentam destinação adequada.

Estudos apontam algumas possibilidades para a utilização destes resíduos, como na formulação de produtos alimentícios (HELM et al., 2014) e de biomateriais (DE PAULA et al., 2020; DE SÁ et al., 2020) ou na extração de nanocelulose (FRANCO et al., 2019), material este que, por sua vez, apresenta diversas aplicações: no desenvolvimento de nanomateriais (PHANTHONG et al., 2018) e de aditivos alimentares funcionais (ANDRADE et al., 2015) e na remoção de metais de soluções aquosas, dentre outros (HOKKANEN et al., 2014; XIE et al., 2011). No entanto, os materiais ainda são considerados resíduos pelos produtores locais e não são aproveitados.

A cachaça, nome popular para a aguardente de cana de açúcar (MAPA, 2005), é uma bebida brasileira que apresenta alto nível de contaminação de carbamato de etila (NÓBREGA et al., 2009), composto cancerígeno que ocorre em diversos alimentos fermentados e bebidas alcoólicas (EFSA, 2007). De acordo com Nóbrega et al. (2011) e Aresta et al. (2001), a concentração de carbamato de etila está diretamente associada à presença de cobre na produção da cachaça, de modo que a contaminação desta com o cobre (II) implica em uma maior contaminação de carbamato de etila.

Deste modo, este trabalho tem como objetivo avaliar o desenvolvimento de um adsorvente a partir da nanocelulose obtida do resíduo da pupunha, que apresente potencial adsorptivo para remoção de íons cobre de soluções aquosas e de bebidas, como a cachaça.

## 2 OBJETIVOS

Desenvolver um material adsorvente a partir do resíduo da agroindústria de palmito de pupunha para a adsorção de cobre (II) de soluções aquosas e de cachaça.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar a composição físico-química dos subprodutos da agroindústria de palmito de pupunha;
- b) Desenvolver biossorventes a partir do resíduo majoritário decorrente do processamento da pupunha;
- c) Avaliar o potencial de biossorção de biossorventes derivados do resíduo da agroindústria de palmito de pupunha;
- d) Determinar as isotermas de adsorção de íons de cobre  $\text{Cu}^{2+}$  no biossorvente de maior eficácia derivado do resíduo do processamento da pupunha;
- e) Avaliar as cinéticas de adsorção de íons de cobre  $\text{Cu}^{2+}$ , em batelada, empregando o biossorvente de maior eficácia derivado do resíduo do processamento da pupunha;
- f) Ajustar os modelos cinéticos e de isotermas aos dados experimentais obtidos;
- g) Avaliar a aplicação do biossorvente desenvolvido na adsorção de cobre (II) em solução hidroalcoólica e em cachaça.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

Neste tópico, é abordado o estado da arte dos respectivos temas discutidos neste trabalho: os resíduos da agroindústria de palmito pupunha e as pesquisas acerca de suas possíveis aplicações; a nanocelulose, sua obtenção e utilização; a presença de cobre em cachaças; e os processos de separação, com foco na adsorção.

#### 3.1 RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DE PALMITO DE PUPUNHA

A pupunheira (*Bactris gasipaes*), planta nativa da Amazônia que pertence à família das palmáceas (KAEFER et al., 2013), é amplamente cultivada na América Latina e apresenta grande relevância econômica no Brasil devido à comercialização de seus frutos e palmito. Seu cultivo tem crescido ao longo dos anos, com o aumento da área plantada no Brasil de 22.537 ha, em 2015, para 23.110 ha, em 2017 (DE SÁ et al., 2020; CHICATTO et al., 2018).

Quando utilizada por agroindústrias para a produção de palmito em conserva, o caule da pupunha apresenta uma alta geração de resíduos: as bainhas interna e externa de proteção do palmito e a parte basal são descartadas. Estes resíduos lignocelulósicos, que representam 70 % (m/m) da biomassa vinda do campo, não possuem uma destinação adequada (ARANTES et al., 2019), mas apresentam uma composição centesimal (Tabela 1) com altos teores de fibras alimentares, das quais se destaca a celulose, que representa 34,2 % (m/m) do resíduo seco (FRANCO, 2019). Ainda, quando descartado incorretamente, este resíduo pode atuar como um vetor de doenças e pode gerar lixiviado, que, por sua vez, pode promover a contaminação do solo e de águas (DE SÁ et al., 2020).

Estes resíduos usualmente são deixados no campo, como fonte de nutrientes para o crescimento de novas plantas, mas são subutilizados, uma vez que são materiais com aplicações em potencial. O estudo de desenvolvimento de produtos a partir deste material é de grande importância, de modo a se promover a segurança ambiental ao se diminuir a taxa de geração de resíduos sólidos, porém, ainda é escasso, com trabalhos voltados para o desenvolvimento de farinha alimentícia rica em fibras (HELM et al., 2014), de substrato para a produção de cogumelos (VARGAS-ISLA et al., 2013), de biocomposto para a germinação de

sementes (DE SÁ et al., 2020), e de substrato para a produção de xilanases (CARVALHO et al., 2018), utilização na remoção de corantes (CHICATTO et al., 2018) e no preparo de biocompósitos (DE PAULA et al., 2020), ou, ainda, para a extração da nanocelulose (FRANCO et al., 2019), produto de grande interesse devido a suas inúmeras aplicações.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DE FARINHAS PRODUZIDAS A PARTIR DO RESÍDUO SECO DA AGROINDÚSTRIA DO PALMITO PUPUNHA (g/100 g).

<b>Componente</b>	<b>Farinha 1</b>	<b>Farinha 2</b>	<b>Farinha 3</b>	<b>Farinha 4</b>
Umidade	2,9	3,4	3,9	3,1
Cinzas	5,8	5,1	3,2	2,6
Proteínas	6,3	6,3	4,4	1,9
Lipídeos	1,0	1,0	0,9	0,6
Fibras alimentares totais	63,0	59,1	65,5	65,2
Carboidratos totais	17,1	23,0	21,1	27,8
<b>Total</b>	<b>96,1</b>	<b>97,9</b>	<b>99,0</b>	<b>101,1</b>

Farinha 1: farinha da bainha interna; Farinha 2: farinha da parte basal; Farinha 3: farinha da base da bainha externa; Farinha 4: farinha do topo da bainha externa. FONTE: Adaptado de HELM et al. (2014).

### 3.2 NANOCELULOSE

O polímero mais abundante na Terra é a celulose; renovável, biodegradável e não-tóxica, suas fibras são compostas por agregados de regiões altamente ordenadas (estruturas cristalinas, que proporcionam alta força às fibras) e regiões desordenadas (estrutura amorfa, que contribui para a flexibilidade do material). É composta por repetidas unidades monoméricas de  $\beta$ -D-glucose (YANG et al., 2015) e é purificada a partir da extração álcali e do branqueamento das fibras das plantas (PHANTHONG et al., 2018; GARCÍA et al., 2017; DUFRESNE, 2013).

A celulose pode ser quebrada em fibras naturais ainda menores, a nanocelulose, a partir de ações mecânicas ou químicas. Esta nanopartícula apresenta diâmetro menor que 100 nm, baixa densidade (aproximadamente 1,6 g/cm<sup>3</sup>) e alta força mecânica, devido aos seus numerosos grupos hidroxilas presentes na superfície da molécula (PHANTHONG et al., 2018; DUFRESNE, 2013).

A obtenção da nanocelulose a partir de resíduos agroindustriais é de grande interesse por permitir a valorização de um resíduo produzido em grande escala. Estudos apontam que a nanocelulose pode ser extraída a partir de diversas fontes, tais quais folha de abacaxi (DOS SANTOS et al., 2013), tunicata (CHENG et al.,

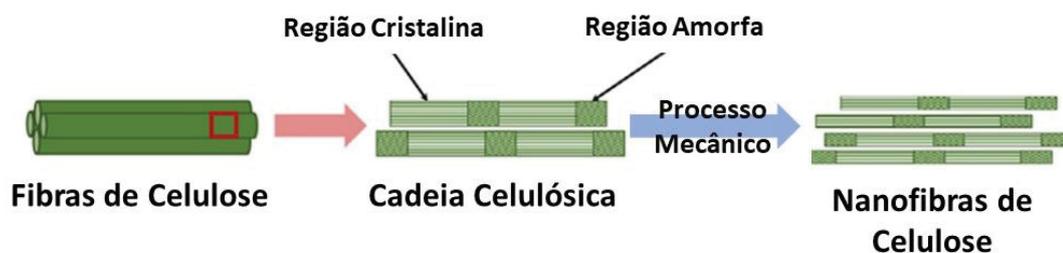
2017), espiga de milho (SILVÉRIO et al., 2013), bagaço de cana de açúcar (MANDAL, CHAKRABARTY, 2011) e resíduos da pupunha (FRANCO et al., 2019), dentre outras. A fonte de obtenção da celulose é um fator de influência sobre o perfil morfológico e as propriedades da mesma (SILVÉRIO et al., 2013), sendo necessários análises e estudos de aplicação para os nanopolímeros obtidos de diferentes fontes celulósicas.

A nanocelulose é extraída a partir de materiais lignocelulósicos em duas etapas principais: um pré-tratamento utilizado para remover compostos não-celulósicos, como lignina e extrativos, chamado de processo de deslignificação, e a etapa de extração da nanocelulose (PHANTHONG et al., 2018).

Diversos métodos podem ser empregados na etapa de deslignificação do material, mas, usualmente, emprega-se hidróxido de sódio, que permite remover com eficácia os polímeros amorfos de hemicelulose e lignina (FRANCO et al., 2019; MANDAL, CHAKRABARTY, 2011). Depois de atingido o tempo final de reação, realiza-se a lavagem com água destilada até o pH neutro, obtendo-se as fibras de celulose (PHANTHONG et al., 2018).

Uma vez obtidas as fibras de celulose, elas podem ser então processadas para a obtenção da nanocelulose. Os diferentes métodos extrativos utilizados na obtenção da nanocelulose geram nanopartículas de composição similar, porém, apresentam influência sobre características como tamanho de partícula, cristalinidade e morfologia, de modo que as nanopartículas são caracterizadas de acordo com o método de obtenção empregado (PHANTHONG et al., 2018; GARCÍA et al., 2017; DUFRESNE, 2013).

FIGURA 2 – OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DE PROCESSOS MECÂNICOS.

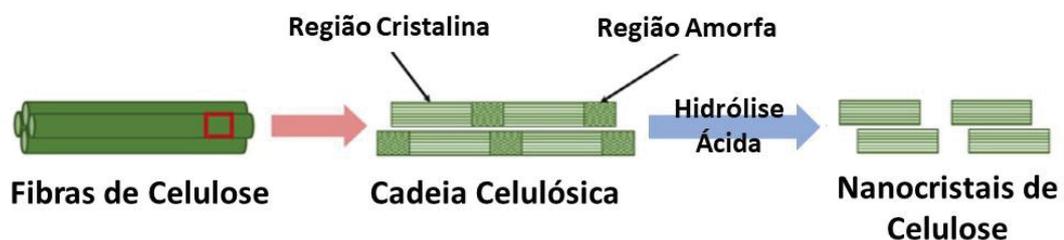


FONTE: Adaptado de PHANTHONG et al. (2018).

A extração por ações mecânicas consiste na aplicação múltipla de forças de cisalhamento sobre a celulose, que por sua vez, libera as nanofibras na solução (DUFRESNE, 2013). As nanofibras de celulose (NFC) (Figura 2) são uma nanocelulose longa e flexível, que contêm ambas as estruturas cristalina e amorfa da celulose (PHANTHONG et al., 2018).

O método químico comumente utilizado para a obtenção da nanocelulose é a hidrólise ácida, na qual se emprega normalmente ácido sulfúrico (ABITBOL et al., 2016), que dissolve a região amorfa, promovendo cortes longitudinais ao longo da fibra da celulose, obtendo-se os nanocristais de celulose (NCC) (Figura 3), com alta força mecânica e alta cristalinidade (54 – 88%) (PHANTHONG et al., 2018; DUFRESNE, 2013). Alterações de parâmetros de processo, como o ácido utilizado, são uma possibilidade para se controlar algumas das características da nanocelulose obtida, como a cristalinidade, o comprimento da nanofibra e a área superficial (GARCÍA et al., 2017).

FIGURA 3 – OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DA HIDRÓLISE ÁCIDA.



FONTE: Adaptado de PHANTHONG et al. (2018)

As metodologias apresentadas nas Figuras 2 e 3 são comumente utilizadas na produção de nanocelulose. Sabe-se, no entanto, que existem outras metodologias de processamento, que são estudadas em menor escala, como a produção de ENCC (nanocelulose cristalina estabilizada eletricamente, em tradução livre) (SHEIKHI et al., 2015), SNCC (nanocelulose cristalina estabilizada estericamente, em tradução livre) e DAMC (celulose modificada com di-aldeído, em tradução livre) (YANG et al., 2015). Cada uma dessas diferentes nanoceluloses

citadas acima apresenta particularidades e pode gerar materiais com diferentes aplicações.

Devido as suas características, a nanocelulose apresenta diversas possibilidades de aplicações: em nanocompósitos, que apresentam melhoras em suas propriedades térmicas e mecânicas quando comparados aos compósitos convencionais; em desenvolvimento de produtos biomédicos (atuando na liberação de medicamentos) ou de embalagens e filmes transparentes e flexíveis; aplicação como aditivo no desenvolvimento de novos produtos alimentícios; utilização nas indústrias têxtil e de cosméticos, dentre outras (PHANTHONG et al., 2018; ANDRADE et al., 2015; DOS SANTOS et al., 2013; SILVÉRIO et al., 2013).

A afinidade da nanocelulose com óleos e água pode ser alterada de acordo com a metodologia empregada em sua extração, sendo possível se obter materiais com características hidrofílica e oleofóbica, o que permite a sua utilização em processos de separação de emulsões de água e óleo (CHENG et al., 2017), ou, ainda, materiais com caráter hidrofílico e oleofílico, permitindo seu emprego como emulsificantes (FRANCO et al., 2020).

Diversos estudos apontam a possibilidade do emprego de nanocelulose para a remoção de metais pesados, como cobre, de soluções aquosas, devido à presença dos grupos hidroxilas na celulose, sendo de grande interesse como um potencial biomaterial a ser empregado em sistema de tratamento de efluentes, nas operações de adsorção (HOKKANEN et al., 2014; XIE et al., 2011).

Além do potencial tecnológico da nanocelulose em operações de adsorção na área de tratamento de efluentes, pode-se avaliar o seu potencial em operações de tratamento de contaminantes de produtos alimentícios, como a presença de metais em bebidas destiladas, como a cachaça.

### 3.3 CACHAÇA

De acordo com a Instrução Normativa nº 13, de 2005, “cachaça” é definida como a aguardente de cana-de-açúcar produzida no Brasil, com teor alcoólico, a 20 °C, de 38 a 48 % (v/v) (MAPA, 2005). É uma bebida de grande importância cultural para o Brasil, sendo apontados, em 2018, 951 estabelecimentos produtores de cachaça no país (MAPA, 2019).

De acordo com Júnior et al. (2011), a produção da cachaça é feita em quatro etapas principais: a extração do caldo da cana de açúcar, a partir de um processamento físico (moagem); a diluição do caldo até 15 °Brix; a fermentação; e, por fim, a destilação e separação das frações da bebida.

Durante a destilação, o fermentado é separado em 3 frações, de acordo com a ordem com que saem do destilador: a “cabeça”, fração mais volátil, que representa 1 – 2 % do líquido, com altos teores de metanol e acetaldeído, e é descartada; o “coração”, que é a cachaça que será envasada e comercializada; e a “cauda”, fração menos volátil, com altos teores de furfural, que também é descartada (PORTUGAL et al., 2017; JÚNIOR et al., 2011).

A destilação da bebida é normalmente realizada em alambiques, que são destiladores descontínuos, usualmente feitos de cobre ou aço inoxidável (NÓBREGA et al., 2009), e suas características organolépticas, bem como sua composição química, dependem de diversos fatores, como tempo de envelhecimento, condição e tempo de fermentação e a cepa da levedura utilizada na fermentação, mas, em geral, apresentam centenas de compostos solubilizados em mistura água/etanol: álcoois superiores, alifáticos e aromáticos, ésteres etílicos, aldeídos e terpenos (PORTUGAL et al., 2017; CARDEAL, MARRIOTT, 2009).

No Brasil, a cachaça é regulamentada pela IN 13 de 2005, que prevê as características químicas desejadas e, também, os limites de contaminantes presentes na cachaça (Tabela 2). Diversos compostos devem ser controlados na bebida, como o carbamato de etila e alguns metais pesados.

TABELA 2 – LIMITE DOS CONTAMINANTES EM CACHAÇAS DE ACORDO COM IN 13/2005.

Contaminante	Limite
Álcool metílico	20,0 mg/100 mL
Carbamato de etila	150 µg/L
Acroleína (2-propenal)	5 mg/100 mL
Cobre (Cu)	5 mg/L
Chumbo (Pb)	200 µg/L
Arsênio (As)	100 µg/L

FONTE: Adaptado de MAPA (2005).

Apesar da regulamentação, estudos apontam a presença de cobre e carbamato de etila em cachaças comerciais, em concentrações superiores à norma regente: Nóbrega et al. (2011), em estudo com cachaças do estado de Pernambuco,

observaram que 54,5 % das 33 marcas estudadas apresentaram uma divergência quanto a concentração de carbamato de etila, e 12,1 % apresentaram divergência quanto a concentração de cobre; Garbin et al. (2005), em estudo de concentração de cobre em cachaças produzidas no Rio Grande do Sul, observaram uma concentração média de cobre de 5,71 mg/L; enquanto que Zacaroni et al. (2011), analisando cachaças comerciais do estado de Minas Gerais, observaram amostras com teores de cobre chegando a 8,48 mg/L.

A contaminação com cobre se dá devido à utilização de equipamentos de cobre, como o alambique, no preparo da cachaça por pequenos e médios produtores. Tais equipamentos são utilizados no preparo da cachaça principalmente devido ao seu efeito sobre a qualidade sensorial do produto: o cobre promove a complexação de dimetilsulfureto (DMS) que, em concentrações acima de 2,84 mg/l, afeta negativamente o sabor da bebida (BORTOLETTO et al., 2018; ODELLO et al., 2009; TOLEDO, FARIA, 2004). No entanto, o líquido, em contato com os equipamentos, é contaminado devido à dissolução e lixiviação do cobre oxidado pelo DMS (BORTOLETTO et al., 2018).

O carbamato de etila, por sua vez, ocorre naturalmente em alimentos e bebidas fermentadas (EFSA, 2007), e é um composto considerado cancerígeno (NÓBREGA et al., 2009). De acordo com Aresta et al. (2001), a geração de carbamato de etila é ainda maior na presença de cobre (II) na solução. Deste modo, faz-se importante uma etapa de purificação e retirada de cobre da cachaça.

São diversos os métodos convencionais propostos para a remoção de metais pesados de soluções aquosas, tais quais precipitação química, filtração por membranas, osmose reversa, dentre outros (HUA et al., 2012; GUPTA et al., 2006). Tais métodos apresentam, no entanto, baixa eficiência de remoção ou, quando eficientes, alto custo, devido à alta demanda energética ou ao preço associado aos equipamentos e reagentes, e podem, ainda, gerar novos resíduos, cujo tratamento posterior é necessário (LIU et al., 2015; RAO et al., 2009).

Como alternativa, tem-se a adsorção, que é um método versátil e apresenta qualidades como uma alta eficiência de remoção do soluto, alta flexibilidade de design e operação e a possibilidade de regeneração dos adsorventes, possibilitando sua reutilização (HUA et al., 2012; GUPTA, 1998).

### 3.4 ADSORÇÃO

A adsorção, de modo simplificado, é o processo de transferência de massa no qual ocorre a acumulação de moléculas na camada interfacial entre duas fases (DABROWSKI, 2001). Os processos adsorptivos são um dos métodos de separação de metais pesados de soluções aquosas mais empregados, devido a suas vantagens sobre outros processos, como maior simplicidade e alta eficiência de remoção (HUA et al., 2012; AFKHAMI et al., 2010).

A definição de dois conceitos básicos da adsorção deve ser feita de modo a facilitar o entendimento da técnica. De acordo com Dabrowski (2001):

- Adsorvente: material sobre o qual ocorre a adsorção (geralmente sólido);
- Adsorbato: material que foi adsorvido pelo adsorvente.

Pode-se classificar a adsorção em dois diferentes tipos a partir da interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato: a fisiossorção, que ocorre com ligações fracas do tipo van der Waals através de interações físicas, e a quimiossorção, que apresenta ligações fortes a partir de interações químicas (MYERS, 1999).

A diferenciação entre interações fraca e forte da adsorção física e química, respectivamente, se dá a partir da diferença entre a especificidade de interação e a distância entre o adsorvente e o adsorbato. Na quimiossorção, tem-se uma interação mais específica e uma menor distância entre as moléculas, enquanto que na fisiossorção, tem-se uma maior distância e uma menor especificidade. A variação de entalpia associada aos processos também é influenciada a partir do tipo de adsorção: no processo de quimiossorção ocorre usualmente o rearranjo estrutural da molécula prévio à adsorção, de modo que uma maior energia é requerida. Como consequência,  $\Delta H_{\text{quimiossorção}} > \Delta H_{\text{fisiossorção}}$  (MYERS, 1999).

Ainda, a adsorção física se difere da química em outros aspectos, como o número de camadas de adsorbato na superfície do adsorvente e a reversibilidade do processo. A quimiossorção apresenta um caráter reacional entre as moléculas, o que resulta na geração de uma monocamada de adsorbato e, geralmente, é um processo irreversível; a fisiossorção, por sua vez, é um processo reversível no qual pode-se obter a formação de mais de uma camada de adsorbato (MYERS, 1999).

São dois os aspectos destacados nos estudos de emprego da adsorção: o termodinâmico, que possibilita a análise dos efeitos do processo de adsorção sobre o equilíbrio do sistema, e o cinético, com foco na taxa em que se ocorre o processo adsorptivo (MYERS, 1999). Deste modo, dividem-se os estudos adsorptivos em duas partes: a cinética de adsorção e as isotermas de adsorção.

### 3.4.1 Cinética de adsorção

A análise cinética da adsorção permite avaliar a influência do tempo de processo sobre a quantidade de material adsorvida pelo adsorvente, de modo que é possível se avaliar o momento em que a taxa de adsorção e dessorção são iguais, o que corresponde ao equilíbrio dinâmico (KUMAR, SIVANESAN, 2006). Sendo, deste modo, um estudo essencial para o projeto de adsorvedoras.

Nos ensaios cinéticos em batelada, variáveis como massa de adsorvente, concentração de adsorbato na solução e pH são mantidos constantes, enquanto que o tempo de contato do adsorvente com a solução é variada. O desenvolvimento da modelagem parte do balanço de massa em batelada (Equação 1), feito em função da concentração de adsorbato.

$$m q_o + V_o C_o = m q_t + V_t C_t \quad (1)$$

Em que  $m$  é a massa total de sólidos;  $q_o$  e  $q_t$ , as concentrações de adsorbato no adsorvente nos tempos 0 e t, respectivamente;  $V_o$  e  $V_t$ , os volumes de solução nos tempos 0 e t, respectivamente; e  $C_o$  e  $C_t$ , as concentrações da solução, nos tempos 0 e t, respectivamente.

Para tal análise, utiliza-se adsorvente limpo, ou seja, sem adsorbato em sua superfície no início do processo, de modo que  $q_o = 0$ . Neste caso, o balanço de massa pode ser rearranjado, quando considerado volume de solução constante ( $V_o = V_t$ ), resultando no valor direto da concentração de adsorbato na superfície do adsorvente no tempo t (Equação 2).

$$q_t = \frac{V (C_o - C_t)}{m} \quad (2)$$

A Equação 2 permite, então, o cálculo da concentração de adsorbato na superfície do adsorvente no tempo  $t$  ( $q_t$ ). Quando atingido o equilíbrio, tem-se que  $t = t_e$ , e, conseqüentemente,  $C_t = C_{eq}$ , resultando, então, na Equação 3.

$$q_{eq} = \frac{V(C_o - C_{eq})}{m} \quad (3)$$

Sendo  $q_{eq}$  a concentração de adsorbato na superfície do adsorvente no equilíbrio dinâmico e  $C_{eq}$ , a concentração da solução no equilíbrio dinâmico.

Os parâmetros  $q_t$  e  $q_{eq}$  têm grande importância, pois permitem a modelagem matemática da cinética de adsorção. A seguir, segue um resumo dos modelos cinéticos mais utilizados nos estudos da adsorção.

#### *Modelo de Pseudoprimeira Ordem*

É o modelo mais simples, apresentado por Lagergren em 1898 (HO, 2004). Considera a variação da massa adsorvida em função de uma diferencial de primeira ordem (Equação 4).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{eq} - q_t) \quad (4)$$

Sendo  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) a constante cinética de Primeira Ordem.

Ao se considerar a condição inicial de  $q(t=0)=0$ , a integração da Equação 4 resulta no Modelo Cinético de Primeira Ordem, descrito pela Equação 5.

$$q(t) = q_{eq}[1 - \exp(-K_1 t)] \quad (5)$$

#### *Modelo de Pseudossegunda Ordem*

O modelo, proposto por Ho e McKay, é semelhante ao Modelo de Primeira Ordem, com a diferença que considera que a taxa de adsorção ocorre seguindo um mecanismo de segunda ordem, como descrito na Equação 5 (HO, MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (6)$$

Sendo  $K_2$  a constante cinética de Segunda Ordem.

A integração da equação diferencial 6, considerando-se  $q(t=0)=0$  como condição inicial, resulta no Modelo de Pseudosegunda Ordem, descrito na Equação 7.

$$q(t) = \frac{t q_{eq}^2 K_2}{1 + t q_{eq} K_2} \quad (7)$$

### *Modelos Cinéticos Difusivos*

Ainda, alguns modelos cinéticos levam em conta o fenômeno de difusão intraparticular, como o Modelo de Weber e Morris (Equação 8), que considera a difusão como a etapa de maior resistência no processo de adsorção (WEBER, MORRIS, 1963), apresentando o teor de adsorbato adsorvido como função da raiz quadrada do tempo de processo.

$$q(t) = K_{WM} \sqrt{t} \quad (8)$$

Sendo  $K_{WM}$ , o coeficiente de difusão intrapartícula do Modelo de Weber e Morris.

O modelo da difusão em sólidos homogêneos (HSDM), concebido a partir da solução proposta por Crank da equação diferencial que considera a difusão do soluto no interior dos poros de uma partícula sólida na direção radial, em coordenadas esféricas (Equação 9) (QIU et al., 2009).

$$\frac{dq(t)}{dt} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial q(t)}{\partial r} \right] \quad (9)$$

Sendo  $D$ , o coeficiente de difusão intrapartícula e  $r$ , a coordenada referente ao raio das partículas adsorventes.

Para se resolver a Equação 9, as seguintes hipóteses são tomadas como verdadeiras:

- Partículas esféricas homogêneas de raio  $R$ , sem adsorbente no início do processo;
- Resistência desprezível do filme externo;
- Coeficiente de difusão ( $D$ ) independente da concentração do meio.

A Equação 10 apresenta a solução da Equação 9, considerando as hipóteses listadas acima e, também, a condição inicial de  $q(t=0,r)=0$ .

$$\frac{q(r,t)}{q_{eq}} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \left( \frac{n \pi r}{R} \right) \exp \left( \frac{-D n^2 \pi^2 t}{R^2} \right) \right] \quad (10)$$

Uma simplificação da Equação 10 pode ser obtida ao se considerar a massa média adsorvida ao longo de toda a partícula de adsorvente ( $Q$ ), obtida a partir da definição de média integral de uma propriedade em coordenadas esféricas (Equação 11) (QIU et al., 2009).

$$Q = \frac{3}{R^3} \int_0^R q(r) r^2 dr \quad (11)$$

Ao se substituir a Equação 11 na Equação 10, obtém-se o modelo da difusão em sólidos homogêneos (HDSM) (Equação 12).

$$\frac{Q}{q_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{n^2} \exp(-K_c n^2 t) \right] \quad (12)$$

Sendo  $K_c$ , o coeficiente difusivo de Crank.

É importante destacar que o modelo cinético, em aplicações práticas, é escolhido a partir de ajustes dos dados obtidos experimentalmente nas curvas teóricas, sendo, assim, necessário determinar o modelo que melhor se ajusta aos dados de cada conjunto adsorvente/adsorbato.

