

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GIOVANA GONÇALVES DUSI

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE BIODISSORÇÃO NA REMOÇÃO DE ÍONS
COBRE DE SOLUÇÕES AQUOSAS E DA CACHAÇA

CURITIBA

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GIOVANA GONÇALVES DUSI

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO NA REMOÇÃO DE ÍONS
COBRE DE SOLUÇÕES AQUOSAS E DA CACHAÇA

Tese de doutorado apresentada como requisito para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia de Alimentos, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Vítor Renan Da Silva
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Myriam Lorena
Melgarejo Navarro Cerutti

CURITIBA

2024

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

Dusi, Giovana Gonçalves

Avaliação do processo de biossorção na remoção de íons cobre de soluções aquosas e da cachaça / Giovana Gonçalves Dusi. – Curitiba, 2024.
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Vítor Renan da Silva

Coorientador: Myriam Lorena Melgarejo Navarro Cerutti

1. Bebidas destiladas. 2. Biossorção. 3. Alginato de sódio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Silva, Vítor Renan da. IV. Cerutti, Myriam Lorena Melgarejo Navarro. V. Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029

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 tese de Doutorado de **GIOVANA GONÇALVES DUSI** intitulada: **Avaliação do processo de bio sorção na remoção de íons cobre de soluções aquosas e de cachaça**, sob orientação do Prof. Dr. VITOR RENAN DA SILVA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora 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, 26 de Junho de 2024.

Assinatura Eletrônica

02/07/2024 08:51:50.0

VITOR RENAN DA SILVA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

04/07/2024 09:34:33.0

MARCELINO LUIZ GIMENES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ)

Assinatura Eletrônica

28/06/2024 10:41:12.0

MARIA CAROLINA SERGI GOMES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

27/06/2024 15:48:04.0

MARCELO KAMINSKI LENZI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

02/07/2024 14:42:04.0

AGNES DE PAULA SCHEER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, ao laboratório EMULTEC, que possibilitou a realização de todas as etapas da minha pesquisa, à CAPES, pelo suporte financeiro e à UFPR por todos estes anos de capacitação, iniciado em 2011 na minha graduação.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Vitor Renan da Silva, por toda sua disponibilidade, paciência e empatia em todos os momentos nessa jornada que se iniciou em 2014, ainda na graduação, e se estendeu por todos estes anos. Seu conhecimento e a forma como os compartilha é admirável e inspirador. Minha eterna gratidão por toda sua dedicação ao meu trabalho e a forma como possibilitou que essa trajetória fosse mais simples.

À minha coorientadora Prof. Dra. Myriam Lorena M. N. Cerutti, por toda sua contribuição, disponibilidade e carinho em todos os momentos. Seu conhecimento foi fundamental para a conclusão deste trabalho.

Aos professores da minha banca examinadora, Agnes de Paula Scheer, Marcelino Gimenes, Maria Carolina Sergi Gomes, Marcelo Kaminski Lenzi, pela disponibilidade e contribuição com este trabalho.

Meu agradecimento ao laboratório LATOS, por todo suporte desde o início deste doutorado, em especial à técnica Danielle Zelinski, que sempre se disponibilizou a me ajudar.

Ao Centro de microscopia Eletrônica da UFPR, ao Laboratório de Adsorção e Troca Iônica da Universidade Estadual de Maringá, pelas análises realizadas.

Agradeço à Sheila Slobodzian, nossa querida técnica do EMULTEC, que não mediu esforços para me ajudar e estava disponível sempre que precisei, você se tornou uma grande amiga.

Aos técnicos Jorge, Andreia e Patrícia por toda amizade ao longo de todos estes anos.

Agradeço as meninas do EMULTEC, Aline, Isabel, Madeline e Luíza pela amizade e pelos momentos que passamos juntas durante toda a jornada de mestrado e doutorado, vocês são incríveis e admiro demais cada uma de vocês.

Agradeço à Dani, por toda amizade e parceria ao longo de todos estes anos. Admiro muito sua maneira de sempre enxergar o lado bom em tudo, isso mudou muito meu olhar sobre todas as coisas e, sem dúvidas, me tornou uma pessoa muito melhor. Você é incrível.

À Ge, minha amiga querida, minha dupla do doutorado. Sua amizade foi o maior presente que eu poderia ter recebido, fruto desse doutorado. Sua simpatia, lealdade, inteligência e várias outras qualidades, que nem caberiam aqui, são incríveis. Nossa amizade é algo tão precioso, sou eternamente grata por ter você em minha vida. Você é maravilhosa.

Aos meus irmãos Edinei e Lilian, por sempre me apoiarem e acreditarem em mim. Vocês são pilares na minha vida. Meu amor por vocês é inabalável. Edinei, mesmo distante sempre se faz presente, sua presença faz muita falta

À minha afilhada, Juliana. Por tornar meus dias mais alegres, com uma pureza que me inspira a sempre ser uma pessoa melhor. Um presente em minha vida.

Agradeço à minha mãe, Olinda. Por todo amor e incentivo que sempre me proporcionou. Por nunca medir esforços para me ver bem e seguindo meus sonhos. Se hoje sou uma pessoa mais forte que não desiste dos objetivos, foi por ter este exemplo de garra e perseverança.

Ao meu amor, Rodrigo, meu marido, melhor amigo e companheiro de toda vida. Meu maior incentivador, agradeço por sempre acreditar no meu potencial, me tornando uma pessoa mais forte e confiante. Agradeço por toda compreensão e por nunca soltar minha mão. Minha gratidão por ser meu porto seguro, e por saber que sempre posso contar com você para, absolutamente, qualquer coisa.

Agradeço à toda minha família e amigos que contribuíram direta e indiretamente para esta conquista.

“O sucesso é a soma de pequenos esforços repetidos dia após dia.”

Robert Collier

RESUMO

A cachaça, aguardente de cana-de-açúcar, é uma bebida destilada, tipicamente brasileira, sendo estimada como a terceira mais consumida no mundo. A legislação define as concentrações limites para contaminantes e compostos secundários presentes na cachaça. Dentre os potenciais contaminantes da bebida, destacam-se os íons de Cu(II) e o carbamato de etila. A formação de carbamato de etila na bebida é potencializada logo após a etapa de destilação, mediante ação catalítica de íons cobre presentes no destilado. Desta forma, a avaliação de processos de separação, como a adsorção, para o processamento da cachaça, possibilita a padronização da bebida no tocante aos limites legais, removendo os íons de cobre e minimizando a formação de carbamato de etila. A utilização de biomateriais em processos adsorptivos vem demonstrando resultados positivos para separação de componentes em diversos processos, porém a aplicação desta tecnologia ainda não foi testada para remoção de contaminantes em cachaça. O presente trabalho avaliou o potencial da bioadsorção, utilizando um biomaterial produzido a base de alginato de sódio e sericina, para remoção de íons cobre de soluções aquosas e da cachaça. Experimentos de adsorção em batelada de íons Cu(II) em solução aquosa foram realizados, utilizando o bioadsorvente confeccionado, o qual apresentou grande potencial para remoção de íons cobre, com uma capacidade de adsorção de $87,27 \text{ mg g}^{-1}$ a 20°C . Com base na modelagem cinética, foi verificado que a transferência de massa interna é a limitante da taxa de bioadsorção dos íons cobre no bioadsorvente confeccionado. Foi avaliada a reutilização do bioadsorvente, após cinco ciclos de adsorção-desadsorção, o bioadsorvente manteve a capacidade de bioadsorção. Ensaio de adsorção em leito fixo foram realizados em distintas vazões de alimentação ($1,0$ a $2,0 \text{ mL min}^{-1}$) e massa de bioadsorvente no leito ($1,0$ a $2,0 \text{ g}$). Observou-se que a saturação do leito se deu em tempos elevados, chegando a 168 horas para o ensaio com vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, massa de bioadsorvente de $2,0 \text{ g}$ e concentração inicial de 25 mg L^{-1} de íons Cu (II). Um estudo de caso foi realizado para avaliação da remoção de íons cobre e perda de compostos voláteis de uma cachaça artesanal, utilizando o bioadsorvente desenvolvido e dois tipos de adsorventes comerciais, carvão ativado e Amberlite, para fins comparativos. As partículas de sericina e alginato se mostraram eficientes para remoção de íons Cu(II) em cachaça, com concentração inicial de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$, sendo mais eficientes que o carvão ativado (remoção de 79,7% para o bioadsorvente e 54,3% para o carvão ativado), porém, foi observada a remoção de compostos responsáveis pelo aroma da bebida, dentre eles o acetato de etila, 1- propanol e isobutanol. Por fim, foi feita uma análise econômica para avaliação da viabilidade da produção em escala do bioadsorvente de sericina e alginato de sódio e sua aplicação em escala para o tratamento da cachaça. O custo estimado do adsorvente foi de $10,00 \text{ US\$/kg}$, para uma taxa de retorno de 20%. Em um cenário considerando o tratamento em batelada de 500 L de uma cachaça com concentração inicial de 10 mg L^{-1} de Cu(II), visando a remoção de 90% do contaminante, são necessários apenas $0,70 \text{ kg}$ do bioadsorvente, em contrapartida, são necessários $17,55 \text{ kg}$ de carvão ativado.

Palavras-chave: bebidas destiladas; contaminantes; adsorção; bioadsorvente; casulo do bicho-da-seda; sericina; alginato de sódio.

ABSTRACT

Cachaça, a sugarcane spirit, is a typically Brazilian distilled beverage, it is estimated to be the third most consumed in the world. The legislation sets limit concentrations for contaminants and secondary compounds present in cachaça. Among the potential contaminants, Cu(II) ions and ethyl carbamate stand out. The formation of ethyl carbamate is favored immediately after the distillation stage, through the catalytic action of copper ions present in the distilled beverage. Thus, the evaluation of separation processes, such as adsorption, for the processing of cachaça enables the standardization of the beverage concerning legal limits, by removing copper ions and minimizing the formation of ethyl carbamate. The use of biomaterials in adsorption processes has shown satisfactory results for the separation of components in various processes; however, the application of this technology has not yet been tested for the removal of contaminants in cachaça. This study evaluated the potential of biosorption using a biomaterial made from sodium alginate and sericin for the removal of copper ions from aqueous solutions and cachaça. Batch adsorption experiments of Cu(II) ions in aqueous solution were conducted using the biosorbent, which showed great potential for copper ion removal, with an adsorption capacity of 87.27 mg g^{-1} at 20°C . Based on kinetic modeling, it is verified that internal mass transfer limits the biosorption rate. Tests to evaluate the reusability of sericin–alginate particles are performed. It is discovered that even after five adsorption–desorption cycles, the biosorbent shows excellent biosorption capacity. Fixed-bed adsorption tests were conducted at different feed flow rates (1.0 to 2.0 mL min^{-1}) and biosorbent masses in the bed (1.0 to 2.0 g). It was observed that the bed saturation occurred at extended times, reaching 168 hours for the test with a flow rate of 1.0 mL min^{-1} , biosorbent mass of 2.0 g (bed height of 106 mm), and initial concentration of 25 mg L^{-1} of Cu (II) ions. A case study was conducted to evaluate the removal of copper ions and the loss of volatile compounds from an artisanal cachaça, using the developed biosorbent and two types of commercial adsorbents, activated carbon and Amberlite, for comparative purposes. The sericin-alginate particles proved to be efficient in removing Cu(II) ions from cachaça, with an initial concentration of 1.5 mg L^{-1} , being more efficient than activated carbon (removal of 79.7% for the biosorbent and 54.3% for activated carbon). However, the removal of compounds responsible for the aroma of the beverage, including ethyl acetate, 1-propanol, and isobutanol, was observed. Finally, an economic analysis was conducted to assess the feasibility of scale-up producing the sericin-alginate biosorbent and its application for the treatment of cachaça. The estimated cost of the adsorbent was $\$10.00 \text{ USD/kg}$, for a return rate of 20%. In a scenario considering the batch treatment of 500 L of cachaça with an initial concentration of 10 mg L^{-1} of Cu(II), aiming to remove 90% of the contaminant, only 0.70 kg of the biosorbent is needed. In contrast, 17.55 kg of activated carbon is required.

Keywords: distilled beverages; contaminants; adsorption; biosorbent; silkworm cocoon; sericin; sodium alginate.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – VALORES ARRECADADOS COM EXPORTAÇÃO DA CACHAÇA EM 2022	19
FIGURA 2 – VOLUME EXPORTADO DE CACHAÇA EM 2022.....	19
FIGURA 3 – PRINCIPAIS ESTADOS EXPORTADORES DE CACHAÇA EM VALOR EM 2022	20
FIGURA 4 – PRINCIPAIS ESTADOS EXPORTADORES DE CACHAÇA EM VOLUME EM 2022	20
FIGURA 5 – DIAGRAMA PRODUÇÃO DE CACHAÇA.....	21
FIGURA 6 – ESTRUTURA CANA-DE-AÇÚCAR.....	22
FIGURA 7 – ESTRUTURA CARBAMATO DE ETILA	32
FIGURA 8 – FORMAÇÃO DE CE A PARTIR DO CIANATO.....	35
FIGURA 9 – FORMAÇÃO DE CE A PARTIR DO CIANATO CATALISADO POR COBRE – PRIMEIRA VIA.....	36
FIGURA 10 – FORMAÇÃO DE CE A PARTIR DO CIANATO CATALISADO POR COBRE – SEGUNDA VIA	36
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	37
FIGURA 12 – CURVA DE RUPTURA RELACIONADA À POSIÇÃO DA ZTM NO PROCESSO DE ADSORÇÃO	40
FIGURA 13 – ORGANOGrama DO PROCEDIMENTO DE BIOSSORÇÃO	45
FIGURA 14 – ESQUEMA APARATO PARA FORMAÇÃO DAS PARTÍCULAS.....	48
FIGURA 15 – FORMAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE ALGINATO E SERICINA	49
FIGURA 16 – BIOSSORVENTE.....	49
FIGURA 17 – APARATO EXPERIMENTAL COLUNA DE ADSORÇÃO	58
FIGURA 18 – BANCADA EXPERIMENTAL ENSAIOS COLUNA DE ADSORÇÃO.....	59
FIGURA 19 – LEITO EMPACOTADO COM BIOSSORVENTE EM TRÊS ETAPAS DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO.....	59
FIGURA 20 – MEV DO BIOSSORVENTE	66
FIGURA 21 – PONTO DE CARGA ZERO DO BIOSSORVENTE	68
FIGURA 22 – ESPECTRO DE FTIR DAS PARTÍCULAS DE SERICINA E ALGINATO ANTES E APÓS ADSORÇÃO.....	69
FIGURA 23 – EFEITO DO pH NA BIOSSORÇÃO DE COBRE	70

FIGURA 24 – ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO DE ÍONS CU (II).....	72
FIGURA 25 – CINÉTICAS DE BIOSSORÇÃO DE ÍONS COBRE	76
FIGURA 26 – CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CU(II) EM SOLUÇÃO	78
FIGURA 27 – CICLOS DE REUTILIZAÇÃO DO BIOSORVENTE	79
FIGURA 28 – EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO E DA MASSA DE BIOSORVENTE NO LEITO SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS COBRE.....	80
FIGURA 29 – CURVAS DE RUPTURA.....	81
FIGURA 30 – REMOÇÃO DE ÍONS CU(II) DA CACHAÇA COMERCIAL POR DIFERENTES ADSORVENTES.....	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS COLMOS DA CANA-DE-AÇÚCAR	22
TABELA 2 – LIMITES PARA OS CONGÊNERES PRESENTES NA CACHAÇA.....	28
TABELA 3 – LIMITES PARA OS CONTAMINANTES PRESENTES NA CACHAÇA.....	28
TABELA 4 – TEORES DE CARBAMATO DE ETILA EM AGUARDENTES PRODUZIDAS EM DIFERENTES ESTADOS BRASILEIROS	33
TABELA 5 – MODELOS EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	53
TABELA 6 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA AVALIAÇÃO DA VAZÃO E MASSA DE BIOSSORVENTE	60
TABELA 7 – COMPARAÇÃO DA MÁXIMA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ÍONS CU(II) EM DIFERENTES BIOSSORVENTES	73
TABELA 8 – CONSTANTES DOS MODELOS DE ISOTERMA DA BIOSSORÇÃO DE ÍONS CU(II)	73
TABELA 9 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA BIOSSORÇÃO DE ÍONS CU(II)	74
TABELA 10 – PARÂMETROS CINÉTICOS DA BIOSSORÇÃO DE ÍONS CU (II).....	75
TABELA 11 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE BIOSSORÇÃO DE ÍONS CU (II) EM LEITO FIXO	83
TABELA 12 – COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA CACHAÇA BRUTA.....	85
TABELA 13 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CACHAÇA BRUTA	85
TABELA 14 – REMOÇÃO DE COMPOSTOS SECUNDÁRIOS DA CACHAÇA PÓS ADSORÇÃO	86
TABELA 15 – AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DA CACHAÇA PARA $C_0=25$ mg L ⁻¹ DE CU(II).....	88
TABELA 16 – AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DA CACHAÇA PARA DIFERENTES % DE REMOÇÃO DE ÍONS CU(II).....	89
TABELA 17 – ESTIMATIVA CUSTOS EQUIPAMENTOS – PRODUÇÃO BIOSSORVENTE EM ESCALA COMERCIAL	91
TABELA 18 – ESTIMATIVA DE CAPITAL TOTAL	91

TABELA 19 – ESTIMATIVA DE CUSTO TOTAL DE PRODUÇÃO	92
TABELA 20 – ESTIMATIVA DE PREÇO DE VENDA DO PRODUTO PARA DIFERENTES TAXAS DE RETORNO	92

LISTA DE SÍMBOLOS

A_m – área da membrana

b - valor associado ao calor de adsorção do modelo de Temkin

Bi – número de Biot mássico

C – Concentração de soluto (mg L^{-1})

C_0 - Concentração inicial de soluto (mg L^{-1})

C_{EQ} - concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1})

$C_{l,t}$ - concentrações de soluto no filme líquido que circunda a superfície do bioadsorvente (mg L^{-1})

$C_{sericina}$ – concentração de sericina na solução aquosa (g L^{-1})

C_t – concentração de soluto na solução no tempo t (mg/L).

D_{EF} - coeficiente de difusão efetivo no adsorvente ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

D_L – diâmetro da coluna

EM – erro percentual relativo médio

J – fluxo de permeado

K_1 - constante cinética do modelo de PFO

K_2 - constante cinética do modelo de PSO

K_D - constante de difusão do modelo HSDM

K_{EQ} – constante de equilíbrio de adsorção

k_f - coeficiente de transferência de massa na fase líquida (m s^{-1})

K_F - constante de equilíbrio de Freundlich ($\text{L}^n \text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1}$)

K_L - constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1})

K_L - constante do modelo de isoterma de Langmuir

K_T - constante de equilíbrio de Temkin

k_{Th} - constante do modelo de Thomas ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)

K_{TM} - coeficiente convectivo de transferência de massa para o modelo cinético de transferência de massa em filme externo

K_{WM} - constante do modelo de Weber-Morris

k_Y - constante do modelo de Yan

k_{YN} - constante do modelo de Yoon e Nelson (min^{-1})

m – massa de adsorvente (g).

m_f – massa de amostra de casulo após extração (g).

m_i – massa de amostra de casulo antes da extração (g).
 m_p – massa de permeado (g)
 m_{sericina} – massa de sericina obtida (g).
 n - fator de heterogeneidade do modelo de Freundlich
 Q – vazão de alimentação na coluna de leito fixo
 q_{EQ} - quantidades de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})
 q_{leito} – capacidade de remoção do leito (mg g^{-1})
 q_M - máxima capacidade de adsorção do adsorvente (mg g^{-1})
 q_t – massa de soluto retida no biossorvente no tempo t (mg de soluto por grama de adsorvente – mg g^{-1}).
 q_{Th} - capacidade adsortiva do leito para o modelo de Thomas (mg g^{-1})
 q_{total} – quantidade total de íons Cu(II) removidos na coluna (mg)
 q_Y - capacidade adsortiva do leito para o modelo de Yan (mg g^{-1})
 R - constante dos gases ideais
 R^2 - coeficiente de determinação
 R_A - raio da partícula adsorvente (m)
 r_c - raio não adsorvido (m)
 S.E. – porcentagem de sericina extraída.
 T – temperatura
 t – tempo
 V – volume de solução (L)
 V_L – volume total do leito
 V_V – volume de vazios do leito
 Z – altura do leito
 α - fator de separação
 ΔG_{ADS} – Energia livre de Gibbs de adsorção
 ΔH_{ADS} – Entalpia de adsorção
 ΔS_{ADS} – Entropia de adsorção
 ε – porosidade do leito
 τ – Número de Fourier mássico
 τ_{YN} - tempo necessário para que o leito atinja 50% da saturação (modelo de Yoon-Nelson)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS.....	15
1.1.1	Objetivo geral.....	15
1.1.2	Objetivos específicos	16
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1	CACHAÇA	17
2.1.1	Aspectos econômicos.....	17
2.2	PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CACHAÇA	20
2.2.1	Cana-de-açúcar: características e preparo	21
2.2.2	Fermentação	23
2.2.3	Destilação.....	25
2.2.4	Envelhecimento	26
2.3	PADRÕES DE QUALIDADE E IDENTIDADE PARA CACHAÇA	27
2.3.1	Legislação	27
2.3.2	Congêneres	28
2.3.3	Contaminantes	30
2.4	REMOÇÃO E/OU PREVENÇÃO DE FORMAÇÃO DE CONTAMINANTES	33
2.4.1	Adsorção	36
2.4.2	Adsorção em coluna de leito fixo.....	39
2.4.3	Biossorção	40
2.5	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	43
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	45
3.1	MATERIAL.....	46
3.2	SÍNTESE DO BIOSSORVENTE.....	46
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE	50
3.4	EXPERIMENTOS DE BIOSSORÇÃO EM BATELADA	51
3.4.1	Efeito do pH nos processos de biossorção de íons Cu(II) em solução aquosa	51
3.4.2	Estudo de equilíbrio de adsorção de íons Cu(II).....	52
3.4.3	Cinéticas de adsorção de íons Cu(II)	53
3.4.4	Dessorção em batelada e ciclos de reutilização do biossorvente	57

3.5	TESTES DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	57
3.6	ESTUDO DE CASO: ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM BATELADA EM AMOSTRAS DE CACHAÇA	62
3.6.1	Adsorção de cobre e avaliação de perdas de compostos químicos ligados a qualidade da cachaça	63
3.7	PERFIL DE COMPOSTOS QUÍMICOS DA CACHAÇA.....	63
3.8	Quantificação do cobre	64
3.9	SCALE-UP: PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS DE SERICINA E ALGINATO DE SÓDIO E PROCESSAMENTO DE CACHAÇA	64
3.9.1	Análise econômica produção do bioissorvente em escala	64
3.9.2	Avaliação do tratamento da cachaça em escala - batelada	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE	66
4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura	66
4.1.2	Área superficial, volume de poros e densidade real	67
4.1.3	Ponto de carga zero.....	67
4.1.4	Análise de FTIR.....	68
4.2	BIOSSORÇÃO EM BATELADA.....	70
4.2.1	Efeito do pH nos processos de bioissorção de íons Cu(II).....	70
4.2.2	Isotermas de bioissorção do cobre e termodinâmica	71
4.2.3	Cinéticas de bioissorção dos íons Cu(II).....	75
4.2.4	Dessorção em batelada e ciclos de reutilização do bioissorvente	79
4.3	BIOSSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	79
4.4	ESTUDO DE CASO: ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM BATELADA EM AMOSTRAS DE CACHAÇA	84
4.5	SCALE-UP: TRATAMENTO DA CACHAÇA E PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS DE SERICINA E ALGINATO DE SÓDIO	88
4.5.1	Avaliação do tratamento da cachaça em escala – batelada	88
4.5.2	Estimativa do custo de produção do bioissorvente em escala comercial.....	90
5	CONCLUSÕES	94
	REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

As bebidas alcoólicas representam um setor muito importante dentro da indústria de processamento de alimentos e bebidas. Fazem parte da sociedade há milhares de anos e estão sempre presentes nas mais variadas ocasiões. Dentre as bebidas alcoólicas destaca-se a cachaça, uma bebida destilada, tipicamente brasileira e que utiliza somente a cana-de-açúcar como matéria prima para sua produção. Dentre os destilados, ocupa o terceiro lugar no *ranking* mundial de bebida destilada mais consumida.