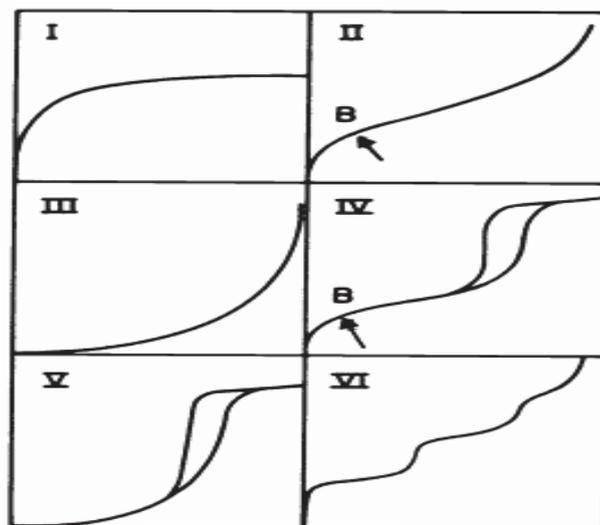
### 3.4.2 Isotermas de adsorção

O estudo termodinâmico da adsorção se faz uma vez determinado o ponto de equilíbrio de adsorção do sistema. Para tanto, desenvolvem-se as isotermas de adsorção, que são a relação gráfica entre a quantidade de material adsorvido e a concentração de equilíbrio da solução em uma determinada temperatura (MYERS, 1999), isto é, a representação do equilíbrio termodinâmico a uma temperatura constante. Em sistemas de adsorção de soluções aquosas, a relação é dada a partir da razão quantidade de adsorbato na fase sólida e quantidade de adsorvente,  $q_e$ , em função da concentração do soluto na fase líquida,  $C_{eq}$ .

As isotermas de adsorção fornecem, a partir da análise de seu formato, informações qualitativas quanto aos processos moleculares envolvidos na adsorção, como número de camadas de adsorvente, tipo de interação entre adsorbato e adsorvente e, ainda, a ocorrência de fenômenos como a capilaridade (MYERS, 1999). São seis os principais modelos de isotermas de adsorção (Figura 4) apresentados pela IUPAC, sendo que cada uma delas apresenta diferentes mecanismos de equilíbrio (SING et al., 1985).

O estudo matemático das isotermas se dá a partir da utilização dos diversos modelos de isoterma obtidos da literatura. Alguns deles são apresentados a seguir com relação a suas principais hipóteses e sua equação característica.

FIGURA 4 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ACORDO COM IUPAC



FONTE: SING et al. (1985).

### *Isoterma de Langmuir*

Modelo simples baseado na consideração da ocorrência de uma monocamada de adsorvente, a isoterma de Langmuir (Equação 13) considera que há um número finito de sítios ativos disponíveis para a adsorção no sólido e que não há diferença energética entre eles (MYERS, 1999).

$$q_{eq} = \frac{(q_L K_L C_{eq})}{(1 + K_L C_{eq})} \quad (13)$$

A equação do modelo apresenta dois parâmetros: a capacidade máxima de adsorção do adsorvente,  $q_L$ , e a constante do modelo,  $K_L$ .

Este modelo admite as seguintes hipóteses:

- Adsorvente apresenta um número definido e finito de sítios para adsorção;
- O adsorbato é adsorvido somente na superfície do material, formando uma monocamada, sem interação entre o adsorbato e o soluto;
- Cada sítio de adsorção interage exclusivamente com um único adsorbato, e não há a interferência sobre a adsorção em sítios próximos;
- A energia de interação entre o adsorbato e qualquer sítio do material é igual.

#### *Isoterma de Freundlich*

Obtida previamente como um modelo empírico, a isoterma de Freundlich (Equação 14) assume que a energia de adsorção, em contraste ao modelo de Langmuir, não é constante e varia de modo exponencial ao longo da superfície do adsorvente (MYERS, 1999).

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\left(\frac{1}{n_F}\right)} \quad (14)$$

Sua equação apresenta dois parâmetros do modelo,  $K_F$ , que representa a capacidade de adsorção do adsorvente, e  $n_F$ , referente ao inverso da ordem reacional do conjunto, e, devido ao seu caráter empírico, pode ser aplicada para adsorção em mono ou múltiplas camadas.

#### *Isoterma de Temkin*

O modelo de Temkin admite interações entre o soluto e o adsorbato na superfície do adsorvente, assumindo que no processo pode-se formar mais de uma camada de material adsorvido (CARPINÉ et al., 2013).

$$q_{eq} = \frac{T R}{B} \ln(K_T C_{eq}) \quad (15)$$

Sendo  $T$ , a temperatura de adsorção (K),  $R$ , a constante universal dos gases ( $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $B$ , a constante referente ao calor de adsorção do processo, e  $K_T$ , a constante de equilíbrio.

As hipóteses assumidas para o modelo são:

- Existência de interação entre o adsorbato e o soluto;
- Calor de adsorção decai de acordo com o grau de recobrimento de cada camada.

### 3.4.3 Adsorção do cobre

Um fator chave no processo de adsorção é a seleção de um adsorvente com alta eficiência (WANG et al., 2010). São diversos os adsorventes utilizados na remoção de metais pesados de soluções aquosas; nanopartículas de óxidos metálicos, que apresentam uma alta área superficial e seletividade, promovendo uma boa adsorção dos metais, mas têm uma baixa estabilidade, necessitam um meio suporte e causam uma queda de pressão nos fluidos (HUA et al., 2012); dentre outros compostos, como o carvão ativado, zeólitas e aluminas ativadas (RAO et al., 2009; CHEN, LI, 2010). A Tabela 3 apresenta um resumo de diversos materiais aplicados na remoção de cobre em soluções aquosas.

TABELA 3 – ADSORVENTES UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE ÍONS  $\text{Cu}^{2+}$  DE SOLUÇÕES AQUOSAS.

Adsorvente	Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Resultados	Referência
Nano-Goethita	71,49	$q_{\text{máx}} = 149,25 \text{ mg/g}$	CHEN, LI (2010)
Nano-Hematite	24,82	$q_{\text{máx}} = 84,46 \text{ mg/g}$	
Nanopartículas de Maghemita	198	$q_{\text{máx}} = 26,8 \text{ mg/g}$	HU et al. (2006)
Óxido de manganês nanoporoso	-	$q_{\text{máx}} = 0,9 - 1,3 \text{ mmol/g}$	PAKARINEN et al. (2010)
Nanopartícula de alumina modificada	-	$q_{\text{máx}} > 16,3 \text{ mg/g}$	PU et al. (2004)
Nanopartículas de ZnO	147	$q_{\text{máx}} > 1600 \text{ mg/g}$	WANG et al. (2010)
Carvão ativado de casca de <i>Phaseolus aureus</i>	325	$q_{\text{máx}} = 19,5 \text{ mg/g}$	RAO et al. (2009)
Sericina em pó	20	$q_{\text{máx}} = 21,77 \text{ mg/g}$	GIMENES et al. (2016)
Pó de folhas de <i>Cinnamomum camphora</i>	-	$q_{\text{máx}} = 16,76 - 17,87 \text{ mg/g}$	CHEN et al. (2010)
Algas verdes da espécie <i>Spirogyra</i>	-	$q_{\text{máx}} = 133,3 \text{ mg/g}$	GUPTA et al. (2006)

FONTE: O autor (2021).

Uma alternativa de baixo custo e ambientalmente sustentável são os biossorventes, materiais biológicos que atuam como adsorventes (GIMENES et al., 2016). Estudos apontam que diversos tipos de biomassa podem ser utilizados na remoção de cobre de efluentes (HU et al., 2015; GUPTA et al., 2006). Sua utilização como adsorvente é restrita, no entanto, devido a sua baixa seletividade e menor área superficial (LIU et al., 2015).

A redução de biossorventes para a escala nanométrica promove o aumento da área superficial do adsorvente, resultando em uma melhora na taxa de remoção de metais pesados de soluções aquosas (LIU et al., 2015). Ainda, a utilização de nanopartículas na adsorção implica em vantagens como: produção simples e acessível; e baixa massa requerida de adsorvente, uma vez que apresentam uma alta capacidade e eficiência de adsorção devido a sua alta superfície específica (AFKHAMI et al., 2010; CHEN, LI, 2010).

### 3.5 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Diversos estudos avaliaram a utilização dos resíduos da pupunha para diferentes áreas da ciência, como a Ciência de Alimentos, o setor Energético, bem como a Ciência de Materiais. No entanto, nenhuma pesquisa foi feita com relação ao potencial de aproveitamento destes materiais lignocelulósicos para o desenvolvimento de biossorventes.

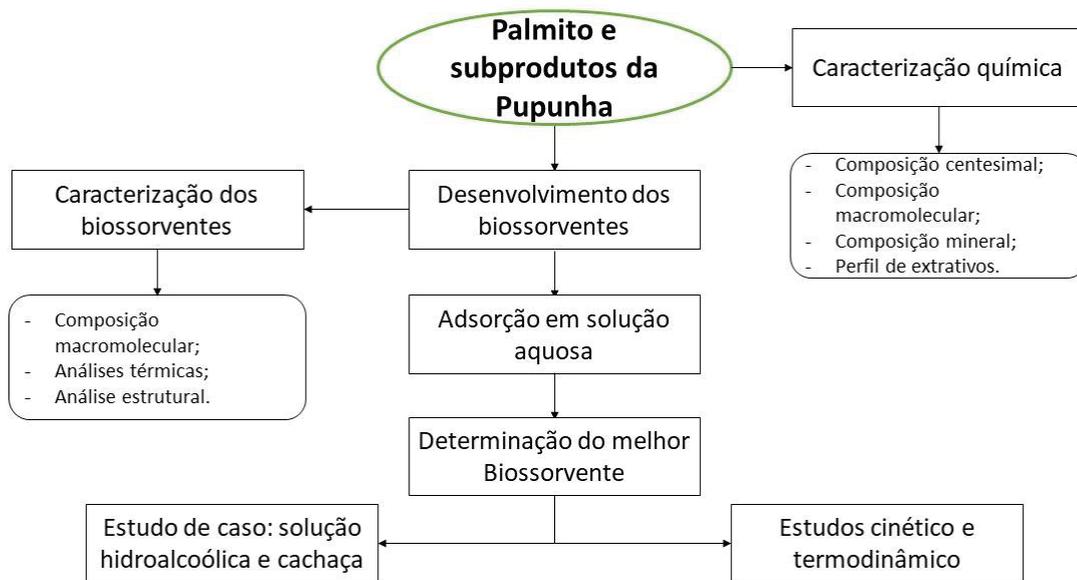
A utilização de materiais de baixo custo, como resíduos da agroindústria de palmito, na adsorção de metais pesados, como o cobre, se faz interessante de modo a possibilitar o desenvolvimento de uma tecnologia mais acessível e simples, valorizar um subproduto, promovendo maiores lucros aos produtores, e, principalmente, auxiliar na solução de dois problemas importantes, um na esfera ambiental: o despejo de resíduos sólidos da agroindústria; e um no âmbito social: a presença de resíduos de metais pesados no processamento da cachaça.

Deste modo, este trabalho tem como objetivo o estudo da remoção de íons cobre de soluções aquosas a partir de biossorvente a base de nanocelulose obtido a partir do processamento do resíduo da agroindústria de palmito de pupunha.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. A Figura 5 apresenta um fluxograma simplificado das etapas, que são descritas detalhadamente a seguir.

FIGURA 5 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DO TRABALHO



FONTE: O autor (2022).

### 4.1 MATERIAIS

As hastes comerciais de pupunha e os subprodutos utilizados no trabalho foram cedidos pela agroindústria de palmito de pupunha Geiri, localizada em Antonina, PR (-25.454803, -48.733138).

A cachaça comercial não envelhecida foi cedida pela empresa Alambique Brasil, localizada em Ortigueira, PR (-24.133056, -50.981265).

Adsorventes comerciais utilizados para análise comparativa com o bio sorvente desenvolvido foram: Carvão Ativado 119 (12x40) produzido por Indústrias Químicas Carbomafra S.A., localizada em Curitiba, PR; resina polimérica catiônica, Amberlite® IRC120 H, Sigma-Aldrich.

## 4.2 QUANTIFICAÇÃO DA GERAÇÃO DE RESÍDUOS EM AGROINDÚSTRIA DE PUPUNHA

A geração de resíduos foi avaliada em laboratório, a partir do processamento de 5 HCP (Hastes Comerciais de Pupunha), que, primeiramente, foram pesadas em balança digital (AAKER P6MT, Brasil). Em seguida, as HCP foram descascadas seguindo metodologia observada nas agroindústrias: as HCP foram separadas em coração de palmito (parte comestível) e os três diferentes tipos de resíduos (Bainha interna, Bainha externa e Parte basal), como apresentado na Figura 6, que foram pesados separadamente. Por fim, calculou-se a fração mássica de cada parte obtida no processamento das HCP.

FIGURA 6 – RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DO PALMITO DE PUPUNHA



Bainha interna (1); Bainha externa (2); e Parte basal (3). FONTE: O autor (2022).

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA PUPUNHA

Uma vez quantificada a geração de produto e de resíduos, as quatro frações da pupunha, obtidas na agroindústria, foram picadas em picador industrial (Trapp TRF 300, Brasil). Uma porção representativa do picado de cada amostra foi utilizada na determinação do teor de umidade in natura dos materiais por método gravimétrico de perda de água em estufa (105 °C, 12 h), até massa constante, conforme método n° 925.09 (AOAC, 2000).

O restante dos materiais foi seco em estufa (FANEM 315 SE, Brasil) a 60 °C com circulação de ar por 96 h, de modo a se garantir teor de umidade inferior a 10 % (m/m). As amostras secas foram moídas em moinho de bancada para se garantir uma menor granulometria e foram armazenadas em congelador (-12 °C) até posteriores análises da composição química.

A composição química das amostras secas, realizada na Embrapa Florestas, foi obtida a partir de composição centesimal, composição macromolecular, perfil de extrativos, composição elementar e composição mineral, como descrito a seguir.

##### 4.3.1 Composição centesimal

A composição centesimal foi determinada em triplicata de acordo com as metodologias oficiais da AOAC International (AOAC, 2000): o teor de umidade foi obtido como já descrito previamente; o teor de cinzas foi determinado pelo método gravimétrico pela perda de massa a partir de aquecimento a 550 °C por 5 horas, conforme método n° 923.03, até massa constante; o teor de lipídeos foi obtido a partir de extração direta com éter dietil em sistema Soxhlet, de acordo com método n° 920.39; o teor de fibras alimentares totais foi obtido por método enzimático-gravimétrico, utilizando o kit Megazyme (Megazyme International Ireland Ltd, Wicklow, Irlanda), conforme método n° 991.43; o teor de proteína total (N x 6,25) foi determinado pelo método convencional de micro-Kjeldahl, conforme método n° 920.87; por fim, o teor de carboidratos foi obtido a partir da diferença entre 100% e os demais teores previamente determinados.

#### 4.3.2 Composição macromolecular

A composição macromolecular, que corresponde à análise dos principais constituintes macromoleculares da parede celular da madeira, tais quais extrativos, celulose, hemicelulose e lignina (KLOCK, DE ANDRADE, 2013), foi determinada como segue: primeiramente, determinou-se, em triplicata, o teor de extrativos totais, a partir de extração de 2 g de amostra seca em 150 mL de mistura etanol:tolueno (1:2, v/v) por 4 h em sistema Soxhlet, de acordo com NBR 14853 (ABNT, 2010).

O material exaurido de extrativos foi deixado em estufa (105 °C, 12 h) até massa constante e, uma vez seco, foi utilizado para a determinação de ligninas, de acordo com metodologia adotada por APPA (American Paper & Pulp Association) (TAPPI, 1999), como descrito a seguir: o material seco foi submetido a uma hidrólise ácida em duas etapas. Primeiramente, o material foi mantido em béquer com solução de ácido sulfúrico (72%, 15 mL) em banho Dubnoff (2 h, 20 °C). A suspensão foi então transferida para erlenmeyer e adicionou-se 560 mL de água destilada, de modo a se diluir o ácido sulfúrico (2%). A mistura foi mantida sob fervura (4 h), acoplada a um condensador, de modo a se manter a concentração de ácido sulfúrico constante. Uma vez finalizadas as duas etapas da hidrólise ácida, a suspensão foi deixada descansando *overnight* (12 h) para a decantação dos sólidos suspensos. O material foi então filtrado em um cadinho de vidro previamente tarado, no qual a lignina insolúvel em ácido (lignina Klason) ficou retida. O cadinho, com a lignina Klason, foi seco em estufa (105 °C) até massa constante e pesado, e o teor de lignina Klason foi determinado.

O filtrado foi utilizado na determinação da lignina solúvel em ácido, a partir da leitura da absorbância em espectrofotômetro a 205 nm e cálculo utilizando a Equação 16.

$$C(g \text{ lignina solúvel}/L) = \frac{Abs}{L * a} \quad (16)$$

Sendo Abs, a absorbância lida pelo equipamento, no intervalo de 0,2 a 0,7, L, o caminho óptico, e a, a absorbtividade molar, igual a 110 L g<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> para a lignina solúvel em 205 nm (LIN & DENCE, 1992).

Para a determinação de açúcares estruturais, o filtrado foi injetado em cromatógrafo iônico associado a um detector amperométrico (IC-PAD) com uma

coluna CarboPac PA 20 (guarda: 4 mm x 50 mm; coluna: 4 mm x 250 mm), utilizando *loop* de 25  $\mu$ L, vazão de admissão de 0,5 mL/min e temperatura de 30 °C. Os açúcares foram quantificados utilizando curvas externas.

Por fim, calculou-se, a partir da soma das hexoses e das pentoses, os teores de celulose e hemicelulose, respectivamente, como apontado por Franco et al. (2019).

#### 4.3.3 Perfil de metabólitos secundários

O perfil de metabólitos secundários foi obtido a partir de metodologia adotada por De Lima et al. (2020): primeiramente, foram alocados 40 mg de amostra seca, em triplicata, em tubo Eppendorf (1,5 mL), no qual se adicionou, com o auxílio de micro seringa de vidro graduada, 30  $\mu$ L de ácido nonadecanóico (2 mg/mL) e, com o auxílio de micropipeta, 30  $\mu$ L de  $^{13}$ C-sorbitol (0,2 mg/mL).

Para promover a extração, adicionou-se, com micro seringa de vidro, 1,2 mL de solução etanol:tolueno (1:1, v/v). A mistura foi agitada em vórtex por 1 minuto e deixada em thermomixer por 15 minutos (70 °C, 950 rpm). A amostra foi centrifugada por 7 minutos (12000 rpm) e, com pipeta vidro, o sobrenadante foi reservado em tubo de ensaio.

A etapa de extração foi repetida com o sólido residual presente no Eppendorf, de modo a se garantir uma maior recuperação dos extrativos hidrossolúveis e lipossolúveis, e o sobrenadante da segunda extração foi acondicionado em tubo de ensaio, juntamente com o sobrenadante obtido na primeira etapa de extração.

Adicionou-se ao tubo de ensaio contendo o extrato 0,4 mL de água destilada com micro seringa graduada de vidro, fez-se a agitação da mistura em vórtex e, por fim, a centrifugação (5 min, 1000 rpm), para promover a separação da mistura em duas fases: fase polar (inferior), contendo os compostos hidrofílicos solubilizados em etanol:água, e fase apolar (superior), contendo os compostos lipofílicos solubilizados em tolueno, que foi transferida, com o auxílio de pipeta de vidro, para um novo tubo de ensaio.

Para se garantir a limpeza da fase polar, fez-se uma nova etapa de extração: adicionou-se 0,5 mL de tolueno à fase polar, que foi submetida a agitação em vórtex e posterior centrifugação (5 min, 1000 rpm). O sobrenadante foi acondicionado

juntamente à fase apolar previamente reservada, enquanto que a fase polar foi acondicionada em novo Eppendorf. Uma vez finalizada a etapa de extração, ambos os extratos, polar e apolar, foram processados separadamente, como descritos a seguir:

- a) A fração polar foi então seca sob vácuo (8 horas, 30 °C) e submetida à metoximação com cloridrato de metoxiamina em piridina (20 mg/mL, 50 µL, 90 min, 40 °C) e à siliilação com MSTFA (50 µL, 90 min, 40 °C), sendo então injetadas em coluna de cromatografia gasosa.
- b) A fração apolar foi seca sob uma corrente de nitrogênio gasoso, e os compostos lipofílicos foram metilados com mistura metanol:cloreto de acetila (9:1, v/v, 1 mL, 12 horas, 60 °C) em bloco aquecedor, sendo adicionado então 0,5 mL de KCl (10 %, m/v). Os compostos lipofílicos foram extraídos em triplicata em 0,5 mL de éter etílico, e a umidade residual foi removida em micro coluna de vidro contendo 0,5 g de sulfato de sódio anidro. Metade das amostras foram secas novamente em fluxo de nitrogênio gasoso e o material obtido foi submetido à reação de siliilação com 100 µL de mistura BSTFA:piridina (1:1, v/v, 70 °C, 60 min), seguindo para injeção em coluna de cromatografia gasosa, nas condições descritas a seguir.

As amostras de extrativos hidrofílicos e lipofílicos foram injetadas em cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (CG-MS) em modo split (1:25). Uma coluna DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) foi utilizada na separação dos componentes, com a temperatura do injetor de 230 °C, a temperatura da linha de 250 °C e gás hélio, sob uma vazão de 1,5 mL/min, como gás de arraste. O forno do CG foi iniciado em 70 °C, com isotermas de 1 min, e uma taxa de aquecimento de 8 °C/min até 320 °C, com isotermas de 5 min. O espectrômetro de massa foi utilizado em modo positivo, com ionização de impacto de elétron sob 70 eV e temperatura da fonte iônica de 200 °C.

Os compostos foram identificados com auxílio do software AMDIS, utilizando a coleção de Gold Metabolome Database como referência para os compostos hidrofílicos, e uma coleção local preparada pela equipe da Embrapa Florestas para os compostos lipofílicos.

#### 4.3.4 Composição elementar e mineral

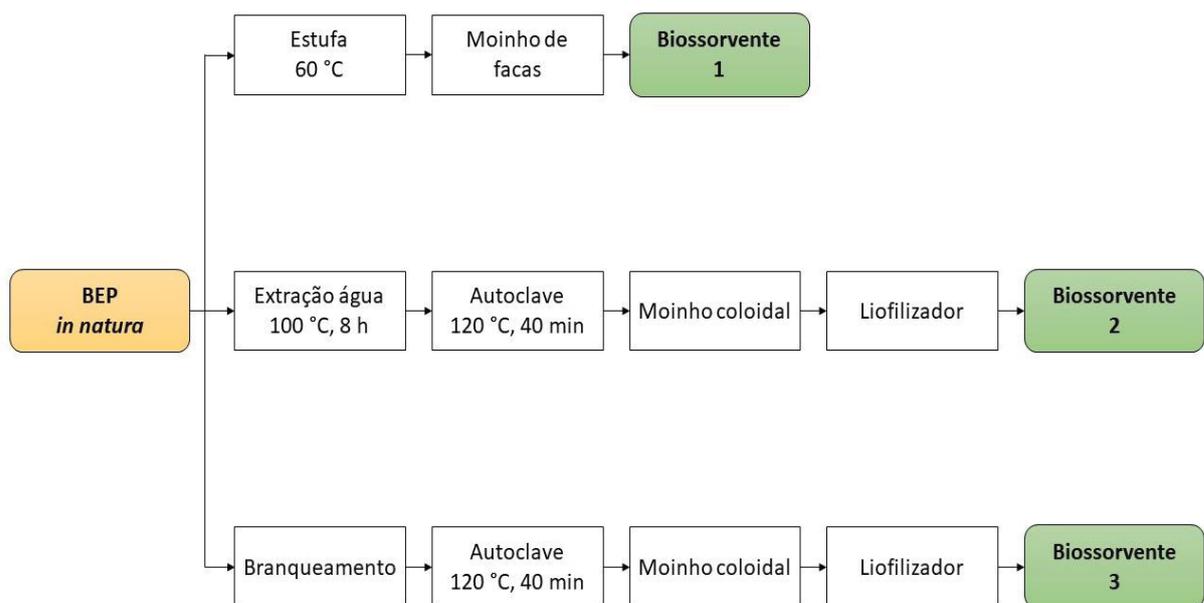
A composição elementar (CHNS) foi determinada em analisador elementar (Elementar Vaio Macro Cube, Alemanha).

Por fim, a composição mineral foi obtida a partir de espectrometria de absorção atômica para os componentes cálcio (Ca) e magnésio (Mg), de acordo com Sarruge e Haag (1974), e para cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn), de acordo com da Silva (1999), utilizando as respectivas lâmpadas de cátodo oco. O potássio (K) foi obtido a partir de fotometria de chama, de acordo com da Silva (1999), e o fósforo (P), a partir de método titulométrico, de acordo com Nogueira e Souza (2005).

#### 4.4 DESENVOLVIMENTO DOS BIOSSORVENTES

Uma vez finalizada a caracterização das amostras, observou-se que a Bainha Interna e a Parte Basal apresentam características de interesse para a utilização direta na formulação de produtos alimentícios.

FIGURA 7 – METODOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO DOS BIOSSORVENTES



FONTE: O autor (2022).

A Bainha Externa da Pupunha (BEP), por sua vez, apresenta altos teores de celulose e ligninas e, conseqüentemente, não é um material de interesse na formulação de alimentos. Por outro lado, o material é uma fonte potencial de produtos lignocelulósicos e, a partir dele, foram propostos três bioissorventes, com graus de processamento diferentes, como ilustrado na Figura 7.

Os três materiais foram desenvolvidos na Embrapa Florestas (Colombo, PR) e foram mantidos em congelador (-12 °C) até posteriores análises, para se evitar potencial degradação dos mesmos.

#### 4.4.1 Desenvolvimento do Bioissorvente 1

O Bioissorvente 1 (B1) é o material de menor processamento. Para sua produção, a BEP in natura foi seca em estufa com circulação de ar sob 60 °C por 96 h, até massa constante, e, posteriormente, triturada em moinho de facas até granulometria de 18 mesh.

Uma fração do B1 obtido foi separada para sua caracterização, descrita no item 4.5, enquanto que o restante do material foi separado para os ensaios de adsorção.

#### 4.4.2 Desenvolvimento do Bioissorvente 2

A obtenção do material de médio processamento, Bioissorvente 2 (B2), foi realizada como segue: primeiramente, cortou-se manualmente 250 g de BEP in natura com faca de cozinha comercial, em cubos de aproximadamente 1 cm. O material picado foi mantido em 800 mL água destilada (95 °C) por 8 h, com troca da água a cada 2 h, com o objetivo de remover a maior parte dos extrativos hidrossolúveis presentes na BEP. O sólido foi autoclavado por 40 minutos sob 120 °C e processado em liquidificador comercial por 1 minuto.

A mistura de fibras da BEP foi então processada em moinho coloidal (MKCA6-2J Super Masscoloider, Masuko Sangyo), em concentração de 2 % (m/v), com rotação de 1500 rpm e 10 passes, com o objetivo de reduzir o tamanho das fibras de celulose para a escala nanométrica.

A suspensão obtida foi congelada em potes de plástico, sob -12 °C, em congelador comercial, e seguiram para secagem por 96 h, sob -50 °C e 0,05 mbar,

em liofilizador de bancada (FreeZone 2,5 L, Labconco), uma vez que, de acordo com Zimmermann et al. (2016), tal metodologia de secagem possibilita a manutenção da escala nanométrica para grande parte da nanocelulose processada no moinho coloidal.

O sólido obtido foi triturado em moinho de bancada, obtendo-se o B2, que foi armazenado para posteriores análises.

#### 4.4.3 Desenvolvimento do Bioissorvente 3

O Bioissorvente 3 (B3) é o material de maior processamento. Para sua produção, 250 g de BEP in natura foram picadas com faca de cozinha comercial, em cubos de aproximadamente 1 cm.

Os cubos de BEP in natura foram submetidos a uma etapa de branqueamento, sob metodologia adaptada de Franco et al. (2019), com o objetivo de remover lignina e extrativos presentes no material. Para tanto, a amostra foi alocada em béquer com 160 mL de água destilada, e mantida em banho maria sob 80 °C. A cada hora, adicionaram-se 72 g de clorito de sódio e 24 mL de ácido acético glacial. Tal procedimento foi repetido por 4 vezes. Realizou-se então a lavagem das fibras branqueadas com água destilada até pH neutro.

As fibras branqueadas foram então autoclavadas em 800 mL de água destilada (40 min, 120 °C) e posteriormente processadas em liquidificador comercial por 1 minuto.

A mistura de fibras branqueadas foi então processada em moinho coloidal (2%, m/v, 1500 rpm, 10 passes), obtendo-se uma suspensão de nanocelulose branqueada da BEP, que foi então congelado em potes de plástico em congelador comercial (-12 °C) e seco em liofilizador (-50 °C, 0,05 mbar, 96 h).

O sólido foi então triturado em moinho de bancada, obtendo-se o B3, que, assim como B1 e B2, teve parte reservada para caracterização e parte direcionada para os ensaios de bioissorção em solução aquosa.

## 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

Os bioissorventes foram caracterizados quanto a sua composição química, termoestabilidade e características estruturais e físico-químicas, como descrito a seguir.