A melhoria na qualidade da cachaça é fator crucial para que o mercado seja valorizado. Problemas como a presença de contaminantes acima dos limites legais no produto ainda são recorrentes, o que se torna um empecilho para crescimento do produto tanto no mercado nacional quanto para exportações.

Dentre os contaminantes, destacam-se o cobre e o carbamato de etila (CE), ambos com potencial toxicológico para o organismo humano, buscando-se, assim, baixas concentrações destes componentes na bebida. Estudos com a utilização de materiais comerciais, como o carvão ativado e resinas de troca iônica, para remoção de contaminantes em cachaça, vêm apresentando resultados favoráveis para redução de cobre. A remoção de íons cobre em uma etapa imediatamente após a destilação da cachaça auxilia na inibição da produção de carbamato de etila, pois íons cobre atuam como catalisadores na síntese deste composto químico.

O emprego de biomateriais vem sendo estudado, como uma tecnologia limpa, para aplicação em processos de remoção de íons metálicos presentes em soluções, e vem demonstrando grande potencial de retenção, porém, não há registros na literatura da aplicação destes biomateriais para remoção de contaminantes de cachaça.

Dentre os possíveis biomateriais, destaca-se a sericina, uma proteína presente nos casulos do bicho-da-seda, considerada um subproduto da indústria da seda, descartada como efluente no processo de produção dos fios da seda. Alguns trabalhos avaliaram o potencial para remoção de metais pesados utilizando a sericina e obtiveram resultados satisfatórios. Porém, a

sericina apresenta fracas propriedades estruturais e alta solubilidade em água. Uma solução seria a formação de blendas com polímeros.

Um biopolímero com capacidade de formar blenda com a sericina é o alginato de sódio, pois apresenta potencial para formação de partículas e facilidade para reticulação melhorando, assim, as características estruturais de um potencial bioissorvente formado.

Como proposta de projeto de pesquisa, será avaliado o processo de bioissorção com partículas produzidas a partir da sericina e alginato de sódio para redução ou remoção de íons Cu(II) presentes em soluções aquosas e na cachaça.

Destaca-se nesta proposta a utilização de materiais provenientes de fontes naturais, além da sericina ser considerada um resíduo da indústria da seda, ou seja, encontra-se em conformidade com as metas dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável 12 (ODE 12) da Organização das Nações Unidas (ONU), os quais visam o incentivo a utilização de recursos energéticos e naturais, da infraestrutura sustentável, do acesso a serviços básicos. Ou seja, a utilização de materiais provenientes

O presente texto está dividido da seguinte forma: o primeiro capítulo engloba uma introdução ao tema estudado, sua justificativa e a seguir os principais objetivos do trabalho. No segundo capítulo consta uma revisão mais detalhada sobre o tema, relativa ao processo de produção da cachaça, indicadores de qualidade do produto, formas de reduzir a formação dos contaminantes íons cobre e carbamato de etila, processo de bioissorção, possíveis biomateriais para síntese de bioissorventes. O terceiro capítulo traz os materiais necessários e as metodologias empregadas e por fim o último capítulo traz os resultados obtidos nos ensaios experimentais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial de aplicação de bioissorção para remoção de íons Cu(II) de soluções aquosas e da cachaça.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar um bioissorvente a partir de alginato de sódio e sericina;
- b) Caracterizar o bioissorvente produzido;
- c) Avaliar o processo de adsorção em batelada de íons cobre de soluções por meio do bioissorvente obtido;
- d) Avaliar as cinéticas de adsorção de íons cobre em batelada;
- e) Avaliar as isotermas de adsorção de íons cobre;
- f) Avaliar o processo de dessorção de íons cobre do bioissorvente;
- g) Avaliar o processo de adsorção de íons cobre em leito fixo empregando o bioissorvente produzido;
- h) Avaliar o processo de bioissorção em cachaça comercial, identificando o grau de remoção de íons cobre e perdas de compostos voláteis;
- i) Propor uma estimativa de custo para a produção do bioissorvente;
- j) Simular cenários de scale-up para o processamento de cachaça em modo batelada empregando o bioissorvente e o comparativo com carvão ativado.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CACHAÇA

Segundo a Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005, aguardente de cana é a bebida originada do destilado alcóolico simples da cana-de-açúcar ou da destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, a qual deve possuir graduação alcóolica entre 38 e 54% vol, a 20 °C, podendo ter adição de até 6 g L⁻¹ de açúcar. Enquanto a cachaça é um tipo de aguardente de cana produzida no Brasil, obtida através da destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, com graduação alcóolica entre 38 e 48% vol, na temperatura de 20 °C, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g L⁻¹. Caso a adição de açúcar ao produto seja superior a 6 g L⁻¹ e inferior a 30 g L⁻¹ deve receber a denominação “adoçado”, como cachaça adoçada, por exemplo (SAKAI, 2007)

2.1.1 Aspectos econômicos

Por volta de 1532, na capitania de São Vicente, foram construídos os primeiros engenhos de cana-de-açúcar: Engenho de São Jorge dos Erasmos, Engenho da Madre de Deus e Engenho de São João. O primeiro a entrar em funcionamento teria sido o de São Jorge dos Erasmos (LIMA, 1999).

O solo e o clima da região litorânea brasileira favoreceram o rápido desenvolvimento da cultura da cana-de-açúcar, fortalecendo a atividade de produção de açúcar, a qual até hoje é uma fonte de riqueza para o país (ALCARDE, 2017).

Simultaneamente a produção de açúcar, produzia-se também a aguardente de cana-de-açúcar. Não se sabe se essa produção ocorreu de modo intencional ou de forma acidental, através da fermentação de resíduos ou do próprio melado da produção de açúcar (OSHIRO; MACCARI, 2005).

Uma prática comum nos engenhos, entre os Senhores, era fornecer bebida alcoólica aos escravos para um maior rendimento nos trabalhos nos canaviais. Com isso, a bebida foi ganhando espaço nos engenhos,

favorecendo ainda mais sua produção. Logo os escravos passaram a destilar a bebida e, assim, a produção da aguardente de cana progrediu, tornou-se moeda de troca na compra de escravos e com o aperfeiçoamento da produção, passou a ganhar espaço na mesa dos Senhores de Engenho (SAKAI, 2007).

A partir de metade do século XX, as grandes destilarias começaram a se desenvolver no Brasil e com isso ocorreu um aumento na produção de cachaça, uma maior demanda e crescente interesse pelo produto. Assim, a comercialização da cachaça foi ampliada, surgindo a necessidade de investimento por parte das empresas produtoras em áreas como controle de qualidade e divulgação dos produtos (RIBEIRO; VIANA; PREDROSO, 2014).

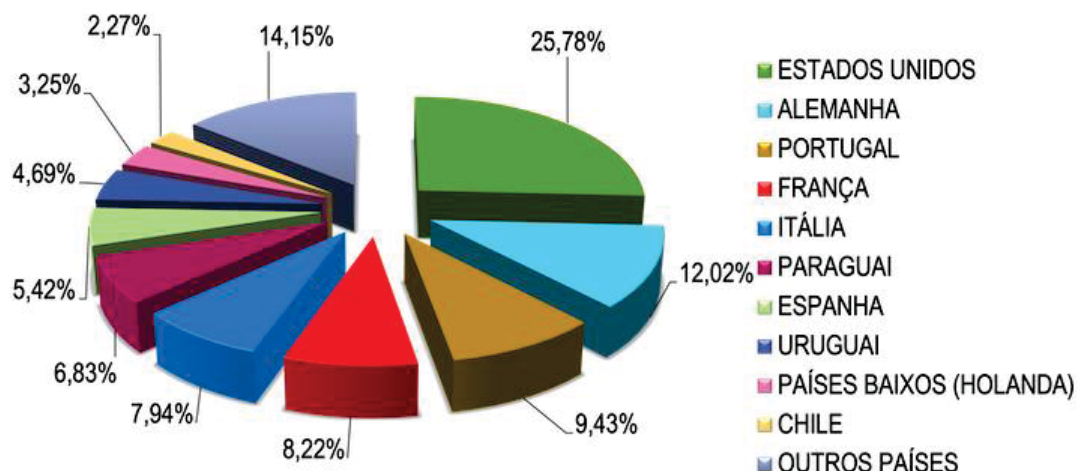
O setor de produção de cachaça tem grande importância social e econômica no país, apesar de existirem questões controversas associadas à produção de bebida alcoólica. Um exemplo da magnitude do setor é o número de produtores, há estimativas que no Brasil existem mais de 40 mil produtores e mais de 4 mil marcas de aguardentes e, com isso, a geração de 600 mil empregos diretos e indiretos (CBRC, 2019).

São produzidos, anualmente, cerca de 1,2 bilhão de litros de cachaça no Brasil. É o terceiro destilado mais consumido e o quarto mais produzido no mundo, em termos de produção perde apenas para o *Baijiu* (licor chinês), *Vodka* e *Soju* (destilado coreano) (ALCARDE, 2017).

A qualidade da cachaça, em relação aos limites legais dos componentes presentes na bebida (ver item 2.3.1), ainda é algo que necessita ser aprimorado, sendo este aspecto um dos empecilhos para exportação do produto. Em torno de 1% da produção nacional é exportada, apenas (SAKAI, 2007; ALCARDE, 2017; CBRC, 2019).

Em 2022 a cachaça foi exportada para 76 países, sendo mais de 50 empresas exportadoras, e uma receita de US\$20,80 milhões foi gerada, correspondente a 9,31 milhões de litros exportados. Os principais países de destino em valor foram os Estados Unidos, Alemanha, Portugal, França e Itália (FIGURA 1), em relação ao volume exportado, os principais países foram Alemanha, Paraguai, Estados Unidos, França e Portugal (FIGURA 2) (IBRAC, 2023).

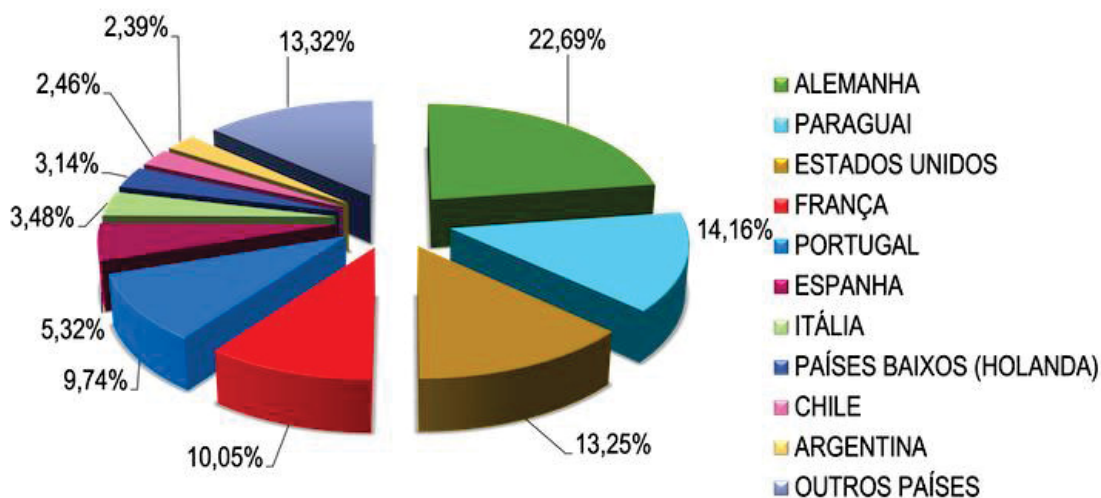
FIGURA 1 – VALORES ARRECADADOS COM EXPORTAÇÃO DA CACHAÇA EM 2022



FONTE: Comex Stat | Ministério da Economia – NCM 2208.40.00

ELABORAÇÃO: Instituto Brasileiro da cachaça – IBRAC (2023)

FIGURA 2 – VOLUME EXPORTADO DE CACHAÇA EM 2022

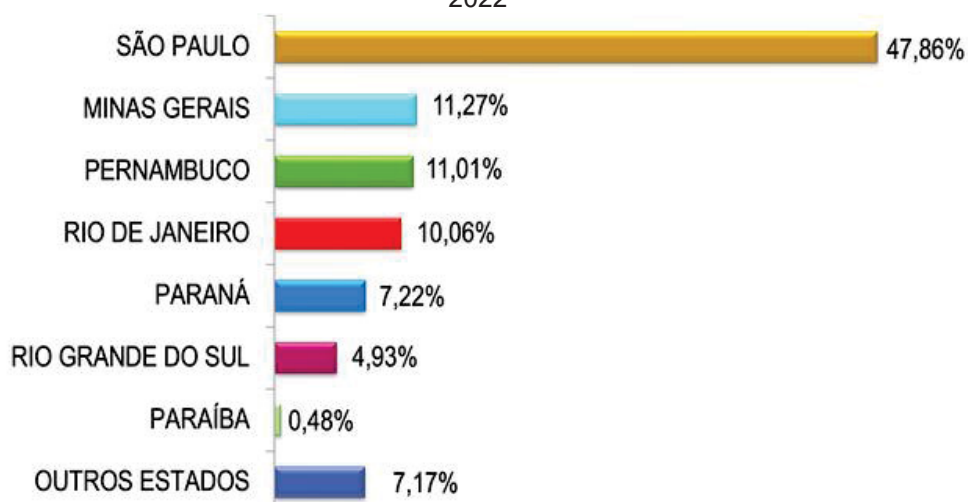


FONTE: Comex Stat | Ministério da Economia – NCM 2208.40.00

ELABORAÇÃO: Instituto Brasileiro da cachaça – IBAC (2023)

Os principais estados brasileiros responsáveis pela exportação da cachaça em relação ao valor arrecadado, em 2022, foram: São Paulo, Minas Gerais, Pernambuco, Rio de Janeiro e Paraná, conforme apresentado na FIGURA 3. Em termos de quantidade exportada, foram: São Paulo, Pernambuco, Paraná, Rio de Janeiro, Minas Gerais e Ceará (FIGURA 4).

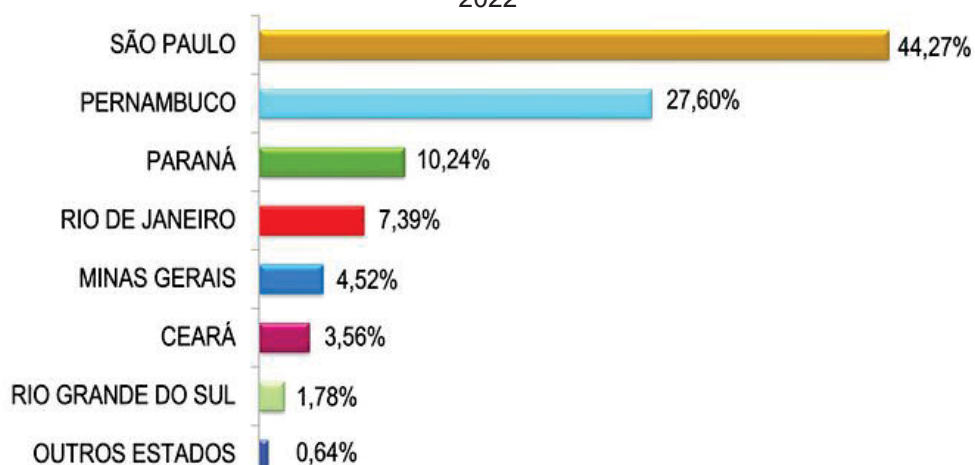
FIGURA 3 – PRINCIPAIS ESTADOS EXPORTADORES DE CACHAÇA EM VALOR EM 2022



FONTE: Comex Stat | Ministério da Economia – NCM 2208.40.00

ELABORAÇÃO: Instituto Brasileiro da cachaça – IBAC (2023)

FIGURA 4 – PRINCIPAIS ESTADOS EXPORTADORES DE CACHAÇA EM VOLUME EM 2022



FONTE: Comex Stat | Ministério da Economia – NCM 2208.40.00

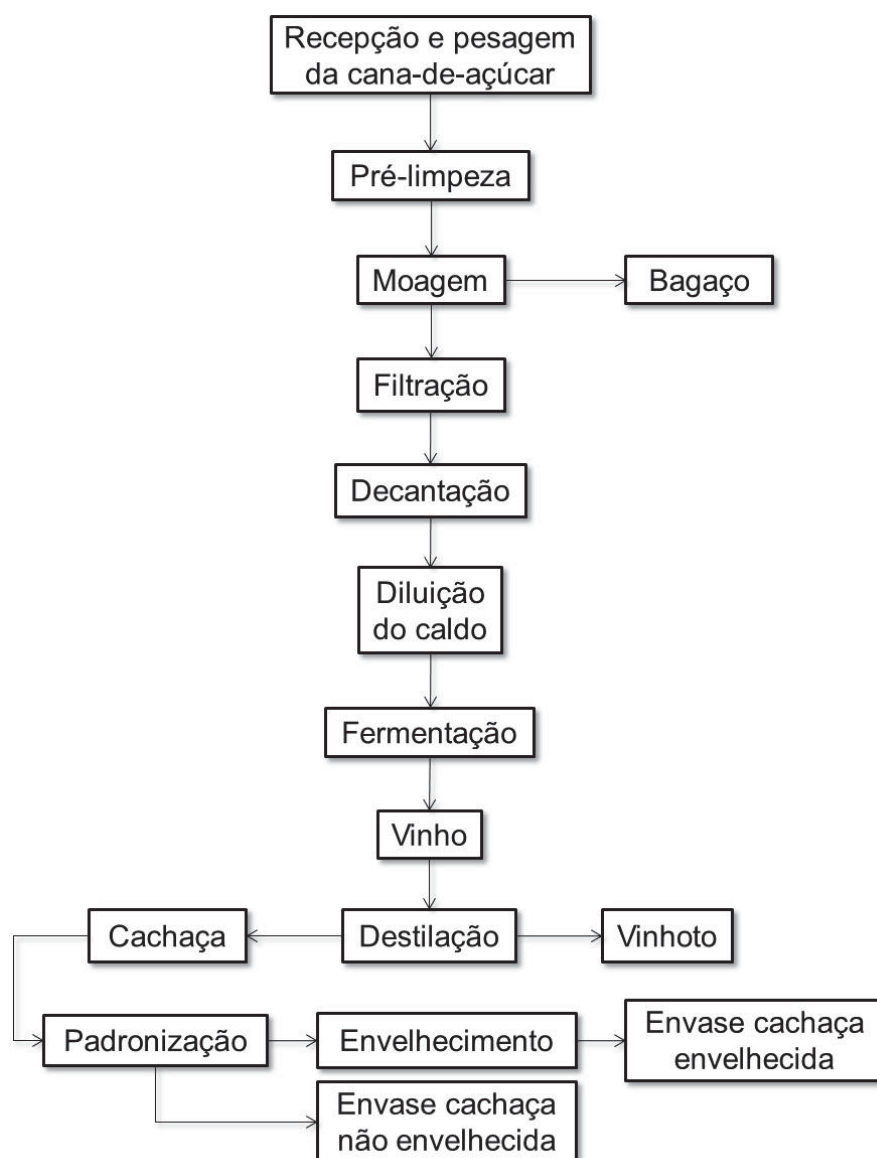
ELABORAÇÃO: Instituto Brasileiro da cachaça – IBAC (2023)

2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CACHAÇA

A fabricação da cachaça ocorre seguindo algumas etapas (FIGURA 5): preparo da matéria prima, moagem para extração do caldo, seguido de filtração e ajuste opcional da concentração de açúcares, fermentação do caldo, destilação do vinho fermentado e obtenção da cachaça. O produto

obtido pode passar ou não pelo processo de envelhecimento em tonéis de madeira, seguindo para o envase e destinação final (SEBRAE-ES, 1999).