### 4.5.1 Composição química

Primeiramente, a umidade dos três bioissorventes foi determinada, como descrito previamente (item 4.3). Os bioissorventes B2 e B3 foram também caracterizados quanto a composição macromolecular, como feito previamente para o B1 (item 4.3.2).

Os bioissorventes B2 e B3 foram caracterizados quanto aos teores de extrativos totais, ligninas, celulose e hemicelulose, com as metodologias já descrita no item 4.3, uma vez que foram submetidos a tratamentos químicos (extração em água e branqueamento) durante seu desenvolvimento, o que, por consequência, pode ter alterado a composição química da BEP.

O bioissorvente B1, por sua vez, foi caracterizado apenas quanto a sua umidade, uma vez que o material não foi submetido a nenhum tratamento químico durante seu desenvolvimento, de modo que sua composição química é a mesma da BEP, caracterizada no item 4.3.

### 4.5.2 Análises térmicas

Para a avaliação da estabilidade térmica dos materiais, os bioissorventes foram submetidos a uma análise de termogravimetria (TGA) simultânea a uma análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), realizada (SDT Q600, TA Instruments) de modo a se avaliar a pirólise de 10 mg de cada material, submetidos a aquecimento até 600 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, sob uma corrente de nitrogênio gasoso (50 mL/min).

Aplicou-se a derivada da curva de TGA em função da temperatura, obtendo-se a curva de derivada da análise de termogravimetria (DTG). As curvas de degradação térmica foram utilizadas na determinação da temperatura na qual se

iniciam os fenômenos de degradação térmica dos materiais, temperatura utilizada posteriormente no preparo do material para análise de BET (item 4.5.3).

#### 4.5.3 Análise de área superficial

A área superficial dos materiais foi estimada, em triplicata, a partir de análise em BET (NOVA 1200e, Quantachrome Instruments, Estados Unidos). Primeiramente, os materiais foram submetidos a um processo de desgaseificação, mantidos em vácuo por 12 horas sob 150 °C, temperatura determinada a partir da curva de TGA obtida previamente, para remover os gases adsorvidos e quaisquer teores de umidade ainda presentes. As curvas de adsorção e dessorção com nitrogênio gasoso foram então adquiridas e, utilizando o software NOVWIN, os modelos de isotermas de BET e Langmuir foram utilizados para se estimar a área superficial dos materiais, adotando-se a área superficial específica obtida a partir do modelo de melhor ajuste aos dados.

#### 4.5.4 Análise de carga superficial

Para a análise de carga superficial dos materiais, realizou-se a análise de ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ), de acordo com metodologia adotada por Hameed et al. (2008): 0,15 g de amostra foi adicionado a um frasco Erlenmeyer, junto de 50 mL de NaCl (0,01 mol/L) com pH conhecido e ajustado, com HCl (0,01 mol/L) e NaOH (0,01 mol/L), na faixa de 2 a 12. A mistura foi mantida em incubadora (20 °C, 100 rpm, 48 h), e o pH final da solução foi determinado com pHmetro. A curva de pH inicial ( $pH_i$ ) e pH final ( $pH_f$ ) foi plotada, e o  $pH_{PCZ}$  foi estimado a partir do ponto no qual  $pH_i = pH_f$ .

#### 4.5.5 Análise de grupos funcionais

Espectros na região do infravermelho foram obtidos para a determinação dos grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais, utilizando-se a técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com reflectância atenuada acoplada (FTIR-ATR).

Primeiramente, as amostras foram mantidas em estufa (105 °C, 24 h), para garantir um baixo teor de umidade. Uma vez secos, os materiais foram colocados

sobre o cristal de leitura do FTIR (ALPHA-P FTIR, Bruker) e os espectros foram gerados, em duplicata, com 64 varreduras e utilizando uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), na faixa de  $4000$  a  $525\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros foram plotados, juntamente de suas derivadas em função do número de ondas, e uma análise qualitativa foi realizada, de modo a se observar a presença ou ausência de picos de transmitância em bandas específicas do espectro, associadas a grupos funcionais específicos, de acordo com dados da Literatura.

#### 4.6 ESTUDO DE BIOSSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA

##### 4.6.1 Avaliação dos bioSORVENTES

Previamente ao desenvolvimento das isotermas de bioSORÇÃO e da avaliação dos modelos cinéticos de bioSORÇÃO, um delineamento experimental foi proposto para a escolha do melhor bioSORVENTE produzido no item 4.4. Para tanto, os três materiais desenvolvidos foram empregados em ensaios de bioSORÇÃO em batelada em solução aquosa, com a avaliação dos parâmetros apontados na Tabela 4.

Os ensaios de bioSORÇÃO foram realizados utilizando-se  $100\text{ mL}$  de soluções aquosas de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$ ), que foram adicionadas em erlenmeyers, juntamente de  $100\text{ mg}$  de bioSORVENTE. A mistura foi mantida em uma incubadora sob  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e sob agitação de  $100\text{ rpm}$  e, após tempo de  $30$  minutos, as soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo (Qualy<sup>®</sup>, J. Prolab, Brasil), metodologia de filtração otimizada de acordo com descrito no Apêndice 2.

O filtrado teve sua concentração de cobre determinada a partir de complexação do íon  $\text{Cu}^{2+}$  com cuprizona e leitura em espectrofotômetro, como descrito no item 4.9.

TABELA 4 – PARÂMETROS E OS RESPECTIVOS NÍVEIS PARA A AVALIAÇÃO DOS BIOSSORVENTES.

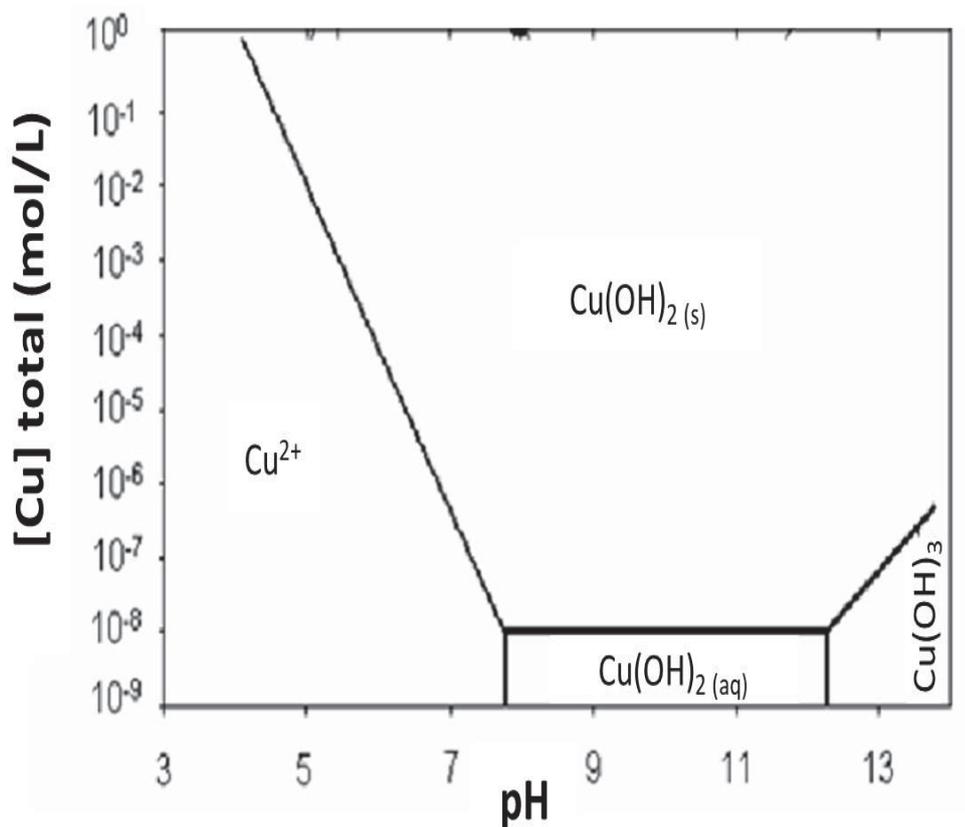
Parâmetro	Níveis avaliados		
	-1	0	+1
BioSORVENTE	B2	B1	B3
pH	3	4,5	6
[Cu] <sub>0</sub> (mg/L)	5	15	25

FONTE: O autor (2022).

Os níveis de pH foram selecionados a partir de análise da curva de especiação de cobre (Figura 8). Observa-se que o metal é observado majoritariamente em sua forma iônica  $\text{Cu}^{2+}$  em pH ácido e em baixas concentrações de cobre total.

O pH das soluções de cobre foi corrigido com soluções de HCl (0,01 mol/L) e NaOH (0,01 mol/L), uma vez que, de acordo com Peterson e Bollier (1955), a presença de íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  não afeta a formação do complexo cuprizona-cobre, necessário para a determinação da concentração de cobre.

FIGURA 8 – CURVA DE ESPECIAÇÃO DO COBRE EM SOLUÇÕES AQUOSAS



FONTE: Adaptado de ALBRECHT et al. (2011).

A concentração máxima de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em cachaças (Tabela 2) foi adotada como o nível inferior para a o parâmetro de concentração inicial de cobre na solução aquosa, estipulando-se, então, os demais níveis de modo a se obter uma faixa considerável de concentração (5 – 25 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{L}$ ).

TABELA 5 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL TIPO BOX-BEHNKEN DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Corrida/Parâmetro	Biossorvente	pH	[Cu] <sub>0</sub>
1	B2 (-1)	3 (-1)	15,0 (0)
2	B3 (+1)	3 (-1)	15,0 (0)
3	B2 (-1)	6 (+1)	15,0 (0)
4	B3 (+1)	6 (+1)	15,0 (0)
5	B2 (-1)	4,5 (0)	5,0 (-1)
6	B3 (+1)	4,5 (0)	5,0 (-1)
7	B2 (-1)	4,5 (0)	25,0 (+1)
8	B3 (+1)	4,5 (0)	25,0 (+1)
9	B1 (0)	3 (-1)	5,0 (-1)
10	B1 (0)	6 (+1)	5,0 (-1)
11	B1 (0)	3 (-1)	25,0 (+1)
12	B1 (0)	6 (+1)	25,0 (+1)
13	B1 (0)	4,5 (0)	15,0 (0)
14	B1 (0)	4,5 (0)	15,0 (0)
15	B1 (0)	4,5 (0)	15,0 (0)

FONTE: O autor (2022).

A matriz de planejamento experimental dos experimentos foi obtido a partir do software Statistica, seguindo um delineamento do tipo Box-Behnken de 3 fatores, 1 bloco e 15 pontos experimentais, ilustrados de forma ordenada na Tabela 5.

Para a avaliação do melhor biossorvente, dois parâmetros serão utilizados: o teor de cobre adsorvido ( $q_t$ , Equação 2) e o teor de residual seco relativo (RSR, Equação 17), que permite avaliar a contaminação do líquido com os compostos lixiviados/solubilizados proveniente do adsorvente após contato.

Para a determinação do RSR, uma alíquota do filtrado ( $V = 5 \text{ mL}$ ) foi pesada, em triplicata, em béquer previamente seco ( $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e tarado. O béquer com a solução foi mantido em estufa ( $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até massa constante e posteriormente pesado, de modo a se determinar a massa de resíduo obtido após secagem. Calculou-se então o RSR (Equação 17).

$$RSR = \frac{m_{RS}}{m_f * m_{ads}} \quad (17)$$

Sendo  $m_{RS}$  a massa de resíduo seco, pesado após secagem do filtrado em estufa,  $m_f$ , a massa de filtrado amostrado na análise, e  $m_{ads}$ , a massa de adsorvente utilizado no ensaio de adsorção.

Uma vez determinado o melhor biossorvente, este foi empregado no estudo de cinética e no desenvolvimento das isotermas de biossorção.

#### 4.6.2 Estudo cinético de biossorção

Para a determinação da cinética de biossorção do cobre no biossorvente desenvolvido, 100 mL da solução aquosa de cobre (15 mg/L) foram adicionados a um erlenmeyer, juntamente de 100 mg de B3.

Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação de 100 rpm e sob temperatura controlada (20 e 50 °C) em incubadora, e a concentração de cobre na solução foi determinada, a partir de metodologia descrita no item 4.9, após tempos pré-determinados (2, 5, 10, 30, 60, 120, 180 e 360 min).

A curva de  $q_t \times t$  foi então avaliada e os modelos do item 3.4.1 foram ajustados aos dados experimentais.

#### 4.6.3 Estudo das isotermas de biossorção

As isotermas de biossorção foram, então, obtidas, utilizando soluções aquosas de cobre em diferentes concentrações (5, 15, 25, 50, 100, 200, 400 e 800 mg/L) em erlenmeyers com 100 mg de biossorvente.

Para se garantir o equilíbrio dinâmico da biossorção, os erlenmeyers foram mantidos em agitação (100 rpm) e sob temperatura controlada (20 e 50 °C) por 6 h, e, uma vez completo o ciclo, a solução foi filtrada e a concentração de cobre residual foi determinada, por metodologia descrita no item 4.8.

Por fim, a curva de  $q_{eq} \times C_{eq}$  foi obtida e os dados experimentais foram ajustados aos modelos do item 3.4.2.

#### 4.6.4 Estudo de reutilização do biossorvente

A reutilização é um parâmetro vital para se determinar se a utilização do biossorvente é viável em processos industriais. Diz-se que um biossorvente é reutilizável quando sua capacidade adsortiva não decai ao longo dos ciclos (DUSI et al., 2022). Para se avaliar a possibilidade da reutilização de B3, três ciclos de adsorção-dessorção foram promovidos, de modo a se avaliar se a capacidade adsortiva do material se mantém constante ao longo dos ciclos.

As análises de adsorção foram realizadas como segue: adicionaram-se, em triplicata em Erlenmeyers, solução aquosa de cobre (15 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{L}$ , 100 mL) e B3 (100 mg), que foram mantidos em incubadora por 30 min, sob 20 °C e 100 rpm.

Após o tempo de contato, a suspensão foi filtrada e o filtrado foi armazenado para posterior análise de cobre. O sólido retido (B3 impregnado com cobre) foi recuperado cuidadosamente para um Erlenmeyer limpo, onde se adicionou solução para dessorção (100 mL).

Duas soluções foram testadas no processo de dessorção: água destilada com pH 3 e água destilada com pH 6, pHs corrigidos utilizando-se soluções de HCl (5%) e NaOH (5%).

O processo de dessorção foi feito similarmente ao processo de adsorção, mantendo-se a suspensão em incubadora (20 °C, 30 min, 100 rpm). Após o tempo pré-determinado, a suspensão foi filtrada. O filtrado foi guardado para posterior análise de cobre e o sólido retido, recuperado para um Erlenmeyer limpo, iniciando-se o próximo ciclo.

O ciclo de adsorção-dessorção foi repetido por três vezes, avaliando-se os teores de remoção de cobre e de dessorção por ciclo.

#### 4.7 ESTUDO DE CASO: AVALIAÇÃO DE BIOSSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA E NA CACHAÇA

Uma vez realizado um estudo do comportamento da biossorção do cobre com materiais desenvolvidos a partir do resíduo da agroindústria de palmito de pupunha em um sistema ideal (solução aquosa), sem outros componentes para competir com a adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$ , conduziu-se um estudo de biossorção em batelada de cobre em um sistema real: a cachaça.

Primeiramente, um estudo cinético de adsorção de cobre em solução hidroalcoólica foi realizado, para se avaliar a influência do solvente no processo. Posteriormente, um estudo isolado de adsorção de cobre em cachaça comercial foi conduzido, de modo a se avaliar se o biossorvente interfere na composição físico-química da cachaça após o contato.

#### 4.7.1 Cinética de adsorção de cobre em solução hidroalcoólica

Considerando-se o alto teor de etanol na cachaça, 38 – 48% (v/v) (MAPA, 2005), um estudo da influência deste solvente na biossorção de cobre utilizando B3 foi realizado.

Similarmente aos ensaios cinéticos de biossorção em solução aquosa, 100 mL de solução hidroalcoólica de cobre (43% etanol, v/v, 15 mg Cu<sup>2+</sup>/L) foram adicionados a um erlenmeyer, juntamente de 100 mg de B3, melhor biossorvente desenvolvido. Os erlenmeyers foram mantidos em incubadora sob 20 °C e 100 rpm.

A mistura foi deixada em agitação por tempos pré-determinados (2, 5, 10, 30, 60, 120 e 360 min), e, então, realizou-se a filtração com papel filtro qualitativo. O filtrado seguiu para análise de concentração de cobre, como descrito no item 4.9, com pequenas modificações.

#### 4.7.2 Composição química da cachaça comercial avaliada

Primeiramente, a cachaça bruta foi caracterizada quanto a pH, acidez e teor alcoólico a 20 °C, com metodologias propostas pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008), descritas a seguir.

O pH foi determinado a partir de análise direta em medidor de pH. A acidez foi determinada após titulação da amostra com NaOH (0,1 M) usando solução de fenolftaleína em etanol (1%, m/v) como indicador. O teor alcoólico foi obtido utilizando um alcoolômetro. O teor de cobre da cachaça bruta foi determinado como descrito no item 4.9 com pequenas modificações.

Por fim, a cachaça bruta foi injetada em um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de massas (CG-MS) para se avaliar o perfil de compostos químicos da bebida, como descrito a seguir: primeiramente, adicionou-se a 1 mL de cachaça, os padrões tetrahidrofurano (10 µL, 86,3 µg/mL) e acetato de butila (10 µL, 86,5 µg/mL). A mistura foi injetada em modo split (1:25) em uma coluna DB-624 (30 m x 0,25 mm x 1,40 µm), com temperatura de injetor de 230 °C e temperatura da linha de 250 °C, arrastada por uma corrente de gás hélio (1,0 mL/min). Iniciou-se o forno do CG a 40 °C, com uma taxa de aquecimento a 5 °C/min até 200 °C, com isotermas de 5 min. Utilizou-se um espectrômetro de massa em modo positivo, com ionização de impacto de elétron sob 70 eV e temperatura de fonte iônica de 200 °C.

#### 4.7.3 Remoção de cobre e interferência do bioissorvente na composição físico-química da cachaça após tratamento

Uma vez caracterizada a cachaça, um ensaio de bioissorção de cobre foi realizado: 100 mg de B3, em triplicata, foram adicionados a Erlenmeyers, juntamente de 100 mL de bebida. A mistura foi mantida em agitação sob agitação e temperaturas controladas (100 rpm, 20 °C) por 4 horas. A suspensão foi então filtrada com papel filtro qualitativo e separada para posteriores análises.

Para fins de comparação, o ensaio de bioissorção de cobre da cachaça foi realizado utilizando dois adsorventes comerciais: um carvão ativado (Carbomafra, Brasil) e uma resina polimérica - Amberlite® IRC120-H (Sigma-Aldrich).

A cachaça pós-contato com B3 e os adsorventes comerciais foi caracterizada quanto a seu pH, acidez, teor de cobre e perfil de compostos químicos em CG-MS, como descrito previamente.

#### 4.8 AJUSTE DOS MODELOS

A seleção do modelo cinético e de isoterma que melhor representam a bioissorção foi realizada de modo a se obter o menor fator de erro entre os dados experimentais e obtidos a partir da modelagem.

Para tanto, o parâmetro raiz do erro quadrado médio (RMSD), calculado a partir da Equação 18, foi minimizado utilizando-se a ferramenta *Solver* do *software* Excel.

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_{i,EXP}^2 - q_{i,CALC}^2)} \quad (18)$$

#### 4.9 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE

A concentração de íons Cu<sup>2+</sup> em solução foi feita a partir de metodologia descrita por Wetlesen (1957) com pequenas modificações. Nesta técnica, tem-se a complexação de Cu<sup>2+</sup> com cuprizona (bis-cicloexanona – oxaldihidrazona), formando

uma solução aquosa de coloração azul, que foi quantificada por método espectrofotométrico ( $\lambda = 600 \text{ nm}$ ).

A complexação foi realizada a partir da adição de 1 mL de amostra, 1,5 mL de cuprizona 0,5 %, 1,5 mL de água destilada e 1 mL de tampão fosfato (pH 8,0) em tubo de ensaio, com agitação leve.

Para o preparo da solução de cuprizona, 0,5 g do reagente foi dissolvido em 100 mL de uma mistura água:etanol (1:1, v/v), com leve aquecimento até dissolução completa. A solução tampão fosfato foi preparada a partir da mistura de 17,418 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  e 13,6092 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em 100 mL de água destilada, com posterior correção de pH com HCl (0,1 M) e NaOH (0,1 M) até pH 8.

A curva padrão, detalhada no Apêndice 3, foi feita utilizando-se  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , com concentrações de cobre variando entre 0 e 26 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{L}$ . A solução de sulfato de cobre foi feita em água para a quantificação de cobre nos ensaios de biossorção em solução aquosa. Para a quantificação de cobre em solução hidroalcoólica e na cachaça, a curva padrão de sulfato de cobre foi solubilizada em mistura água:etanol no mesmo grau alcoólico da solução analisada.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos neste trabalho, divididos em quatro partes: a caracterização do produto e dos subprodutos da pupunha, a caracterização dos bioSORVENTES desenvolvidos, o estudo da bioSORÇÃO de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa e no tratamento da cachaça.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO E DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA

As taxas de rendimento do processamento da pupunha e de geração de resíduos estão listadas na Tabela 6. Observa-se que o palmito, parte comestível da haste comercial de pupunha, corresponde a apenas 16,43 % em massa da biomassa admitida na agroindústria. Todo o restante (83,57 %) é considerado resíduo. A Bainha Externa da Pupunha (BEP) é a fração majoritária (45,40 %, m/m), seguida pela Bainha Interna da Pupunha (BIP, 24,77 %, m/m) e, por fim, pela Parte Basal (PB, 13,41 %, m/m).

TABELA 6 – TEOR MÉDIO DAS FRAÇÕES GERADAS NO PROCESSAMENTO DA PUPUNHA.

Fração	Massa (kg)	Representação (%)
Planta inteira	3,026 ± 0,696	100,00
Coração do palmito	0,496 ± 0,158	16,43 ± 3,34
Bainha interna	0,776 ± 0,335	24,77 ± 8,92
Bainha externa	1,377 ± 0,431	45,40 ± 8,99
Parte basal	0,377 ± 0,173	13,41 ± 7,08
Total de subprodutos	2,530 ± 0,575	83,57 ± 3,34

FONTE: O autor (2022).

Tendo em vista o objetivo do presente trabalho de valorizar as frações descartadas do processamento do palmito de pupunha (BEP, BIP e PB), as mesmas serão referidas como subprodutos do processo.

#### 5.1.1 Composição centesimal

Uma vez quantificada a geração dos subprodutos, a composição centesimal dos produtos da pupunha (Tabela 7) foi realizada, de modo a avaliar o teor dos grupos de compostos que constituem os materiais: proteínas, lipídeos, fibras

alimentares e carboidratos. A partir desta análise, faz-se possível avaliar potenciais aplicações na área de Engenharia de Alimentos para os subprodutos.

Os materiais apresentam altos teores de umidade *in natura*: palmito e PB apresentam os maiores teores ( $90,43 \pm 1,35$  e  $88,26 \pm 1,86$  %, respectivamente), seguidos por BIP e BEP ( $82,34 \pm 1,86$  e  $82,30 \pm 0,76$  %, respectivamente).

De acordo com a RDC 54/2012 (ANVISA, 2012), os subprodutos da pupunha apresentam altos teores de fibras alimentares totais ( $59,16 - 68,06$  %), valores estes maiores até que o teor de fibras alimentares totais do próprio palmito ( $48,34$  %). As fibras alimentares são carboidratos não metabolizados por animais não-ruminantes (DAMODARAN et al., 2010) que, apesar de não serem metabolizados por humanos, têm grande importância para saúde, ao auxiliar e regular o funcionamento do sistema gastrointestinal (ELLEUCH et al., 2011).

Diversos subprodutos agroindustriais são utilizados como suplementos de fibras alimentares na formulação de alimentos funcionais, como casca de arroz ( $27,04$  % de fibras), concentrado de fibras alimentares de pêssigo ( $30,7$  %), e algas Nori ( $34,7$  %) (ELLEUCH et al., 2011). Observa-se que os subprodutos oriundos do processamento da pupunha apresentam ainda maiores teores de fibras alimentares, o que sugere que poderiam ser utilizados em indústrias de alimentos como suplemento de fibras alimentares.

TABELA 7 – COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO PALMITO E DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA EM BASE SECA (% m/m).

Componente	Fração			
	Bainha Externa	Bainha Interna	Parte Basal	Palmito
Umidade	$5,96 \pm 0,31^c$	$7,12 \pm 0,08^b$	$7,67 \pm 0,61^b$	$8,87 \pm 0,38^a$
Proteínas	$4,53 \pm 0,30^d$	$11,76 \pm 0,47^b$	$8,40 \pm 0,52^c$	$25,60 \pm 0,06^a$
Fibras alimentares totais	$68,06 \pm 1,21^a$	$65,91 \pm 1,08^a$	$59,16 \pm 1,77^b$	$48,34 \pm 1,36^c$
Cinzas	$2,10 \pm 0,04^c$	$5,51 \pm 0,05^b$	$5,21 \pm 0,34^b$	$8,11 \pm 0,89^a$
Lipídeos	$0,84 \pm 0,29^c$	$0,93 \pm 0,06^c$	$3,88 \pm 0,51^a$	$2,59 \pm 0,24^b$
Carboidratos	$18,51 \pm 2,15^a$	$8,77 \pm 1,74^b$	$15,68 \pm 3,75^a$	$6,49 \pm 2,93^b$

Médias seguidas pelas mesmas letras (horizontal) não apresentam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). FONTE: O autor (2022).

Os subprodutos da pupunha apresentam baixos teores de lipídeos ( $0,84 - 3,88$  %), de acordo com a RDC 54/2012 (ANVISA, 2012), o que os torna materiais de interesse na formulação de alimentos para dietas especiais, com baixo consumo de gordura.

Ainda, as frações BIP e PB podem ser consideradas possíveis fontes de proteínas de acordo com a RDC 54/2012 (ANVISA, 2012), pois apresentam um teor superior a 6 % de proteínas em base seca, fator importante no desenvolvimento de produtos proteicos para dietas vegetarianas e veganas.

### 5.1.2 Composição macromolecular

A composição macromolecular dos subprodutos da pupunha (Tabela 8) permite a quantificação das macromoléculas (extrativos, lignina, celulose e hemicelulose) presentes nos materiais, de modo a se avaliar potenciais aplicações destes nas áreas de Engenharia de Materiais.

Uma comparação pode ser feita com relação aos grupos quantificados na composição centesimal e na composição macromolecular: os extrativos totais representam todo o material extraído em mistura etanol:tolueno, isto é, proteínas, fibras alimentares solúveis, cinzas, lipídeos e carboidratos; enquanto que as fibras alimentares insolúveis são representadas pela soma dos teores de lignina, hemicelulose (estimada pela soma das pentoses) e celulose (estimada pela soma das hexoses).

TABELA 8 – COMPOSIÇÃO MACROMOLECULAR DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA (% m/m).

Componente	Fração		
	Bainha Externa	Bainha Interna	Parte Basal
<b>Extrativos totais</b>	<b>21,63 ± 2,91<sup>b</sup></b>	<b>27,20 ± 2,87<sup>b</sup></b>	<b>35,33 ± 2,01<sup>a</sup></b>
Lignina Klason	12,35 ± 0,61 <sup>a</sup>	5,97 ± 0,65 <sup>b</sup>	4,34 ± 1,04 <sup>b</sup>
Lignina solúvel em ácido	0,76 ± 0,12 <sup>b</sup>	1,73 ± 0,23 <sup>a</sup>	1,53 ± 0,40 <sup>a</sup>
<b>Lignina total</b>	<b>13,11 ± 0,73<sup>a</sup></b>	<b>7,70 ± 0,88<sup>b</sup></b>	<b>5,87 ± 1,44<sup>b</sup></b>
Arabinose	3,86 ± 0,33 <sup>b</sup>	4,23 ± 0,04 <sup>b</sup>	6,24 ± 0,99 <sup>a</sup>
Xilose	18,87 ± 0,61 <sup>a</sup>	20,81 ± 0,18 <sup>a</sup>	22,93 ± 4,03 <sup>a</sup>
<b>Hemicelulose</b>	<b>22,73 ± 0,94<sup>b</sup></b>	<b>25,03 ± 0,22<sup>ab</sup></b>	<b>29,17 ± 5,02<sup>a</sup></b>
Galactose	3,71 ± 1,11 <sup>a</sup>	3,44 ± 0,04 <sup>a</sup>	3,90 ± 0,98 <sup>a</sup>
Glicose	35,13 ± 1,59 <sup>a</sup>	37,00 ± 0,27 <sup>a</sup>	39,07 ± 5,79 <sup>a</sup>
Manose	0,75 ± 0,12 <sup>ab</sup>	0,79 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,64 ± 0,04 <sup>b</sup>
<b>Celulose</b>	<b>39,58 ± 2,82<sup>a</sup></b>	<b>41,24 ± 0,33<sup>a</sup></b>	<b>43,61 ± 6,81<sup>a</sup></b>

Médias seguidas pelas mesmas letras (horizontal) não apresentam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). FONTE: O autor (2022).

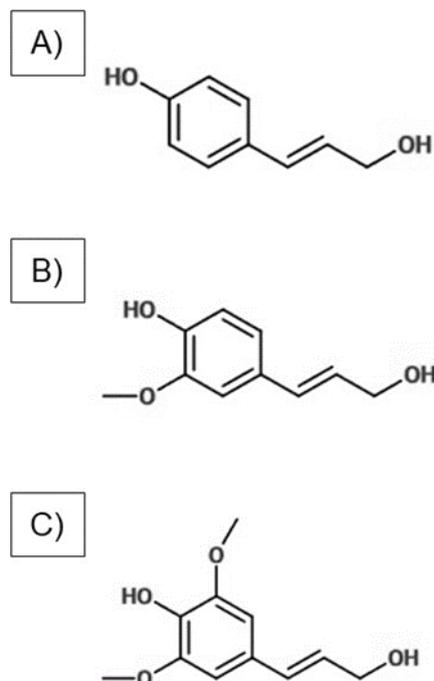
Observou-se que os três materiais apresentaram altos teores de celulose (39,58 – 43,61 %), fibra alimentar insolúvel presente em maior quantidade em plantas (DAMODARAN et al., 2010), e hemicelulose (22,73 – 29,17 %),

polissacarídeos amorfos que apresentam estrutura química semelhante a celulose, mas são susceptíveis a hidrólise ácida (FENGEL, WEGENER, 1989).

Quando comparados a outros resíduos agroindustriais, os subprodutos da agroindústria de pupunha apresentam teores de celulose semelhantes aos teores da folha do abacaxi, 36,3 % (DOS SANTOS et al., 2013) e da espiga de milho, 31,2 % (SILVÉRIO et al., 2013). O teor de celulose obtido para BEP (39,58 %) está de acordo com o obtido por Franco et al. (2019), que apresentaram um teor de celulose para este material de 34,2 %.

Os teores de hemicelulose dos materiais avaliados são semelhantes ao observado na folha do abacaxi, 22,9 % (DOS SANTOS et al., 2013), mas foram consideravelmente menores que o teor da espiga de milho, 43,1 % (SILVÉRIO et al., 2013). Ainda, observa-se um considerável teor de ligninas em BEP (13,11 %), polímero amorfo, constituída por três tipos diferentes de monômeros: álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 9) (LIN, DENCE, 1992).

FIGURA 9 – PRECURSORES MONOMÉRICOS DA LIGNINA: ÁLCOOL CUMARÍLICO (A), ÁLCOOL CONIFERÍLICO (B) E ÁLCOOL SINAPÍLICO (C)



FONTE: O autor (2022).

As ligninas concedem a matrizes lignocelulósicas resistência mecânica (CAMPBELL, SEDEROFF, 1996), sendo assim indesejáveis em altas quantidades

para o desenvolvimento de produtos alimentícios. Assume-se, então, que devido a seu significativo teor de ligninas, a BEP não é um potencial ingrediente para alimentos.

Por outro lado, BIP e PB apresentam baixos teores de lignina (7,70 e 5,87 %, respectivamente), significativamente menores que o teor de lignina de BEP, o que possibilita a utilização daquelas partes como ingredientes na formulação de alimentos funcionais.

### 5.1.3 Perfil de metabólitos secundários

A análise do perfil de metabólitos secundários da BEP, resumida na Tabela 9 e apresentada por completa no Apêndice 1, apresentou 82 compostos hidrofílicos, separados em 14 classes, e 25 compostos lipofílicos, separados em 6 classes. Observa-se que o teor de extrativos hidrossolúveis é significativamente maior que o teor de extrativos lipossolúveis, o que pode ser associado ao baixo nível de lipídeos observado na composição centesimal dos materiais (Tabela 7).

Observa-se que a classe com o maior teor relativo para os quatro materiais avaliados é a classe dos açúcares (48,53 – 71,87 %), cuja distribuição apresenta o mesmo comportamento para o conteúdo estimado de carboidratos (Tabela 7): maior teor relativo de açúcares em PB e BEP (71,87 e 63,35 %, respectivamente) e menor teor relativo em BIP e no palmito (53,85 e 48,53 %, respectivamente). O alto teor de açúcares livres, juntamente do alto teor de umidade in natura das amostras implica em uma alta degradabilidade dos materiais: observa-se o crescimento de microrganismos nos materiais a partir de dois dias sob condições ambiente (25 °C), sendo então necessário o processamento (secagem) dos materiais dentro de poucos dias após a colheita.

Diversos compostos com propriedades nutraceuticas, isto é, químicos associados à prevenção de doenças ou a promoção da saúde humana devido a funções terapêuticas (e.g., antioxidante, antitumoral, anti-inflamatório) (DEFELICE, 1996), foram observados no palmito e em BIP e PB, sendo alguns deles destacados na Tabela 10.

TABELA 9 – PERFIL DE EXTRATIVOS DO PALMITO E DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA (TEOR RELATIVO, %).

Classe	Fração			
	Bainha Externa	Bainha Interna	Parte Basal	Palmito
Amina	0,57	3,69	0,66	0,95
Amino Açúcar	0,00	0,00	0,03	0,03
Aminoácido	0,56	2,75	5,19	6,27
Aromático	0,02	0,56	0,05	0,06
Nitrogênio cíclico	0,00	0,64	0,63	0,41
Furano	0,00	0,00	0,00	0,00
Ácido orgânico	5,58	5,58	3,89	3,63
Nitrogênio orgânico	0,00	0,00	0,10	0,02
Fenol	0,36	0,85	3,37	4,13
Fosfato	0,04	0,39	1,21	0,22
Açúcar	63,35	53,85	71,87	48,53
Açúcar ácido	2,79	0,17	0,14	0,13
Açúcar álcool	20,23	9,87	5,12	6,50
Hidrofílicos não-identificados	0,00	0,00	0,60	6,68
<b>Total extrativos hidrofílicos</b>	<b>95,51</b>	<b>78,36</b>	<b>92,85</b>	<b>77,58</b>
Álcool	0,12	0,07	0,00	0,00
Ácido carboxílico	2,58	14,58	3,32	11,95
Esterol	0,37	3,46	3,40	8,88
Ácido $\alpha$ -Hidróxi	1,25	3,36	0,23	0,97
Ácido $\omega$ -Hidróxi	0,17	0,17	0,00	0,00
Lipofílicos não-identificados	0,00	0,00	0,20	0,61
<b>Total extrativos lipofílicos</b>	<b>4,49</b>	<b>21,64</b>	<b>7,15</b>	<b>22,42</b>

FONTE: O autor (2022).

TABELA 10 – COMPOSTOS NUTRACÊUTICOS DESTACADOS EM PALMITO, BAINHA INTERNA E PARTE BASAL DA PUPUNHA.

Composto	Teor relativo (%)	Propriedade nutracêutica	Referência
Ácido gálico	3,26 – Parte Basal 4,02 – Palmito	Antioxidante; Anti-inflamatório; Anticâncer	FERNANDES, SALGADO (2016)
Ácido n-9,12-(Z,Z)-octadienóico (Ácido linoleico)	6,15 – Bainha Interna 8,32 – Palmito	Antioxidante	TIAN et al. (2018)
Ácido n-9-(Z)-octadecenóico (Ácido oleico)	4,99 – Bainha Interna 2,76 – Palmito	Prevenção de doenças cardíacas, Alzheimer e obesidade	ARSIC et al. (2019)
$\beta$ -sitoesterol	2,88 – Bainha Interna 2,96 – Parte Basal 8,14 – Palmito	Auxílio na redução de colesterol no sangue	NGUYEN (1999)

FONTE: O autor (2022).

### 5.1.4 Composição elementar e mineral

A composição elementar das partes da pupunha (Tabela 11) apresentou um material com alto teor de carbono (37,74 – 44,44 %) e hidrogênio (7,84 – 9,97 %), valores que estão de acordo com os esperados com relação à Literatura (PETTERSEN, 1984). Quando comparada às frações dos dois primeiros elementos, o teor de nitrogênio se apresentou menor, em concordância com o baixo teor de proteínas observado na análise da composição centesimal.

TABELA 11 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO PALMITO E DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA EM BASE SECA (% m/m).

Elemento	Fração			
	Bainha Externa	Bainha Interna	Parte Basal	Palmito
C	44,44 ± 0,09 <sup>a</sup>	43,18 ± 0,09 <sup>b</sup>	43,05 ± 0,07 <sup>b</sup>	37,74 ± 0,8 <sup>c</sup>
N	1,10 ± 0,10 <sup>d</sup>	3,73 ± 0,07 <sup>b</sup>	1,74 ± 0,07 <sup>c</sup>	5,61 ± 0,18 <sup>a</sup>
H	7,88 ± 0,14 <sup>b</sup>	7,84 ± 0,44 <sup>b</sup>	8,05 ± 0,03 <sup>b</sup>	9,97 ± 0,24 <sup>a</sup>
S	0,17 ± 0,02 <sup>c</sup>	0,34 ± 0,05 <sup>a</sup>	0,20 ± 0,01 <sup>c</sup>	0,25 ± 0,02 <sup>b</sup>

Médias seguidas pelas mesmas letras (horizontal) não apresentam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). FONTE: O autor (2022).

A composição mineral dos produtos da pupunha (Tabela 12) apresenta distribuição similar às cinzas quantificadas na composição centesimal (Tabela 7), com a maior quantidade de macro e micronutrientes no palmito, seguido por BIP e PB e, por fim, por BEP.

Assume-se que tal distribuição esteja associada à localização nas plantas dos xilemas, tubos condutivos que translocam os minerais e usualmente são localizados nas partes mais internas das plantas (TAIZ, ZEIGER, 2013).

TABELA 12 – COMPOSIÇÃO MINERAL DO PALMITO E DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA EM BASE SECA (m/m).

Elemento	Fração			
	Bainha Externa	Bainha Interna	Parte Basal	Palmito
P (g/kg)	1,34 ± 0,16 <sup>d</sup>	4,83 ± 0,15 <sup>b</sup>	3,21 ± 0,04 <sup>c</sup>	9,51 ± 0,23 <sup>a</sup>
K (g/kg)	4,12 ± 0,41 <sup>c</sup>	10,12 ± 1,04 <sup>b</sup>	8,68 ± 1,04 <sup>b</sup>	35,12 ± 1,60 <sup>a</sup>
Ca (g/kg)	1,00 ± 0,29 <sup>c</sup>	2,70 ± 0,40 <sup>b</sup>	0,93 ± 0,09 <sup>c</sup>	5,01 ± 1,11 <sup>a</sup>
Mg (g/kg)	1,05 ± 0,10 <sup>d</sup>	1,98 ± 0,13 <sup>b</sup>	1,72 ± 0,09 <sup>c</sup>	2,80 ± 0,32 <sup>a</sup>
Cu (mg/kg)	15,00 ± 2,26 <sup>ab</sup>	15,33 ± 3,27 <sup>ab</sup>	14,33 ± 1,73 <sup>b</sup>	20,33 ± 3,27 <sup>a</sup>
Fe (mg/kg)	41,67 ± 8,64 <sup>c</sup>	65,67 ± 2,36 <sup>b</sup>	51,00 ± 5,99 <sup>c</sup>	96,67 ± 16,99 <sup>a</sup>
Mn (mg/kg)	22,00 ± 0,00 <sup>c</sup>	30,33 ± 3,46 <sup>b</sup>	13,33 ± 1,73 <sup>d</sup>	49,00 ± 0,00 <sup>a</sup>
Zn (mg/kg)	7,00 ± 1,13 <sup>d</sup>	38,67 ± 0,65 <sup>b</sup>	36,33 ± 0,65 <sup>c</sup>	148,00 ± 2,26 <sup>a</sup>

Médias seguidas pelas mesmas letras (horizontal) não apresentam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). FONTE: O autor (2022).

Observam-se, no palmito e em BIP e PB, teores consideráveis de potássio (8,68 – 35,12 g/kg), macronutriente importante na rota metabólica de proteínas e carboidratos e benéfico para a prevenção de síndromes metabólicas (SHIN et al., 2013), e de ferro (51,00 – 96,67 mg/kg) e zinco (36,33 – 148,00 mg/kg), micronutrientes essenciais para a saúde humana associados ao bom desempenho físico (PASRICHA et al., 2014) e ao desenvolvimento (CHASAPIS et al., 2012), respectivamente.

#### 5.1.5 Considerações sobre os subprodutos da pupunha

Tendo em vista a composição química da Bainha Interna da Pupunha e da Parte Basal, com altos teores de fibras alimentares totais, consideráveis teores de proteínas e compostos nutracêuticos, e baixos teores de lipídeos e ligninas, optou-se por separar estes materiais como possíveis ingredientes ou aditivos alimentares para a formulação de alimentos funcionais, tema de estudo para trabalhos futuros.

Assim sendo, o desenvolvimento de bioissorventes celulósicos, tema deste trabalho, foi realizado utilizando-se somente a Bainha Externa da Pupunha, subproduto gerado em maior quantidade, com alto teor de celulose.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES DESENVOLVIDOS

Os resultados da caracterização dos bioissorventes foram divididos para melhor compreensão entre composição química, análises térmicas, análise de área superficial, análise de carga superficial e análise de grupos funcionais, apresentados a seguir.

### 5.2.1 Composição química

Primeiramente, faz-se importante destacar que, durante o desenvolvimento do Bioissorvente 1 (B1), a BEP não sofreu alterações com relação a sua composição química, de modo que B1 apresenta a mesma composição que BEP, apresentada no item 5.1.

Após secos, os bioissorventes 1, 2 e 3 apresentaram umidade de  $5,96 \pm 0,31$ ,  $23,68 \pm 2,18$  e  $12,72 \pm 1,23$  %, respectivamente.

A partir da composição macromolecular dos bioissorventes (Tabela 13), pode-se observar que ambos os processos de extração (em água quente e branqueamento) utilizados na produção dos bioissorventes 2 (B2) e 3 (B3), respectivamente, apresentaram uma boa eficácia na remoção dos extrativos totais da pupunha, com uma redução de 62,85 e 68,64 %, respectivamente, em comparação com B1.

Com relação ao teor de ligninas presentes em B1, observou-se que o processo de extração em água quente concentrou o teor de ligninas em B2 em 105,32 %, o que pode ser associado à estrutura química da lignina, que apresenta uma longa cadeia carbônica apolar e de baixa afinidade com a água, não sendo lixiviada.

O processo de branqueamento, por sua vez, diminuiu o teor de ligninas em B3 em 57,74 %, quando comparado ao teor de ligninas de B1. Pode-se associar esta diminuição às mudanças químicas que ocorrem durante o branqueamento da matriz lignocelulósica: durante o branqueamento, a lignina é oxidada e, sob condições alcalinas, ionizada, aumentando sua solubilidade (GELLERSTEDT), o que promove a lixiviação de parte da lignina para fora de B3.

Pode-se afirmar, então, que o processo de branqueamento apresentou uma maior eficácia, removendo parte dos extrativos totais e, também, parte das ligninas, e gerando, por fim, o material com maior teor de celulose (69,42 %).

TABELA 13 – COMPOSIÇÃO MACROMOLECULAR DOS BIOISSORVENTES DESENVOLVIDOS EM BASE SECA (% m/m, g/100 g).

Componente	B1	B2	B3
<b>Extrativos totais</b>	<b>22,29 ± 3,00<sup>a</sup></b>	<b>8,28 ± 0,34<sup>b</sup></b>	<b>6,99 ± 0,62<sup>c</sup></b>
Lignina Klason	12,73 ± 0,63 <sup>b</sup>	22,00 ± 1,82 <sup>a</sup>	2,23 ± 1,20 <sup>c</sup>
Lignina solúvel em ácido	0,78 ± 0,12 <sup>c</sup>	5,73 ± 1,86 <sup>a</sup>	3,48 ± 0,17 <sup>b</sup>
<b>Lignina total</b>	<b>13,51 ± 0,75<sup>b</sup></b>	<b>27,74 ± 3,67<sup>a</sup></b>	<b>5,71 ± 1,37<sup>c</sup></b>
Arabinose	3,98 ± 0,34 <sup>a</sup>	3,24 ± 0,16 <sup>b</sup>	0,87 ± 0,11 <sup>c</sup>
Xilose	19,44 ± 0,63 <sup>a</sup>	11,56 ± 1,14 <sup>b</sup>	17,02 ± 3,28 <sup>a</sup>
<b>Hemicelulose</b>	<b>23,42 ± 0,97<sup>a</sup></b>	<b>14,80 ± 1,31<sup>b</sup></b>	<b>17,89 ± 3,39<sup>b</sup></b>
Galactose	3,82 ± 1,14 <sup>a</sup>	3,93 ± 0,31 <sup>a</sup>	1,15 ± 0,17 <sup>b</sup>
Glicose	36,20 ± 1,64 <sup>c</sup>	43,78 ± 1,90 <sup>b</sup>	66,91 ± 12,76 <sup>a</sup>
Manose	0,77 ± 0,12 <sup>b</sup>	1,48 ± 0,24 <sup>a</sup>	1,36 ± 0,19 <sup>a</sup>
<b>Celulose</b>	<b>40,78 ± 2,91<sup>c</sup></b>	<b>49,19 ± 2,53<sup>b</sup></b>	<b>69,42 ± 13,14<sup>a</sup></b>

Médias seguidas pelas mesmas letras (horizontal) não apresentam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). FONTE: O autor (2022).

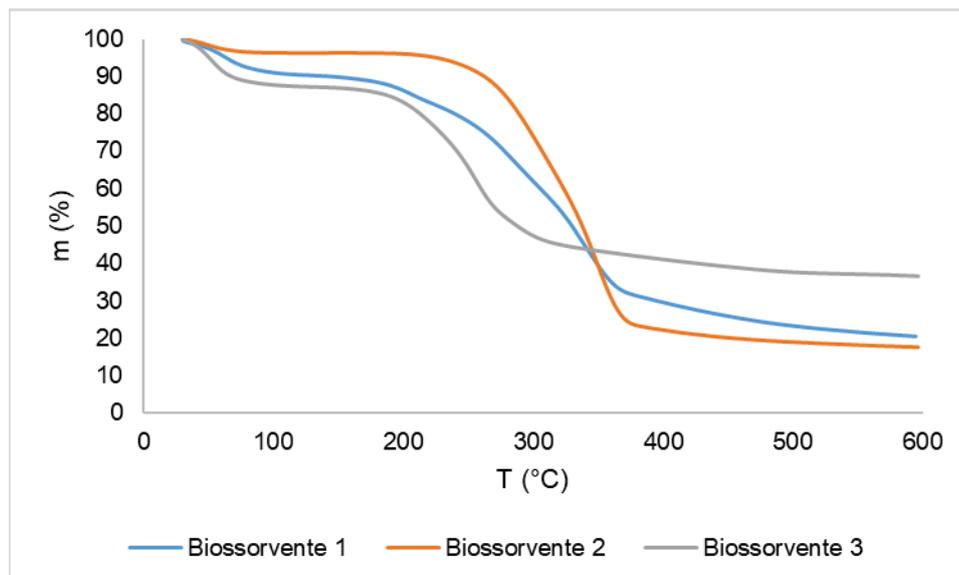
### 5.2.2 Análises térmicas

As análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) são de grande importância no desenvolvimento de novos materiais. A partir delas, podem-se observar os eventos térmicos de degradação dos constituintes destes materiais, bem como as temperaturas nas quais estes eventos se iniciam e o tipo de evento observado: endotérmico ou exotérmico.

No caso de adsorventes, especificamente, a determinação da temperatura na qual se inicia a degradação térmica do material é essencial para se determinar as temperaturas às quais poderá ser submetido o material ao uso em processos industriais. Ainda, a temperatura de degradação é importante no preparo das amostras para análise em BET, uma vez que estas devem passar por um processo de *degassing* sob temperaturas maiores que 100 °C, como descrito no item 4.5.2, previamente à análise de área superficial.

A Figura 10 apresenta a curva de degradação mássica dos bioadsorventes ao longo do aumento da temperatura durante a análise de TGA. A partir dela, pode-se observar o teor de resíduo seco dos materiais, que corresponde à massa de material não degradado a 600 °C (Tabela 14).

FIGURA 10 – CURVA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS BIOSSORVENTES.

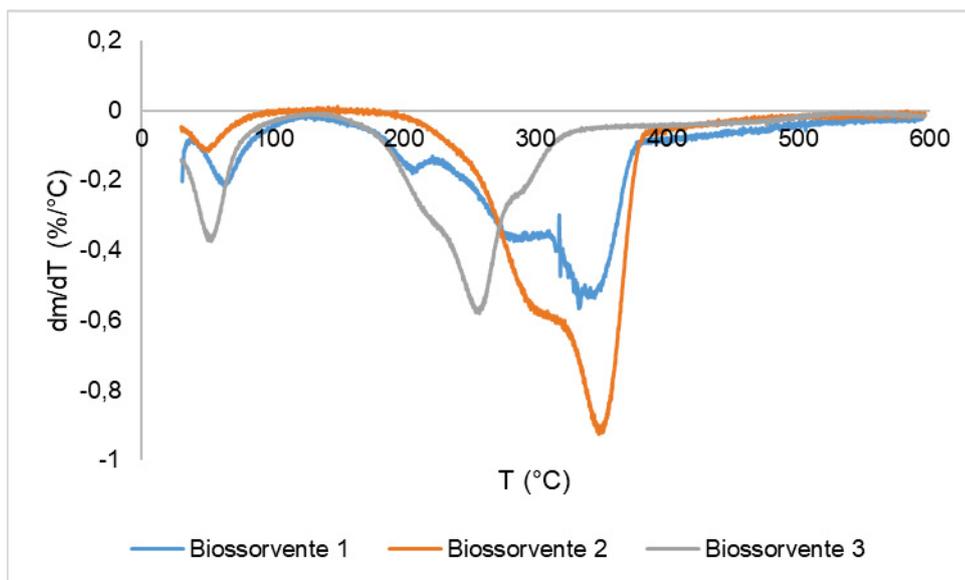


FONTE: O autor (2022).

A partir da derivada da curva de degradação térmica dos bioissorventes em função da temperatura (Figura 11), podem-se observar dois eventos de perda de massa: um primeiro evento, entre 25 e 100 °C e um segundo evento, observado a partir da temperatura de 170 °C.

O primeiro evento de degradação térmica pode ser associado à perda de umidade dos materiais, o que é corroborado pelo teor mássico perdido (Tabela 14), semelhante ao teor de umidade previamente determinado para os materiais (Item 5.2.1), e, também, pela zona endotérmica ( $Q < 0$ ) observada na curva de DSC dos materiais (Figura 12), uma vez que o processo de vaporização da água é um processo que demanda energia.

FIGURA 11 – DERIVADA DA CURVA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS BIOISSORVENTES.



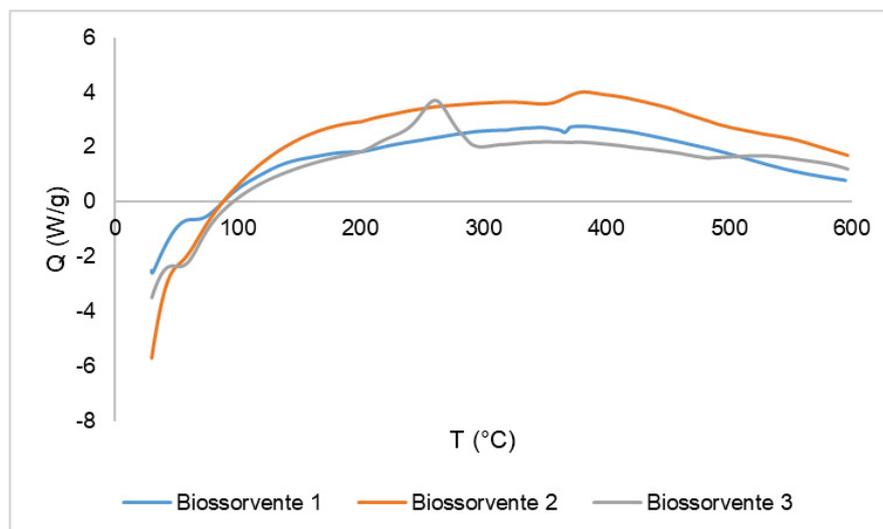
FONTE: O autor (2022).

O segundo evento de degradação térmica, por sua vez, apresenta um caráter exotérmico (Figura 12), e é associado à degradação térmica dos compostos que compõem os materiais. No caso dos bioissorventes avaliados, tal evento térmico pode ser associado à degradação da celulose, de hemiceluloses e da lignina, componentes principais dos materiais, como observado na análise macromolecular (Tabela 13).

A celulose e a hemicelulose apresentam, em materiais madeiráveis, faixas de temperatura nas quais se observa sua máxima degradação térmica: para a celulose, de 315 a 400 °C (YANG et al., 2007); e para a hemicelulose, de 190 a 360

°C (SHEN et al., 2010). A lignina, por sua vez, não apresenta uma faixa de máxima degradação térmica, mas uma degradação lenta que ocorre a partir de temperatura ambiente até 900 °C (YANG et al., 2007).

FIGURA 12 – CURVA DE DSC DOS BIOSSORVENTES.



FONTE: O autor (2022).

A temperatura *onset* do evento exotérmico (Tabela 14) é a temperatura máxima a qual se pode submeter os materiais antes de sua degradação térmica. A menor  $T_{onset}$  foi observada para B3 (219,65 °C), seguida por B1 e B2 (258,40 e 302,18 °C, respectivamente). A partir destes dados, adotou-se uma temperatura máxima de processamento e manuseio dos bioissorventes desenvolvidos de 150 °C, temperatura na qual ainda não se observa degradação térmica. Esta temperatura foi adotada, por exemplo, para a secagem das amostras durante a etapa de degaseificação necessária para a análise de BET.

TABELA 14 – RESULTADOS DE TGA E DSC DOS BIOSSORVENTES

Amostra	B1	B2	B3
Massa degradada, evento térmico 1 (%)	9,00	3,71	12,29
Massa degradada, evento térmico 2 (%)	61,36	74,05	46,59
Resíduo seco (%)	20,55	17,67	36,64
$T_{onset}$ , evento térmico 1 (°C)	51,41	46,21	48,32
$T_{pico}$ , evento térmico 1 (°C)	62,5	50,95	53,00
$T_{onset}$ , evento térmico 2 (°C)	258,40	302,18	219,65
$T_{pico}$ , evento térmico 2 (°C)	344,96	350,12	258,09

FONTE: O autor (2022).

### 5.2.3 Análise de área superficial

A partir da análise de BET (Tabela 15), a curva de melhor ajuste às isotermas de adsorção de nitrogênio com os bioissorventes desenvolvidos foi o Modelo de Isotherma de Langmuir. Observou-se que o processamento em moinho coloidal afetou significativamente a área superficial específica dos materiais, aumentando em aproximadamente dez vezes, comparado à área específica de B1 (Bainha Externa da Pupunha com menor grau de processamento).

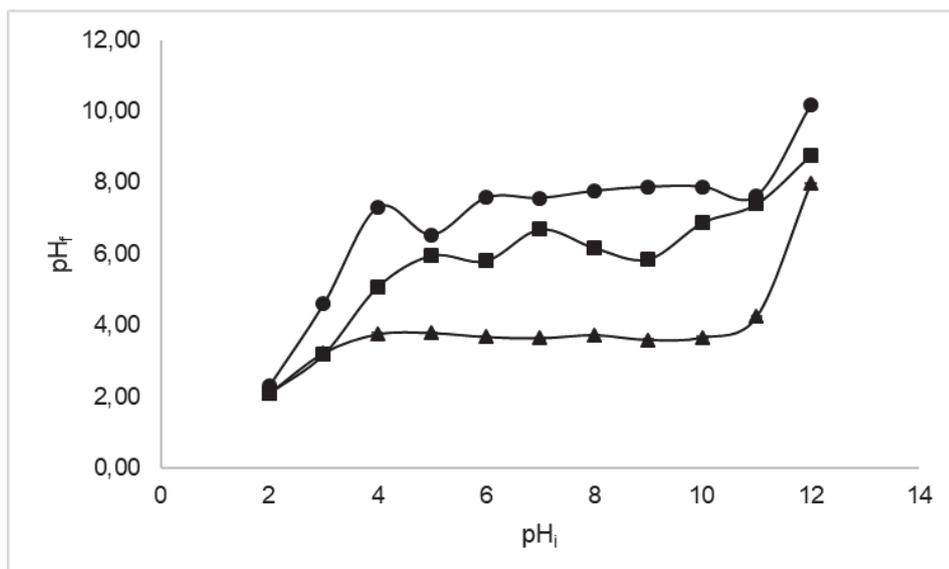
TABELA 15 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS BIOISSORVENTES.