FIGURA 5 – DIAGRAMA PRODUÇÃO DE CACHAÇA



FONTE: a autora (2024)

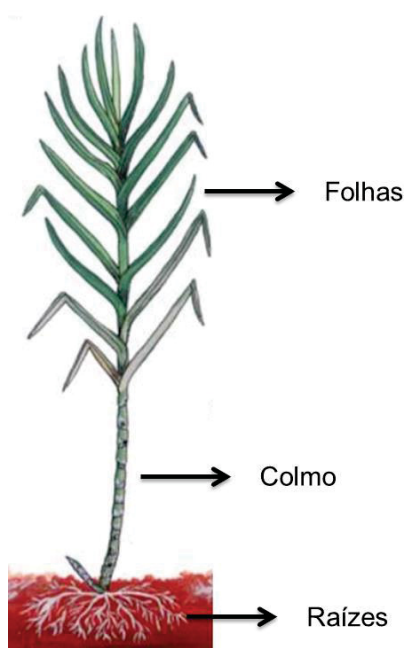
2.2.1 Cana-de-açúcar: características e preparo

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) é matéria-prima para produção de alimentos como o açúcar, o melado, a rapadura, o álcool potável e a cachaça. Sua utilização é muito abrangente também na área de geração de

energia, principalmente na produção de etanol como combustível, mas também através da queima do bagaço (RIPOLI; RIPOLI, 2009).

Este tipo de gramínea é composto por folhas, colmos, raízes e eventualmente flores (FIGURA 6). O caldo é extraído dos colmos, na TABELA 1 está apresentada a composição desta parte da cana-de-açúcar.

FIGURA 6 – ESTRUTURA CANA-DE-AÇÚCAR



FONTE: Adaptado de Magro *et al.* (2011)

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS COLMOS DA CANA-DE-AÇÚCAR

Componente		%
Água		65 – 75
Açúcares		12 – 18
	Sacarose	11 – 18
	Glicose	0,2 – 1
	Frutose	0 – 0,6
Fibras		7 – 17
	Celulose	5 – 6,5
	Hemicelulose	1,8 – 2,3
	Lignina	1,5 – 2,5
Compostos nitrogenados		0,3 – 0,6
Lipídeos (gorduras e ceras)		0,15 – 0,25
Ácidos orgânicos		0,1 – 0,15
Substâncias pécicas e gomas		0,15 – 0,25
Cinzas		0,3 – 0,8

FONTE: Adaptado de Espinoza, 2006.

Para a fabricação de cachaça, a única matéria prima utilizada é a cana-de-açúcar, por isso, sua qualidade é um fator de extrema importância em relação às características do produto a ser obtido. A cana deve estar fisiologicamente madura para poder ser cortada, sendo que o tempo de maturação depende de cada espécie (ESPINOZA, 2006).

Imediatamente após o corte, a cana deve ser transportada para galpões específicos para recepção, pesagem, seleção e pré-limpeza, onde, então, inicia-se o processo de fabricação da cachaça. A etapa seguinte é a moagem da cana, para extração do caldo, a qual ocorre em moendas elétricas. O tempo máximo decorrido entre a colheita da cana e a moagem deve ser de 24 horas, em tempos maiores pode ocorrer a perda da qualidade da cana devido a deterioração e formação de álcoois superiores (BOSQUEIRO, et al., 2008).

O caldo, após a moagem, deve passar por um processo de limpeza, de forma a melhorar as condições de fermentação, empregando sistemas de filtração e decantação, para remoção de impurezas como bagacilhos e resquícios de terra e areia, não removidas durante a pré-limpeza (SEBRAE-ES, 1999).

A concentração de açúcar no caldo é outro fator de extrema importância para que a fermentação ocorra adequadamente. Esta concentração deve estar entre 14 e 16 °Brix, caso seja superior a 16 °Brix é necessária a realização de uma diluição para obtenção da concentração apropriada ao processo fermentativo. Caso a diluição não seja feita, quando necessária, fermentações mais lentas e incompletas podem ocorrer, além da formação de compostos indesejáveis (LIMA, 2001).

2.2.2 Fermentação

O caldo, com todas as características adequadas para o processo fermentativo, também chamado de mosto, segue para as dornas de fermentação, recipientes próprios confeccionados geralmente em aço inoxidável, para realização desta segunda etapa da fabricação da cachaça. Geralmente a fermentação ocorre em batelada, dura em torno de 24 horas e

o fermento pode ser aproveitado para as bateladas posteriores (PATARO et al., 2002).

Nessa fase do processo, o fermento transforma os açúcares em etanol, gás carbônico e água, principalmente. No caso do processamento de cachaça, as responsáveis pela fermentação são as leveduras, principalmente *Saccharomyces cerevisiae* (YOKAYA, 1995).

Quanto maior a concentração de açúcares no mosto, maior a concentração de álcool no fermentado obtido, contudo, essa concentração de álcool não pode ser superior a 15% vol, visto que, acima disso, a maioria das leveduras não resiste para continuar realizando a fermentação. Por esse motivo também a concentração de açúcares presente no caldo deve ser ajustado (MUTTON; MUTTON, 1992).

Além do etanol, que é o principal produto da fermentação outros metabólitos, em quantidades menores, também são formados, dentre eles estão: glicerol, aldeídos, ésteres, ácidos orgânicos, álcoois superiores. Alguns destes componentes, em proporções equilibradas, são desejáveis, pois conferem o aroma característico ou “*bouquet*” da cachaça. A presença destes componentes, os congêneres, que diferencia a cachaça de uma mistura hidro alcoólica qualquer (LIMA; AQUARONE; BORZANE, 1975).

Componentes que conferem características indesejáveis ao produto, também podem ser formados durante a fermentação. Os componentes que serão formados e suas respectivas quantidades dependem da qualidade do mosto e da fermentação. Desse modo, com boa fermentação se obtém etanol, CO₂ e pequenas quantidades de glicerol e ácido succínico, além de outros componentes. Já em más condições de fermentação, ácidos carboxílicos, aldeídos e ésteres indesejáveis podem ser formados (YOKOYA, 1995).

Outro fator importante, que pode influenciar a qualidade da cachaça e o rendimento do processo, é a temperatura de fermentação. A faixa adequada é de 25 a 30 °C, pois a 40 °C e na presença de 8 a 9% vol de etanol, ocorre inibição da multiplicação das leveduras (WATSON, 1987).

Ao término da fermentação, as leveduras decantam e o vinho, mosto fermentado com teor alcoólico entre 6 e 8% vol, segue para a destilação (SANTOS, 2009).

2.2.3 Destilação

A finalidade da destilação é concentrar o etanol e os congêneres, presentes no vinho, para atingir valores que caracterizam e qualificam a cachaça, estabelecendo grande parte da composição química da bebida. Esta etapa do processo de produção da cachaça é responsável também por algumas reações químicas que podem originar compostos desejáveis ao produto final (ALCARDE, 2017).

Na produção de cachaça, basicamente dois tipos de destiladores podem ser utilizados: o alambique de cobre, para produção artesanal; e colunas de destilação, empregadas em produção em escala industrial. Ou seja, as definições coloquiais cachaça de alambique e cachaça industrial surgem do tipo de destilação realizada para obtenção da bebida (OSHIRO; MACCARI, 2005; ALCARDE, 2017).

Nos alambiques de cobre a destilação ocorre em batelada, onde todo o vinho entra no equipamento, é destilado e o equipamento esvaziado. O recipiente deste destilador é submetido a uma fonte de aquecimento, seja a combustão direta ou a vapor através do uso de serpentinas. O destilado dos alambiques de cobre pode ser dividido em três frações (MAIA, 1994):

- a) Cabeça: primeira fração, destila entre 70 e 75 °C, corresponde de 5 a 10% do destilado total, é descartada por conter grande quantidade de metanol e grau alcoólico entre 50 e 70% vol.
- b) Coração: segunda fração, corresponde à cachaça, destila numa faixa de temperatura entre 75 e 85 °C, corresponde a aproximadamente 80% do destilado total, segue para envelhecimento, armazenamento ou envase e apresenta grau alcoólico entre 38 e 50% vol.
- c) Cauda: terceira fração, destilada entre 85 e 100 °C, representa de 10 a 15% do volume total de destilado, é desprezada por conter grande quantidade de água, produtos menos voláteis, parte dos álcoois superiores e graduação alcoólica entre 10 e 38% vol.

No alambique também podem ocorrer reações químicas secundárias, catalisadas pelo cobre, favorecendo a formação de alguns compostos voláteis, aromas e *bouquets* que agregam qualidade ao produto final (Stupiello, 1992). Entretanto as bebidas destiladas em alambiques de cobre podem apresentar problemas de contaminação por arraste deste metal (NETO et al., 1994).

Além da presença do cobre na bebida, estudos verificaram que este metal, quando presente, pode atuar como catalisador em reações de formação de compostos químicos potencialmente toxicológicos tais como carbamato de etila e acroleína (STELLA, 2010; GALINARO, 2011).

A destilação para obtenção da cachaça industrial é feita em colunas de destilação com fluxo contínuo. O volume de produção é maior quando comparado à produção artesanal. Não há separação das frações de cabeça, coração e cauda, apenas um destilado bruto com concentração alcoólica em torno de 47,5% vol. é obtido. Este destilado segue para outras unidades industriais (standardizadoras), onde será utilizado na produção de diferentes bebidas, tendo o teor alcoólico ajustado ao requerido do produto (ALCARDE, 2017).

A cachaça de alambique, em comparação à cachaça industrial, apresenta como vantagens: maior qualidade sensorial (aromas e *bouquets*); custos mais baixos para aquisição de equipamentos e maior facilidade de operação (NICOL, 2003).

O destilado obtido pode então seguir para envase e venda ou para uma última etapa de envelhecimento para enriquecimento do produto, em termos de qualidade sensorial.

2.2.4 Envelhecimento

Visando a melhoria do produto, a cachaça pode passar por um processo de envelhecimento, onde é deixada, por tempo variável, em dornas confeccionadas em tamanhos específicos e em diferentes tipos de madeira (AQUARONE; LIMA; BORZANI, 2001).

Muitas transformações ocorrem durante o processo de envelhecimento, dentre elas: incorporação de macromoléculas decompostas

da madeira na bebida; reações de componentes da madeira com compostos do destilado; reações entre os compostos do destilado durante o tempo de permanência nos tonéis; modificação de coloração, dependendo da madeira utilizada. Através destas modificações, verifica-se uma melhora significativa nas propriedades sensoriais do produto e, por consequência, agregação de valor. Devido às transformações que ocorrem durante o envelhecimento, é importante que a cachaça a ser envelhecida possua a menor quantidade possível de contaminantes (MOSEDALE; PUECH, 1998).

As principais alterações químicas que ocorrem durante o envelhecimento são provenientes, principalmente, de reações de esterificação e de oxidação, dentre elas: formação de aldeídos através da oxidação de álcoois; oxidação de aldeídos com formação de ácidos; formação de ésteres através de reações de esterificação entre ácidos e álcoois (REAZIN, 1981).

Decorrido o tempo necessário para o envelhecimento, amostras de cachaça seguem para análise dos padrões de identidade e qualidade estabelecidos por lei. Se estes parâmetros estiverem de acordo com a legislação podem ser encaminhados para o envase e comercialização.

2.3 PADRÕES DE QUALIDADE E IDENTIDADE PARA CACHAÇA

2.3.1 Legislação

As características da cachaça são normatizadas pelos dispositivos legais: Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005 no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Decreto nº 6871, de 04 de junho de 2009. Os limites legais para os congêneres e contaminantes estão dispostos na TABELA 2 e na TABELA 3, respectivamente.

TABELA 2 – LIMITES PARA OS CONGÊNERES PRESENTES NA CACHAÇA

Componente	Limites		Unidade
	Máximo	Mínimo	
Acidez volátil, em ácido acético	150	-	mg/100 mL de álcool anidro
Ésteres totais, em acetato de etila	200	-	
Aldeídos totais, em acetaldeído	30	-	
Furfural e hidroximetilfurfural	5	-	
Álcoois superiores ^a	360	-	
Coeficiente de congêneres ^b	650	200	

a – álcoois superiores: isobutílico (2-metil-propanol), isoamílicos (2-metil -1-butanol +3 metil-1-butanol) e n-propílico (1- propanol).

b – Coeficiente de congêneres: Acidez volátil + ésteres + aldeídos + furfural + hidroximetilfurfural + álcoois superiores

FONTE: Brasil (2005)

TABELA 3 – LIMITES PARA OS CONTAMINANTES PRESENTES NA CACHAÇA

Contaminantes	Limites	Unidade
Metanol	20	mg/100 mL de álcool anidro
Carbamato de etila ^a	210	µg/L
Acroleína (2-propenal)	5	mg/100mL de álcool anidro
Álcool sec-butílico (2-butanol)	10	mg/100mL de álcool anidro
Álcool n-butílico (1-butanol)	3	mg/100mL de álcool anidro
Cobre	5	mg/L
Chumbo	200	µg/L
Arsênio	100	µg/L

a – Entrou em vigor 28/08/2014

FONTE: Brasil (2005)

2.3.2 Congêneres

Em bebidas destiladas os ácidos orgânicos voláteis são os mais comuns, sendo o ácido acético predominante, totalizando de 90 a 93% do conteúdo total de ácidos da bebida. Desempenha uma função importante na qualidade da bebida, quanto menor a acidez melhor a aceitação sensorial. Estes componentes também são responsáveis pelo pH levemente ácido da

cachaça (entre 3,5 e 5,1). Alguns fatores favorecem a formação do ácido acético como, por exemplo, a contaminação por bactérias acéticas e a aeração do mosto durante a fermentação, a qual estimula a produção de ácido acético pelas leveduras. Durante a destilação em alambique, as porções de cabeça e cauda são as que apresentam maior acidez em relação ao coração (CHERUBIN, 1998; ALCARDE, 2017).

Dentre os compostos aromatizantes empregados na indústria alimentícia, os ésteres se destacam, sendo largamente encontrados na natureza. Estes compostos, muitas vezes, estão associados a odores agradáveis exalados por flores e frutos (COSTA et al., 2003).

Na cachaça estes componentes também estão presentes e influenciam significativamente o sabor e o aroma. Por apresentarem características aromáticas normalmente agradáveis, a presença dos ésteres é desejável no produto final. A formação destes componentes ocorre predominantemente durante a fermentação pelas leveduras, porém, ocorre também em menor escala, durante o envelhecimento, através de reações de esterificação entre álcoois e ácidos (FARIA et al., 2003).

Durante o processo de destilação em alambiques, também pode ocorrer formação de ésteres, através de reações de esterificação, pois o cobre do alambique atua como catalisador da reação. Por esse motivo, cachaças produzidas por destilação em alambiques de cobre normalmente apresentam maior concentração de ésteres, em comparação às produzidas por destilação em colunas contínuas, e, portanto, aromas frutados mais intensos (STUPIELLO, 1992).

Dentre os ésteres formados durante a produção da cachaça, o acetato de etila é o principal. Quando presente em concentrações entre 75 e 200 mg L⁻¹, o acetato de etila, fornece um sabor agradável a bebida, já em concentrações acima de 200 mg L⁻¹ proporciona sabor indesejável e enjoativo (ETIÉVANT, 1991).

Os aldeídos também são compostos formados durante a fermentação e que influenciam o *flavour* das bebidas. Quando aldeídos de cadeia curta, com até oito átomos de carbono, estão presentes em quantidades acima do estabelecido por legislação, conferem odor pungente, indesejável à bebida (PIGGOTT; PATERSON, 1989).

O acetaldeído é o principal aldeído formado durante a fermentação alcoólica e, pode ser formado, pela oxidação do álcool etílico e também pela redução de ácidos graxos (RIGOTT, 1989).

Outros dois compostos que são encontrados na cachaça são o furfural e hidroximetilfurfural, podem ser formados pela queima da palha da cana antes da colheita ou através da pirogênese de açúcares residuais da fermentação durante a destilação do vinho. O teor de furfural e hidroximetilfurfural, formados durante a destilação, depende do conteúdo de açúcares residuais da fermentação e da intensidade do aquecimento empregado na destilação. Geralmente não representam problemas à cachaça, pois, embora apresentem elevada toxidez, são encontrados em concentrações muito pequenas em cachaça (ALCARDE, 2017).

A mistura de álcoois superiores é conhecida também como óleo fúsel e, dentre os compostos secundários, são os mais abundantes na cachaça. Os principais são os álcoois isoamílico, o n-propílico e o isobutílico. O n-butanol e o sec-butanol são classificados como contaminantes da bebida (ESPINOZA, 2006).

As condições de fermentação e o tipo de levedura utilizada influenciam a formação dos álcoois superiores. O aumento da temperatura de fermentação, acima de 32 °C e pH abaixo de 4,0 favorecem a formação de álcoois superiores pelas leveduras (BARDI et al., 1997; WEBB; KEPNER, 1961).

As cachaças de alambique normalmente apresentam concentração maior de álcoois superiores que cachaças produzidas por destilação em coluna, isso por que no processo contínuo de destilação em colunas os vapores alcoólicos normalmente atingem concentrações de etanol superiores a 60%, e, nessas condições, os álcoois superiores tendem a se acumular na fase líquida, favorecendo a separação parcial destes componentes (ALCARDE, 2017).

2.3.3 Contaminantes

Visto que este trabalho está voltado para remoção de íons cobre e, consequentemente, redução da formação de carbamato de etila (CE)

catalisada pelo cobre, a descrição dos contaminantes da cachaça está voltada para estes dois contaminantes.

O cobre é um metal fundamental para o bom funcionamento do organismo humano. Encontra-se distribuído por todo o corpo, e uma das principais funções deste elemento é atuar como cofator em sistemas enzimáticos. O cobre, juntamente com aminoácidos, ácidos graxos e vitaminas, é necessário para processos metabólicos. Sua presença no organismo humano é necessária para que haja um crescimento adequado, mecanismos imunológicos de defesa, resistência óssea, maturação de células vermelhas e brancas, transporte de ferro, metabolismo da glicose e colesterol, contratilidade miocárdica e desenvolvimento cerebral. Sendo que, em um adulto saudável, a quantidade total deste metal varia de 100 a 150 mg (COZZOLINO, 2007).

Devido à importância do cobre ao organismo, sua ausência pode causar distúrbios e doenças, por exemplo, crianças pequenas que param de crescer em consequência da falta de cobre não assimilado pelo organismo, ou seja, o organismo não assimila o cobre ingerido proveniente dos alimentos (SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996).

Mesmo sendo essencial para o bom funcionamento do organismo, quando consumido em quantidades superiores ao que é recomendado, cerca de 900 µg por dia para adultos saudáveis, o cobre pode causar sérios danos à saúde. Ao se acumular no organismo, por ser um metal pesado, pode gerar reações tóxicas. Por isso é considerado um contaminante na cachaça e, portanto, indesejável ao produto (COZZOLINO, 2007).

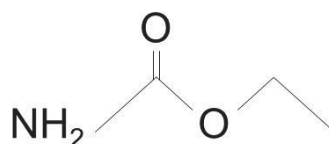
O cobre é considerado tóxico ao organismo humano, pois possui afinidade por grupos S-H presentes em muitas proteínas e enzimas, e possui capacidade de se adicionar a elas, podendo ocasionar prejuízos à saúde humana. Das enfermidades causadas por distúrbios no metabolismo do cobre, a principal é a degeneração hepatolenticular, a qual pode levar a destruição do fígado e tecido nervoso (SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996).

A contaminação da cachaça por cobre ocorre devido à formação de carbonato básico de cobre, também conhecido por “azinhavre”, nas paredes internas dos alambiques de cobre, durante a destilação ou enquanto o

alambique não está em uso. Os vapores alcoólicos ácidos dissolvem o azinhavre que é arrastado pelo destilado, ocorrendo assim a contaminação por cobre (NETO et al., 1994).

Outro contaminante, considerado altamente tóxico, também conhecido como uretana ou carbamato de etila (FIGURA 7), é o éster de ácido carbâmico, comumente encontrado em bebidas destiladas. É um composto potencialmente carcinogênico e, portanto, sua presença no produto final é algo muito crítico (HERBERT et al., 2002).

FIGURA 7 – ESTRUTURA CARBAMATO DE ETILA



FONTE: a autora (2024)

Devido às altas concentrações de carbamato de etila encontradas em bebidas destiladas, considera-se as bebidas como principal fonte de ingestão deste contaminante (CARLEY et al., 2003)

Galinaro (2011) agrupou diferentes estudos, que relacionaram os teores de carbamato de etila em aguardentes de cana, de diferentes estados brasileiros. Na TABELA 4 estão apresentados teores máximos e médios de carbamato de etila para as diferentes aguardentes. Observa-se que os teores médios de uretana independem do estado de origem do produto. Porém, o tipo de destilação foi um fator que influenciou nos teores de carbamato de etila nas bebidas, e uma tendência de maiores teores em aguardentes destiladas em coluna pode ser observada.

Observa-se que muitas amostras de aguardente apresentam teor de carbamato de etila acima do permitido pela legislação brasileira, que é de 210 µg/L. Além de significar riscos para a saúde dos consumidores, teores acima dos permitidos por legislação, constituem um impedimento para exportação do produto.

TABELA 4 – TEORES DE CARBAMATO DE ETILA EM AGUARDENTES PRODUZIDAS EM DIFERENTES ESTADOS BRASILEIROS

Estado	Tipo de destilação	Nº de amostras	Teores médios (µg/L)	Teor máximo (µg/L)
SP	Alambique e coluna	13	330	1200
MG, RJ, SP, ES, AL, BA, CE, MA, PB, PE, PI, PR, RS, SC, GO	Alambique e coluna	126	770 (630 – alambique 930 – coluna)	5700
MG	Comerciais	22	1200 170	12380
RJ	Alambique e coluna	34	(110 – alambique 310 – coluna)	710
MG	Alambique	69	890	2610
SP	Alambique e coluna	108	140	1390
PB	Coluna	25	220 270	700
SP, CE, MG, PE, PR, RJ	Alambique e coluna	42	(150 – alambique 370 – coluna) 180	1540
PE	Alambique e coluna	33	(60 – alambique 30 – coluna)	530
SP	Alambique	73	110	1290
SP	Coluna	42	420	3370

FONTE: Adaptado de Galinaro (2011)

2.4 REMOÇÃO E/OU PREVENÇÃO DE FORMAÇÃO DE CONTAMINANTES

O problema de contaminação por cobre pode ser contornado utilizando alambiques ou colunas em aço inoxidável, porém a cachaça destilada em alambique de cobre possui aroma e sabor mais agradável que as destiladas em alambiques ou colunas de aço inoxidável, visto que o cobre atua como catalisador na formação de aromas desejáveis a bebida durante a destilação (ALCARDE, 2017).