Componente	B1	B2	B3
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	1,02	10,13	12,35
pH <sub>PCZ</sub>	3,64	5,94	7,52

FONTE: O autor (2022).

### 5.2.4 Análise de carga superficial

FIGURA 13 – CURVA DE EQUILÍBRIO DE pH PARA OS BIOISSORVENTES.



B1 (▲); B2 (■); e B3(●). FONTE: O autor (2022).

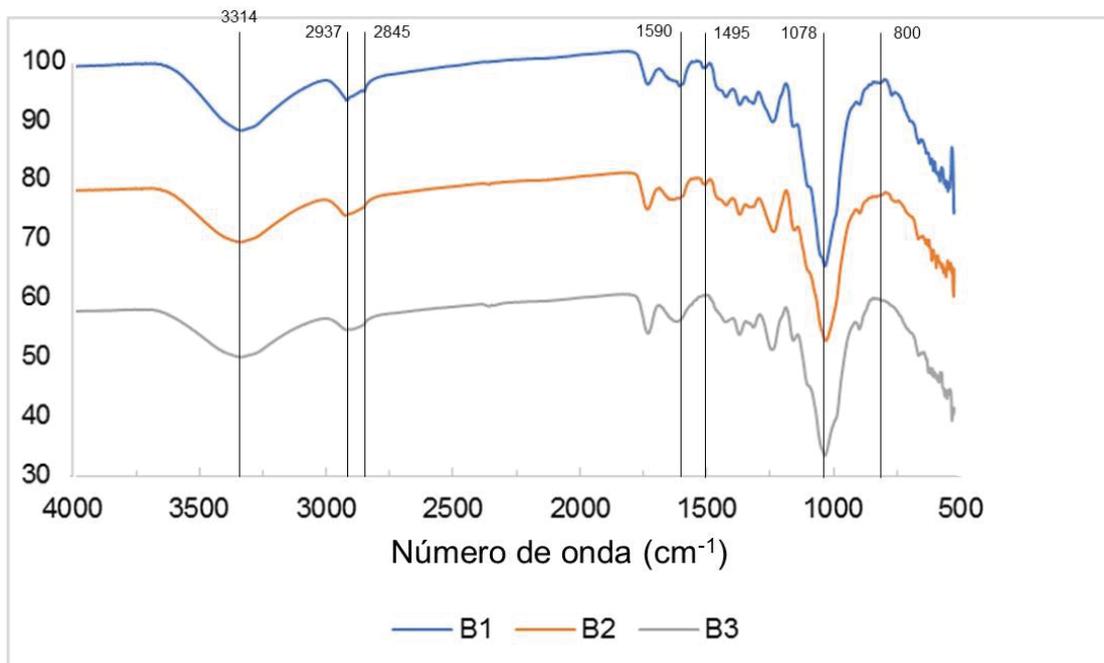
O ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>, Tabela 15), obtido a partir da curva de equilíbrio de pH (Figura 13), serve como um indicativo para a acidez da superfície do

material (HAMEED et al., 2008). Observa-se que o bioissorvente B1 apresenta o maior caráter ácido, seguido pelos bioissorventes B2 e B3, respectivamente. A diminuição da acidez observada entre as amostras pode ser associada às etapas de extração em água e branqueamento utilizadas na produção dos bioissorventes, processos que supostamente removeram compostos de caráter ácido presentes na Bainha Externa da Pupunha, como os ácidos orgânicos e açúcares ácidos.

### 5.2.5 Análise de grupos funcionais

A partir da análise de FTIR, ligações químicas específicas podem ser identificadas nas amostras, que são associadas a bandas específicas no espectro de infravermelho, o que possibilita observar mudanças químicas nos materiais em função de diferentes tratamentos químicos, como proposto neste trabalho.

FIGURA 14 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS BIOISSORVENTES.



FONTE: O autor (2022).

Os espectros de infravermelho (Figura 14) foram obtidos a partir da técnica de ATR (*Attenuated Total Reflection*), na qual a amostra é colocada em contato com um sensor e um espectro é obtido a partir da reflexão da radiação infravermelha ao longo da superfície de contato, sem a transmissão da radiação ao longo do interior

da amostra. Como consequência, a tecnologia ATR permite a avaliação qualitativa das ligações químicas que constituem as amostras, mas impossibilita uma análise quantitativa devido a dificuldade de reproduzir uma mesma área de contato para as diferentes amostras (GRIFFITHS, HASETH, 2007).

Uma vez que as amostras analisadas são materiais lignocelulósicos, cujos maiores constituintes são celulosas, hemicelulosas e ligninas, os espectros obtidos apresentam diversas bandas que podem ser associadas a interações entre os principais grupos químicos dessas moléculas. A região de  $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ , por exemplo, pode ser associada ao estiramento de ligações O-H livres, presentes na superfície das moléculas de celulosas e hemicelulosas (FRANCO et al., 2020), o que é observado nas três amostras avaliadas.

Os picos observados nas bandas de  $2937 \text{ cm}^{-1}$  e  $2845 \text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, são associados às vibrações de estiramento de ligações C-H em grupos metil e metileno, respectivamente (GARCÍA et al., 2017), observados em celulosas e hemicelulosas (TIBOLLA et al., 2014),

A presença de lignina em espectros de FTIR pode ser observada em duas bandas principais: em aproximadamente  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , que indica o estiramento das ligações C=C em anéis aromáticos (FRANCO et al., 2020; NASCIMENTO et al., 2014), e em aproximadamente  $840 \text{ cm}^{-1}$ , que indica o estiramento das ligações C-H em anéis aromáticos (TIBOLLA et al., 2014). Observa-se que os espectros das amostras B1 e B2 apresentam atividade nessas duas bandas (em  $1495$  e  $800 \text{ cm}^{-1}$ ), que não é observada no espectro de B3, o que corrobora a eficácia na remoção de lignina durante o branqueamento observada na análise de composição macromolecular (Tabela 13).

#### 5.2.6 Considerações sobre os biossorventes desenvolvidos

A partir da caracterização realizada, observou-se que os processos empregados no desenvolvimento dos biossorventes B2 e B3 foram eficientes na proposta de purificação da celulose, aumentando, em relação a B1, o teor da fibra em 20,6 e 70,2 %, respectivamente.

O processamento de BEP em moinho coloidal promoveu, também em comparação a B1, um aumento da área superficial de B2 e B3 em aproximadamente 10 vezes, o que aponta que a desfibrilação mecânica das fibras de celulose é um

método eficiente para o desenvolvimento de materiais com altas áreas superficiais específicas, característica de interesse no desenvolvimento de adsorventes.

### 5.3 ESTUDO DE BIOSSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA

#### 5.3.1 Avaliação dos bioadsorventes

A Tabela 16 apresenta os resultados de remoção de cobre e teor de lixiviado observados nos ensaios feitos no delineamento experimental. A partir da análise ANOVA, observou-se que os três parâmetros investigados apresentam influência significativa sobre a remoção dos íons cobre. As Figuras 15, 16 e 17 apresentam a relação entre a remoção de cobre e o bioadsorvente utilizado, o pH e a concentração inicial de cobre da solução aquosa, respectivamente, em análises univariadas.

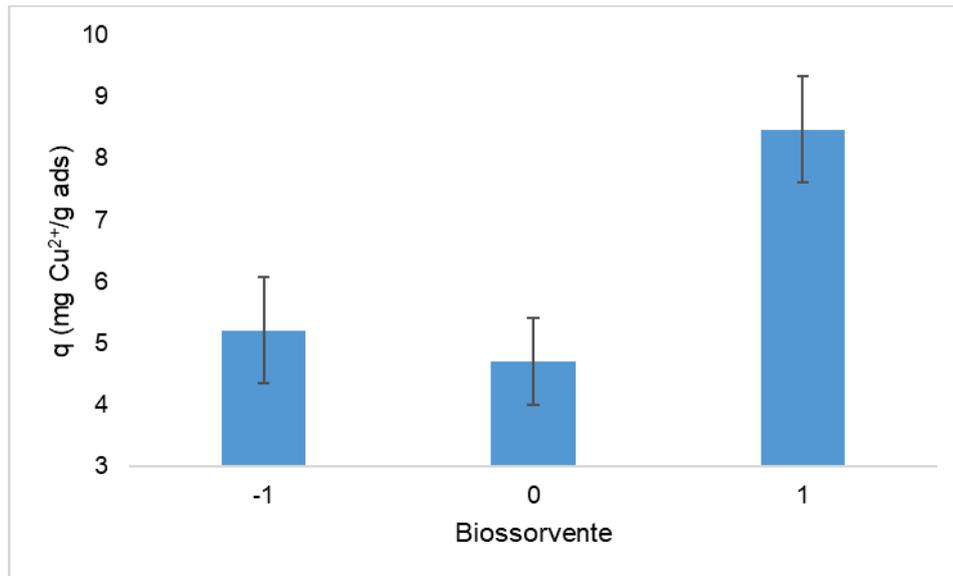
TABELA 16 – RESULTADOS DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.

Corrida	Bioadsorvente	pH	[Cu] <sub>0</sub>	q (mg Cu <sup>2+</sup> /g)	RSR (mg/g ads x g filtrado)
1	B2 (-1)	3 (-1)	15,0 (0)	1,86 ± 0,25 <sup>ij</sup>	4,7 ± 1,1 <sup>cde</sup>
2	B3 (+1)	3 (-1)	15,0 (0)	7,49 ± 0,89 <sup>bcd</sup>	8,3 ± 0,6 <sup>a</sup>
3	B2 (-1)	6 (+1)	15,0 (0)	6,95 ± 0,24 <sup>bcd</sup>	3,1 ± 0,4 <sup>def</sup>
4	B3 (+1)	6 (+1)	15,0 (0)	8,91 ± 1,07 <sup>b</sup>	5,4 ± 1,4 <sup>bcd</sup>
5	B2 (-1)	4,5 (0)	5,0 (-1)	3,88 ± 0,09 <sup>ghi</sup>	1,6 ± 0,4 <sup>f</sup>
6	B3 (+1)	4,5 (0)	5,0 (-1)	3,14 ± 0,41 <sup>hi</sup>	7,1 ± 1,8 <sup>abc</sup>
7	B2 (-1)	4,5 (0)	25,0 (+1)	8,15 ± 0,17 <sup>bc</sup>	3,5 ± 0,8 <sup>def</sup>
8	B3 (+1)	4,5 (0)	25,0 (+1)	14,33 ± 2,10 <sup>a</sup>	7,2 ± 1,4 <sup>abc</sup>
9	B1 (0)	3 (-1)	5,0 (-1)	0,67 ± 0,62 <sup>l</sup>	7,0 ± 0,7 <sup>abc</sup>
10	B1 (0)	6 (+1)	5,0 (-1)	3,77 ± 0,11 <sup>ghi</sup>	7,6 ± 1,6 <sup>ab</sup>
11	B1 (0)	3 (-1)	25,0 (+1)	4,58 ± 0,36 <sup>fgh</sup>	3,9 ± 0,3 <sup>def</sup>
12	B1 (0)	6 (+1)	25,0 (+1)	8,84 ± 0,61 <sup>b</sup>	3,3 ± 0,3 <sup>def</sup>
13	B1 (0)	4,5 (0)	15,0 (0)	6,10 ± 0,40 <sup>cdef</sup>	2,6 ± 0,8 <sup>ef</sup>
14	B1 (0)	4,5 (0)	15,0 (0)	5,85 ± 0,34 <sup>defg</sup>	4,1 ± 0,8 <sup>def</sup>
15	B1 (0)	4,5 (0)	15,0 (0)	5,12 ± 1,29 <sup>efgh</sup>	4,0 ± 0,4 <sup>def</sup>

Médias seguidas pelas mesmas letras (vertical) não apresentam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). FONTE: O autor (2022).

Observa-se, a partir da Figura 15, que a remoção de cobre com B1 e B2 não se diferem estatisticamente, com valores médios de remoção em torno de 5,00 mg Cu<sup>2+</sup>/g ads. B3, por sua vez, apresenta uma remoção de cobre (8,45 mg Cu<sup>2+</sup>/g ads) estatisticamente maior que os demais.

FIGURA 15 – INFLUÊNCIA DO TIPO DE BIOSSORVENTE SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS COBRE.



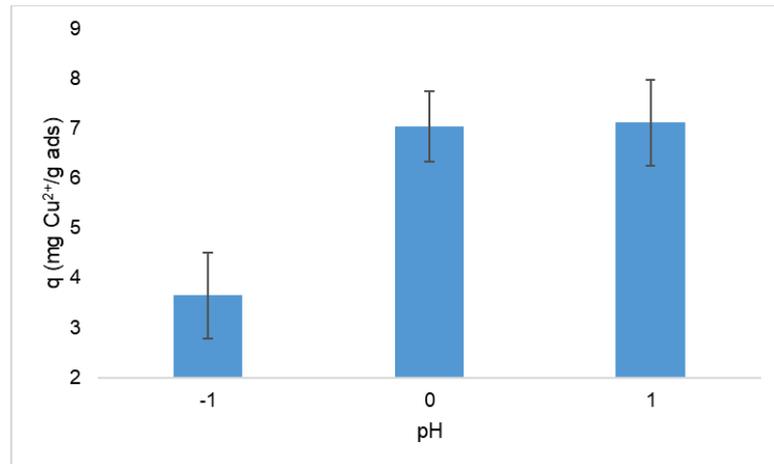
Análise realizada sob as seguintes condições: T = 20 °C; agitação de 100 rpm; 100 mg de adsorvente; e 100 mL de solução de cobre [Cu<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 5 – 25 mg/L com pH (3 – 6) corrigido. B1 (0); B2 (-1); e B3 (+1). FONTE: O autor (2022).

A partir da Figura 16, observa-se que o pH da solução é, também, um fator influente na bioissorção do cobre. Observa-se que no pH mais ácido há uma remoção do cobre (3,65 mg Cu<sup>2+</sup>/g ads) menor estatisticamente comparada à remoção de cobre nos pontos de pH menos ácido (4,5 e 6, com remoção de 7,04 e 7,12 mg Cu<sup>2+</sup>/g ads, respectivamente).

Pode-se associar a influência do pH à curva de especificação do cobre (Figura 8): o aumento da solubilidade ao longo da diminuição do pH (acidificação) indica que a espécie cobre tende a ficar preferencialmente solubilizada em meio aquoso em pH ácido. Em pHs próximos ao neutro, a menor solubilidade do cobre sugere uma diminuição na interação cobre-água, resultando em um aumento no potencial químico de adsorção ou precipitação do metal.

Ainda, a influência do pH pode ser associada à curva de ponto de carga zero (Figura 13): no ponto de pH = 3, os bioissorventes estão próximos de seu pH<sub>PCZ</sub>, enquanto que nos pontos de pH = 4,5 e 6, os bioissorventes estão com sua carga superficial alta, de modo que têm maior afinidade para a remoção dos íons Cu<sup>2+</sup>.

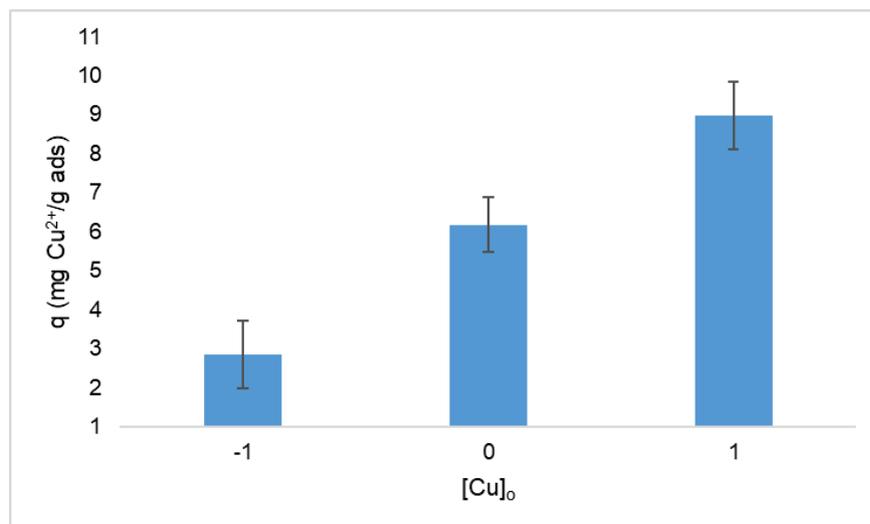
FIGURA 16 – INFLUÊNCIA DO pH SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS COBRE.



Análise realizada sob as seguintes condições: T = 20 °C; agitação de 100 rpm; 100 mg de adsorvente (B1, B2 e B3); e 100 mL de solução de cobre [Cu<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 5 – 25 mg/L. pH = 3 (-1); 4,5 (0); e 6 (+1).  
 FONTE: O autor (2022).

A concentração inicial de cobre da solução aquosa é, também, um fator de influência sobre a biossorção (Figura 17). Em concentrações iniciais maiores, tem-se uma maior quantidade de íons cobre solubilizado em água, o que aumenta o potencial químico de adsorção, favorecendo o processo de biossorção. Em concentrações menores, por sua vez, o potencial químico é menor, e, conseqüentemente, obtém-se uma menor taxa de adsorção.

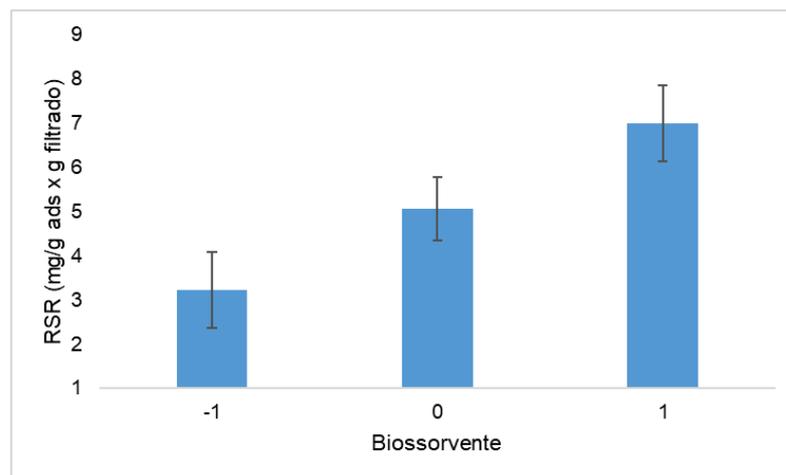
FIGURA 17 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE COBRE SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS COBRE.



Análise realizada sob as seguintes condições: T = 20 °C; agitação de 100 rpm; 100 mg de adsorvente (B1, B2 e B3); e 100 mL de solução de cobre com pH (3 – 6) corrigido. [Cu]<sub>0</sub> = 5 mg/L (-1); 15 mg/L (0); e 25 mg/L (+1). FONTE: O autor (2022).

O teor de residual seco relativo (RSR) permite avaliar se os tratamentos utilizados resultam em contaminação da solução, a partir da solubilização de compostos hidrossolúveis ou da lixiviação de material sólido para a mistura. A análise ANOVA também apontou que os três parâmetros apresentam influência significativa sobre o resultado.

FIGURA 18 – INFLUÊNCIA DO TIPO DE BIOSSORVENTE SOBRE O RESIDUAL SECO RELATIVO.



Análise realizada sob as seguintes condições: T = 20 °C; agitação de 100 rpm; 100 mg de adsorvente; e 100 mL de solução de cobre  $[Cu^{2+}]_0 = 5 - 25$  mg/L com pH (3 – 6) corrigido. B1 (0); B2 (-1); e B3 (+1). FONTE: O autor (2022).

Destaca-se, no entanto, somente a relação entre RSR e os bioissorventes (Figura 18), na qual se observa que os bioissorventes B1 e B3 apresentaram o maior teor de RSR. Observa-se que, apesar da diferença estatística com relação ao tipo de bioissorvente e o resultado de RSR, os resultados apresentam a mesma ordem de grandeza, com uma variação (3,24 – 7,00 mg/g ads x g filtrado) que pode ser considerada irrelevante.

Considerou-se, por fim, que o melhor bioissorvente desenvolvido foi B3, material que apresentou maior potencial bioissorvente para a remoção de cobre. Optou-se, então, por empregar somente este material nos estudos posteriores.

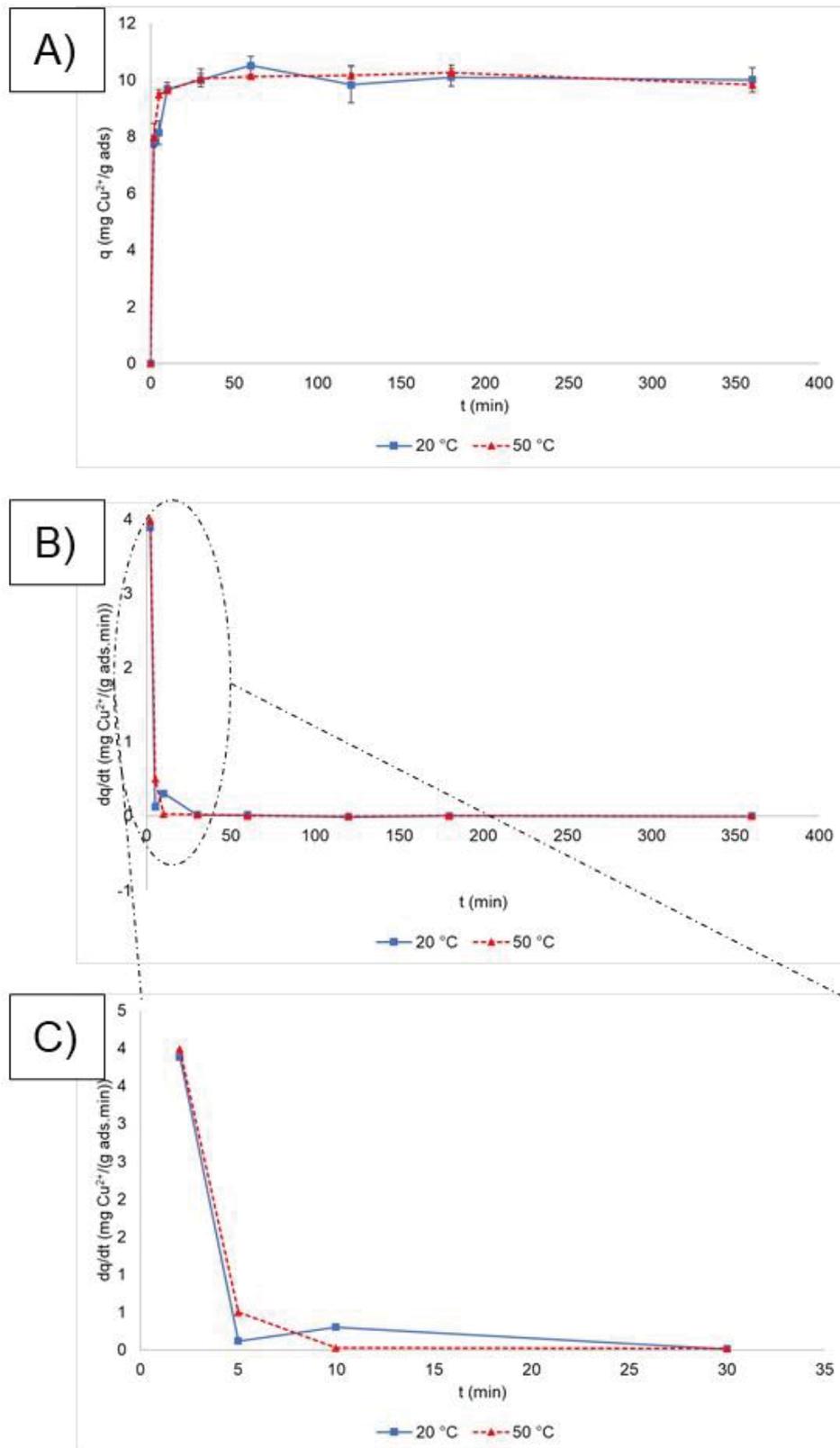
### 5.3.2 Estudo cinético de bioissorção

O estudo cinético de bioissorção de cobre foi conduzido utilizando-se solução aquosa de sulfato de cobre pentahidratado (15 mg  $Cu^{2+}$ /L, 100 mL), que foi mantida

em contato com B3 (100 mg) nas temperaturas de 20 e 50 °C, sob agitação de 100 rpm.

A partir do perfil cinético para as duas temperaturas analisadas (Figura 19A), pode-se observar o desempenho de bioissorção do material, que chega a aproximadamente 10 mg Cu<sup>2+</sup>/g ads nas condições analisadas. Observa-se, ainda, que a temperatura não apresentou influência sobre o desempenho bioissorçivo de cobre por B3 para a condição de concentração inicial de cobre de 15 mg/L, o que é corroborado pelas constantes cinéticas obtidas após ajuste dos modelos cinéticos previamente apresentados (Tabela 17), cujas representações gráficas estão dispostas nas Figuras 20 e 21 para as temperaturas de 20 e 50 °C, respectivamente.

FIGURA 19 – CINÉTICA DE BIORSORÇÃO DE COBRE COM B3 (A) E CURVAS DA TAXA DE BIORSORÇÃO (B) E (C).



Análise realizada sob as seguintes condições: Agitação de 100 rpm; 100 mg de B3; e 100 mL de solução de cobre [Cu<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 15 mg/L. FONTE: O autor (2022).

Pode-se observar, a partir da curva de taxa de bioadsorção em função do tempo ( $dq/dt$ ), representada em todo o intervalo de 0 a 360 min na Figura 19B, que o evento de bioadsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em B3 é rápido, ocorrendo, majoritariamente, no início do intervalo de tempo de contato estudado. Ao se avaliar a Figura 19C, que representa as curvas de taxa de bioadsorção no intervalo de 0 a 30 min, confirmou-se que o fenômeno de bioadsorção ocorre, de fato, nesta faixa de tempo, atingindo uma taxa de aproximadamente zero a partir de 30 min, momento no qual se atinge o equilíbrio dinâmico do sistema, isto é, a taxa de moléculas de cobre que são adsorvidas por B3 se iguala a taxa de moléculas de cobre que são desadsorvidas de B3.

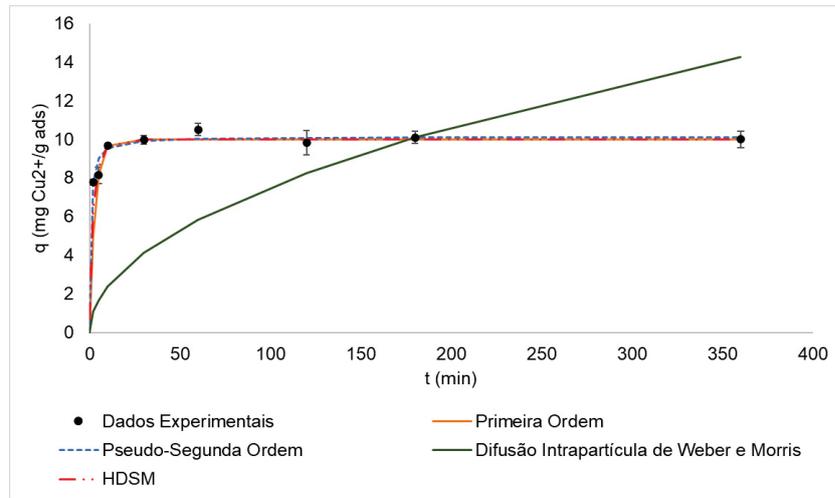
TABELA 17 – RESULTADOS DA MODELAGEM DAS CINÉTICAS DE BIOADSORÇÃO DE COBRE A 20 E 50 °C.

Modelo Cinético	Parâmetros	Temperatura	
		20 °C	50 °C
Primeira Ordem	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,34	0,79
	$q_{\text{eq}}$ ( $\text{mg Cu}^{2+}$ ( $\text{g ads}$ ) $^{-1}$ )	9,99	10,03
	RMSD	2,41	1,75
Pseudosegunda Ordem	$K_2$ ( $\text{g ads}$ ( $\text{g Cu}^{2+} \cdot \text{min}$ ) $^{-1}$ )	0,16	0,17
	$q_{\text{eq}}$ ( $\text{mg Cu}^{2+}$ ( $\text{g ads}$ ) $^{-1}$ )	10,12	10,21
	RMSD	1,99	1,31
Difusão Intrapartícula de Weber e Morris	$K_{\text{WM}}$ ( $\text{mg Cu}^{2+}$ ( $\text{g ads} \cdot \text{min}^{0,5}$ ) $^{-1}$ )	0,75	0,76
	RMSD	7,47	7,70
Modelo da difusão em sólidos homogêneos (HDSM)	$K_C$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,29	0,29
	$q_{\text{eq}}$ ( $\text{mg Cu}^{2+}$ ( $\text{g ads}$ ) $^{-1}$ )	9,99	9,99
	RMSD	2,17	2,46

FONTE: O autor (2022).