Lima et al. (2006) estudaram a remoção do cobre em cachaça e para isso utilizaram carvão ativado. Os autores realizaram ensaios de adsorção em batelada com amostras de cachaça contendo 9 mg/L de cobre, diferentes tempos e concentrações de carvão ativado foram avaliados. Em 60 minutos e com uma concentração de 12 g/L de carvão ativado, a concentração de cobre reduziu para valores abaixo de 5 mg/L. Contudo, além da remoção do cobre os autores verificaram também a redução de alguns componentes

importantes para a qualidade da cachaça, como: acidez volátil, ésteres e álcoois superiores.

A remoção de cobre da cachaça, empregando carvão ativado e resinas de troca iônica, foi estudada por Santos (2009). A autora verificou que ambos os materiais apresentam características que permitem a remoção do cobre de forma satisfatória. Porém a utilização de carvão ativado em escala industrial seria inviável, visto que quantidades muito elevadas seriam necessárias. Por outro lado, as resinas de troca iônica podem ser recuperadas após utilização e reutilizadas novamente, o que torna o emprego desse material viável industrialmente.

Resinas de troca iônica foram utilizadas para filtração da cachaça e, aspectos como qualidade sensorial, quantidade de congêneres e contaminantes, dentre eles o cobre, foram investigados com a finalidade de detectar possíveis efeitos sobre a qualidade do produto (STELLA, 2010). A autora considerou a filtração da cachaça com resinas uma técnica viável para aplicação industrial, uma vez que este material removeu o cobre de forma satisfatória, passando a concentração deste contaminante de 3,75 para até 0,22 mg/L. Segundo a autora alguns tipos de resinas utilizadas alteraram também a qualidade da cachaça, não sendo interessante o uso, como a resina aniônica ciclo OH^- .

O processo de bioadsorção de íons Cu^{2+} em meio aquoso em pó de sericina, extraída de casulos do bicho-da-seda, foi investigado por Gimenes et al. (2016). Os autores obtiveram resultados satisfatórios para remoção do cobre presente nas soluções aquosas. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de $21,77 \pm 0,24$ mg/g na temperatura de 20 °C.

Não foram encontrados registros científicos do emprego de biomateriais seletivos na remoção de cobre da cachaça.

Além do cobre atuar como contaminante direto nas bebidas destiladas, a presença destes íons metálicos favorece a formação do carbamato de etila, portanto, a remoção destes íons metálicos é interessante também para redução da formação da uretana (ARESTA et al., 2001).

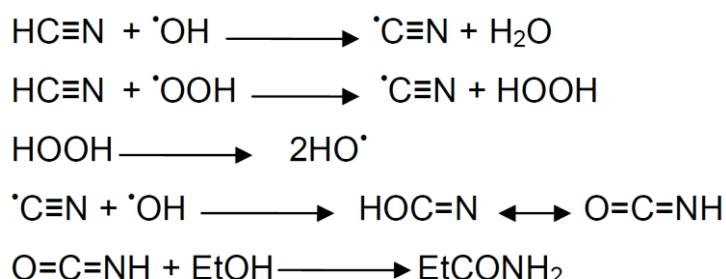
O carbamato de etila pode ser formado de algumas maneiras durante o processo de produção da cachaça e através de diferentes precursores nitrogenados, dentre eles: ureia, citrulina, fosfato de carbamila e cianeto.

Além disso, fatores como temperatura, pH, presença de luz e material dos equipamentos também interferem na formação do carbamato de etila (SOBRINHO et al., 2002).

Estima-se que 80% do CE formado ocorre durante a etapa de destilação e/ou nas primeiras 48 horas pós destilação (ARESTA et al., 2001); RIFFKIN et al., 1989) Alguns estudos relatam que 80 % do CE é formado nas 48 horas após a destilação, sendo necessária a presença de íons metálicos (cobre ou ferro) e luz (BERTRAND, 1993; GUERRIAN, 1993).

Nas reações fotoquímicas, ocorre a auto oxidação dos compostos insaturados presentes em destilados na presença de luz, produzindo o radical hidroxil (OH). Este radical interage com compostos glicocianogênicos, presentes nas bebidas, que catalisa a reação de oxidação do ácido cianídrico ($\text{HC}\equiv\text{N}$) a cianato ($\text{O}=\text{C}=\text{NH}$), que por sua vez interage com o etanol para formação do carbamato de etila (FIGURA 8) (FOX; STACHOWIAK, 2007).

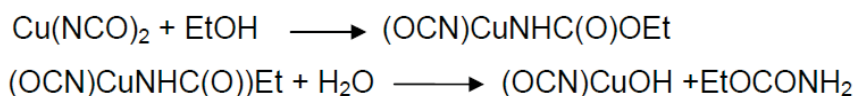
FIGURA 8 – FORMAÇÃO DE CE A PARTIR DO CIANATO



FONTE: Baffa (2011)

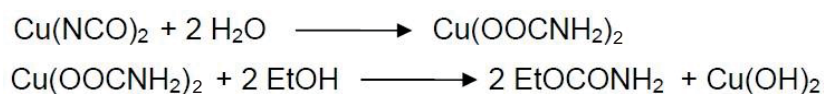
Este mecanismo fotoquímico também pode ser catalisado pelo cobre ou sais de cobre. Aresta et al. (2001) verificaram que a presença de cobre é necessária para a conversão de etanol e cianato à carbamato de etila, além disso os autores concluíram que quanto maior a concentração de cobre, maior o teor de carbamato de etila formado. Duas vias de formação do contaminante foram propostas pelos autores: na primeira o isocianato sofre ataque do etanol, o composto formado reage com água, formando o carbamato de etila (FIGURA 9); na segunda, ocorre ataque da água e depois do etanol pelo isocianato, formando o carbamato de etila (FIGURA 10).

FIGURA 9 – FORMAÇÃO DE CE A PARTIR DO CIANATO CATALISADO POR COBRE – PRIMEIRA VIA



FONTE: Baffa (2011)

FIGURA 10 – FORMAÇÃO DE CE A PARTIR DO CIANATO CATALISADO POR COBRE – SEGUNDA VIA



FONTE: Baffa (2011)

O tipo de material empregado na construção de destiladores, para produção de uísque, foi avaliado por Riffkin et al. (1989). Aparatos de vidro e cobre foram utilizados para realizar a destilação, foi observado que a concentração de carbamato de etila do uísque destilado em coluna de cobre foi em torno de 12 vezes maior que o destilado em coluna de vidro, confirmando a influência da presença do metal na formação do carbamato de etila. Os autores observaram também que o teor de uretana estabilizou 48 horas após a destilação, porém quando as amostras foram aquecidas a 50 °C após a destilação, a estabilização ocorreu em aproximadamente 4 horas.

Evidencia-se a importância da remoção de cobre das bebidas destiladas, visando a remoção do metal que é um contaminante e que também atua como catalisador para formação de outro contaminante, que é o carbamato de etila. Neste contexto, o processo de adsorção mostra-se uma técnica promissora para o tratamento da de bebidas destiladas.

2.4.1 Adsorção

Dentre os processos de remoção de contaminantes, destaca-se a adsorção. Este processo surge como alternativa para tratamento de

soluções que apresentam baixas concentrações de contaminantes, como é o caso da cachaça (RUTHVEN, 1985).

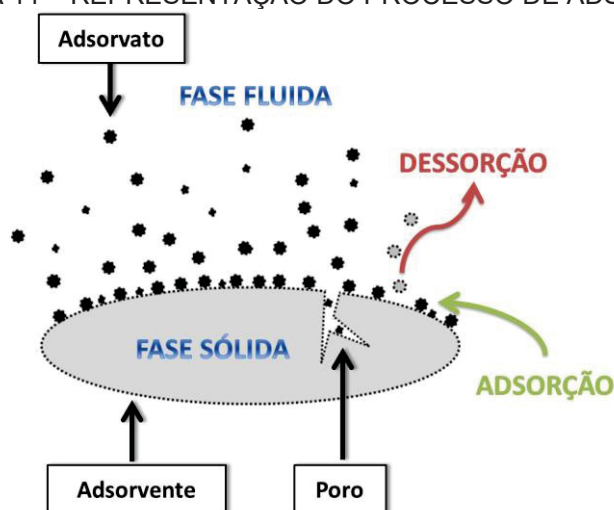
A adsorção é um processo de separação que visa a concentração de um ou mais componentes em uma fase para reduzi-lo(s) em outra, através de mecanismos de transferência de massa que ocorrem em uma superfície sólida (METCALF; EDDY, 2003).

Existem dois conceitos de importante conhecimento para o entendimento do processo de adsorção:

- adsorvato: substância adsorvida pelo adsorvente, gás ou fluido na forma de moléculas ou íons.
- adsorvente: material onde ocorre a adsorção, ou seja, onde o adsorvato é retido.

Quando ocorre a remoção de determinado(s) componente(s) presente(s) em uma solução, através da adsorção, acontece a transferência de espécies solúveis presentes em solução, isto é, na fase fluida, para a superfície do adsorvente. Esse processo ocorre devido às interações físico-químicas entre os grupos funcionais dos adsorventes e o adsorvato (WEBER; SMITH, 1986). O processo de adsorção está representado na FIGURA 11,

FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO



FONTE: Adaptado de Silva (2016)

O processo de adsorção ocorre em quatro fases:

- I. Etapa rápida que envolve o movimento do adsorvato do seio da solução até a interface líquido-sólido (considerando solução líquida). Este transporte pode ocorrer por advecção, através do movimento da solução líquida, ou por difusão, onde o movimento ocorre devido à diferença de concentração de uma região com alta para outra região com baixa concentração.
- II. Etapa lenta onde ocorre o transporte do adsorvato da camada limite até a entrada dos poros por difusão.
- III. Etapa lenta de transporte por difusão do adsorvato no interior dos poros do adsorvente.
- IV. Etapa rápida de ocorrência da adsorção, ou seja, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente (WEBER; SMITH, 1986).

Esta ligação de superfície que acontece entre adsorvato e adsorvente normalmente é classificada como fisiossorção e quimiossorção. A fisiossorção ocorre através de interações físicas, na qual ligações fracas do tipo Van der Waals são verificadas, normalmente se dá a formação de mais de uma camada adsorvida e o processo é reversível. Na quimiossorção ligações fortes, com trocas de elétrons, acontecem entre adsorvato e adsorvente, o processo geralmente é irreversível e ocorre a formação de monocamada adsorvida (RUTHVEN, 1985).

Os processos de adsorção são implementados, em escala de industrial, em basicamente dois modos de operação: Leito fixo e batelada. O modo de operação em batelada consiste na adição do material adsorvente em um tanque com agitação contendo a solução a ser tratada, por um determinado tempo de operação. Fatores como a concentração inicial do adsorvato, a relação massa de adsorvente por volume de solução, as relações de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato (expressas pelas isotermas de equilíbrio) e o tempo de contato, influenciam no rendimento de remoção do adsorvato (GEANKOPLIS, 1993).

O modo de operação em batelada é mais simples de ser desenvolvido e podem ser obtidas informações importantes para um experimento em coluna ou até mesmo em escala piloto. A decisão de manter um modo de

adsorção batelada ou coluna em uma escala industrial está associada ao volume a ser tratado e ao tempo de contato. Para grandes volumes e pequenos tempos de contato o sistema em coluna é mais adequado. Um sistema de agitação em batelada, para grandes volumes, causa um aumento demasiado nos custos de implementação (NASCIMENTO, 2014).

2.4.2 Adsorção em coluna de leito fixo

A operação de adsorção em leito fixo consiste em passar a solução, com o soluto a ser removido, através de um leito empacotado contendo o material adsorvente. É um processo que pode ser automatizado, permite um maior aproveitamento da capacidade do adsorvente, e é possível obtenção de alta purificação da corrente de alimentação (RUTHVEN, 1985; TREYBAL, 1955).

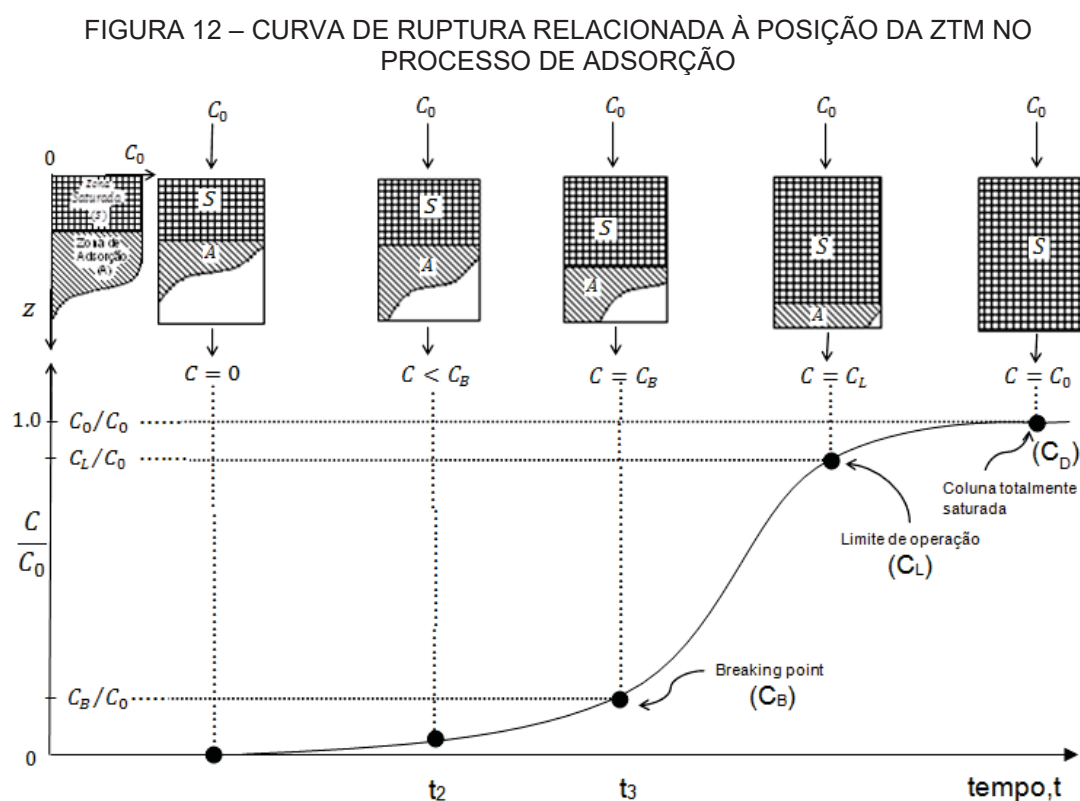
Os experimentos em batelada em conjunto com os ensaios em leito fixo fornecem informações do sistema como tempo de contato e a capacidade de adsorção do leito, tais parâmetros são obtidos através das curvas de ruptura (MORENO-CASTILLA, 2004).

A análise das curvas de ruptura pode ser realizada através do conceito da zona de transferência de massa (ZTM), que se forma no início da coluna onde a adsorção está ocorrendo, e se move através do leito concomitantemente a saturação do adsorvente, até atingir a saída do leito (MORENO-CASTILLA, 2004).

Gráficos de tempo versus C/C_0 representam as curvas de ruptura, em que C/C_0 é a razão entre a concentração do soluto na saída da coluna em um dado tempo t e a concentração do soluto na alimentação. A transferência de massa da solução para o adsorvente inicia-se no primeiro contato logo na entrada do leito. Enquanto a solução passa através do leito, a concentração do soluto no fluido decresce com a distância do leito. Com a passagem contínua de solução, o adsorvente na entrada do leito fica saturado com o soluto, e a adsorção passa a ocorrer em um ponto além da entrada. A concentração na saída permanece próxima de zero até que a zona de transferência de massa alcance a saída do leito (GEANKOPLIS, 1993). A

FIGURA 12 apresenta uma curva de ruptura genérica comparada com a posição da ZTM em diversos pontos do leito fixo.

Antes de atingir o tempo t_2 , a concentração do soluto na saída da coluna é próxima de zero até a ZTM alcançar a saída do leito em t_3 . A concentração de soluto na saída começa a aumentar até atingir C_B , chamado de *break point*, ou ponto de ruptura. Após alcançar este estágio, a concentração da saída aumenta rapidamente até atingir o ponto C_D , que indica o final da curva de ruptura, ou seja, a saturação do leito foi atingida, e a concentração de soluto na saída está muito próxima da concentração de alimentação (SRIVASTAVA et al., 2008).



FONTE: Canteli (2018), adaptado de Weber; Smith (1986).

2.4.3 Bioadsorção

A bioadsorção é o processo de adsorção que utiliza biomateriais de origem animal ou vegetal como material adsorvente, conhecido por biossorvente (FEBRIANTO et al., 2009).

Técnicas tradicionais de separação, como floculação, coagulação, precipitação, métodos eletrolíticos, extração de solvente e troca iônica, etc apresentam diversas limitações, como o uso de produtos químicos tóxicos, mão de obra especializada, geração de resíduos secundários, alto custo, etc. A partir dos variados relatos da literatura, a bioissorção provou ser uma técnica de tratamento eficaz e alternativa para a remoção de corantes, compostos fenólicos e outros compostos orgânicos de soluções que se deseja a separação (THIRUNAVUKKARASU et al., 2021)

Experimentos de bioissorção para remoção de íons prata presentes em soluções aquosas, utilizando o bioissorvente *Klebsiella sp3S1*, bactéria isolada de águas residuais, foram realizados por Munoz; Espínola; Ruiz (2017). Foi previsto por modelagem matemática uma máxima capacidade de bioissorção de 114,1 mg Ag/g biomassa, demonstrando que o bioissorvente utilizado apresenta potencial para aplicação em processos de remoção de íons prata.

A remoção de íons Cu e Pb de soluções aquosas por bioissorção em serragem de pinus foi estudada por Semerjian (2018). A autora obteve capacidades de adsorção de 4,94 mg g⁻¹ para íons Cu e 8,64 mg g⁻¹ para íons Pb na temperatura de 60 °C, demonstrando que o bioissorvente foi efetivo para remoção dos contaminantes estudados.

Carvão ativado proveniente de cascas de banana e laranja foram utilizadas como bioissorvente de corante vermelho reativo (TEMESGEN; GABBIYE; SAHU, 2018). Os autores obtiveram eficiência máxima de remoção de 89,41% para casca de laranja e 70,21% para casca de banana, o que demonstra um potencial dos rejeitos para utilização como bioissorvente para remoção de corantes de efluentes industriais.

Menezes et al. (2021) investigaram a capacidade de remoção de íons cobre de soluções aquosas em ensaios de bioissorção, utilizando bioissorvente produzido a partir de cascas de pequi, os autores obtiveram uma capacidade máxima de remoção de 20,4 mg L⁻¹.

Muitos materiais podem ser empregados como bioissorvente. Em muitos casos resíduos de outros processos apresentam potencial para utilização como material adsorvente, ou então são abundantes, provenientes

de fontes naturais e renováveis, o que torna o desenvolvimento destes materiais viável economicamente (THIRUNAVUKKARASU et al., 2021).

Dentre os potenciais materiais que podem ser empregados para sintetizar biomateriais, destaca-se a sericina, uma das proteínas que constitui o casulo do bicho da seda (*Bombyx mori*). Os casulos são formados basicamente por duas proteínas: a fibroína, corresponde entre 70 e 80% e é o principal componente dos fios da seda; e a sericina, contribuindo com cerca de 20 a 30% do total da massa do casulo e é responsável por manter a fibroína no formato do casulo (PADAMWAR et al., 2005).

A sericina é uma proteína globular, hidrofílica, com peso molecular de 10 a 300 kDa, solúvel em água quente por ser constituída majoritariamente por aminoácidos polares. Apresenta propriedades antioxidantes, capacidade de absorver e liberar umidade facilmente e é biodegradável (LI; XIE, 2005; GIMENES et al., 2016).

Durante o processamento dos casulos para obtenção dos fios de seda, a sericina deve ser removida e é descartada como resíduo. Estima-se que são geradas 50 t de sericina a cada 400 t de casulos secos processados, ou seja, é uma quantidade significativa de um biomaterial sendo descartada (WU et al., 2007).

Apesar das importantes características da sericina, esta proteína apresenta fracas propriedades estruturais e alta solubilidade em água. As características gelatinosas e ampla faixa de peso molecular, resultam em uma estrutura tridimensional frágil (DASH et al., 2009). Uma maneira de usufruir das características positivas da sericina e melhorar suas propriedades estruturais é através da formação de blendas e encapsulamento da proteína em matrizes poliméricas.

Para isso alginato de sódio pode ser utilizado, pois é um polímero que também apresenta facilidade para formar blendas, além disso, a mistura dos dois materiais apresenta potencial para formação de partículas e facilidade para reticulação, característica importante para síntese de biossorvente. Além disso, a obtenção do material em formato de partículas favorece a conformação em coluna para operação contínua e a formação de um leito empacotado uniforme (SILVA, 2016).

O alginato de sódio é um polímero natural que pode ser extraído de algas marrons ou bactérias. Esse polímero é constituído predominantemente por dois tipos de sacarídeo, ou seja, dois monômeros, sendo o ácido β -D-manurônico (M) e o ácido α -L-gulurônico (G).

Características importante do alginato de sódio são biocompatibilidade, baixo custo, biodegradabilidade, viscosificação, além de se gelificar ionicamente na presença de cátions multivalentes, como no caso do íon cálcio - Ca^{2+} (DAEMI; BARAKANI, 2012).

2.5 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Destaca-se a importância da remoção de contaminantes de bebidas destiladas em alambiques de cobre, visto que atualmente os alambiques pouco empregam processo de remediação e controle destes compostos. A utilização de materiais comerciais, como resinas de troca iônica e carvão ativado, para remoção de íons cobre da cachaça, vem sendo reportada em registros em literatura. Enquanto o emprego de biomateriais vem sendo estudado para remoção de diferentes íons metálicos presentes em soluções aquosas.

Alguns trabalhos que utilizaram partículas de sericina e alginato de sódio para remoção de íons metálicos de soluções aquosas. A biossorção de íons cromo em partículas de alginato de sódio e sericina extraída de casulos do bicho-da-seda (*Bombyx mori*), foi estudada por Andrade et al. (2018). Os autores obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de aproximadamente $39,40 \text{ mg g}^{-1}$ a uma temperatura de 55°C . Santos et al. (2020) produziram partículas de sericina e alginato reticuladas com proantocianidinas para recuperação de ouro, chegando a uma capacidade máxima de adsorção de $237,60 \text{ mg g}^{-1}$ a 30°C .

O processo de adsorção de íons paládio em partículas de sericina e alginato de sódio, reticuladas quimicamente por éter diglicídico de polietilenoglicol, foi avaliado por Silva et al. (2021). Os autores obtiveram uma redução de 97% e uma máxima capacidade de adsorção de $0,249 \text{ mmol g}^{-1}$ a 55°C .

Observa-se que os trabalhos de aplicação de bioissorventes, incluindo os trabalhos com aplicação de partícula de sericina e alginato de sódio, na remoção de íons metálicos, possuem ênfase no tratamento de efluentes ou na recuperação destes metais, não sendo encontrados registros da aplicação de bioissorventes no processamento de cachaça.

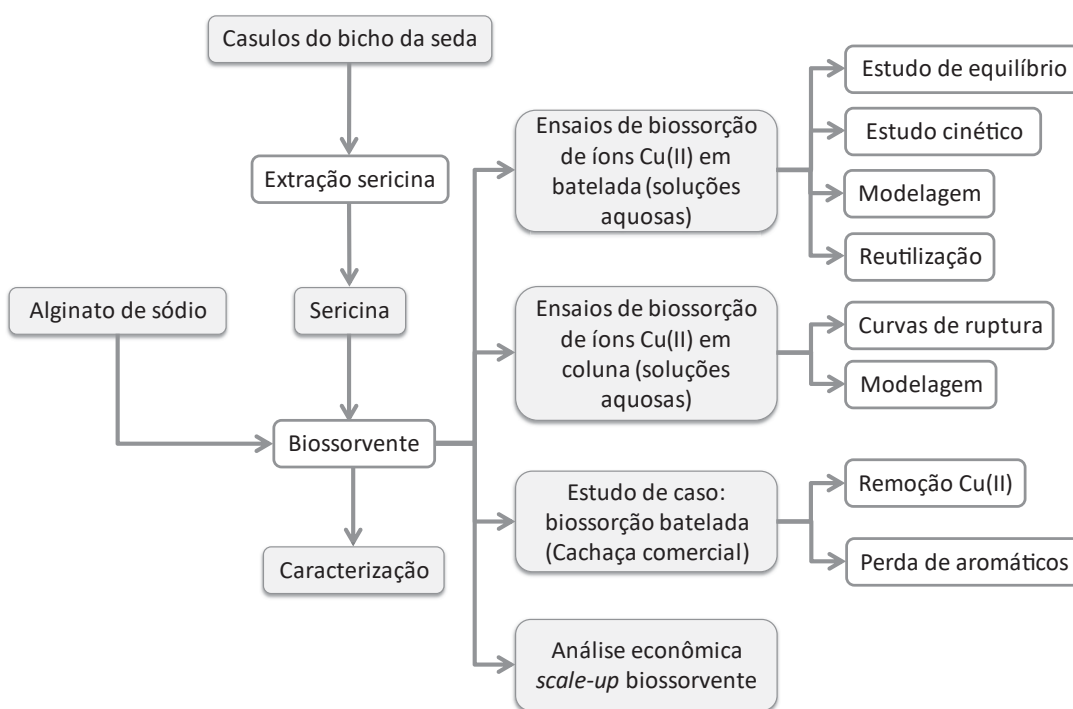
Portanto, destaca-se, no presente trabalho, o caráter inédito do estudo da remoção de íons cobre presentes em cachaça empregando um biomaterial desenvolvido a partir de sericina e alginato de sódio em testes de bioissorção. Ou seja, este trabalho apresenta uma nova proposta tecnológica, inserindo um processo tecnologicamente limpo associado à remoção de contaminantes presentes em uma bebida genuinamente brasileira: a cachaça.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Na FIGURA 13 está apresentado o organograma de desenvolvimento do trabalho. Primeiramente foi realizada a síntese do material bioissorvente utilizando alginato de sódio e sericina, extraída do casulo do bicho da seda, além da caracterização do material confeccionado. Em seguida foram efetuados ensaios em batelada, de equilíbrio e de cinética do processo de bioissorção de íons Cu(II) em soluções aquosas. Experimentos de bioissorção em coluna também foram realizados para avaliação da remoção de íons Cu(II) de soluções aquosas.

Ensaio de bioissorção em batelada com amostras de cachaça foram realizados para avaliação da remoção de íons Cu(II) e possíveis perdas de compostos aromáticos, utilizando o bioissorvente confeccionado e diferentes adsorventes comerciais. Por fim, foi realizada uma análise econômica para *scale-up* da produção do material bioissorvente confeccionado. Na sequência está detalhado cada estágio dos ensaios experimentais, análise e modelagem dos dados.

FIGURA 13 – ORGANOGrama DO PROCEDIMENTO DE BIOISSORÇÃO



FONTE: a autora (2024)

3.1 MATERIAL

Os casulos do bicho-da-seda, utilizados para extração da sericina, foram fornecidos por produtores da região noroeste do Estado do Paraná. Para síntese do bioissorvente foi utilizado alginato de sódio (Sigma-Aldrich, CAS nº: 9005-38-3) e cloreto de cálcio dihidratado (P.A., Neon, CAS nº: 10035-04-8).

As soluções de íons Cu(II) utilizadas nos testes de adsorção foram preparadas a partir da diluição de sulfato de cobre penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Vetec, CAS nº: 7758-99-8) em água destilada. Para quantificação dos íons cobre por espectrofotometria os seguintes reagentes foram necessários: cuprizona (98%, Acros, CAS nº: 370-81-0), etanol anidro (99,5%, Neon, CAS nº: 64-17-5), fosfato de potássio dibásico anidro (K_2HPO_4 , 98%, Vetec, CAS nº: 7758-11-4) e fosfato de potássio monobásico anidro (KH_2PO_4 , Nuclear, CAS nº: 7778-77-0).

A cachaça comercial não envelhecida foi cedida pela empresa Alambique Brasil, localizada em Ortigueira, PR.

Adsorventes comerciais utilizados para análise comparativa com o bioissorvente 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, CAS nº: 39389-20-3).

3.2 SÍNTESE DO BIOSSORVENTE

O material bioissorvente foi confeccionado segundo metodologia proposta por Andrade et al. (2016). Uma solução de sericina foi obtida através da extração desta proteína dos casulos do bicho da seda de acordo com metodologia proposta por Silva et al. (2012). Os casulos do bicho da seda foram inicialmente picados em pedaços de aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$ para facilitar a extração da sericina e a deposição das amostras nos frascos de erlenmeyer de 500 mL.

Aproximadamente 7,5 g de casulo picado e 250 mL de água destilada foram adicionados a frascos erlenmeyer, os frascos foram tampados e

colocados em uma autoclave vertical (Phoenix, Araraquara SP) a 120°C por 40 minutos. A solução de sericina foi separada das fibras mediante filtração a vácuo, em filtro quantitativo Whatman, previamente seco em estufa a 50 °C e pesado.

As fibras restantes foram secas em estufa a 105°C, por 24 horas, e pesadas para determinação do percentual de sericina removida, através da Equação (1).

$$S. E. (\%) = \left(1 - \frac{m_f}{m_i}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

S.E. – percentagem de sericina extraída.

m_i – massa de amostra antes da extração (g).

m_f – massa de amostra após extração (g).

A concentração de sericina na solução obtida foi determinada através da Equação (2).

$$C_{\text{sericina}} = \left(\frac{m_{\text{sericina}}}{V}\right) \quad (2)$$

Onde:

C_{sericina} – concentração de sericina na solução aquosa (g L⁻¹)

m_{sericina} – massa de sericina obtida (g).

V – volume de solução (L).

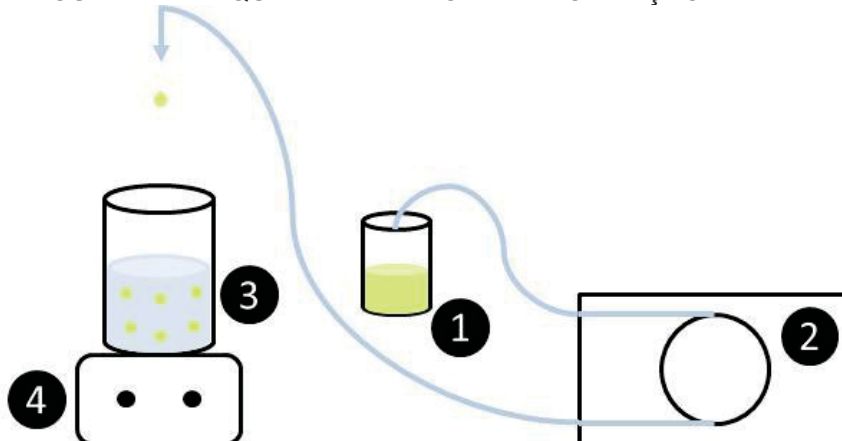
Após determinar a concentração de sericina na solução aquosa, foi necessário concentrar esta solução até uma concentração de 25 g L⁻¹, mediante processo de evaporação da água através da imersão do recipiente que continha a solução em um banho de aquecimento (Quimis, modelo G215M1) e agitação mecânica (IKA RW 20).

Após atingir a concentração de 25 g L⁻¹ de sericina, foi adicionado alginato de sódio a solução em uma proporção de 20 g de alginato para cada

1 L de solução. Em seguida a solução foi agitada em um homogeneizador (POLYTRON PT 3100D) durante 15 minutos a 15000 rpm.

Para realização do encapsulamento da sericina em alginato de sódio uma a solução de CaCl_2 foi preparada a partir da dissolução de cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Neon) em água destilada a uma concentração de 30 g L^{-1} . Com o auxílio de uma bomba peristáltica (MILAN BP 600) a solução de sericina e alginato foi gotejada sobre a solução de CaCl_2 , a qual estava mantida sob agitação por agitador magnético (FISATOM 752A) e com isso as partículas se formaram instantaneamente, conforme apresentado na FIGURA 15. O aparato de formação das partículas está esquematizado na FIGURA 14. Em todos os experimentos foi adotada a mesma distância de 20,0 cm entre o gotejador (saída de solução de sericina e alginato) e a solução de CaCl_2 e a mesma rotação bomba peristáltica de 40 rpm, com isso o tamanho e formato das partículas produzidas foi padronizado.

FIGURA 14 – ESQUEMA APARATO PARA FORMAÇÃO DAS PARTÍCULAS



FONTE: a autora (2024)

1 – Solução de sericina e alginato; 2 – bomba peristáltica; 3 – solução de CaCl_2 ; 4 – agitador magnético.

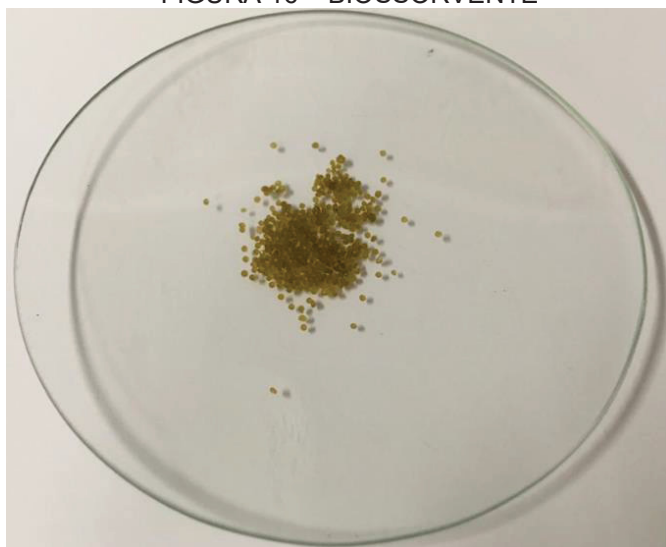
FIGURA 15 – FORMAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE ALGINATO E SERICINA



FONTE: a autora (2024)

Após toda a solução ser gotejada, a agitação foi mantida na solução de CaCl_2 juntamente as partículas durante 12 horas para completar o processo de reticulação. Em seguida as partículas foram lavadas continuamente com água destilada, secas a 50 °C por 24 horas em estufa de secagem (DeLeo) e, por fim, submetidas à reticulação térmica em estufa de circulação (Novaética, modelo 420 - TD) a 100 °C durante 24 horas. Na FIGURA 16 está apresentado o bioissorvente obtido, pronto para os processos de bioissorção, as partículas apresentaram diâmetro médio aproximado de 1,0 mm.

FIGURA 16 – BIOSSORVENTE



FONTE: a autora (2024)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A área superficial e estrutura dos poros das partículas de sericina e alginato foram determinadas por análise de fisissorção de N₂ (Linde, > 99.999% pureza), método BET, a 77 K e pressões $1,2 \times 10^{-3}$ até 0,092 Mpa utilizando o analisador Micromeritics ASAP 2020. A área específica foi determinada utilizando a equação de BET (BRUNAUER et al., 1938) e o volume de poros foi calculado utilizando a adsorção de ponto único a $P/P_0 = 1$. As análises de BET foram realizadas no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

A caracterização morfológica superficial do bioissorvente foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscópio modelo JEOL JSM-6360LV. As amostras foram fixadas em suportes metálicos com fita adesiva dupla face de carbono e metalizadas com ouro. A metalização e a análise de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Análises de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrofotômetro (Bruker Vertex 70) para identificação de grupos funcionais e interações moleculares para o bioissorvente antes e após o processo de bioissorção. Os espectros de transmissão MIR foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} , região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e 32 varreduras. As amostras foram pulverizadas e misturadas com KBr (CAS n°: 7758-02-3) na proporção de 100 mg de KBr para 2 mg de amostra e prensadas em prensa hidráulica de 8 toneladas.

O ponto de carga zero (PCZ) das partículas de bioissorvente foi determinado de acordo com metodologia adaptada de Hameed et al. (2008). Uma quantidade de 50 mL de solução 0,1 M de KCl (Sigma-Aldrich, CAS n°: 7447-40-7) foram transferidas para frascos Erlenmeyer e o pH inicial foi ajustado 2,0 a 13,0 utilizando soluções a 0,1 M de HCl (Isofar, CAS n°: 7647-01-0) e NaOH (Êxodo, CAS n°: 1310-73-2). Em seguida, porções de 50 mg de bioissorvente foram adicionados a cada Erlenmeyer e mantidos sob agitação por 24 horas a 100 rpm em uma incubadora *shaker* orbital (TECNAL, Model TE-412). Para medição dos valores de pH inicial e final foi utilizado um pHmetro (Gehaka PG1800). Um gráfico de pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$

foi plotado e o PCZ foi determinado a partir da faixa em que o pH final não mudou, independentemente do pH inicial.

Foi determinada a densidade real do material bioissorvente pelo método de picnometria de gás hélio. As amostras foram analisadas em picnômetro de gás hélio (Picnômetro AccupycII 1340 – Micromeritics).

3.4 EXPERIMENTOS DE BIOSSORÇÃO EM BATELADA

Com o propósito de avaliar o potencial bioissorutivo do material confeccionado a partir de sericina e alginato de sódio, ensaios cinéticos e de equilíbrio foram realizados para soluções aquosas contendo íons cobre, preparadas a partir da solubilização do sal sulfato de cobre penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em água destilada.

Todos os testes de adsorção em batelada foram realizados em uma incubadora *shaker* com controle de temperatura e agitação (TECNAL, modelo TE-412). A massa de soluto adsorvida pode ser determinada por balanço de massa, através da Equação (3).

$$q_t = [C_0 - C_t] \cdot \frac{V}{m} \quad (3)$$

Onde:

q_t – massa de soluto retida no bioissorvente no tempo t (mg de soluto por grama de adsorvente – mg g^{-1}).

C_0 – concentração inicial de soluto na solução (mg L^{-1}).

C_t – concentração de soluto na solução no tempo t (mg L^{-1}).

V – volume de solução (L).

m – massa de adsorvente (g).

3.4.1 Efeito do pH nos processos de bioissorção de íons Cu(II) em solução aquosa

A influência do pH da solução na capacidade de bioissorção das partículas de sericina e alginato foi avaliada para os íons Cu(II). Para isso,

foram mantidos constantes a concentração inicial de soluto, massa de bioissorvente, volume de solução e temperatura, o pH das amostras foi alterado através da adição de solução 0,1 M de hidróxido de sódio quando se deseja aumentar o pH, ou solução 0,1 M de ácido clorídrico quando a redução do pH é necessária, com aferição realizada por pHmetro (GEHAKA PG1800).

As condições adotadas para verificar o efeito do pH foram: concentração da solução de 25,0 mg L⁻¹ de íons Cu (II) e valores de pH 2,0; 3,0; 4,0; 4,77; 5,0. Os valores adotados foram fixados conforme o intervalo de especiação do cobre, onde a espécie catiônica Cu²⁺ é majoritária (GIMENESA et al., 2016).

3.4.2 Estudo de equilíbrio de adsorção de íons Cu(II)

Para obtenção das isotermas foram adicionados 30 mL de solução aquosa contendo íons cobre em diferentes concentrações em Erlenmeyers de 125 mL, contendo 30 mg do bioissorvente. Os frascos foram vedados e inseridos na incubadora. Após 48 horas as amostras foram retiradas, filtradas em papel filtro qualitativo (Whatman) e reservadas para análise por espectrofotometria UV. As condições experimentais para realização das isotermas foram as seguintes:

- Concentrações de íons Cu(II) (mg L⁻¹): 60 a 1000.
- Temperaturas (°C): 20 - 40 - 60.

A modelagem matemática do equilíbrio de adsorção foi realizada para os modelos de Langmuir (1919), Freundlich (1906) e Temkin (1940). Os modelos estão apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 – MODELOS EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Modelo	Mecanismo	Equação	
Langmuir	- Adsorção em monocamada - Superfície homogênea - Energia uniforme nos sítios - Sem interação entre as moléculas adsorvidas	$q_{EQ} = \frac{q_M \cdot K_L \cdot C_{EQ}}{1 + K_L \cdot C_{EQ}}$	(4)
Freundlich	- Superfície heterogênea - Distribuição de energia diminui exponencialmente	$q_{EQ} = K_F \cdot C_{EQ}^{1/n}$	(5)
Temkin	- Distribuição uniforme de energia até uma máxima energia - Calor de adsorção diminui linearmente com a diminuição dos sítios livre	$q_{EQ} = \frac{R \cdot T}{b} \cdot \ln(K_T \cdot C_{EQ})$	(6)

sendo q_M a máxima capacidade de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), K_L a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}), C_{EQ} a concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich ($\text{L}^n \text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1}$), n é o fator de heterogeneidade para o modelo de Freundlich, que representa a intensidade da adsorção, K_T a constante de equilíbrio de Temkin, R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura de adsorção (K), e b é um valor associado ao calor de adsorção (RUTHVEN,1985; HAMEED; TAN; AHMAD, 2008).

Os parâmetros termodinâmicos foram estimados a partir das constantes de equilíbrio de adsorção (K_{EQ}) obtidas em cada temperatura analisada. As constantes de equilíbrio representam a distribuição do soluto entre as fases sólida e líquida no equilíbrio, e foram calculadas de acordo com a metodologia proposta por Khan; Singh (1987). A entalpia (ΔH_{ADS}) e a entropia (ΔS_{ADS}) de adsorção foram calculadas através da inclinação e da interseção da equação de Van't Hoff (Equação (7)). A Equação (8) foi utilizada para calcular a energia padrão livre de Gibbs da adsorção.

$$\ln K_{EQ} = \frac{\Delta S_{ADS}}{R} - \frac{\Delta H_{ADS}}{R \cdot T} \quad (7)$$

$$\Delta G_{ADS} = -R \cdot T \cdot \ln K_{EQ} \quad (8)$$

3.4.3 Cinéticas de adsorção de íons Cu(II)

O procedimento para realização das cinéticas foi similar ao realizado para estudo do equilíbrio, foram adicionados 30 mL de solução aquosa

contendo íons cobre em frascos Erlenmeyer de 125 mL, com 30 mg do bioissorvente, os frascos foram vedados e inseridos na incubadora.

Atingido o tempo estipulado, o respectivo Erlenmeyer foi retirado e a solução imediatamente filtrada em papel filtro qualitativo (Whatman) para parar o processo de adsorção. A solução foi reservada para posterior quantificação por espectrofotometria UV. Os ensaios cinéticos foram realizados nas seguintes condições:

- Concentração de íons cobre: 25 mg L⁻¹.
- Temperaturas (°C): 20 – 40 – 60.
- Tempos (min): 2 – 5 – 10 – 30 – 60 – 120 – 180 – 360.

Os seguintes modelos foram ajustados para avaliar o mecanismo cinético do processo de bioissorção: pseudo-primeira-ordem de Lagergren (PFO), pseudo-segunda-ordem (PSO), difusão intrapartícula de Weber-Morris, difusão homogênea no sólido (*homogeneous solid diffusion model* - HSDM), transferência de massa em filme externo, e modelo sem adsorção no núcleo (*shrinking core model*) o qual faz uma analogia ao modelo de reações heterogêneas sem reação no núcleo (JENA et al., 2003,; LEVENSPIEL, 1972).

Os modelos PFO (Equação (9)) e PSO (Equação (10)) são modelos cinéticos que consideram a ocorrência dos mecanismos de adsorção similar ao processo de reação química (HO; MCKAY, 1999). O modelo de PFO é utilizado para explicar o estágio inicial do processo de adsorção, enquanto o modelo PSO pode descrever todo o processo (MOUSSOUT et al., 2018).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_{EQ} - q_t); q_0 = 0 \quad (9)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_{EQ} - q_t)^2; q_0 = 0 \quad (10)$$

Sendo K_1 e K_2 as constantes cinéticas dos modelos de PFO e PSO, q_{EQ} (mg g⁻¹) e q_t (mg g⁻¹) as quantidades de soluto adsorvida no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

Os demais modelos ajustados levam em conta mecanismos de transferência de massa. As etapas que geralmente controlam os processos

de adsorção são a difusão externa, ou seja, o transporte do adsorvato do seio da solução para a camada líquida que circunda a superfície do sólido; e a difusão intrapartícula, isto é, a difusão do adsorvato da camada líquida em torno do adsorvente até seus poros internos. Os dois modelos de difusão interna utilizados foram o de Weber-Morris (Equação (11)) e o HSDM (Equação (12)) (QIU et al., 2009).

$$q_t = K_{WM} \cdot \sqrt{t} \quad (11)$$

$$q_t = q_{EQ} \cdot \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} \cdot \exp(-i^2 \cdot K_D \cdot t) \right] \quad (12)$$

Onde K_{WM} é a constante do modelo de Weber-Morris e K_D é a constante de difusão do modelo HSDM.