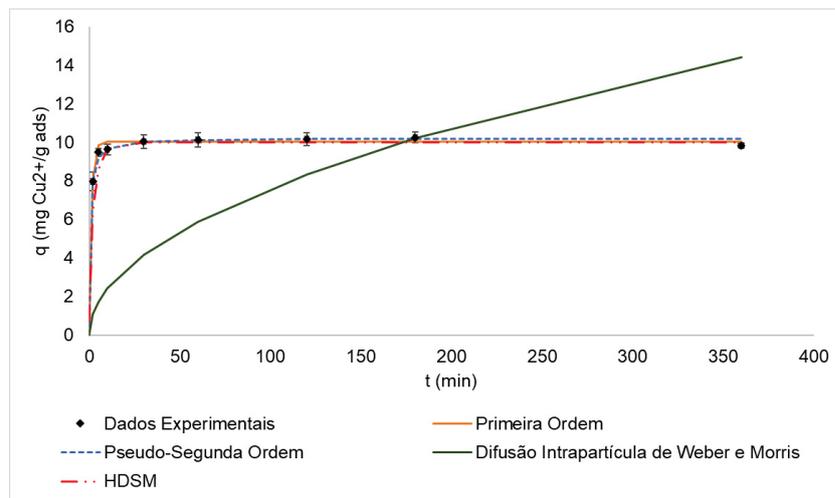
Os dados obtidos experimentalmente, para ambas as temperaturas de 20 e 50 °C, apresentaram um melhor ajuste ao modelo cinético de Pseudosegunda Ordem, com RMSD de 1,99 e 1,31, respectivamente.

FIGURA 20 – MODELOS CINÉTICOS PARA A BIORSORÇÃO DE COBRE A 20 °C.



FONTE: O autor (2022).

FIGURA 21 – MODELOS CINÉTICOS PARA A BIORSORÇÃO DE COBRE A 50 °C.



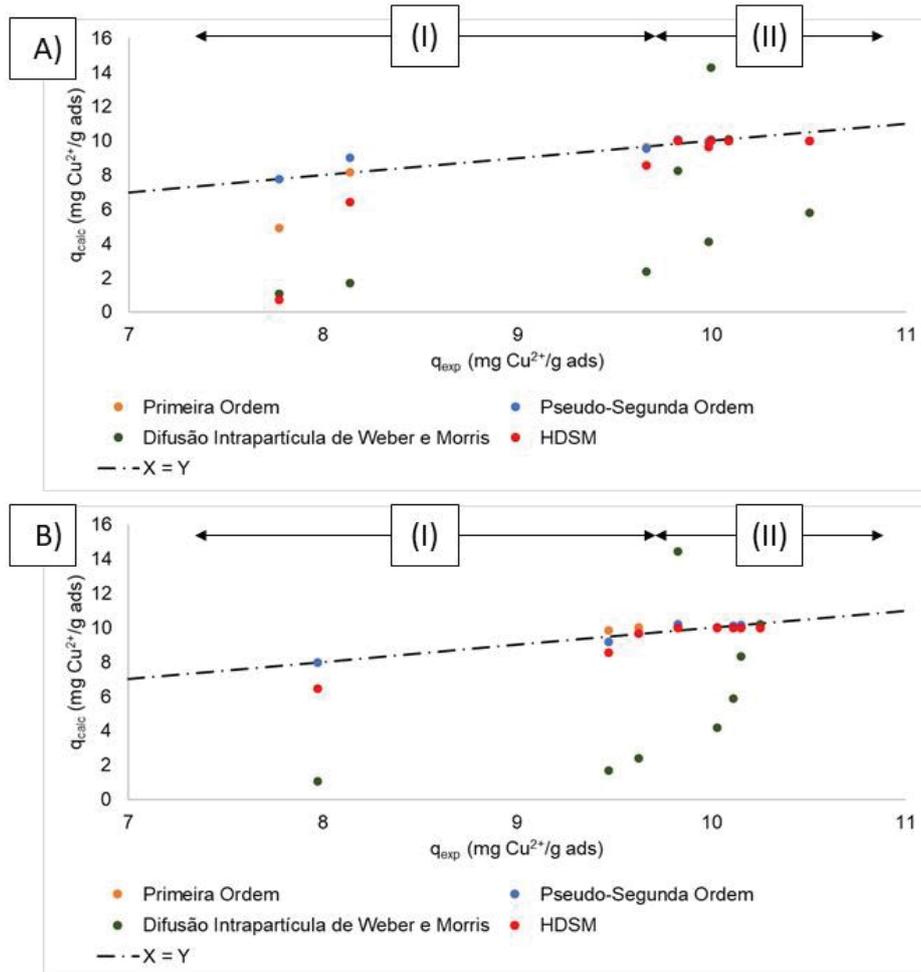
FONTE: O autor (2022).

Dentre os modelos difusivos avaliados, observou-se um grande desvio entre os dados experimentais e os dados estimados a partir do Modelo Intrapartícula de Weber e Morris, o que sugere que a difusão intrapartícula não é o mecanismo limitante, mas um bom ajuste do Modelo HDSM aos dados experimentais.

O ajuste, feito com  $n = 8$ , do Modelo HDSM aos dados experimentais resultou em um RMSD de 2,17 e 2,46 para os dados obtidos nas temperaturas de 20 e 50 °C, respectivamente. Apesar do baixo erro médio obtido no ajuste matemático do modelo, observa-se, a partir da Figura 22, que o Modelo de HDSM apresenta um bom ajuste de dados para a região de equilíbrio (II), tendo um erro maior na predição

dos dados na região rápida de adsorção (I). Tal comportamento sugere que, apesar do bom ajuste matemático, a hipótese central do modelo (resistência desprezível à transferência de massa externa de filme) não condiz com o sistema estudado.

FIGURA 22 – ANÁLISE DO TEOR DE ADSORVIDO EXPERIMENTAL *VERSUS* TEOR DE ADSORVIDO CALCULADO USANDO OS MODELOS CINÉTICOS AVALIADOS PARA AS TEMPERATURAS DE 20 (A) E 50 °C (B).

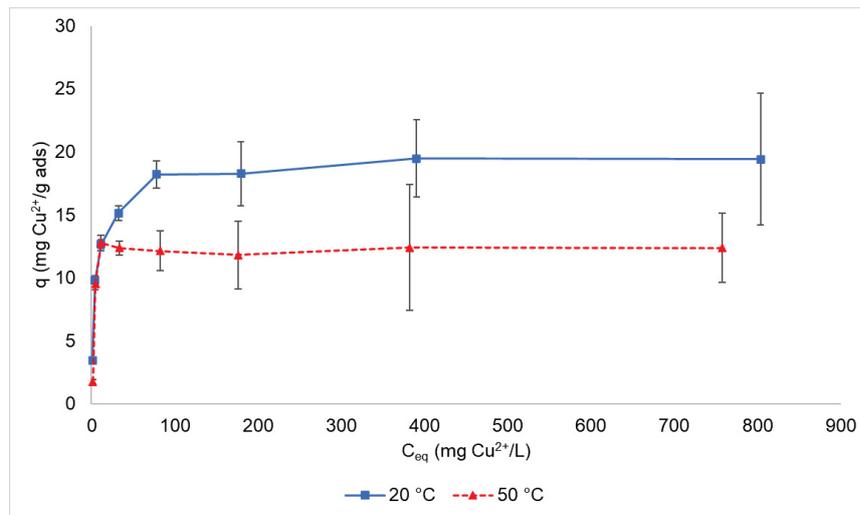


FONTE: O autor (2022).

### 5.3.3 Estudo das isotermas de biossorção

As isotermas de biossorção de cobre, obtidas a partir de ensaios utilizando soluções aquosas de sulfato de cobre pentahidratado em oito concentrações iniciais (5, 15, 25, 50, 100, 200, 400 e 800 mg  $Cu^{2+}$ /L, 100 mL), mantidas em contato com B3 (100 mg) nas temperaturas de 20 e 50 °C, são mostradas na Figura 23.

FIGURA 23 – ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO DE COBRE COM B3.



Análise realizada sob as seguintes condições: Agitação de 100 rpm; 6 horas de tempo de contato; 100 mg de B3; e 100 mL de solução de cobre. FONTE: O autor (2022).

A partir do gráfico obtido, observa-se que as isotermas de adsorção de cobre com B3 apresentam um caráter semelhante à Isoterma do tipo 1 (Figura 4), na qual há um crescimento na taxa de adsorção nas menores concentrações de equilíbrio até chegar em um platô, o que indica a formação de uma monocamada durante o processo de adsorção.

Tal comportamento, também observado no delineamento experimental (Figura 17), sugere que a transferência de massa difusiva no filme externo a B3 apresenta resistência considerável e pode ser a etapa limitante do processo de bioadsorção do conjunto Cu<sup>2+</sup>-B3.

Ao se avaliar as isotermas de bioadsorção (Figura 23), observou-se que a temperatura apresentou influência sobre a capacidade máxima de bioadsorção: o aumento da temperatura desfavoreceu a bioadsorção de cobre por B3. Pode-se associar tal comportamento à relação entre a solubilidade do sal de cobre em água em diferentes temperaturas (Tabela 18).

O aumento da temperatura favorece a solubilidade do sal de cobre em água, de modo que o íon Cu<sup>2+</sup> tende a ficar, em temperaturas maiores, preferencialmente na solução (solubilizados), o que resulta na diminuição da capacidade bioadsorptiva de B3 em tais condições.

TABELA 18 – SOLUBILIDADE DO SULFATO DE COBRE ( $\text{CuSO}_4$ ) EM ÁGUA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

Temperatura (°C)	C (g $\text{CuSO}_4$ /100 g solução)
0	12,4
10	14,4
20	16,7
25	18,0
30	19,3
40	22,2
50	25,4
60	28,8
70	32,4
80	36,3
90	40,3
100	43,5

FONTE: HAYNES (2014-2015).

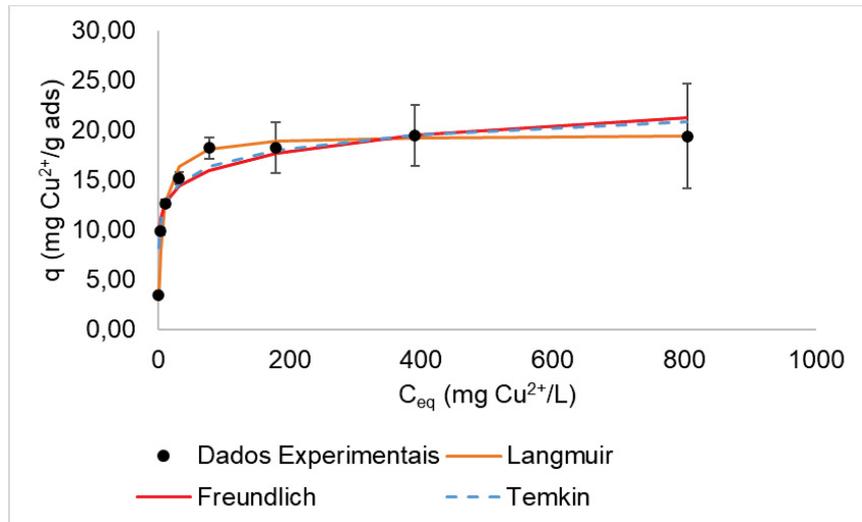
O ajuste matemático dos modelos de isotermas aos dados obtidos experimentalmente (Tabela 19), cuja representação gráfica está disposta nas Figuras 24 e 25, aponta que o modelo de melhor predição para o conjunto de dados obtidos é a Isoterma de Langmuir, modelo que tem como hipótese a formação de uma monocamada, com um número definido e finito de sítios ativos para adsorção.

TABELA 19 – RESULTADOS DA MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE BIODSORÇÃO DE COBRE A 20 E 50 °C.

Isoterma	Parâmetros	Temperatura	
		20 °C	50 °C
Langmuir	$q_L$ (mg $\text{Cu}^{2+}$ /g ads)	19,56	12,39
	$K_L$ (mg $\text{Cu}^{2+}$ /L)	0,16	0,73
	RMSD	3,75	3,70
Freundlich	$n_f$	8,19	17,03
	$K_F$ (L/g ads)	9,39	8,76
	RMSD	6,15	5,14
Temkin	B (J x g ads/mol x mg $\text{Cu}^{2+}$ )	1262,37	2297,72
	$K_T$ (L/mg $\text{Cu}^{2+}$ )	61,17	137,05
	RMSD	5,26	5,93

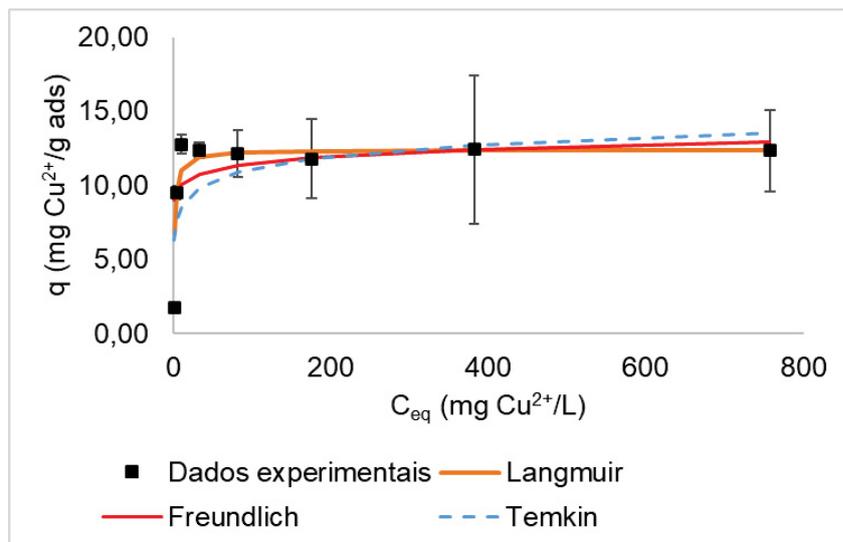
FONTE: O autor (2022).

FIGURA 24 – ISOTERMAS PARA A BIODSORÇÃO DE COBRE A 20 °C.



FONTE: O autor (2022).

FIGURA 25 – ISOTERMAS PARA A BIODSORÇÃO DE COBRE A 50 °C.



FONTE: O autor (2022).

### 5.3.4 Estudo de reutilização de B3

Uma vez avaliados os comportamentos cinéticos e termodinâmicos da biossorção de cobre utilizando B3, fez-se um estudo para se avaliar o potencial de reutilização de B3. Para tanto, duas soluções foram empregadas na etapa de dessorção do cobre impregnado em B3: água destilada com pH corrigido em pH 3 e em pH 6. A Tabela 20 apresenta a concentração de cobre em solução após a

dessorção, juntamente do teor de dessorção de cobre para os dois ciclos avaliados, utilizando-se as duas soluções empregadas.

TABELA 20 – POTENCIAL DE DESSORÇÃO DO COBRE PROVENIENTE DE B3 EM ÁGUA DESTILADA COM DIFERENTES pHs.

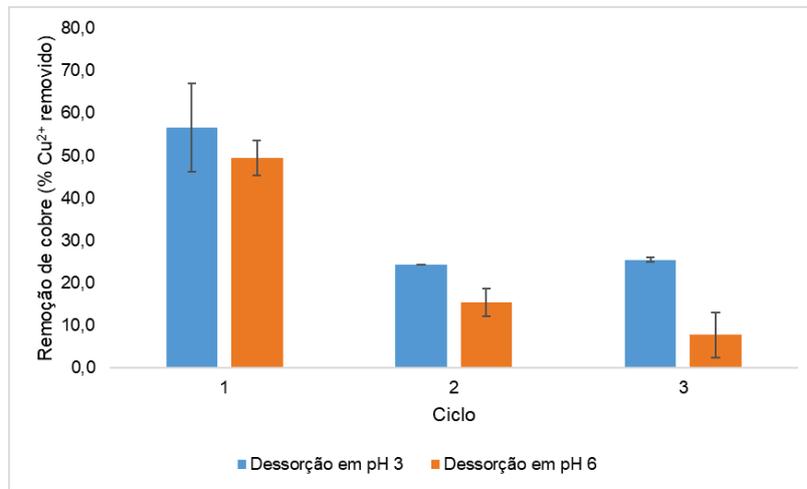
Solução	Ciclo			
	1		2	
	[Cu <sup>2+</sup> ] (mg Cu <sup>2+</sup> /L)	Dessorção %	[Cu <sup>2+</sup> ] (mg Cu <sup>2+</sup> /L)	Dessorção %
Água destilada pH 3	6,43 ± 0,27	75,22 ± 10,44	5,09 ± 0,93	65,36 ± 1,03
Água destilada pH 6	nd	nd	nd	nd

Análise realizada sob as seguintes condições: T = 20 °C; agitação de 100 rpm; 30 minutos de tempo de contato; e 100 mg de B3. Não detectado (nd). FONTE: O autor (2022).

Observa-se que a água destilada em pH 3 é eficiente na dessorção de cobre adsorvido em B3, enquanto que a água destilada em pH 6 é ineficiente, apresentando concentrações de cobre menores que o limite de detecção da técnica empregada na quantificação de cobre. Pode-se associar tal comportamento à curva da influência do pH sobre a adsorção (Figura 15): em pH mais ácido (pH 3), o cobre tende, devido ao potencial químico, a ficar solubilizado, de modo que o cobre adsorvido migra para a solução aquosa; em pH próximo ao pH neutro (pH 6), a afinidade do cobre é maior com o biossorvente e, quando adsorvido, tende a ficar na superfície do material.

Observa-se, no entanto, que mesmo durante a dessorção do cobre em pH 3, não se tem uma liberação completa do íon para a solução, sendo que parte do cobre adsorvido se mantém adsorvido em B3. Como consequência, o teor de remoção de cobre da solução aquosa varia de acordo com o número do ciclo de adsorção (Figura 26) e de acordo com o solvente utilizado na dessorção: observa-se, por exemplo, que a remoção do cobre cai de 56,6 % (ciclo 1) para 25,4 % (ciclo 3) no teste com dessorção em água com pH 3, e de 49,5 % (ciclo 1) para 7,7 % (ciclo 3) no teste com dessorção em água com pH 6.

FIGURA 26 – TEOR DE REMOÇÃO DE COBRE POR CICLO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO.



Análise realizada sob as seguintes condições: T = 20 °C; agitação de 100 rpm; 30 minutos de tempo de contato; e 100 mg de B3; e 100 mL de solução de cobre  $[Cu^{2+}]_0 = 15 \text{ mg/L}$ . FONTE: O autor (2022).

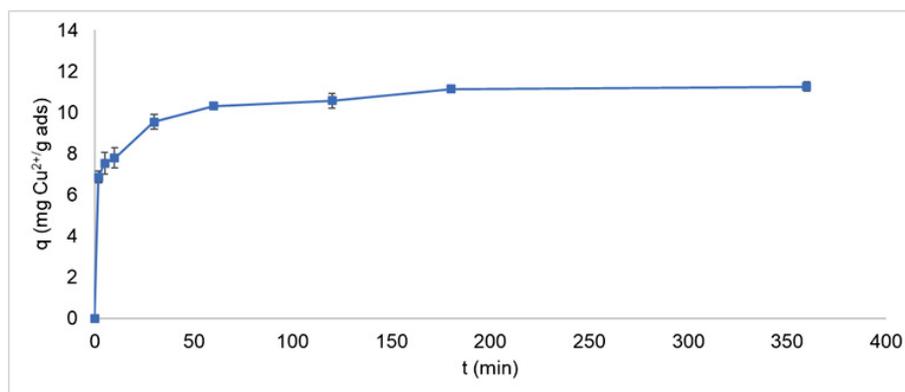
Tal comportamento sugere que a reutilização de B3, nas condições de dessorção estudadas, é inviável, sendo necessários estudos posteriores de dessorção em outros solventes, ou, ainda, estudos sobre a disposição de B3 impregnado com cobre.

#### 5.4 ESTUDO DE CASO: AVALIAÇÃO DE BIOSSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA E NA CACHAÇA

##### 5.4.1 Estudo cinético de bioadsorção de cobre em solução hidroalcoólica

A Figura 27 apresenta o perfil cinético de bioadsorção de cobre em solução hidroalcoólica (43 % etanol, v/v) na temperatura de 20 °C.

FIGURA 27 – CINÉTICA DE BIORSORÇÃO DE COBRE COM B3 EM SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA A 20 °C.



Análise realizada sob as seguintes condições: Agitação de 100 rpm; 100 mg de B3; e 100 mL de solução hidroalcoólica (43 % etanol, v/v) de cobre  $[Cu^{2+}]_0 = 15 \text{ mg/L}$ . FONTE: O autor (2022).

Observa-se que, em solução hidroalcoólica, o processo de adsorção de cobre com B3 é lento, sendo o equilíbrio dinâmico atingido entre 3 e 6 horas de contato entre a solução e o material. A Tabela 21 apresenta os parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos cinéticos avaliados, tendo a representação gráfica apresentada na Figura 28.

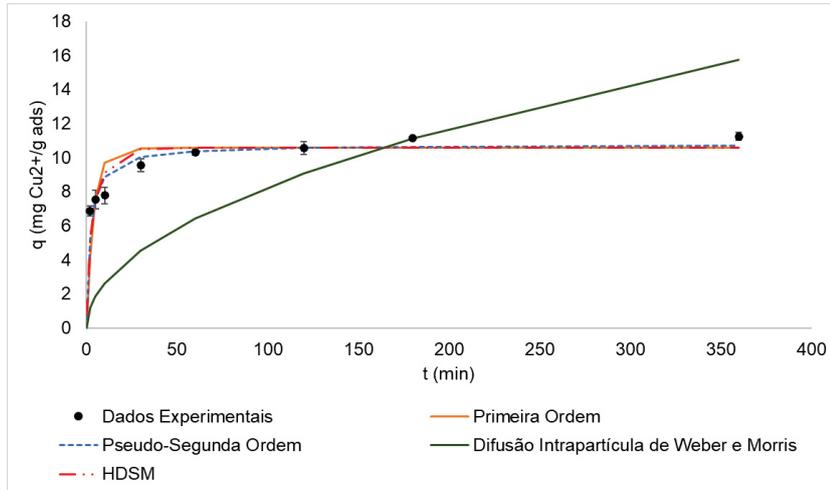
TABELA 21 – RESULTADOS DA MODELAGEM DAS CINÉTICAS DE BIORSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA A 20 °C.

Modelo Cinético	Parâmetros	Temperatura
		20 °C
Primeira Ordem	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,25
	$q_{eq} \text{ (mg Cu}^{2+} \text{ (g ads)}^{-1}\text{)}$	10,56
	RMSD	3,59
Pseudosegunda Ordem	$K_2 \text{ (g ads (g Cu}^{2+} \cdot \text{min)}^{-1}\text{)}$	0,04
	$q_{eq} \text{ (mg Cu}^{2+} \text{ (g ads} \cdot \text{min)}^{-1}\text{)}$	10,75
	RMSD	2,84
Difusão Intrapartícula de Weber e Morris	$K_{WM} \text{ (mg Cu}^{2+} \text{ (g ads} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}\text{)}$	0,83
	RMSD	6,98
Modelo da difusão em sólidos homogêneos (HDSM)	$K_C \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,15
	$q_{eq} \text{ (mg Cu}^{2+} \text{ (g ads)}^{-1}\text{)}$	10,56
	RMSD	3,26

FONTE: O autor (2022).

Semelhantemente à cinética de biossorção de cobre em solução aquosa, a cinética de biossorção de cobre em solução hidroalcoólica foi melhor descrita pelo modelo cinético de Pseudosegunda Ordem, com RMSD de 2,84.

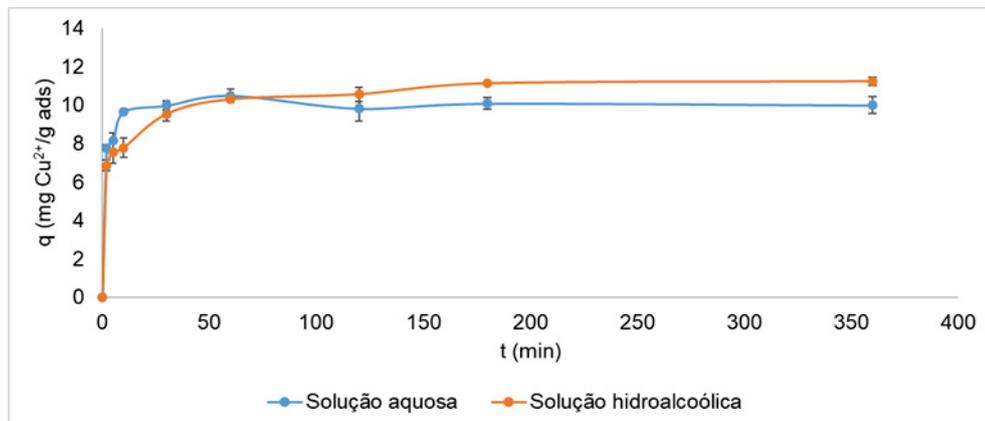
FIGURA 28 – MODELOS CINÉTICOS PARA A BIORSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA A 20 °C.



FONTE: O autor (2022).

Ao se comparar o perfil cinético de bioadsorção de cobre em solução hidroalcoólica ao perfil cinético de bioadsorção de cobre em solução aquosa (Figura 29) observa-se que o processo em solução hidroalcoólica mostrou-se mais lento. A menor velocidade de bioadsorção de cobre em solução hidroalcoólica em comparação à velocidade de bioadsorção em solução aquosa é corroborada pela constante cinética obtida para o modelo cinético de Pseudosegunda Ordem ( $0,04 \text{ g ads}(\text{g Cu}^{2+} \cdot \text{min})^{-1}$ , Tabela 21), que são menores que as constantes cinéticas obtidas no estudo cinético em solução aquosa ( $0,17 \text{ g ads}(\text{g Cu}^{2+} \cdot \text{min})^{-1}$ , Tabela 17).

FIGURA 29 – COMPARAÇÃO DA CINÉTICA DE BIORSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA VERSUS SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA A 20 °C.



Análise realizada sob as seguintes condições: Agitação de 100 rpm; 100 mg de B3; e 100 mL de solução de cobre  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 15 \text{ mg/L}$ . FONTE: O autor (2022).

Observa-se, ainda, que o teor de cobre adsorvido no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) em solução hidroalcoólica (10,75 mg  $Cu^{2+}$ /g ads, Tabela 21) é estatisticamente maior que o teor obtido para solução aquosa (10,12 mg  $Cu^{2+}$ /g ads, Tabela 17) para a mesma temperatura (20 °C), como destacado nos parâmetros do modelo de Pseudossegunda Ordem.

Isso sugere que a adição de etanol no sistema cobre/água facilita a remoção do íon pelo processo de adsorção, o que pode ser associado ao fato de que sais de cobre (sulfato de cobre pentahidratado, inclusive), são pouco solúveis ou insolúveis em etanol (HAYNES, 2014-2015).

#### 5.4.2 Composição química da cachaça bruta

A composição físico-química da cachaça bruta é apresentada na Tabela 22. A bebida apresentou um teor de cobre de 1,51 mg  $Cu^{2+}$ /L, teor inferior ao limite permitido pela legislação, um caráter levemente ácido (pH 4,70) e um teor alcoólico de 45 % GL, teor permitido pela legislação (MAPA, 2005).

TABELA 22 – COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA CACHAÇA BRUTA.

Parâmetro	Teor
pH	4,70 ± 0,02
Acidez (% NaOH, v/v)	0,60 ± 0,01
Teor Alcoólico a 20 °C (% GL)	45
Teor de cobre (mg $Cu^{2+}$ /L)	1,51

FONTE: O autor (2022).

Foram identificados 8 compostos na análise cromatográfica da cachaça bruta (Figura 30), juntamente dos dois padrões utilizados para quantificação: tetrahydrofurano (THF) e acetato de butila.