O modelo de transferência de massa em filme externo utilizado foi o modelo descrito por Puranik et al. (1999), e é representado pelas Equações (13) e (14).

$$\frac{dC_t}{dt} = -K_{TM} \cdot [C_t - C_{I,t}] \quad (13)$$

$$\frac{dC_{I,t}}{dt} = \frac{V \cdot K_{TM}}{m \cdot q_M \cdot K_L} \cdot [1 + K_L \cdot C_{I,t}]^2 \cdot [C_t - C_{I,t}] \quad (14)$$

Onde C_t e $C_{I,t}$ são as concentrações de soluto no seio da solução e no filme líquido que circunda a superfície do biossorvente, respectivamente, K_{TM} é o coeficiente convectivo de transferência de massa, V é volume de solução (L), m é a massa de adsorvente (g) e K_L é a constante do modelo de isoterma de Langmuir.

O modelo matemático derivado do modelo sem reação no núcleo considera os efeitos da resistência de transferência de massa externa e da difusão intrapartícula no poro do adsorvente. A dedução deste modelo e todas as hipóteses adotadas, encontram-se no APENDICE I deste documento. A resolução concomitante das Equações (15) e (16) considerando o equilíbrio (isoterma de Langmuir), e relação entre a

transferência de massa externa (k_f) e coeficiente de difusão intrapartícula (D_{EF}) na região saturada constante (Biot mássico – Bi).

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{Bi}{r^2} \cdot \frac{C_0}{\rho_{ADS} \cdot \bar{Q}} \cdot [C_t^* - C_{EQ}^*] \quad (15)$$

$$\frac{dC_t^*}{d\tau} = \frac{N(C_t^*, r)}{M(C_t^*, r)} \cdot \frac{dr}{d\tau} \quad (16)$$

$$M(C_t^*, r) = 1 + \frac{C_H \cdot [1 - r^3] \cdot K_1}{(1 + K_2 \cdot C_{EQ}^*)^2} \cdot \frac{Bi \cdot [1 - r]}{[Bi \cdot (1 - r) + r]} \quad (17)$$

$$N(C_t^*, r) = 3C_H \cdot r^2 \cdot q_{EQ} - \frac{C_H \cdot [1 - r^3] \cdot K_1}{(1 + K_2 \cdot C_{EQ}^*)^2} \cdot \frac{Bi \cdot C_t^*}{[Bi \cdot (1 - r) + r]^2} \quad (18)$$

Os termos adimensionais utilizados para simplificar a resolução do modelo estão descritos nas Equações (19) a (24)

$$C_t^* = \frac{C_t}{C_0} \quad (19) \quad r = \frac{r_c}{R_A} \quad (20)$$

$$C_{EQ}^* = \frac{C_{EQ}}{C_0} \quad (21) \quad Bi = \frac{k_f \cdot R_A}{D_{EF}} \quad (22)$$

$$C_H = \frac{m}{C_0 \cdot V} \quad (23) \quad \tau = \frac{D_{EF} \cdot t}{R_A^2} \quad (24)$$

Onde R_A é o raio da partícula adsorvente (m), r_c é o raio não adsorvido (m), D_{EF} é o coeficiente de difusão efetivo no adsorvente ($m^2 \text{ s}^{-1}$), k_f é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida ($m \text{ s}^{-1}$). As condições iniciais do problema são:

$$t = 0 \quad \tau = 0 \quad r = 0,9999 \quad C_t^* = 1$$

3.4.4 Dessorção em batelada e ciclos de reutilização do biossorvente

A possibilidade de reutilização dos materiais adsorventes em processos de adsorção é fundamental para aplicações práticas (KYZAS et al., 2012). Com o objetivo de avaliar a capacidade de reutilização das partículas de sericina e alginato foram realizados cinco ciclos de adsorção-dessorção de íons Cu(II) (YI et al., 2018).

Os ensaios, tanto de adsorção quanto de dessorção, foram realizados em incubadora *shaker* com controle de temperatura e agitação (TECNAL, modelo TE-412) a uma temperatura de 20 °C, a 150 rpm de rotação, a uma proporção de 1,0 mg L⁻¹ de biossorvente em solução. Para o processo de adsorção foi utilizada uma solução de Cu(II) a 25 mg L⁻¹ mantendo-se um tempo de adsorção de 180 minutos.

Após a adsorção, as partículas foram submetidas ao processo de dessorção em uma solução 0,3 M de HCl por 60 minutos. Após o processo de dessorção as partículas foram lavadas continuamente em água destilada até que o pH da água de lavagem fosse aproximadamente o mesmo antes e após a lavagem. Então os ciclos de adsorção-dessorção se repetiram até completar 5 sequências. Todas as amostras de solução de Cu(II) pós adsorção foram submetidas a análise por espectrofotometria UV para avaliação da capacidade adsorptiva do biossorvente após os ciclos de adsorção-dessorção e se houve perdas significativas.

3.5 TESTES DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

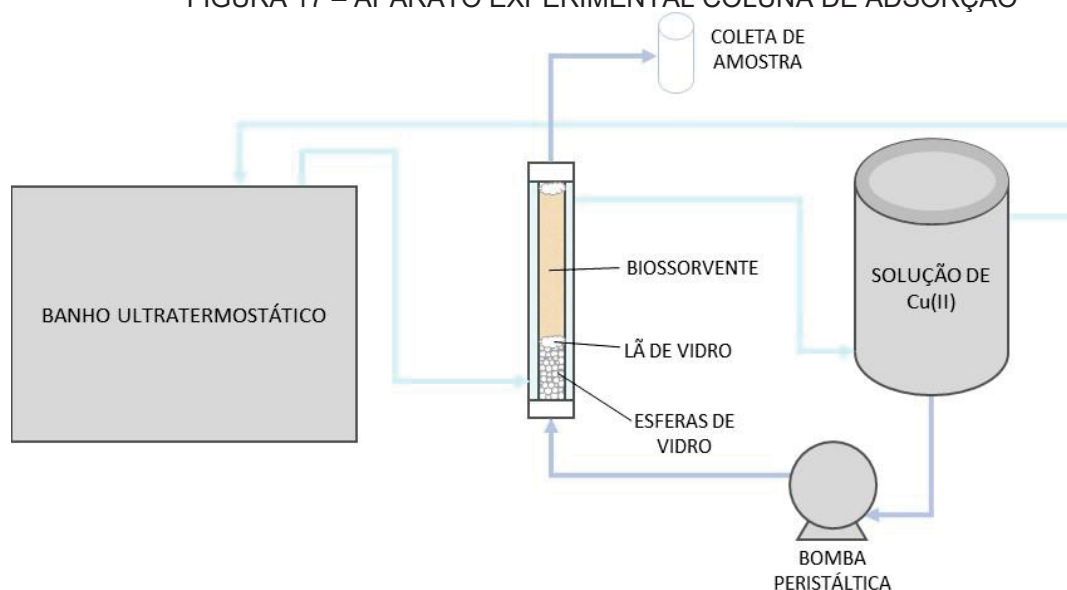
Após os estudos conduzidos em modo batelada, foram realizadas foram realizados experimentos de biossorção em sistema contínuo em coluna de leito fixo. De acordo com alguns resultados obtidos nos ensaios em batelada, foram estabelecidas algumas condições como temperatura e concentração de Cu(II) em solução aquosa para os ensaios de biossorção em leito fixo.

A metodologia empregada foi adaptada de Canteli et al. (2014). O empacotamento do leito fixo foi feito de forma a garantir um fluxo adequado

de solução através do leito. Inicialmente foram inseridas na coluna esferas de vidro, com diâmetro aproximado de 3 mm, até atingir uma altura de 3 cm, aproximadamente, com o objetivo de manter uniforme o fluxo da solução em todo o raio do leito. Em seguida, foi adicionada uma quantidade de 5 mm de lã de vidro, servindo como suporte ao bioissorvente, que foi então adicionado a coluna, em quantidades pré-estabelecidas. Antes de iniciar o processo de bioissorção, a coluna foi alimentada com água destilada para remoção de bolhas do leito e o sistema mantido estagnado por 12 horas antes do início dos experimentos.

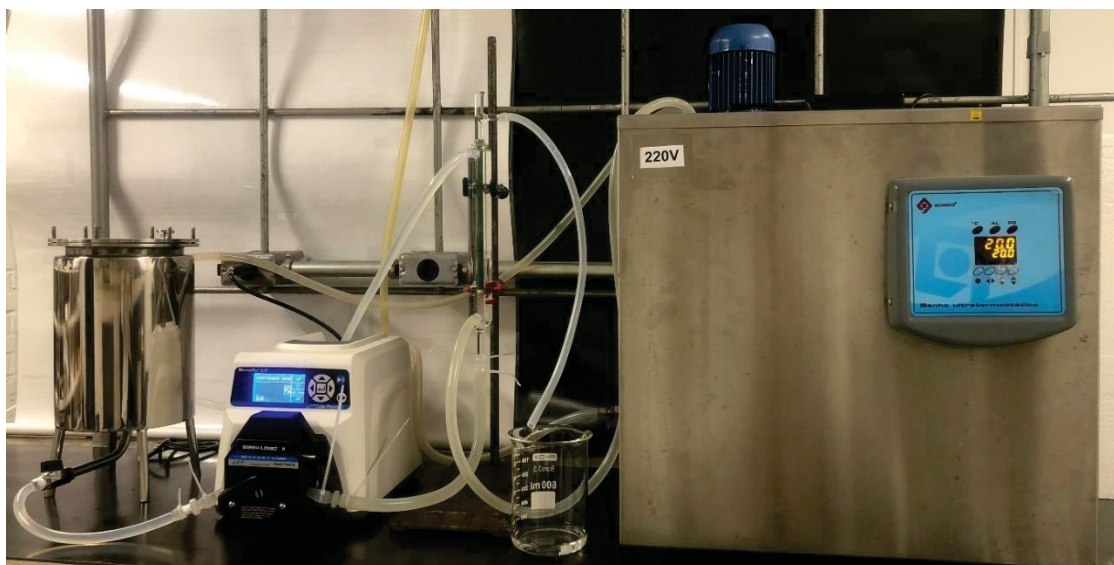
Após o preparo da coluna, a solução com o adsorvato foi alimentada ao leito, em fluxo ascendente e com o auxílio de uma bomba peristáltica (Masterflex® L/S Digital Drive). A concentração de adsorvato foi monitorada na saída da coluna e a operação foi mantida até a concentração final de adsorvato atingir 90% da concentração de alimentação, este valor foi adotado devido às restrições das condições experimentais. A temperatura do leito e do tanque de alimentação da solução foi controlada através de um banho ultratermostático (BRASEQ, modelo TC 502P). O aparato experimental está representado na FIGURA 17. Na FIGURA 18 está apresentada a bancada experimental utilizada nos ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, enquanto a FIGURA 19 mostra os três estágios do leito adsorvente durante o processo de adsorção.

FIGURA 17 – APARATO EXPERIMENTAL COLUNA DE ADSORÇÃO



FONTE: a autora (2024)

FIGURA 18 – BANCADA EXPERIMENTAL ENSAIOS COLUNA DE ADSORÇÃO



FONTE: a autora (2024)

FIGURA 19 – LEITO EMPACOTADO COM BIOSSORVENTE EM TRÊS ETAPAS DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO



FONTE: a autora (2024)

(a) Antes da adsorção; (b) durante processo de adsorção; (c) leito saturado

Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura de 20 °C e em uma coluna com diâmetro de 5 mm.

Primeiramente foram realizados ensaios para avaliar a influência de três parâmetros operacionais de adsorção em coluna e as seguintes condições foram avaliadas:

- Vazão de alimentação (mL min^{-1}): 2 – 5.
- Massa de adsorvente (g): 0,5 – 1,0 – 2,0 – 4,0.
- Concentração de alimentação (mg L^{-1}): 25 - 50 – 100.

Após os resultados obtidos nesta primeira bateria de experimentos em leito fixo e com a finalidade de obter a curva de ruptura completa dentro das

condições experimentais disponíveis, foram realizados novos ensaios para diferentes vazões de alimentação e massa de bioissorvente, mantendo a concentração inicial de íons Cu(II) em 25 mg L⁻¹, de acordo com delineamento fatorial 2², com triplicata do ponto central – ensaio 5 (TABELA 6).

TABELA 6 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA AVALIAÇÃO DA VAZÃO E MASSA DE BIOSSORVENTE

Ensaio	Vazão (mL min ⁻¹)	Massa de bioissorvente (g)
1	2,0	2,0
2	1,0	2,0
3	2,0	1,0
4	1,0	1,0
5	1,5	1,5

A quantidade total de íons Cu(II) removidos (q_{total} (mg)) foi calculada através da Equação (25), enquanto a capacidade de remoção do leito (q_{leito} (mg g⁻¹)) foi calculada através da Equação (26).

$$q_{\text{total}} = \frac{QC_0 t_{\text{sat}}}{1000} \quad (25)$$

$$q_{\text{leito}} = \frac{q_{\text{total}}}{m} \quad (26)$$

Para estimar a porosidade do leito (ε), primeiramente foi medido o volume de vazios (V_V) do leito, ou seja, o volume ocupado por água necessário para preencher o leito. Antes do início dos experimentos de adsorção em coluna, ao preencher o leito com água foi contabilizado o tempo para preenchimento do leito com água, sabendo-se a vazão de água na bomba (Q) e o tempo para preenchimento (t), o volume de vazios do leito é obtido através da multiplicação da vazão pelo tempo (Equação (27)).

$$V_V = Q \cdot t \quad (27)$$

A porosidade do leito foi estimada através da Equação (28).

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V_L} \quad (28)$$

onde V_L é o volume total do leito preenchido pelo bioissorvente, calculado pela Equação (29).

$$V_L = \frac{\pi D_L^2}{4} \cdot Z \quad (29)$$

onde D_L é o diâmetro da coluna (cm) e Z é a altura do leito (cm).

Foram avaliados três modelos matemáticos de curva de ruptura para o entendimento dos mecanismos de adsorção das partículas de sericina e alginato em coluna de leito fixo: Yoon-Nelson, Thomas e Yan.

O modelo de Yoon-Nelson (YOON; NELSON, 1984) não requer informações detalhadas sobre as propriedades físicas do leito, características do adsorvato ou tipo de adsorvente. Este modelo é utilizado para estimar o desempenho da curva de ruptura para um único componente, sua forma linearizada está representada pela Equação (30).

$$\ln \frac{C_t}{C_0 - C_t} = k_{YN}t - \tau_{YN}k_{YN} \quad (30)$$

onde k_{YN} é a constante do modelo de Yoon e Nelson (min^{-1}), e τ_{YN} é o tempo necessário para que o leito atinja 50% da saturação.

O modelo de Thomas (THOMAS, 1944) considera a isoterma de Langmuir e o processo de adsorção descrito por uma expressão de pseudo segunda ordem, assim é realizada a estimativa da capacidade adsortiva do leito e as curvas de ruptura pelo ajuste do modelo aos dados experimentais. Além destas considerações, este modelo é adequado quando as resistências de difusão externa e interna e a dispersão axial e radial na coluna são desprezíveis (AKSU; GÖNEN, 2004; HAN et al., 2008; AHN et al., 2021). A forma linearizada do modelo de Thomas está apresentada pela Equação (31).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_{Th}m}{Q} - k_{Th}C_0t \quad (31)$$

onde k_{Th} ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$) é a constante do modelo de Thomas e q_{Th} (mg g^{-1}) é a capacidade adsortiva do leito.

Por fim, o último modelo ajustado aos dados foi o modelo de Yan (YAN et al., 2001). Este modelo se baseia nas evidências experimentais do modelo de Thomas e minimiza os erros de outros modelos, principalmente nos períodos de tempos baixos ou longos nas curvas de ruptura. Sua forma linearizada está apresentada na Equação (32).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_Y \ln(Q \cdot t) - k_Y \ln\left(\frac{q_Y m}{C_0}\right) \quad (32)$$

onde k_Y é a constante do modelo de Yan e q_Y (mg g^{-1}) é a capacidade adsortiva do leito.

O ajuste de todos os modelos foi obtido por análise de regressão não linear com intervalo de confiança de 95%. A validação dos modelos foi determinada pelo coeficiente de determinação (R^2) e erro percentual relativo médio (EM). O *software Statistica* (versão 12, EUA) foi utilizado para a análise dos dados.

3.6 ESTUDO DE CASO: ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM BATELADA EM AMOSTRAS DE CACHAÇA

Após a realização do estudo de bioissorção de íons Cu(II) no bioissorvente desenvolvido a base de sericina e alginato de sódio em solução aquosa, ensaios de bioissorção também foram realizados com amostra comercial de cachaça para avaliação do comportamento do bioissorvente em uma matriz real e identificar o desempenho na remoção do íons cobre e o impacto na qualidade do produto em relação a perdas aromáticas. Ensaios adicionais, utilizando carvão ativado (Carbomafra, Brasil) e resina Amberlite® IRC120-H foram realizados para fins de comparação de desempenho frente ao bioissorvente desenvolvido neste trabalho.

A cachaça bruta foi caracterizada quanto a pH, acidez e teor alcoólico a 20 °C, com metodologias propostas pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). O pH foi determinado a partir de análise direta em medidor de pH. A acidez foi determinada por titulação da amostra com NaOH (0,1 M) e fenolftaleína em etanol (1%, m/v) como indicador. O teor alcoólico foi obtido utilizando um alcoolômetro.

Além disso, antes e após o processo de adsorção, as amostras de cachaça foram submetidas a análise para quantificação de cobre e determinação do perfil de compostos químicos.

3.6.1 Adsorção de cobre e avaliação de perdas de compostos químicos ligados a qualidade da cachaça

Os ensaios de adsorção com amostras comerciais de cachaça foram realizados na temperatura de 20 °C, que foi a que se obteve melhores resultados para remoção de íons Cu(II) de soluções aquosas.

Os ensaios foram realizados em triplicata para o bioissorvente de sericina e alginato e os materiais comerciais, carvão ativado e resina Amberlite, adicionando 100 mg do adsorvente a frascos Erlenmeyer, juntamente a 100 mL de cachaça. A mistura foi mantida sob agitação a uma velocidade de 150 rpm em incubadora *shaker* por 4 horas.

Ao fim dos ensaios a cachaça foi filtrada em papel filtro qualitativo, e separada para posteriores análises. As amostras após o processo de bioissorção foram submetidas a análise de perfil aromático e quantificação de cobre para avaliar o potencial de remoção deste íon metálico pelos adsorventes avaliados.

3.7 PERFIL DE COMPOSTOS QUÍMICOS DA CACHAÇA

Para determinação do perfil de compostos químicos da cachaça, a bebida foi injetada em um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de massas (CG-MS), conforme sequência descrita: 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 μ m), 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.

3.8 QUANTIFICAÇÃO DO COBRE

A quantificação de íons Cu(II) em solução foi realizada por espectrofotometria (Espectrofotômetro UV-Vis SHIMADZU 1800) a partir da complexação dos íons Cu(II) com cuprizona, etanol anidro e tampão fosfato pH 8,00, formado a partir da dissolução de potássio dibásico anidro e fosfato de potássio monobásico anidro em água destilada (LAMBDIN; TAYLOR, 1968; KHORMAEI et al., 2007). Essa complexação torna azul a cor da solução a ser analisada, sendo que quanto maior a concentração de íons cobre, mais intensa a coloração, sendo possível a leitura espectrofotométrica.

3.9 SCALE-UP: PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS DE SERICINA E ALGINATO DE SÓDIO E PROCESSAMENTO DE CACHAÇA

3.9.1 **Análise econômica produção do bioissorvente em escala**

Com base nos resultados experimentais obtidos para produção das partículas de sericina e alginato, foi realizada uma análise econômica para avaliação de viabilidade para produção em escala deste bioissorvente.

Sendo a sericina considerada um subproduto da indústria da seda, a qual é descartada como efluente de processo, estima-se que a cada 400 t de casulos secos processados, são geradas 50 t de sericina, aproximadamente (WU et al., 2007)

No Brasil, segundo os dados mais recentes do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção de casulos foi de 1,8 mil toneladas em 2022. Ou seja, neste ano, a estimativa da quantidade de

sericina gerada foi de 225 t. As seguintes considerações foram adotadas para realização da análise econômica:

- a) Uma indústria de médio porte para produção de partículas de sericina e alginato de sódio foi instalada junto a uma indústria de fabricação de seda situada na região norte do estado do Paraná;
- b) Foi considerada a utilização de aproximadamente 10% da produção nacional de sericina, ou seja, uma disponibilidade anual de cerca de 22,5 t;
- c) Cerca de 250 dias/ano, 8 h/dia;
- d) Os valores foram calculados em dólares americanos, com uma conversão de 5,30 R\$/US\$;
- e) Para os cálculos de consumo energético foram consideradas as tarifas industriais com impostos para o Brasil de US\$ 91,00/MWh (ABRADEE, 2020).

A análise econômica foi realizada de acordo com Arantes et al. (2024), considerando a taxa de retorno de investimento (ROI, *Rate of Return of Investment*) como principal variável de resposta para avaliação da viabilidade. O dimensionamento e custos dos equipamentos foram calculados considerando a síntese do material bioissorvente utilizado nas etapas experimentais deste trabalho.

3.9.2 Avaliação do tratamento da cachaça em escala - batelada

Foi realizada uma análise para tratamento em escala de remoção de íons Cu(II), para diferentes volumes de cachaça, para determinação da massa necessária de bioissorvente de sericina e alginato de sódio e de carvão ativado, para fins comparativos, visto que o carvão ativado é um material adsorvente comumente utilizado em processos de adsorção e remoção de metais pesados. O carvão ativado de referência escolhido, é o destacado por Mesquita et al. (2006), pois contém informações acerca da isoterma de equilíbrio da adsorção de íons cobre em condições similares a estudadas neste trabalho. Os valores das constantes da isoterma obtidas

pelos autores e consideradas para os cálculos de *scale-up* neste trabalho foram: $q_M = 6,48 \text{ mg g}^{-1}$ e $K_L = 0,094 \text{ L mg}^{-1}$.

Primeiramente foi considerada uma cachaça com concentração inicial de 25 mg L^{-1} de íons Cu(II) , simulando-se uma redução até concentração final de 5 mg L^{-1} , limite estabelecido em legislação para o metal.

Na sequência foram simulados dois cenários com reduções de 90%, 99% e 99,9% da concentração inicial de cobre: um deles com concentração inicial de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ de íons Cu(II) , mesma concentração inicial da cachaça artesanal utilizada nos ensaios; o segundo com concentração inicial de 10 mg L^{-1} .

A estimativa da massa de adsorvente requerida para a recuperação estabelecida em diferentes volumes de batelada foi estimada mediante avaliação de projeto de sistema de adsorção em batelada, apresentada em Geankoplis (1993), vide APENDICE 2.

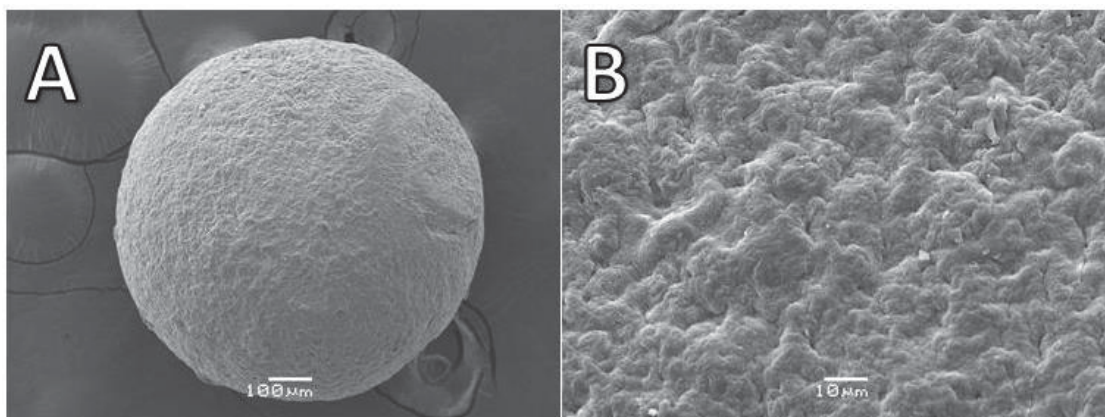
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de MEV foi realizada para caracterização da morfologia superficial do material bioissorvente. Na FIGURA 20 estão apresentadas as imagens obtidas.

FIGURA 20 – MEV DO BIOSSORVENTE



FONTE: a autora (2024)

A e B – partícula de alginato e sericina (aumentos de 100 e 1000 vezes respectivamente);

É possível notar que o material confeccionado em sericina e alginato de sódio apresenta uma superfície pouco porosa e uma forma aproximadamente esférica. Nas imagens de MEV é possível observar também que através do procedimento experimental adotado, foi obtida uma composição homogênea da blenda.

4.1.2 Área superficial, volume de poros e densidade real

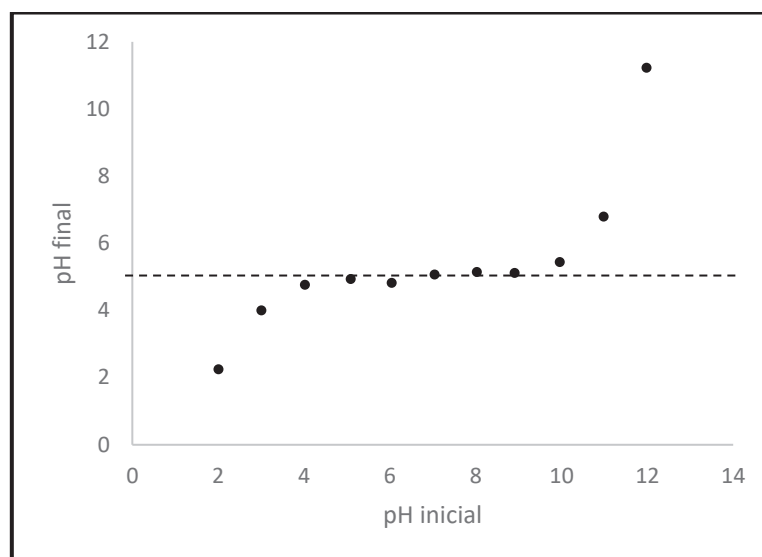
As análises de BET indicaram que o volume dos poros das partículas de sericina e alginato é de $8,82 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, tamanho dos poros de 0,34 nm, revelando uma morfologia microporosa de acordo com a IUPAC (THOMMES et al., 2015) e área superficial de $10,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, maior que obtido por Andrade et al. (2018) para partículas de sericina e alginato ($2,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e por Chen et al. (2011) para sericina pura em pó hidrolisada ($1,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Portanto, além do encapsulamento com alginato de sódio promover uma melhoria nas propriedades estruturais da sericina, ocasionou um aumento na área superficial do bioissorvente, característica relevante para utilização do material em processador de bioissorção.

A densidade real encontrada para as partículas de sericina e alginato foi de $1,616 \text{ g cm}^{-3}$, similar ao valor de $1,33 \text{ g cm}^{-3}$ encontrado por Andrade et al. (2018), para partículas de sericina e alginato.

4.1.3 Ponto de carga zero

Com a finalidade de descobrir a carga superficial do bioissorvente nas condições experimentais, foi determinado o ponto de carga zero. Na FIGURA 21 está apresentada a relação entre o pH inicial e o pH final da solução.

FIGURA 21 – PONTO DE CARGA ZERO DO BIOSSORVENTE



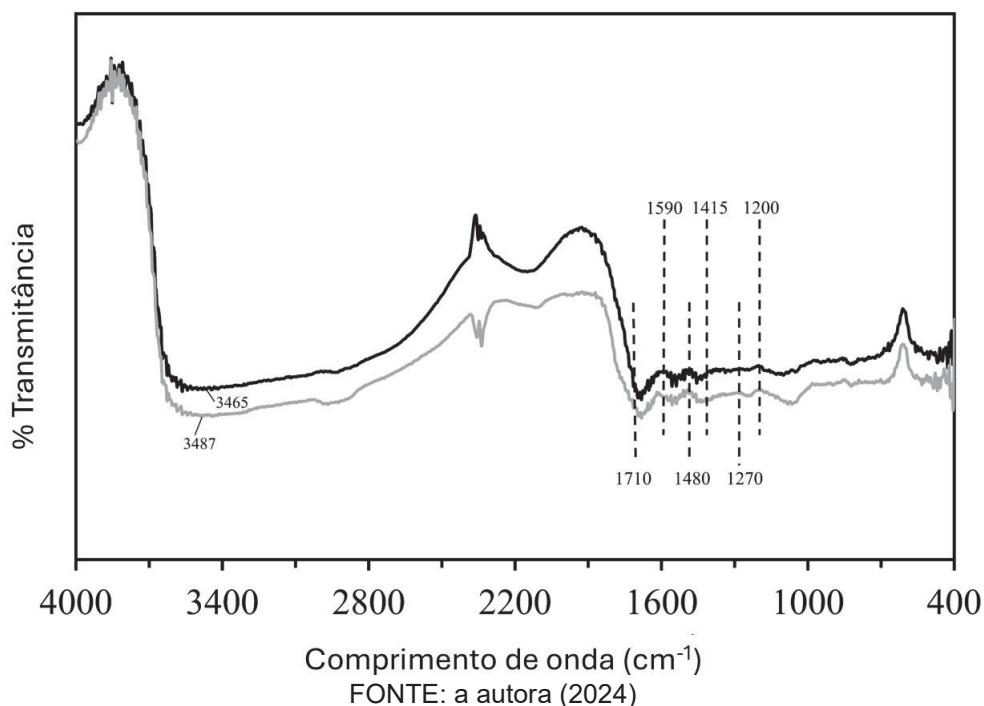
FONTE: a autora (2024)

A região do gráfico onde o valor do pH final não varia, independentemente do valor do pH inicial, é o valor do ponto de carga zero, o qual é igual a 5,0, isso que significa que neste valor de pH a carga da superfície das partículas de sericina e alginato é zero. Como a carga dos íons Cu (II) é positiva, a bioissorção é favorecida quando a carga do bioissorvente é negativa, ou seja, quando o processo de bioissorção é realizado em valores de pH acima do valor do ponto de carga zero.

4.1.4 Análise de FTIR

A análise de FTIR foi realizada com o objetivo de determinar os grupos funcionais presentes no material bioissorvente. O espectro de FTIR das partículas de sericina e alginato está apresentado na FIGURA 22.

FIGURA 22 – ESPECTRO DE FTIR DAS PARTÍCULAS DE SERICINA E ALGINATO ANTES E APÓS ADSORÇÃO



Grupos proteicos característicos ficaram evidentes no espectro: amida I (1710–1590 cm⁻¹), amida II (1570–1480 cm⁻¹), e amida III (1270–1200 cm⁻¹) (ERAMOTO et al., 2008). O pico atribuído a amida I está relacionado às vibrações de alongamento do grupo C = O (TERAMOTO; MIYAZAWA, 2005). As bandas de absorção da amida II estão associadas as vibrações de flexão N-H e de alongamento C-N, enquanto a vibração de alongamento C-N acoplada à vibração de flexão N-H representa a amida III (DA SILVA et al., 2016).

Em torno de 1415 cm⁻¹ foi detectado um pico que pode ser associado ao alginato de sódio, de acordo com Ribeiro et al. (2004), em 1420 cm⁻¹ há uma banda característica do alginato de sódio puro, relacionado ao alongamento assimétrico de íons COO⁻.

Os picos entre 3600 e 3200 cm⁻¹ estão relacionados ao alongamento de vibração dos grupos O-H, e em torno de 1600 cm⁻¹ está associado ao grupo alqueno C=C (ANDRADE et al., 2016).

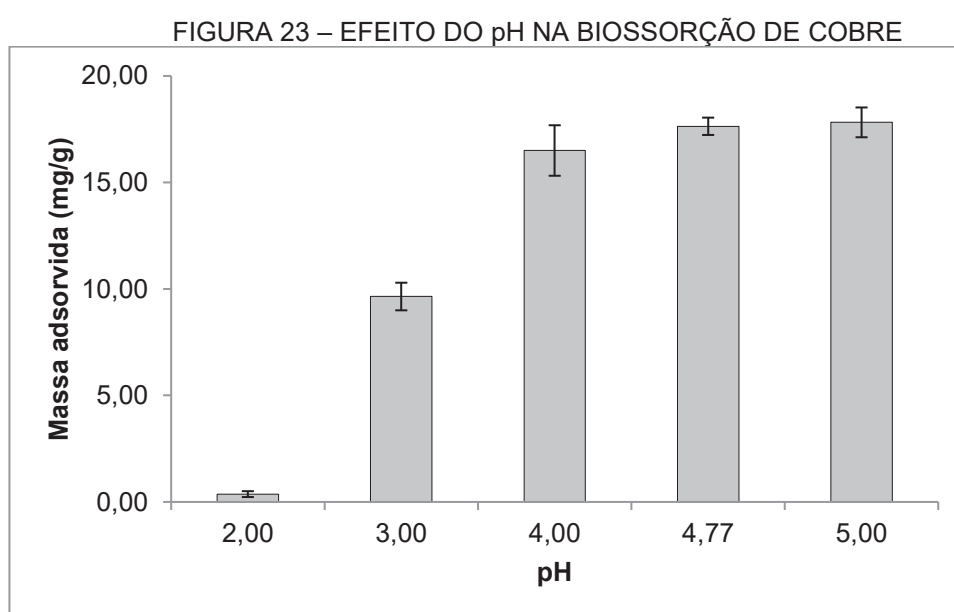
Ao comparar o espectro das partículas antes e após o processo de biossorção, algumas bandas características indicaram algumas diferenças que podem ocorrer devido a mudanças na estrutura química dos grupos

funcionais ou na estrutura tridimensional da proteína (BARTH, 2007). Foi observada uma mudança de pico de 3.465 cm^{-1} (*in natura*) para 3.487 cm^{-1} (após bioadsorção), o que pode estar relacionado ao grupo hidroxila e sua possível associação com a adsorção do íon Cu(II) via ligações químicas. A banda amida I, que está associada à estrutura do material bioadsorvente, não indicou deslocamento significativo nos picos, ou seja, as partículas não foram danificadas após a bioadsorção dos íons Cu(II) (SILVA et al., 2021). As bandas correspondentes às amidas II e III indicaram um ligeiro deslocamento, o que confirma a ligação dos íons Cu(II) na superfície sólida via bioadsorção.

4.2 BIOSSORÇÃO EM BATELADA

4.2.1 Efeito do pH nos processos de bioadsorção de íons Cu(II)

Com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção do cobre na forma iônica, os testes de bioadsorção foram realizados variando o pH da solução dentro de uma faixa (de 2 a 5) em que o cobre se encontra na forma catiônica Cu^{2+} , conforme reportado por Silva (2013). Os resultados obtidos neste ensaio de pH estão representados na FIGURA 23.



FONTE: a autora (2024)

$C_{\text{inicial}, \text{Cu}^{2+}} = 25\text{ mg/L}$; m/v : 1mg ads/mL sol; pH: 4,77

Quando o valor do pH da solução está abaixo de 3 a biossorção não é favorecida, isso porque em valores inferiores a faixa entre 3,20 e 3,35 a carga líquida da sericina é positiva. Valores de pH acima desta faixa proporcionam carga negativa a proteína, o que favorece a biossorção do cátion, cuja carga é positiva (SILVA, 2013).

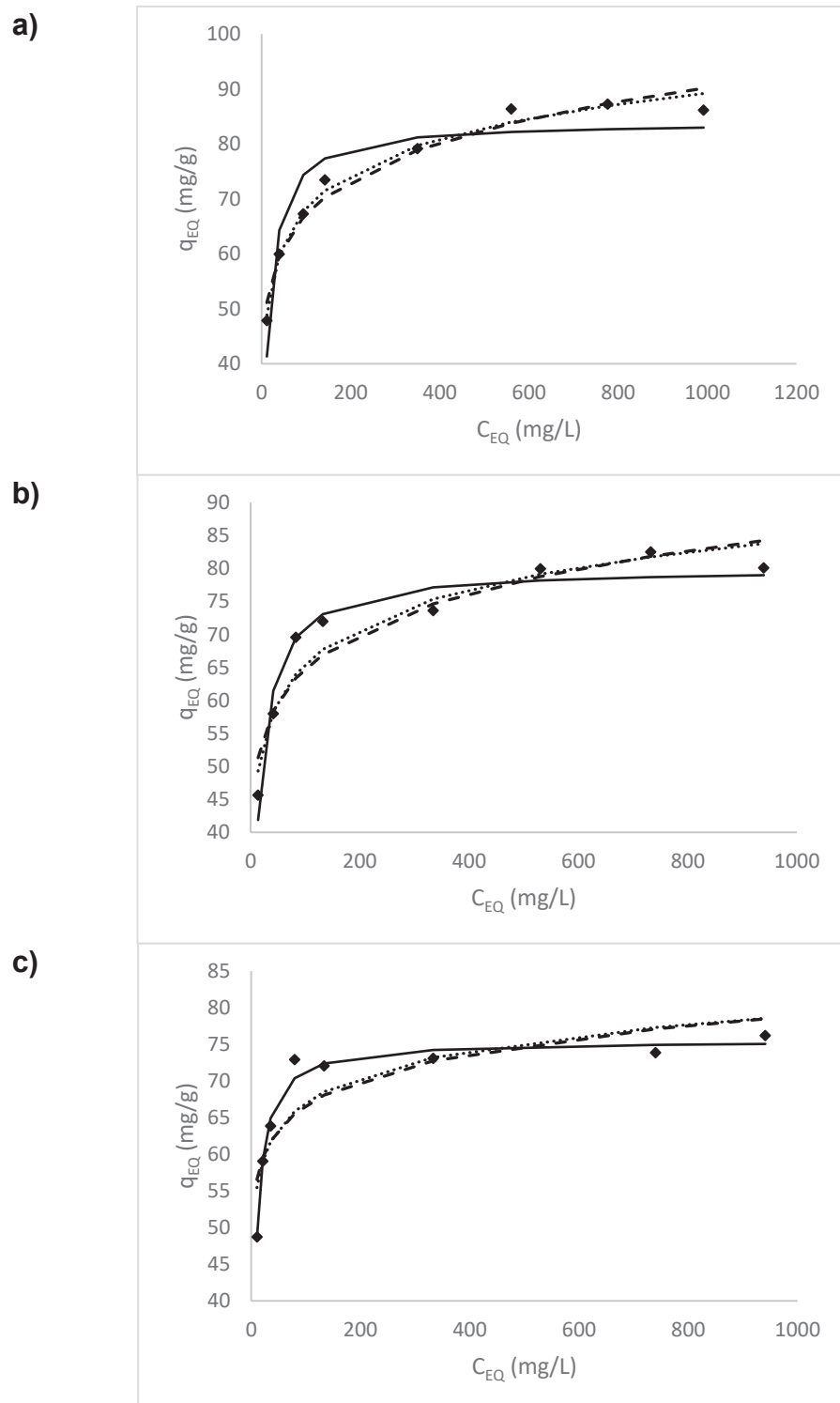
O pH de 4,77, referente a dissolução do sal na concentração de 25 mg L⁻¹, apresentou uma remoção satisfatória de 17,64 ± 0,41 mg g⁻¹ a 20 °C, não sendo necessário um ajuste de pH para realização dos ensaios.

4.2.2 Isotermas de biossorção do cobre e termodinâmica

Na FIGURA 24 estão apresentados os dados experimentais e o ajuste dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Temkin, para o equilíbrio do processo de biossorção de íons Cu(II) no biossorvente de sericina e alginato de sódio, onde estão apresentados os valores de massa de cobre adsorvida em função da concentração de equilíbrio da solução.

A máxima adsorção observada foi de 87,27 mg g⁻¹, 82,54 mg g⁻¹ e 76,18 mg g⁻¹ a 20 °C, 40°C e 60 °C, respectivamente. Estes resultados indicam que o processo de biossorção dos íons de cobre nas partículas de sericina e alginato de sódio é exotérmico, ou seja, o aumento da temperatura provoca uma diminuição na quantidade de soluto adsorvida.

Na TABELA 7 estão apresentados valores de máxima capacidade de adsorção de íons Cu(II) reportados na literatura, para diferentes biossorventes. Estes valores são inferiores aos observados no presente trabalho, indicando que as partículas de sericina e alginato de sódio são uma alternativa eficiente para remoção de íons Cu(II) por biossorção. Os parâmetros dos modelos das isotermas estão apresentados na TABELA 8.

FIGURA 24 – ISOTERMAS DE BIORSORÇÃO DE ÍONS $\text{Cu}(\text{II})$ 

Dados experimentais (♦) 20 °C (a), 40 °C (b) e 60 °C (c), e modelos de Langmuir (—), Freundlich (---) e Temkin (...).

FONTE: a autora (2024)

m/v: 1 mg ads/mL solução pH: 4,77

TABELA 7 – COMPARAÇÃO DA MÁXIMA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ÍONS CU(II) EM DIFERENTES BIOSSORVENTES

Biossorvente	q_{MAX} (mg g ⁻¹)	Refrência
Resíduo de laranja tratado com NaOH	52,08	Khormaei et al. (2007a)
Resíduo de laranja não tratado	23,47	
Carvão ativado de casca de avelã	70,92	özçimen; Ersoy-Meriçboyu (2010)
Carvão ativado de semente de damasco	48,01	
Cinza do bagaço da cana-de-açúcar incinerada por microondas	34,84	Salihi et al. (2015)
Bagaço de cana-de-açúcar	9,73	
Sericina em pó derivada de casulo do bicho da seda	23,03	Gimenes et al. (2016)
Casca de pequi	26,9	coelho Menezes et al. (2021)
Carvão ativado comercial	6,48	Mesquita et al. (2006)
Partículas de sericina e alginato	87,27	Este estudo

FONTE: a autora (2024)

TABELA 8 – CONSTANTES DOS MODELOS DE ISOTERMA DA BIOSSORÇÃO DE ÍONS CU(II)

Modelo	Parâmetros	20 °C	40 °C	60°C
Langmuir	q_{MAX} (mg g ⁻¹)	83,98	80,04	75,52
	K_L (L mg ⁻¹)	0,083	0,080	0,173
	R^2	93,50	97,24	99,10
	EM	6,63%	3,94%	1,32%
Freundlich	K_F (L ⁿ mg ¹⁻ⁿ g ⁻¹)	37,33	37,72	47,67
	n	7,83	8,52	13,73
	R^2	98,45	95,71	87,24
	EM	2,57%	4,40%	5,43%
Temkin	K_T (L mg ⁻¹)	18,29	30,45	4703,54
	b (J g mg ⁻²)	268,02	318,86	539,59
	R^2	99,28	97,21	89,22
	EM	1,59%	3,60%	4,96%

FONTE: a autora (2024)

Ao analisar os resultados obtidos com os três modelos, o que apresentou o melhor ajuste em relação aos demais foi o modelo de Langmuir, com maiores valores de R^2 (93,50 a 99,10) e menores valores de EM (1,32% a 6,63%). O modelo de Langmuir considera que o processo de adsorção ocorre em monocamada, o que é consistente com a interação que acontece entre os íons de Cu (II) e as partículas de sericina e alginato, as quais tem carga negativa em fase líquida em pH 4,77. Porém, os modelos de Freundlich e Temkin também apresentaram bons ajustes, o que significa que

pode estar ocorrendo bioadsorção multicamada devido a ação da capilaridade nos micro poros do bioadsorvente (COELHO MENEZES et al., 2021).

Em relação a isoterma de Freundlich, os valores obtidos para o parâmetro n são maiores que 1,0, o que sugere uma condição favorável para a bioadsorção e uma elevada afinidade entre bioadsorvente e adsorvato, indicando quimisorção (BOPARAI et al., 2011).

Os resultados obtidos para adsorção de íons Cu(II) demonstraram que o bioadsorvente, desenvolvido a base de sericina e alginato de sódio, atuou de forma muito satisfatória para remoção destes íons metálicos da solução. Com isso, apresentou-se como grande potencial para desenvolvimento de materiais voltados a processos de adsorção de contaminantes metálicos.

Através das análises termodinâmicas do processo de bioadsorção dos íons Cu(II) nas partículas de sericina e alginato, foi possível verificar a espontaneidade do processo de bioadsorção. Os parâmetros termodinâmicos estão apresentados na TABELA 9.