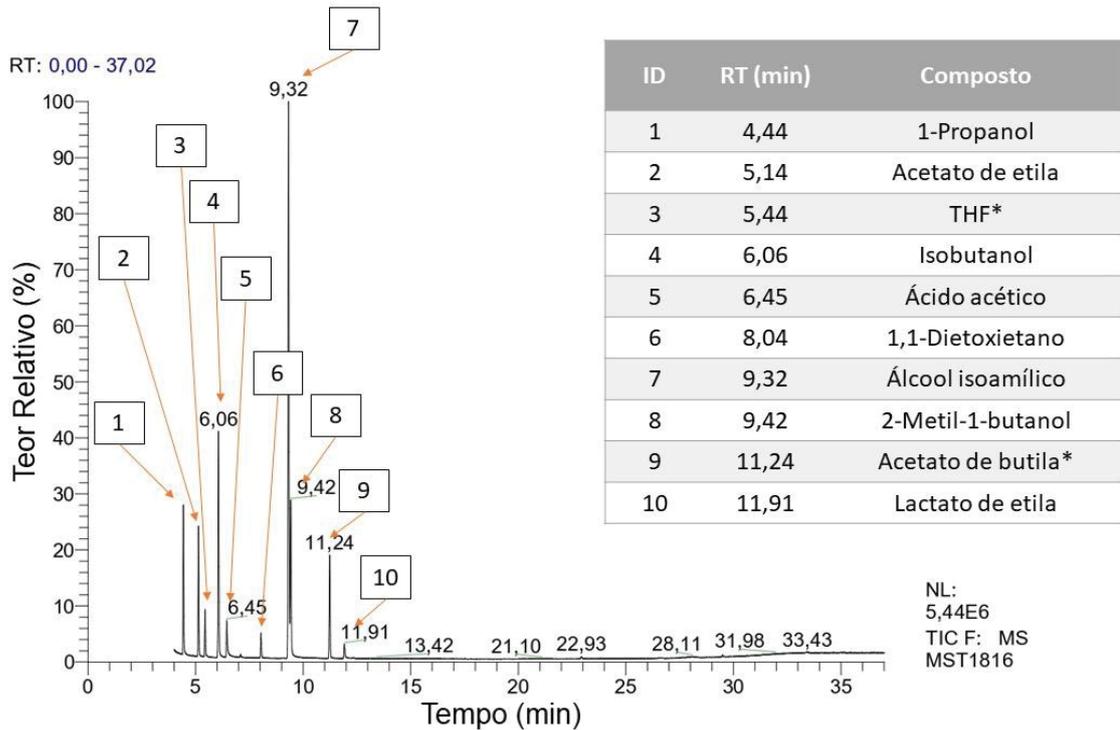
Dentre os voláteis observados, destacam-se os ésteres (acetato de etila e lactato de etila), compostos formados durante a fermentação, proveniente de reações entre ácidos e álcoois, e que têm uma grande influência sobre aroma de destilados (NONATO et al., 2001).

Destacam-se, também, os álcoois superiores (1-propanol, isobutanol, álcool isoamílico e 2-metil-1-butanol), que são álcoois de cadeia carbônica maior que a do etanol, formados a partir da fermentação de aminoácidos e também responsáveis pelo aroma dos destilados (NONATO et al., 2001; MAARSE, 1991).

Ainda, observou-se a presença de 1,1-dietoxietano, acetal comumente observado em vinhos e destilados, também de grande influência sobre o aroma das bebidas (MAARSE, 1991).

A quantificação dos compostos identificados está disposta na Tabela 23.

FIGURA 30 – CROMATOGRAMA DA CACHAÇA BRUTA.



Compostos destacados na figura (\*) representam os padrões adicionados à cachaça para quantificação; Identificação dos compostos no cromatograma (ID); Tempo de retenção (RT). FONTE: O autor (2022).

TABELA 23 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CACHAÇA BRUTA.

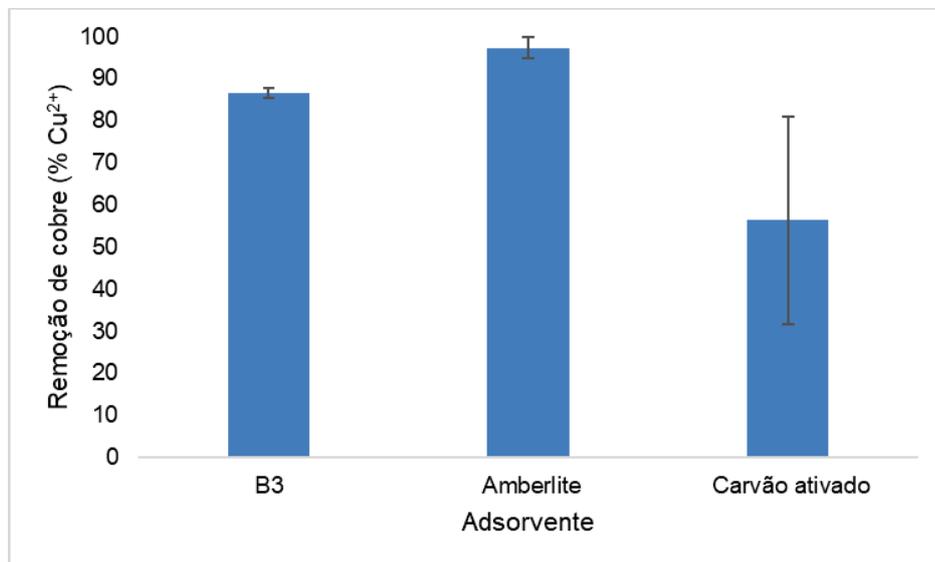
Composto	Teor (µg/L)
1-Propanol	228,6
Acetato de etila	209,9
Isobutanol	360,8
Ácido acético	76,9
1,1-Dietoxietano	37,9
Álcool isoamílico	826,2
2-Metil-1-butanol	207,6
Lactato de etila	36,0

FONTE: O autor (2022).

#### 5.4.3 Avaliação da remoção de cobre e da influência de B3 e de adsorventes comerciais sobre a composição química da cachaça

A remoção de cobre da cachaça comercial avaliada com diferentes adsorventes (Figura 31) apresentou resultados positivos para a utilização de amberlite ( $97,34 \pm 2,48$  % de remoção) e de B3 ( $86,53 \pm 1,22$  %), com uma média significativamente menor de remoção utilizando-se carvão ativado ( $56,37 \pm 24,61$  %).

FIGURA 31 – TEOR DE REMOÇÃO DE COBRE DA CACHAÇA COMERCIAL UTILIZANDO DIFERENTES ADSORVENTES.



Análise realizada sob as seguintes condições: T = 20 °C; agitação de 100 rpm; 4 horas de tempo de contato; 100 mg de adsorvente; e 100 mL de cachaça. FONTE: O autor (2022).

A composição físico-química da cachaça após tratamento com B3 e os adsorventes comerciais está disposta na Tabela 24. Observa-se que os materiais promoveram alterações estatisticamente significativas com relação ao pH da bebida, mas não alteraram seu teor de acidez.

TABELA 24 – COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA CACHAÇA APÓS CONTATO COM B3 E ADSORVENTES COMERCIAIS.

Adsorvente	B3	Carvão Ativado	Amberlite
pH	4,79 ± 0,05 <sup>b</sup>	4,92 ± 0,02 <sup>a</sup>	4,41 ± 0,02 <sup>c</sup>
Acidez (% NaOH, v/v)	0,60 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,59 ± 0,03 <sup>a</sup>	0,60 ± 0,00 <sup>a</sup>

Médias seguidas pelas mesmas letras (horizontal) não apresentam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). FONTE: O autor (2022).

Ao se avaliar o pH, observa-se que a amberlite acidificou a bebida, enquanto que o carvão ativado e B3 a alcalinizaram. A variação em módulo do pH da cachaça bruta para a cachaça tratada com B3 (0,09) foi significativamente inferior à variação em módulo do pH da cachaça bruta para a cachaça tratada com carvão ativado (0,22) e amberlite (0,29), o que sugere que o primeiro material gera menos impactos sobre a composição físico-química da bebida.

A alcalinização da cachaça provocada pelo contato com B3 foi também observada durante a análise de ponto de carga zero (Figura 13), na qual uma solução aquosa de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  4,0, após 48 horas de contato com B3, passou a ter um  $\text{pH}_{\text{final}}$  7,3. Supõe-se que a superfície negativa da nanocelulose retenha os íons positivos  $\text{H}^+$ , diminuindo sua concentração e, conseqüentemente, aumentando o pH da solução.

O potencial de remoção de cobre do carvão ativado sugere que o material, assim como a nanocelulose, apresenta uma carga superficial negativa. Similarmente a B3, o carvão alcalinizou a cachaça, o que sugere que o material também pode reter os íons  $\text{H}^+$ .

A amberlite, por sua vez, é uma resina de troca iônica ácida (polo hidrogeniônico) que, quando em contato com o íon  $\text{Cu}^{2+}$  em solução, libera íons  $\text{H}^+$ , acidificando o meio.

É importante destacar que, para os níveis estudados de 100 mg de adsorvente e 100 mL de cachaça, a variação do pH da bebida após tratamento com os três materiais (0,09 – 0,29) é irrisória e não deve ser perceptível ao paladar humano. No entanto, tal discussão é importante e deve ser levada em consideração no caso de projetos de escalonamento de adsorvedoras para remoção de íons cobre de cachaça em escala industrial.

A acidez titulável da cachaça, por sua vez, é associada ao teor de compostos ácidos na amostra, como os ácidos orgânicos dodecanóico e hexadecanóico (CARDEAL, MARRIOTT, 2009), e os ácidos orgânicos acético, octanóico e decanóico (NONATO et al., 2001). O teor de acidez foi mantido constante após contato com os três materiais, o que pode ser associado ao fato de que ácidos carboxílicos apresentam uma cadeia carbônica, de caráter apolar, e um grupo carboxila ( $\text{COOH}$ ), de caráter polar e de carga negativa, o que implica em uma baixa afinidade de tais compostos com a superfície dos adsorventes avaliados.

A remoção dos compostos secundários da cachaça (Tabela 25), avaliada em análise cromatográfica da bebida antes e após o tratamento com B3 e adsorventes comerciais, implica na alteração de parâmetros como aroma e sabor, sendo um teste de importância na avaliação da viabilidade da utilização dos adsorventes na cachaça.

TABELA 25 – REMOÇÃO DOS VOLÁTEIS DA CACHAÇA APÓS CONTATO COM B3 E ADSORVENTES COMERCIAIS.

<b>Adsorvente</b>	<b>B3</b>	<b>Carvão Ativado</b>	<b>Amberlite</b>
<b>Composto</b>	<b>Remoção (%)</b>		
1-Propanol	24,2	4,5	12,4
Acetato de etila	38,1	12,9	23,3
Isobutanol	25,2	3,1	12,0
Ácido acético	4,3	21,8	1,5
1,1-Dietoxietano	25,0	8,3	12,6
Álcool isoamílico	24,1	3,7	11,8
2-Metil-1-butanol	20,5	2,3	7,2
Lactato de etila	2,4	10,6	0,1

FONTE: O autor (2022).

Observa-se que B3 apresentou a maior remoção com relação a seis dos oito compostos avaliados, com a maior taxa de remoção relacionada ao acetato de etila (38,1 %).

À primeira vista, a remoção dos compostos secundários implica em uma influência negativa sobre o aroma e o sabor da bebida. No entanto, deve-se levar em conta que a cachaça comercial utilizada neste estudo de caso ainda não passou pela etapa de envelhecimento, na qual diversos outros compostos associados a aroma e sabor da bebida são formados.

O alto nível de remoção dos ésteres (acetato de etila e lactato de butila) por B3 é um fator que sugere uma remoção em potencial de carbamato de etila da bebida, visto que os compostos são semelhantes em sua estrutura química. A remoção de carbamato de etila seria um resultado positivo no processamento da cachaça, visto que tal molécula é de ocorrência natural em bebidas fermentadas, mas considerada potencialmente cancerígeno.

## 6 CONCLUSÕES

Os subprodutos da pupunha representam 83,57 % da biomassa admitida na agroindústria, sendo o estudo da utilização destes materiais de grande importância para sua valorização e para a redução da geração de resíduos sólidos.

As frações Bainha Interna da Pupunha e Parte Basal apresentam composição química de interesse para a formulação de alimentos funcionais, com altos teores de fibras alimentares totais, baixos teores de lipídeos, e, ainda, com compostos nutracêuticos de interesse para a saúde humana.

A Bainha Externa da Pupunha, por sua vez, apresenta altos teores de lignina, fibra insolúvel que concede resistência mecânica a plantas, não sendo indicada na formulação de alimentos. Ela apresenta, no entanto, altos teores de celulose (39,58 %), macromolécula que pode ser extraída e apresenta diversas aplicações.

A produção de biossorventes celulósicos a partir da Bainha Externa da Pupunha mostrou-se possível, sendo o branqueamento da matriz vegetal a metodologia mais eficiente na purificação da celulose, resultando em um material (biossorvente 3, B3) com 69,42 % de celulose e com menores teores de ligninas totais (5,71 %).

O material desenvolvido se mostrou termoestável nas condições de utilização propostas, podendo ser submetido a aquecimento a até 219 °C.

B3 se mostrou um material eficiente na remoção de cobre em soluções com pH entre 4,5 e 6, apresentando remoção máxima de 19,56 e 12,39 mg Cu<sup>2+</sup>/g ads a 20 e 50 °C, respectivamente.

A cinética de biossorção se mostrou rápida em solução aquosa, chegando ao equilíbrio dinâmico em 30 minutos na faixa de concentração avaliada, e foi melhor representada pelo Modelo Cinético de Pseudossegunda Ordem.

O modelo de isoterma de melhor ajuste aos dados foi o Modelo de Langmuir, sugerindo a formação de uma monocamada de biossorção sobre a superfície do material.

A cinética de biossorção de cobre em solução hidroalcoólica se mostrou mais lenta que aquela em solução aquosa, mas apresentou uma maior taxa de adsorção, o que sugere que a adição de etanol à água favorece a biossorção de cobre por B3.

O material avaliado se mostrou eficiente na remoção do cobre residual de uma cachaça comercial, removendo 86,53 % do cobre. Apresentou, ainda, potencial de remoção de ésteres dos compostos secundários da bebida, sugerindo uma possível remoção do carbamato de etila por B3.

A nanocelulose da pupunha se mostrou um possível material para os processos de biossorção de cobre em soluções aquosa e hidroalcoólica, sendo possível sua utilização tanto no tratamento de efluentes ou no beneficiamento de bebidas alcoólicas.

## 7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir deste trabalho, as seguintes sugestões são propostas como futuros tópicos de estudo:

- Aplicações das frações Bainha Interna da Pupunha e Parte Basal em produtos alimentícios;
- Avaliação da bioissorção de outros contaminantes usando-se B3;
- Avaliação do emprego de B3 impregnado com cobre em misturas de concreto ou cimento na construção civil como possível descarte para o material já utilizado;
- Aplicação de B3 como adsorvente de cobre em efluentes;
- Aplicação de B3 como adsorvente para redução do teor de carbamato de etila e acroleína de cachaça.

## REFERÊNCIAS

- ABITBOL, T.; RIVKIN, A.; CAO, Y.; NEVO, Y.; ABRAHAM, E.; BEN-SHALOM, T.; LAPIDOT, S.; SHOSEYOV, O. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, p. 76-88. 2016.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14853**: Madeira - Determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. 3 pp. 2010.
- ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL 2020**. 51 pp. 2020.
- AFKHAMI, A.; SABER-TEHRANI, M.; BAGHERI, H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 836-844. 2010.
- ALBRECHT, T.W.J.; ADDAI-MENSAH, J.; FORNASIERO, D. **Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution**. Sidney Engineers, Australia. 2011.
- ANDRADE, D.R.M.; MENDONÇA, M.H.; HELM, C.V.; MAGALHÃES, W.L.E.; DE MUNIZ, G.I.B.; KESTUR, S.G. Assessment of Nano Cellulose from Peach Palm Residue as Potential Food Additive: Part II: Preliminary Studies. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 9, p. 5641-5650. 2015.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC nº 54, de 12 de novembro de 2012. Dispõe sobre o Regulamento Técnico Mercosul sobre Informação Nutricional Complementar. **Diário Oficial da União**, Seção 1, n. 219, p. 122. (2012).
- AOAC. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 17th ed. Gaithersburg: AOAC International, 2000.
- ARANTES, M.S.T.; DE LIMA, E.A.; ZANONI, P.R.S.; DE SÁ, F.P. Avaliação de um secador solar para secagem de resíduos de pupunha. In: CIBIO: CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOMASSA, 4., 2019, Curitiba. **Anais do CIBIO – CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOMASSA**. Curitiba, p. 46-51. 2019.
- ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D.W. Copper(II) Catalysis in Cyanide Conversion into Ethyl Carbamate in Spirits and Relevant Reactions. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 2819-2824. 2001.
- ARSIC, A.; STOJANOVIC, A.; MIKIC, M. Oleic Acid - Health Benefits and Status in Plasma Phospholipids in the Serbian Population. **Serb. J. Exp. Clin. Res.**, vol. 20, n. 2, p. 3-8. 2019.

BORTOLETTO, A.M.; SILVELLO, G.C.; ALCARDE, A.R. Good Manufacturing Practices, Hazard Analysis and Critical Control Point plan proposal for distilleries of cachaça. **Sci. Agric.**, v. 75, n. 5, p. 432-443. 2018.

CAMPBELL, M.M.; SEDEROFF, R.R. Variation in Lignin Content and Composition. **Plant Physiol.**, v. 110, p. 3-13. 1996.

CARDEAL, Z.L.; MARRIOTT, P.J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry analysis and comparison of volatile organic compounds in Brazilian cachaça and selected spirits. **Food Chemistry**, v. 112, p. 747-755. 2009.

CARPINÉ D.; DAGOSTIN J.L.A.; SILVA V.R.; MAFRA L.I.; MAFRA M.R. Adsorption of volatile aroma compound 2-phenylethanol from synthetic solution onto granular activated carbon in batch and continuous modes. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 370-377. 2013.

CARVALHO, E.A.; NUNES, L.V.; GOES, L.M.S.; DA SILVA, E.G.P.; FRANCO, M.; GROSS, E.; UETANABARO, A.P.T.; DA COSTA, A.M. Peach-palm (*Bactris gasipaes* Kunth.) waste as substrate for xylanase production by *Trichoderma stromaticum* AM7. **Chemical Engineering Communications**, v. 205, n. 7, p. 975-985. 2018.

CHASAPIS, C.T.; LOUTSIDOU, A.C.; SPILIOPOULOU, C.A.; STEFANIDOU, M.E. Zinc and human health: and update. **Arch. Toxicol.**, v. 86, p. 521-534. 2012.

CHEN, H.; DAI, G.; ZHAO, J.; ZHONG, A.; WU, J.; YAN, H. Removal of copper(II) ions by a biosorbent – *Cinnamomum camphora* leaves powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 228-236. 2010.

CHEN, Y.H.; LI, F.A. Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, p. 277-281. 2010.

CHENG, Q.; YE, D.; CHANG, C.; ZHANG, L. Facile fabrication of superhydrophilic membranes consisted of fibrous tunicate cellulose nanocrystals for highly efficient oil/water separation. **Journal of Membrane Science**, v. 525, p. 1-8. 2017.

CHICATTO, J.A.; RAINERT, K.T.; GONÇALVES, M.J.; HELM, C.V.; ALTMAJERVAZ, D.; TAVARES, L.B.B. Decolorization of textile industry wastewater in solid state fermentation with Peach-Palm (*Bactris gasipaes*) residue. **Brazilian Journal of Biology**, v. 78, n. 4, p. 718-727. 2018.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224. 2001.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4a ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DA SILVA, F.C. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. Embrapa, Brasília, DF. 1999.

DEFELICE, S. L. The need for a research-intensive nutraceutical industry: what can congress do? (the claims research connection). In: S. Shaw (Ed.), **Functional food, nutraceutical or pharmaceutical?** London: IBC, 1996.

DE LIMA, G.G.; DE MIRANDA, N.B.; TIMM, T.G.; MATOS, M.; DE LIMA, T.A.M.; MAGALHÃES, W.L.E.; TAVARES, L.B.B.; HANSEL, F.A.; HELM, C.V. Characterisation and *in vivo* evaluation of *Araucaria Angustifolia* pinhão seed coats nanosuspension as a functional food source. **Food Funct.**, v. 11, n. 11, p. 9820-9832. 2020.

DE PAULA, C.R.P.; DE SÁ, F.P.; ARANTES, M.S.T.; AZEVEDO, E.; MAGALHÃES, W.L.E. PREPARATION OF BIODEGRADABLE COMPOSITE WITH PALM HEART AGROINDUSTRY WASTE BIOMASS. In: BCCM - Brazilian Conference on Composite Materials, 5., 2020. **Anais do BCCM – Brazilian Conference on Composite Materials.** 2020.

DE SÁ, F.P.; BELNIAKI, A.C.; PANOBIANCO, M.; GABIRA, M.M.; KRATZ, D.; DE LIMA, E.A.; WENDLING, I.; MAGALHÃES, W.L.E. Peach palm residue compost as substrate for *Bactris gasipaes* self-sustaining seedlings production. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 9, p. 183-192. 2020.

DOS SANTOS, R.M.; NETO, W.P.F.; SILVÉRIO, H.A.; MARTINS, D.F.; DANTAS, N.O.; PASQUINI, D. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 707-714. 2013.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16. 2013.

DUSI, G.G.; MARQUES, G.S.; KIENTECA, M.L.; GIMENES, M.L.; CERUTTI, M.L.M.N.; SILVA, V.R. Biosorption investigation of Cu(II) ions from aqueous solutions using sericin-alginate particles: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 25, p. 100601. 2022.

EFSA. Ethyl Carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages. **European Food Safety Authority Journal**, v. 551, p. 1-44. 2007.

ELLEUCH, M., BEDIGIAN, D., ROISEUX, O., BESBES, S., BLECKER, C., ATTIA, H. Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterization, technological functionality and commercial applications: A review. **Food Chem.**, v. 124, p. 411-421. 2011.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Comunicado Técnico 404:** Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal. 5 pp. 2017.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood:** chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: Walter de Gruyter. 613 p. 1989.

FERNANDES, F.H.A.; SALGADO, H.R.N. Gallic Acid: Review of the Methods of Determination and Quantification. **Crit. Rev. Anal. Chem.**, v. 46, n. 3, p. 257-265. 2016.

FRANCO, T.S.; RODRÍGUEZ, D.C.M.; SOTO, M.F.J.; AMEZCUA, R.M.J.; URQUÍZA, M.R.; MIJARES, E.M.; DE MUNIZ, G.I.B. Production and technological characteristics of avocado oil emulsions stabilized with cellulose nanofibrils isolated from agroindustrial residues. **Colloids and Surfaces A**, v. 586. 2020.

FRANCO, T.S.; POTULSKI, D.C.; VIANA, L.C.; FORVILLE, E.; DE ANDRADE, A.S.; DE MUNIZ, G.I.B. Nanocellulose obtained from residues of peach palm extraction (*Bactris gasipaes*). **Carbohydrate Polymers**, v. 218, p. 8-19. 2019.

GARBIN, R.; JUNIOR, S.B.; MONTANO, M.A. 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. 2005.

GARCÍA, A.; LABIDI, J.; BELGACEM, M.N.; BRAS, J. The nanocellulose biorefinery: woody versus herbaceous agricultural wastes for NCC production. **Cellulose**, v. 24, p. 693-704. 2017.

GELLERSTEDT, G. THE CHEMISTRY OF BLEACHING AND POST-COLOR FORMATION IN KRAFT PULPS. In: **3rd International Colloquia on Eucalyptus Pulp**. Disponível em <<https://www.eucalyptus.com.br/icep03/40Gellerstedt.text.pdf>>. Acesso em 01 mar. 2022.

GIMENES, M.L.; SILVA, V.R.; HAMERSKI, F.; RIBANI, M.; SCHEER, A.P. Biosorption of Copper(II) onto Sericin Powder Derived from Cocoons of the Silkworm *Bombyx Mori*: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies. **Chemical Engineering Transactions**, v. 49, p. 205-210. 2016.

GRIFFITHS, P.R.; HASETH, J.A. **FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROMETRY**. WILEY, 2nd ed. 2007.

GUPTA, V. K. Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Development, and Column Operations for the Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution and Wastewater Using Activated Slag, a Low-Cost Adsorbent. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 192-202. 1998.

GUPTA, V.K.; RASTOGI, A.; SAINI, V.K.; JAIN, N. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, p. 59-63. 2006.

HAMEED, B.H.; TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 235-244. 2008.

HAYNES, W.M. **CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS**. 95th Ed. CRC Press. 2014-2015.

HELM, C.V.; RAUPP, D.S.; DOS SANTOS, A.F. Development of peach palm fibrous flour from the waste generated by the heart of palm agribusiness. **Acta Scientiarum**, v. 36, n. 1, p. 171-177. 2014.

HO, Y.S. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177. 2004.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465. 1999.

HOKKANEN, S.; REPO, E.; SUOPAJÄRVI, T.; LIIMATAINEN, H.; NIINIMAA, J.; SILLANPÄÄ, M. Adsorption of Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by amino modified nanostructured microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 21, p. 1471-1478. 2014.

HU, J.; CHEN, G.; LO, I.M.C. Selective Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Maghemite Nanoparticle: Performance and Mechanisms. **Journal of Environmental Engineering**, v. 132, n. 7, p. 709-715. 2006.

HU, X.; DING, Z.; ZIMMERMAN, A.R.; WANG, S.; GAO, B. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis. **Water Res.**, v. 68, p. 206-226. 2015.

HUA, M.; ZHANG, S.; PAN, B.; ZHANG, W.; LV, L.; ZHANG, Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211-212, p. 317-331. 2012.

IAL - Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4a ed. (1a ed. digital). Brasília: Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 2008.

JÚNIOR, J.C.B.; MENDONÇA, R.C.S.; PEREIRA, J.M.A.T.K.; PEREIRA, J.A.M.; SOARES, N.F.F. Ethyl-carbamate determination by gas chromatography-mass spectrometry at different stages of production of a traditional Brazilian spirit. **Food Chemistry**, v. 129, p. 1383-1387. 2011.

KAEFER, S.; FOGAÇA, A.O.; STORCK, C.R.; KIRSTEN, V.R. BOLO COM FARINHA DE PUPUNHA (*BACTRIS GASIPAES*): ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO CENTESIMAL E SENSORIAL. **Braz. J. Food Nutr.**, v. 24, n. 3, p. 347-352. 2013.

KLOCK, U.; DE ANDRADE, A.S. **QUÍMICA DA MADEIRA**. 4a Edição revisada. Curitiba. 2013. Disponível em <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/Quimica%20da%20Madeira%202013.pdf>>. Acesso em 04 jun. 2021.

KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1198-1202. 2006.

LIN, S.Y.; DENCE, C.W. **Methods in Lignin Chemistry**. 1st ed. Springer-Verlag. 1992.

LIU, P.; BORRELL, P.F.; BOZIC, M.; KOKOL, V.; OKSMAN, K.; MATHEW, A.P. Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> from industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 294, p. 177-185. 2015.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1291-1299. 2011.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 13**, de 29 de junho de 2005. Disponível em <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=76202>>. Acesso em 08 set. 2020.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **A CACHAÇA NO BRASIL**: Dados de Registro de Cachaças e Aguardentes. Brasília, 27 pp. 2019.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2. ed. Electronic: John Wiley & Sons. 1999.

NASCIMENTO, D.M.; ALMEIDA, J.S.; DIAS, A.F.; FIGUEIRÊDO, M.C.B.; MORAIS, J.P.S.; FEITOSA, J.P.A.; ROSA, M.F. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 456-463. 2014.

NGUYEN, T.T. The cholesterol-lowering action of plant stanol esters. **J. Nutr.**, vol. 129, n. 12, p. 2109-2112. 1999.

NÓBREGA, I.C.C.; PEREIRA, J.A.P.; PAIVA, J.E.; LACHENMEIER, D.W. Ethyl carbamate in cachaça (Brazilian sugarcane spirit): Extended survey confirms simple mitigation approaches in pot still distillation. **Food Chemistry**, v. 127, p. 1243-1247. 2011.

NÓBREGA, I.C.C.; PEREIRA, J.A.P.; PAIVA, J.E.; LACHENMEIER, D.W. Ethyl carbamate in pot still cachaças (Brazilian sugar cane spirits): Influence of distillation and storage conditions. **Food Chemistry**, v. 117, p. 693-697. 2009.

NOGUEIRA, A.R.; SOUZA, G.B. **Manual de Laboratórios**: Solo, Água, Nutrição Animal e Alimentos. Embrapa, São Carlos, SP. 2005.

NONATO, E.A.; CARAZZA, F.; SILVA, F.C.; CARVALHO, C.R.; CARDEAL, Z.L. A Headspace Solid-Phase Microextraction Method for the Determination of Some Secondary Compounds of Brazilian Sugar Cane Spirits by Gas Chromatography. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 3533-3539. 2001.

ODELLO, L.; BRACESCHI, G.P.; SEIXAS, F.R.F.; SILVA, A.A.; GALINARO, C.A.; FRANCO, D.W. Sensory evaluation of cachaça. **Química Nova**, v. 32, p. 1839-1844. 2009.

PAKARINEN, J.; KOIVULA, R.; LAATIKAINEN, M.; LAATIKAINEN, K.; PAATERO, E.; HARJULA, R. Nanoporous manganese oxides as environmental protective materials – Effect of Ca and Mg on metals sorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 234-240. 2010.

PASRICHA, S-R.; LOW, M.; THOMPSON, J.; FARRELL, A.; DE-REGIL, L-M. Iron Supplementation Benefits Physical Performance in Women of Reproductive Age: A Systematic Review and Meta-Analysis. **The Journal of Nutrition**, v. 144, n. 6, p. 906-914. 2014.

PETERSON, R.E.; BOLLIER, M.E. Spectrophotometric Determination of Serum Copper with Biscyclohexanoneocalyldihydrazone. **Analytical Chemistry**, v. 27, n. 7, p. 1195-1197. 1955.

PETTERSEN, R.C. The Chemical Composition of Wood. In: ROWELL, R. **The Chemistry of Solid Wood**. American Chemical Society. 1984.

PHANTHONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; HAO, X.; XU, G.; ABUDULA, A.; GUAN, G. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, p. 32-43. 2018.

PORTUGAL, C.B.; DE SILVA, A.P.; BORTOLETTO, A.M.; ALCARDE, A.R. How native yeasts may influence the chemical profile of the Brazilian spirit, cachaça? **Food Research International**, v. 91, p. 18-25. 2017.

PU, X.; JIANG, Z.; HU, B.; WANG, H.  $\gamma$ -MPTMS modified nanometer-sized alumina micro-column separation and preconcentration of trace amounts of Hg, Cu, Au and Pd in biological, environmental and geological samples and their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 8, p. 984-989. 2004.

QIU, H.; LU, L.V.; PAN, B.C.; ZHANG, Q.J.; ZHANG, W.M.; ZHANG, Q.X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, p. 716-724. 2009.

RAO, M.M.; RAMANA, D.K.; SESHIAH, K.; WANG, M.C.; CHIEN, S.W.C. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1006-1013. 2009.

SARRUGE, J.R.; HAAG, H.P. **Análises Químicas em Plantas**. ESALQ - Departamento de Química, Piracicaba, SP. 1974.

SHEIKHI, A.; SAFARI, S.; YANG, H.; VAN DE VEN, T.G.M. Copper Removal Using Electrosterically Stabilized Nanocrystalline Cellulose. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 7, p. 11301-11308. 2015.

SHEN, R.; GU, S.; BRIDGWATER, A.V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 39-45. 2010.

SHIN, D.; JOH, H-K.; KIM, K.H.; PARK, S.M. Benefits of potassium intake on metabolic syndrome: The fourth Korean National Health and Nutrition Examination Survey (KNHANES IV). **Atherosclerosis**, v. 230, p. 80-85. 2013.

SILVÉRIO, H.A.; NETO, W.P.F.; DANTAS, N.O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 427-436. 2013.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619. 1985.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 5.ed. Porto Alegre: Artemed. 2013.

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **TAPPI T 13 os-54-combined with T 222: Lignin in Wood**. Atlanta. 1999.

TIAN, C.; GAO, X.; YANG, J.; GUO, Y.; WANG, H.; LIU, M. Chemical compositions, extraction technology, and antioxidant activity of petroleum ether extract from *Abutilon theophrasti* Medic. leaves. **Int. J. Food Prop.**, v. 21, n. 1, p. 1789-1799. 2018.

TIBOLLA, H.; PELISSARI, F.M.; MENEGALLI, F.C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, p. 1311-1318. 2014.

TOLEDO, J.F.A.; FARIA, J.B. TEORES DE DIMETIL SULFETO ESTIMADOS PELO MÉTODO NÍQUEL-RANEY E ACEITABILIDADE DE AMOSTRAS DE CACHAÇA. **Alim. Nutr.**, v. 15, n. 1, p. 51-54. 2004.

UNIDO – UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION. **CIRCULAR ECONOMY and the Montreal Protocol Division**. 2019. Disponível em <[https://www.unido.org/sites/default/files/files/2020-05/Publication\\_WEB\\_singlepages\\_0.pdf](https://www.unido.org/sites/default/files/files/2020-05/Publication_WEB_singlepages_0.pdf)>. Acesso em 11/01/2021.

UNITED NATIONS. **TRANSFORMING OUR WORLD: THE 2030 AGENDA FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT**. 2015. Disponível em <<https://sdgs.un.org/sites/default/files/publications/21252030%20Agenda%20for%20Sustainable%20Development%20web.pdf>>. Acesso em 11/01/2021.

VARGAS-ISLA, R.; YUYAMA, L.K.O.; AGUIAR, J.P.L.; ISHIKAWA, N.K. PRODUCTION OF *Panus strigellus* SPAWN USING THE INTERNAL SHEATH OF PEACH PALM (*Bactris gasipaes*) AS A SUBSTRATE. **Intersciencia**, v. 38, n. 10, p. 733-736. 2013.

WANG, X.; CAI, W.; LIN, Y.; WANG, G.; LIANG, C. Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and

selective adsorption performance for environmental remediation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 39, p. 8582-8590. 2010.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60. 1963.

WETLESEN, C.U. RAPID SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER IN IRON, STEEL AND FERROUS ALLOYS. **Analytica Chimica Acta**, v. 16, p. 268-270. 1957.

WORLD BANK GROUP. **WHAT A WASTE 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050**. 2018. Disponível em <<https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30317>>. Acesso em 11/01/2021.

XIE, K.; JING, L.; ZHAO, W.; ZHANG, Y. Adsorption Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from Waste Water Using Nano-Cellulose Hybrids Containing Reactive Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 2864-2868. 2011.

YANG, H.; CHEN, D.; VAN DE VEN, T.G.M. Preparation and characterization of sterically stabilized nanocrystalline cellulose obtained by periodate oxidation of cellulose fibers. **Cellulose**, v. 22, p. 1743-1752. 2015.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788. 2007.

ZACARONI, L.M.; CARDOSO, M.G.; SACZK, A.A.; SANTIAGO, W.D.; DOS ANJOS, J.P. CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES EM AGUARDENTES DE CANA. **Quím. Nova**, v. 34, n. 2, p. 320-324. 2011.

ZIMMERMANN, M.V.G.; BORSOI, C.; LAVORATTI, A.; ZANINI, M.; ZATTERA, A.J.; SANTANA, R.M.C. Drying techniques applied to cellulose nanofibers. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 35, n. 8, p. 682-697. 2016.

## APÊNDICE 1 – ANÁLISE CROMATOGRÁFICA COMPLETA DOS EXTRATIVOS DO PALMITO E DOS SUBPRODUTOS DA PUPUNHA

Tabela 1. Metabólitos do palmito e dos subprodutos da pupunha.

RI	Identificação	Classe	m/z (1)	m/z (2)	m/z (3)	BIP BEP PB Palm.			
						Conteúdo relativo (%)			
1053.1	Ácido láctico	Ácido orgânico	219	191	147	0,58	1,72	1,80	0,28
1071.2	Ácido glicólico	Ácido orgânico	205	177	147	0,08	0,22	0,07	0,06
1088.7	Butilamina	Amina	202	174	128	0,00	0,00	0,00	0,00
1108.0	Hidroxilamina	Amina	249	146	133	0,00	0,01	0,15	0,16
1139.6	Ácido furan-2-carboxílico	Furano	169	125	95	0,00	0,00	0,00	0,00
1140.2	Ácido 3-hidróxi-propanóico	Ácido orgânico	219	177	147	0,16	0,13	0,05	0,13
1153.0	Álcool benzílico	Aromático	180	165	135	0,55	0,02	0,05	0,06
1209.7	Valina	Aminoácido	218	144	100	0,49	0,03	0,71	0,62
1248.7	Ácido benzóico	Aromático	179	135	105	0,01	0,00	0,00	0,00
1260.2	Etanolamina	Amina	262	174	100	0,47	0,03	0,22	0,35
1265.8	Ácido fosfórico	Fosfato	314	299	283	0,39	0,04	1,21	0,22
1265.3	Leucina	Aminoácido	232	158	102	0,00	0,00	0,58	0,57
1267.2	Glicerol	Açúcar álcool	218	205	191	6,00	5,82	0,00	0,00
1287.0	Isoleucina	Aminoácido	232	218	158	0,32	0,01	0,32	0,36
1292.2	Prolina	Aminoácido	216	142	73	0,08	0,00	1,26	1,28
1295.0	Ácido nicotínico	Nitrogênio cíclico	180	136	106	0,04	0,00	0,03	0,06
1299.6	Glicina	Aminoácido	276	248	174	0,13	0,02	0,18	0,23
1310.7	Ácido succínico	Ácido orgânico	247	172	147	2,36	1,12	1,36	1,49
1323.3	Ácido glicérico	Açúcar ácido	292	205	189	0,11	0,12	0,09	0,11
1333.1	Uracila	Nitrogênio cíclico	255	241	99	0,48	0,00	0,45	0,34
1347.8	Ácido fumárico	Ácido orgânico	245	217	147	0,16	0,04	0,10	0,15
1352.7	Alanina	Aminoácido	290	262	188	0,49	0,29	1,11	1,03
1353.7	Serina	Aminoácido	306	218	204	0,05	0,00	0,19	0,21
1359.5	Ácido 2-piperidinecarboxílico	Nitrogênio orgânico	230	156	147	0,00	0,00	0,10	0,02
1378.3	Treonina	Aminoácido	320	292	219	0,11	0,00	0,08	0,10
1395.2	Timina	Nitrogênio cíclico	270	255	239	0,03	0,00	0,14	0,01
1397.6	Alanina [+CO <sub>2</sub> ]	Aminoácido	262	190	160	0,02	0,02	0,00	0,00
1409.5	U#01 <sup>a</sup>	Desconhecido	234	189	144	0,00	0,00	0,00	0,40
1422.2	β-Alanina	Aminoácido	290	248	174	0,06	0,01	0,01	0,02
1443.6	Homosserina	Aminoácido	292	218	128	0,00	0,00	0,04	0,06
1463.7	U#02 <sup>a</sup>	Desconhecido	334	232	70	0,00	0,00	0,03	0,02
1476.0	U#03 <sup>a</sup>	Desconhecido	271	199	133	0,00	0,00	0,01	0,01

1482.1	Ácido málico	Ácido orgânico	335	245	233	0.77	1.57	0.39	0.25
1498.4	Eritritol	Açúcar álcool	307	217	147	0.13	0.24	0.03	0.07
1501.2	U#04 <sup>a</sup>	Desconhecido	306	216	102	0.00	0.00	0.11	5.97
1516.5	Ácido piroglutâmico	Aminoácido	258	230	156	0.74	0.08	0.27	0.89
1519.6	Cis-4-hidróxi-prolina	Aminoácido	304	230	156	0.00	0.00	0.01	0.03
1524.2	Ácido 4-amino-butanóico	Amina	304	216	174	3.22	0.54	0.30	0.45
1533.6	1,2,3-Triol-benzeno	Fenol	342	239	211	0.00	0.00	0.03	0.03
1533.8	Ácido eritrônico	Açúcar ácido	319	292	220	0.01	0.01	0.05	0.02
1545.5	Ácido trans-cinâmico	Fenol	220	205	161	0.00	0.00	0.02	0.05
1551.1	Ácido treonico	Açúcar ácido	319	292	220	0.03	0.03	0.00	0.00
1566.7	Ácido 2-Isopropil-málico	Ácido orgânico	377	275	259	0.00	0.01	0.00	0.00
1569.7	Ácido 2-Hidróxi-glutárico	Ácido orgânico	349	247	203	0.10	0.05	0.01	0.02
1578.1	Prolina [+CO <sub>2</sub> ]	Aminoácido	288	216	186	0.27	0.09	0.06	0.07
1595.6	Ácido 3-Hidróxi-3-metil glutárico	Ácido orgânico	363	273	247	0.02	0.04	0.00	0.03
1614.3	Ácido glutâmico	Aminoácido	348	246	230	0.00	0.00	0.10	0.06
1620.7	Fenilalanina	Aminoácido	266	218	192	0.00	0.00	0.13	0.34
1624.7	Ácido 4-Hidróxi benzóico	Fenol	267	223	193	0.82	0.32	0.06	0.04
1645.6	Xilose	Açúcar	307	277	217	0.02	0.27	0.00	0.00
1651.6	Arabinose	Açúcar	307	277	217	0.08	2.18	0.00	0.00
1654.6	Ribose	Açúcar	307	227	217	0.00	0.00	0.01	0.01
1663.6	Asparagina	Aminoácido	258	231	188	0.00	0.00	0.07	0.11
1666.2	Ribulose	Açúcar	263	205	173	0.07	1.87	0.00	0.00
1693.9	Xilitol	Açúcar álcool	319	217	204	0.09	0.06	0.07	0.10
1708.1	Arabitol	Açúcar álcool	319	307	217	0.32	8.89	0.03	0.04
1713.2	Ribitol	Açúcar álcool	319	307	217	0.18	0.00	0.05	0.08
1743.3	U#05 <sup>a</sup>	Desconhecido	231	142	133	0.00	0.00	0.34	0.20
1762.0	Ácido vanílico	Fenol	312	297	282	0.02	0.02	0.00	0.00
1766.9	Glutamina	Aminoácido	156	203	245	0.00	0.00	0.01	0.05
1804.8	Ácido xiquímico	Ácido orgânico	372	282	204	1.26	0.25	0.10	1.22
1811.9	Ácido cítrico	Ácido orgânico	375	273	257	0.04	0.28	0.00	0.00
1871.8	Frutose <sup>b</sup>	Açúcar	364	307	217	29.54	30.61	23.10	23.13
1879.0	Galactose	Açúcar	319	217	205	0.86	2.87	0.00	0.00
1902.9	Glicose <sup>b</sup>	Açúcar	319	217	205	12.82	14.92	14.23	6.01
1915.3	Manitol	Açúcar álcool	421	319	217	0.09	2.39	1.40	3.51
1933.5	Tirosina	Aminoácido	354	280	218	0.00	0.00	0.06	0.25
1941.7	2-Amino-2-deoxy-glicose	Amino açúcar	293	217	203	0.00	0.00	0.03	0.03
1948.7	Ácido gálico	Fenol	458	443	281	0.00	0.00	3.26	4.02
1966.0	D-Glucopyranose	Açúcar	219	205	192	0.00	0.00	0.01	0.01
1987.0	Ácido D-Pantothenic	Ácido orgânico	291	247	201	0.02	0.15	0.00	0.00
1988.7	Ácido glucônico	Açúcar ácido	333	292	204	0.01	2.63	0.00	0.00

1998.5	Guaiacyl glycerol	Fenol	297	223	209	0.00	0.01	0.00	0.00
2015.7	Xantina	Nitrogênio cíclico	368	353	294	0.10	0.00	0.00	0.00
2018.5	U#06 <sup>a</sup>	Desconhecido	319	217	204	0.00	0.00	0.11	0.05
2070.5	N-acetil-glucosamina	Amido açúcar	333	319	202	0.00	0.00	0.00	0.00
2080.4	Mio-inositol	Açúcar álcool	318	305	217	3.06	2.83	3.54	2.69
2488.6	U#07 <sup>a</sup>	Desconhecido	446	186	217	0.00	0.00	0.01	0.03
2623.0	Sacarose	Açúcar	437	361	217	9.98	8.21	34.52	19.36
2714.0	Maltose	Açúcar	361	217	204	0.11	3.17	0.00	0.00
2725.9	D- $\alpha$ , $\alpha$ -trehalose	Açúcar	361	271	217	0.03	1.17	0.00	0.00
3347.0	Rafinose	Açúcar	437	361	217	0.33	0.08	0.00	0.00
<b>Total de metabólitos hidrofílicos</b>						<b>78,36</b>	<b>95,51</b>	<b>92,85</b>	<b>77,58</b>
1726.8	Ácido tetradecanóico	Ácido carboxílico	242	199	143	0.44	0.29	0.08	0.15
1901.4	Ácido 9-(Z)- hexadecenóico	Ácido carboxílico	268	236	194	0.00	0.00	0.03	0.03
1958.7	Hexadecanol	Álcool	299	111	97	0.07	0.12	0.00	0.00
2018.6	Ácido heptadecanóico	Ácido carboxílico	284	199	143	0.00	0.00	0.05	0.14
2097.7	Ácido n-9,12-(Z,Z)- octadecadienóico	Ácido carboxílico	294	262	220	6.15	0.14	1.90	8.32
2104.2	Ácido n-9-(Z)- octadecenóico	Ácido carboxílico	296	264	222	4.99	0.31	0.93	2.76
2121.4	Ácido 2-hidroxi- hexadecanóico	Ácido $\alpha$ - hidroxi	343	299	111	0.41	0.12	0.00	0.00
2315.2	Ácido 2-hidroxi- octadecanóico	Ácido $\alpha$ - hidroxi	371	327	159	0.59	0.18	0.06	0.30
2329.8	Ácido eicosanóico	Ácido carboxílico	326	199	143	0.26	0.18	0.05	0.08
2513.1	Ácido 2-hidroxi- eicosanóico	Ácido $\alpha$ - hidroxi	399	355	159	0.87	0.27	0.06	0.32
2533.0	Ácido docosanóico	Ácido carboxílico	354	199	143	0.36	0.18	0.06	0.12
2632.4	Ácido tricosanóico	Ácido carboxílico	368	199	143	0.32	0.14	0.03	0.06
2706.1	Ácido 2-hidroxi- docosanóico	Ácido $\alpha$ - hidroxi	427	383	159	0.29	0.10	0.02	0.10
2731.8	Ácido tetracosanóico	Ácido carboxílico	382	199	143	1.78	1.09	0.19	0.30
2804.6	Ácido 2-hidroxi- tricosanóico	Ácido $\alpha$ - hidroxi	441	397	159	0.00	0.00	0.01	0.02
2835.0	Ácido pentacosanóico	Ácido carboxílico	396	199	143	0.09	0.08	0.00	0.00
2837.3	U#08 <sup>a</sup>	Desconhecido	515	325	263	0.00	0.00	0.20	0.61
2905.0	Ácido 2-hidroxi- tetracosanóico	Ácido $\alpha$ - hidroxi	455	411	159	1.05	0.47	0.09	0.22
2934.8	Ácido hexacosanóico	Ácido carboxílico	410	199	143	0.20	0.16	0.00	0.00
3000.2	Ácido 2-hidroxi- pentacosanóico	Ácido $\alpha$ - hidroxi	469	425	159	0.08	0.07	0.01	0.01

3067.0	Ácido 24-hidroxi-tetracosanóico	Ácido $\omega$ -hidroxi	455	423	75	0.17	0.17	0.00	0.00
3093.5	Ácido 2-hidrohi-hexacosanóico	Ácido $\alpha$ -hidroxi	483	439	159	0.07	0.04	0.00	0.00
3228.1	24-Metil-colest-5-en-3 $\beta$ -ol (Campesterol)	Esterol	382	367	343	0.36	0.05	0.32	0.54
3249.4	24-Etil-colest-5,22-dien-3 $\beta$ -ol (Estigmasterol)	Esterol	451	394	255	0.22	0.10	0.11	0.20
3308.3	24-Etil-colest-5-en-3 $\beta$ -ol ( $\beta$ -sitosterol)	Esterol	396	381	357	2.88	0.22	2.96	8.14
<b>Total de metabólitos lipofílicos</b>						<b>21.64</b>	<b>4.49</b>	<b>7.15</b>	<b>22.42</b>

Bainha Interna da Pupunha (BIP); Bainha Externa da Pupunha (BEP); Parte Basal (PB); Palmito (Palm.); Índice de Retenção de Kovats (RI); Compostos desconhecidos (a); e Soma dos isômeros (E) e (Z) (b). Fonte: O Autor, 2022.

## APÊNDICE 2 – DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PAPEL FILTRO NA QUANTIFICAÇÃO DE COBRE APÓS ENSAIO DE ADSORÇÃO

Tendo em vista a necessidade da separação da nanocelulose da solução aquosa de cobre após o tempo de contato determinado para os ensaios de adsorção, três possíveis métodos de separação foram levantados: a centrifugação, a filtração em papel filtro quantitativo e a filtração em papel filtro qualitativo. Dois ensaios prévios foram então realizados para se determinar o método de separação utilizado ao longo dos demais experimentos.

Primeiramente, 0,1 g de Biossorvente 3 (B3) foi adicionado a 100 mL de água destilada em erlenmeyer. A mistura foi mantida em incubadora sob agitação e temperatura controladas (100 rpm, 25 °C, 30 min), para simular os ensaios de adsorção feitos posteriormente, e separada utilizando-se os três métodos de separação propostos, em triplicata.

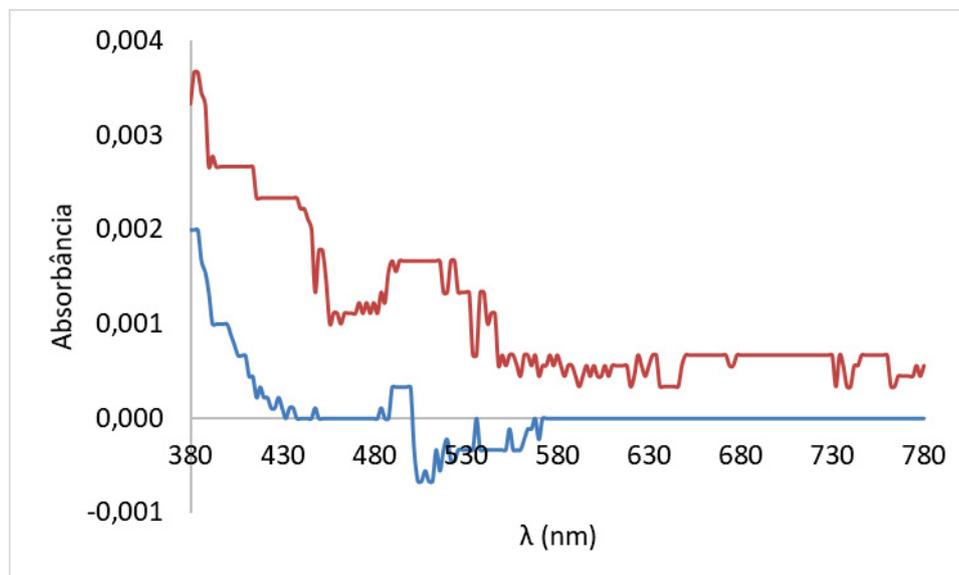
Para a avaliação da centrifugação, a suspensão foi centrifugada em tubo Falcon (50 mL) sob 5000, 6000, 8000 e 10000 rpm por 10 min, e observou-se que não houve uma completa separação, com parte do material decantado no fundo do tubo e parte ainda em suspensão, descartando-se, portanto, este método de separação.

A filtração, utilizando-se os filtros qualitativo (Qualy<sup>®</sup>, J. Prolab, Brasil) e quantitativo JP42 (Quanty<sup>®</sup>, J. Prolab, Brasil), apresentou separação do material, sem sólidos em suspensão à olho nu. O filtrado foi então submetido a uma varredura em espectrofotômetro na região de comprimento de onda de 380 a 780 nm, região que compreende o comprimento de onda utilizado para quantificação de cobre (600 nm).

Ao se analisar a Figura 1, pode-se observar que, no comprimento de onda de 600 nm, a solução filtrada em papel filtro quantitativo apresentou um valor de absorvância de 0, enquanto que a solução filtrada em papel filtro qualitativo apresentou absorvância de 0,0006, valor inferior ao erro do equipamento no modo de leitura direta de absorvância.

Deste modo, assumiu-se que ambos os filtros quantitativo e qualitativo poderiam ser utilizados na separação da suspensão de nanocelulose em solução aquosa de cobre após o tempo de adsorção.

FIGURA 1. ESPECTRO DAS SOLUÇÕES FILTRADAS EM PAPEL FILTRO QUANTITATIVO E QUALITATIVO.



Papel filtro quantitativo (curva azul); e papel filtro qualitativo (curva vermelha). FONTE: O autor (2022).

Um segundo teste foi então realizado utilizando as metodologias de filtração em papel filtro quantitativo e filtração em papel filtro qualitativo, para se determinar se os papéis apresentam influência sobre a adsorção do cobre utilizando-se os bioadsorventes desenvolvidos, visto que o componente majoritário dos bioadsorventes, celulose, é também o componente majoritário dos papéis filtro.

Para tanto, um ensaio de adsorção foi realizado, como descrito a seguir: 1 g de B3 e 100 mL de solução aquosa de cobre (15 mg  $\text{Cu}^{2+}$ /L) foram adicionados a seis erlenmeyers (250 mL), que foram mantidos em incubadora sob agitação e temperatura controladas (100 rpm, 25 °C, 30 min). Três amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo, enquanto que as outras três foram filtradas em papel filtro qualitativo. A concentração de cobre foi medida como descrita no item 4.8, e o valor de cobre adsorvido em função da massa de adsorvente ( $q$ ) foi calculado (Tabela 1).

Observa-se que a capacidade de remoção de cobre utilizando-se o mesmo adsorvente (B3) apresentou valores diferentes de acordo com o método de filtração. A solução filtrada em papel filtro quantitativo apresentou menor teor de cobre em solução que aquela filtrada em papel filtro qualitativo, o que pode ser explicado pelo fato de o papel filtro quantitativo ser um filtro de filtração lenta, cujo tempo necessário para filtração de 50 mL da suspensão leva até 1200 s. Esse tempo de filtração, além de aumentar o tempo de contato da solução aquosa de cobre com o

adsorvente, propicia também um tempo de contato da solução aquosa de cobre com o próprio filtro, que pode, também, adsorver íons de cobre, mascarando o resultado de adsorção dos biossorventes desenvolvidos.

TABELA 1. INFLUÊNCIA DO MEIO FILTRANTE SOBRE A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE COBRE.

<b>Papel filtro</b>	<b>q</b> (mg Cu <sup>2+</sup> /g ads)
Quantitativo	9,98 ± 0,49 <sup>a</sup>
Qualitativo	8,06 ± 0,47 <sup>b</sup>

Médias seguidas da mesma letra (vertical) não apresentam diferença estatística ( $p < 0,05$ ). FONTE: O autor (2022).

Por fim, o papel filtro qualitativo foi adotado para a separação da suspensão de biossorvente na solução aquosa de cobre para os demais experimentos, uma vez que este meio filtrante se mostrou capaz de separar as fases, sem interferência significativa sobre a absorbância no comprimento de onda de 600 nm, comprimento utilizado na determinação de cobre pela metodologia espectrofotométrica, além de minimizar o erro decorrente da adsorção de cobre pelo próprio papel filtro, devido ao baixo tempo de contato durante a filtração.

### APÊNDICE 3 – METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS COBRE COM CUPRIZONA

Para a determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução, utilizou-se a metodologia descrita por Wetlesen (1957) com pequenas modificações, descrita detalhadamente a seguir.

1) Preparo da solução de cuprizona 0,5 %

Adicionar 0,5 g de cuprizona (bis-cicloexanona – oxaldihidrazona) a 100 mL de solução água:etanol (50:50, v/v) e manter a mistura sob agitação e aquecimento leve até dissolução completa.

2) Preparo da solução tampão fosfato (pH 8,0)

Adicionar 17,418 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  e 13,6092 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em 100 mL de água destilada e manter sob agitação até dissolução completa. Corrigir, posteriormente, o pH até pH 8 com HCl (0,1 M) e NaOH (0,1 M).

3) Reação de complexação com cuprizona

Em tubo de ensaio, adicionar 1 mL de amostra, 1,5 mL de cuprizona 0,5 %, 1,5 mL de água destilada e 1 mL de tampão fosfato (pH 8,0), com leve agitação.

4) Leitura em espectrofotômetro

Determinar a absorbância da mistura em espectrofotômetro sob comprimento de onda de 600 nm.

Utilizar como branco uma mistura de 1,5 mL de cuprizona 0,5 %, 1,5 mL de água destilada e 1 mL de tampão fosfato (pH 8,0).

5) Preparo da curva padrão

Preparar solução mãe de sulfato de cobre pentahidratado como segue: adicionar 0,0196 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em balão volumétrico e avolumar com água destilada.

Preparar as diluições listadas na Tabela 1 e proceder as etapas 3 e 4 (reação de complexação com cuprizona e leitura em espectrofotômetro) para obtenção das absorbâncias da curva padrão.

TABELA 1. DILUIÇÕES FEITAS PARA CURVA PADRÃO DE DETERMINAÇÃO DE ÍONS COBRE COM CUPRIZONA.

Concentração nominal (mg Cu <sup>2+</sup> /L)	Volume solução mãe (mL)	Volume água destilada (mL)
0	0	5
2	0,1	4,9
4	0,2	4,8
6	0,3	4,7
8	0,4	4,6
10	0,5	4,5
16	0,8	4,2
20	1,0	4,0
26	1,3	3,7

FONTE: O autor (2022).

Por fim, ajustar a curva de absorvância lida (Abs) *versus* concentração conhecida (C) e determinar a equação linear do tipo:  $C = f(\text{Abs}) = a \cdot \text{Abs} + b$ , calculando, por fim, a concentração de Cu<sup>2+</sup> nas amostras.