TABELA 9 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA BIOSSORÇÃO DE ÍONS CU(II)

Temperatura (°C)	K_{EQ}	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
20	7,49	-4,907	-13,0	-0,028
40	5,60	-4,484		
60	3,93	-3,794		

FONTE: a autora (2024)

Valores negativos de ΔG significam que o processo é termodinamicamente viável e espontâneo (WANG et al., 2020). Além disso, os valores de ΔG aumentam com o aumento da temperatura, confirmando que a remoção de íons Cu(II) de soluções aquosas utilizando partículas de sericina e alginato é favorecida com a diminuição da temperatura. O valor negativo de ΔH confirma o comportamento exotérmico do processo (SAHMOUNE, 2019). O valor negativo de ΔS representa uma redução na aleatoriedade na interface bioadsorvente – solução durante o processo de bioadsorção (SULAIMAN et al., 2011).

4.2.3 Cinéticas de bioadsorção dos íons Cu(II)

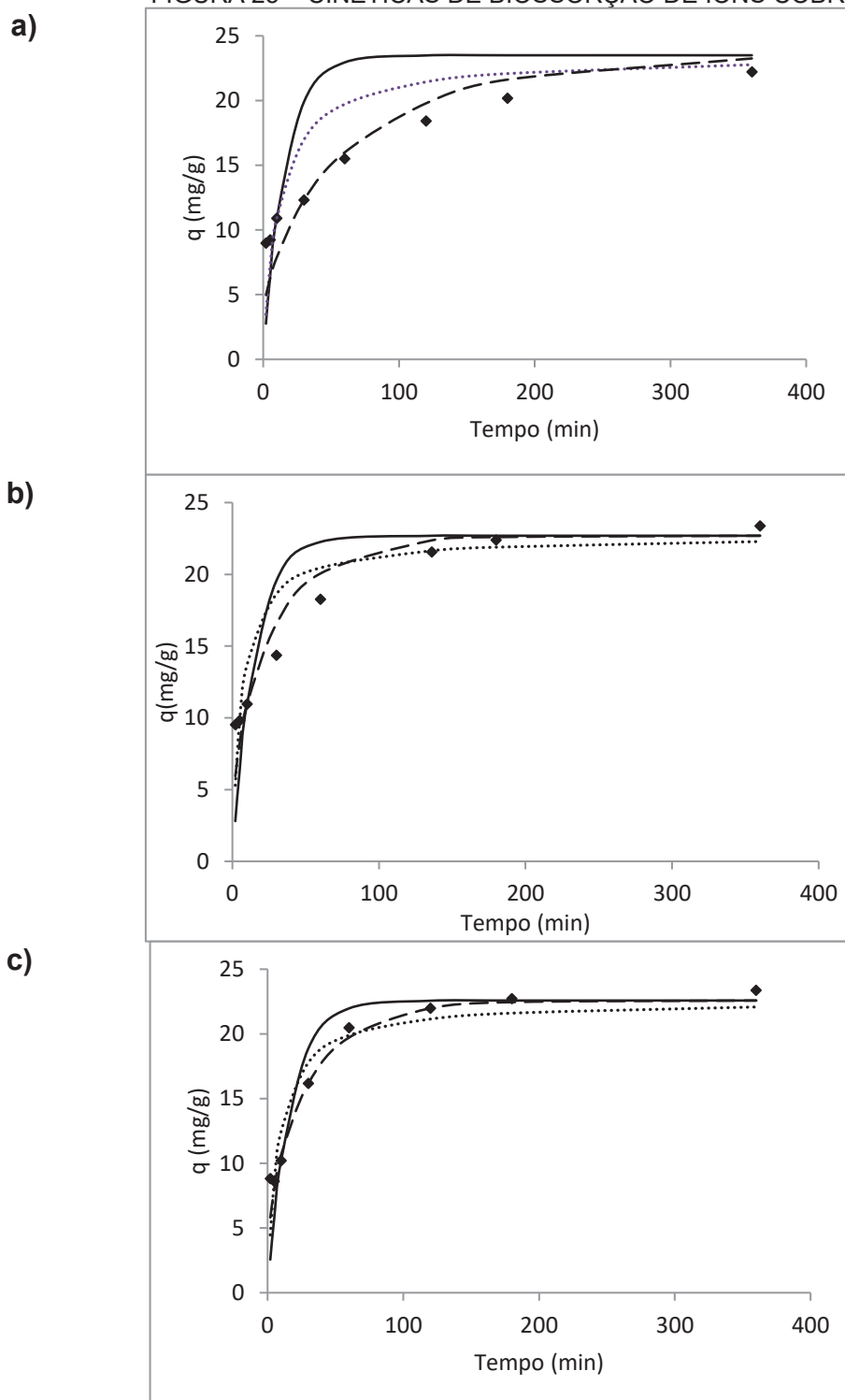
O perfil cinético do processo de bioadsorção dos íons de Cu (II) nas partículas de sericina e alginato de sódio, obtido para diferentes temperaturas, com concentração inicial de 25 mg L⁻¹ de Cu(II) e pH 4,77, está apresentado na FIGURA 25. A modelagem cinética do processo de adsorção em modo batelada foi realizada para diferentes modelos, os parâmetros estão apresentados na TABELA 10, enquanto os gráficos dos modelos ajustados também estão apresentados na FIGURA 25.

TABELA 10 – PARÂMETROS CINÉTICOS DA BIOSSORÇÃO DE ÍONS CU (II)

Modelo Cinético	Parâmetro	20 °C	40 °C	60 °C
Lagergren pseudo-primeira-ordem	$K_1 \times 10^2$ (min ⁻¹)	6,25	6,59	6,02
	R ²	75,5	82,8	92,6
	EM	32,5%	21,6%	16,7%
Pseudo-segunda-ordem	$K_2 \times 10^3$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	3,69	6,71	5,46
	R ²	84,2	83,2	91,0
	EM	22,2%	14,8%	12,3%
Difusão intrapartícula de Weber-Morris	K_{WM} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	1,68	1,85	2,01
	R ²	96,3	91,0	81,7
	EM	35,1%	36,1%	36,4%
Difusão homogênea no sólido	$K_D \times 10^2$	1,13	2,76	2,62
	R ²	98,0	94,2	97,9
	EM	16,0%	10,8%	6,7%
Transferência de massa em filme externo	K_{TM}	0,097	4,07	0,054
	R ²	81,1	84,3	92,8
	EM	25,8%	19,2%	16,5%
Modelo derivado do modelo sem reação no núcleo	$D_{EF} \times 10^7$ (m ² min ⁻¹)	4,50	8,97	12,50
	$k_F \times 10^2$ (m min ⁻¹)	7,68	2,23	2,56
	Bi	80,2	11,7	9,6
	R ²	95,5	92,5	93,9
	EM	11,5%	28,5%	25,6%

FONTE: a autora (2024)

FIGURA 25 – CINÉTICAS DE BIOSSORÇÃO DE ÍONS COBRE



Dados experimentais (♦) 20 °C (a), 40 °C (b) e 60 °C (c), e modelos de pseudo-primeira ordem (—), pseudo-segunda ordem (...) e difusão homogênea no sólido (— —).

$C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; m/v : 1mg ads mL^{-1} sol; pH: 4,77

FONTE: a autora (2024)

Verifica-se que a temperatura teve influência no tempo necessário para atingir o equilíbrio, ou seja, o tempo para se aproximar do equilíbrio foi reduzido nas temperaturas superiores.

Após aproximadamente 180 minutos de tempo de contato, a quantidade de adsorvato removido da solução passou a apresentar um comportamento constante para todas as temperaturas. Após 360 minutos de experimento foram observadas reduções entre 90,2% e 96,1% na concentração inicial de Cu (II) em solução.

O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um bom ajuste com valores dos coeficientes de determinação variando entre 83,2 e 91,0 e erros médios abaixo de 22,2%. Este modelo considera a quimissorção como etapa limitante do processo, que ocorre por meio de forças de valência geradas pelo compartilhamento ou transferência de elétrons (HO; MCKAY, 1999). Os modelos reacionais de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem fornecem informações essenciais sobre o processo de adsorção, porém não são capazes de esclarecer os mecanismos de transferência de massa que oferecem resistência ao transporte de íons metálicos da solução para os locais de adsorção. Portanto, se faz necessária a análise de modelos difusivos de adsorção.

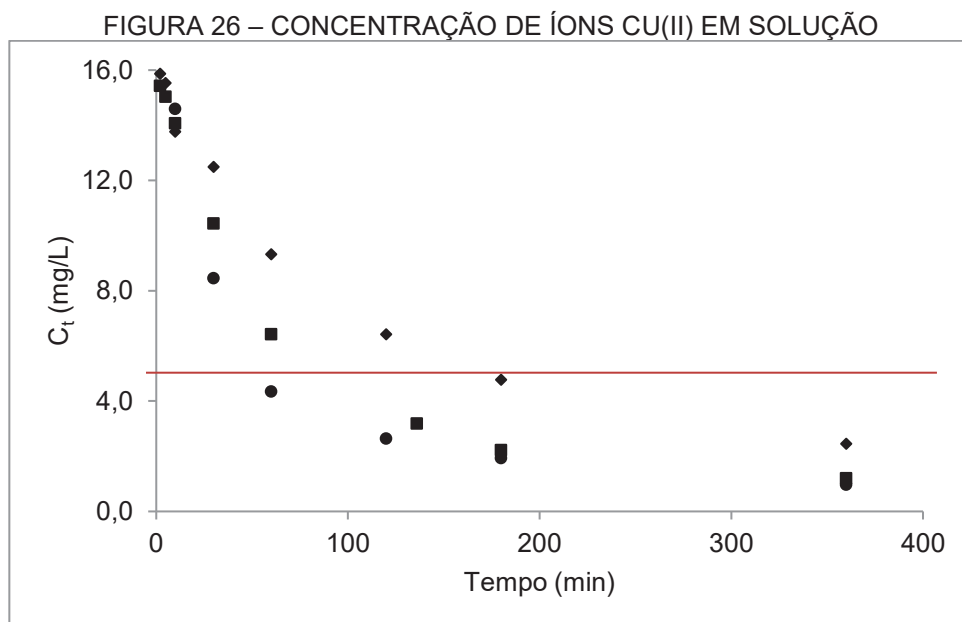
O modelo de difusão homogênea no sólido foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais devido aos menores valores de erro médio (6,7% a 16,0%) e maiores valores de R^2 (94,2 a 98,0) obtidos, o que sugere que a difusão intrapartícula é o mecanismo restritivo da adsorção. Uma vez que as partículas de sericina e alginato de sódio são microporosas, o impacto causado pela difusão intrapartícula na cinética de biossorção é consistente, visto que este mecanismo de limitação de taxa é muito importante em processos de adsorção onde o adsorvente é poroso (GHOLAMIYAN et al., 2020). Além disso, o raio de Van der Waals do cobre é 0,14 nm, e o tamanho dos poros das partículas de sericina e alginato é de 0,34 nm (4.1.2), indicando uma possível resistência a difusão interna (JOSEPH et al., 2019).

O modelo de transferência de massa em filme externo não descreveu de forma satisfatória o comportamento experimental, portanto o processo

convectivo de transferência de massa externo a superfície do bioissorvente tende a ser um mecanismo de resistência pouco significativo.

O modelo derivado do modelo sem reação no núcleo também não descreveu de forma satisfatória o comportamento experimental, devido ao efeito da difusão externa considerado no modelo. O número de Biot mássico representa a relação entre a resistência interna à difusão do adsorvato no bioissorvente e a resistência à convecção mássica associada a transferência de massa em filme externo. Verifica-se que nas diferentes temperaturas dos ensaios experimentais o número de Biot foi maior que 1,0, demonstrando maior influência da difusão interna, sendo esta influência maior para as menores temperaturas.

Na FIGURA 26 está representado o comportamento da concentração de íons Cu(II) restante em solução em função do tempo durante os experimentos de cinética em batelada. A linha vermelha representa a concentração de 5 mg L^{-1} , limite máximo da concentração do íon metálico que pode estar presente em cachaça.



Dados experimentais (♦) 20 °C, (■) 40 °C e (●) 60 °C

$C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; m/v: 1mg ads mL^{-1} sol; pH: 4,77

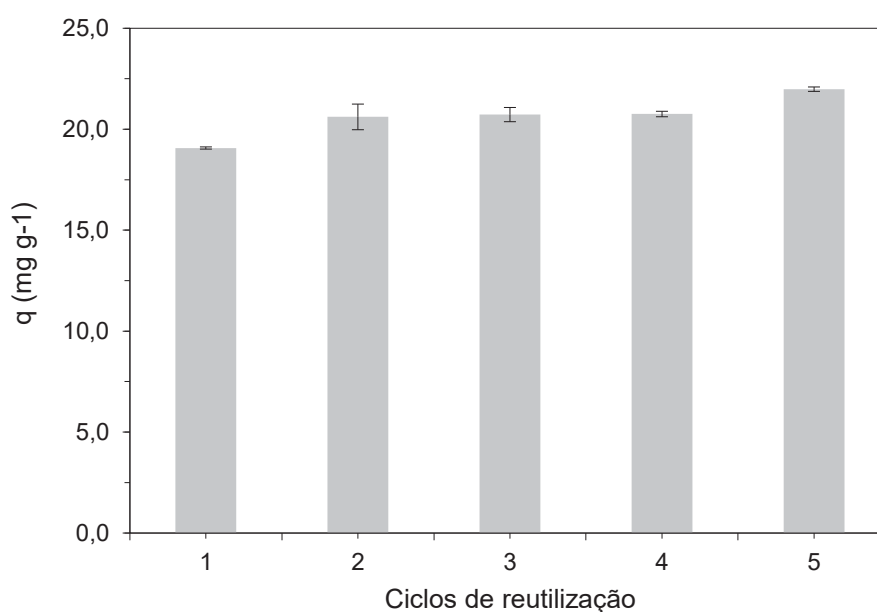
FONTE: a autora (2024)

Observa-se que ao final dos ensaios, em todas as temperaturas, a concentração de íons Cu(II) está abaixo do limite de 5 mg L⁻¹, em conformidade com a legislação.

4.2.4 Dessorção em batelada e ciclos de reutilização do bioissorvente

Os resultados dos experimentos de adsorção-desorção estão mostrados na FIGURA 27.

FIGURA 27 – CICLOS DE REUTILIZAÇÃO DO BIOSORVENTE



FONTE: a autora (2024)

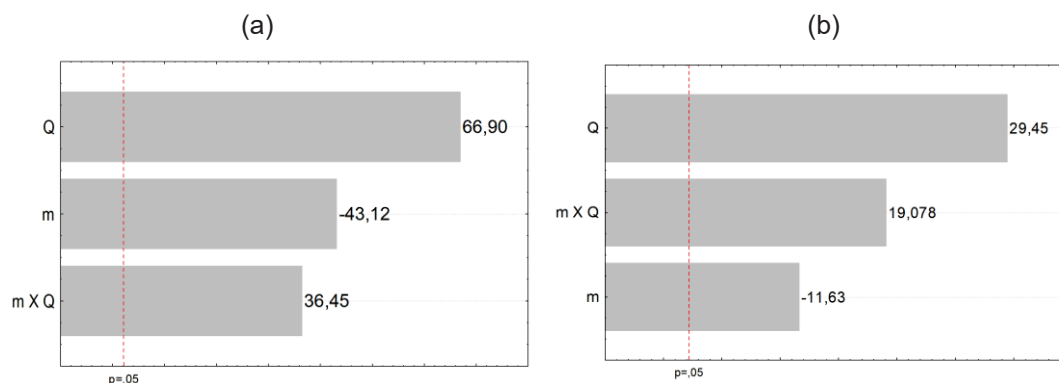
A capacidade de adsorção das partículas de sericina-alginato não foi reduzida após cinco ciclos de adsorção-desorção, indicando que o bioissorvente pode ser reutilizado várias vezes após o processo de desorção sem perda significativa da capacidade de adsorção.

4.3 BIOSSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Buscando-se avaliar a influência da vazão de alimentação (Q) e da massa de bioissorvente disposto no leito empacotado (m) no tocante a concentração efluente do leito fixo (expressa de forma adimensional C_t/C_0)

os ensaios de bioissorção em coluna de leito fixo foram realizados em diferentes condições experimentais. O efeito das variáveis foi avaliado nos tempos de 30 e 120 minutos. Os resultados estão apresentados na FIGURA 28.

FIGURA 28 – EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO E DA MASSA DE BIOSSORVENTE NO LEITO SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS COBRE



(a) $t = 30$ min; (b) $t = 120$ min

FONTE: a autora (2024)

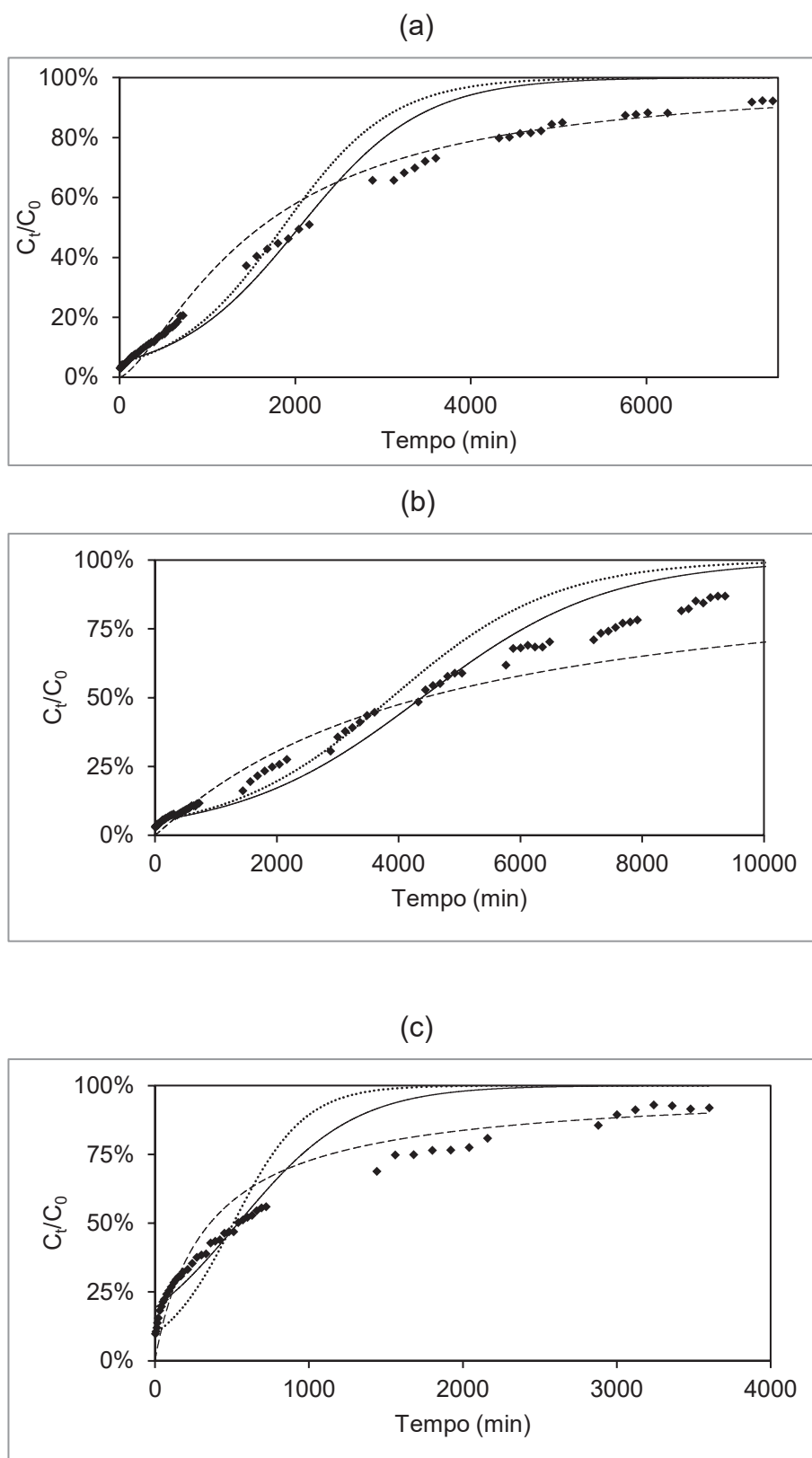
Conforme apresentado no diagrama de Pareto, a massa de bioissorvente presente no leito (m), a vazão de alimentação (Q) e a interação entre elas tiveram efeito significativo ($p < 0,05$) sobre a relação C_t/C_0 . A vazão de alimentação teve efeito positivo, enquanto a massa de bioissorvente teve efeito negativo, ou seja, quanto maior a vazão de alimentação, maior C_t/C_0 e, conseqüentemente, maior a concentração de íons cobre na saída e quanto maior a massa de bioissorvente no leito, menor a concentração de saída. Este efeito é esperado, visto que, quanto maior a vazão de alimentação, menor o tempo de residência da solução no leito e quanto maior o leito, maior a capacidade de adsorção.

Observa-se que a influência é maior em tempos menores, ou seja, quando o bioissorvente presente no leito se encontra mais saturado, maiores tempos, a influência das variáveis de processo é menor no processo de bioissorção.

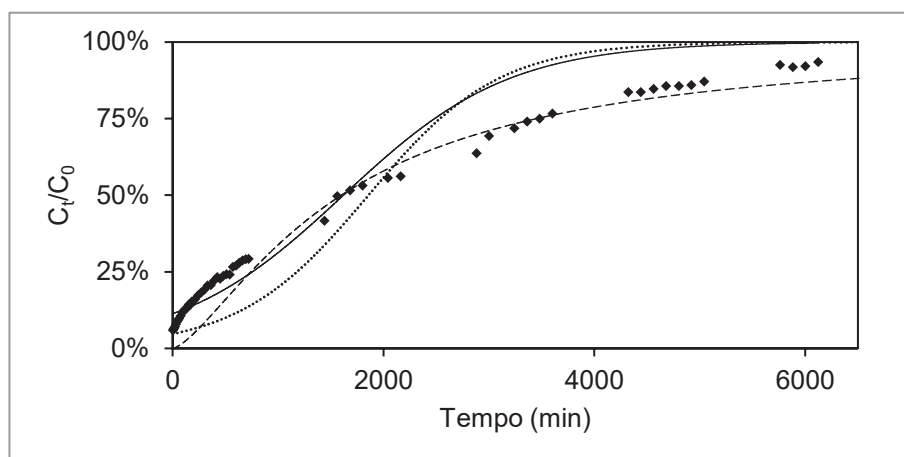
Foram realizados os ajustes dos três modelos matemáticos (Yoon-Nelson, Thomas e Yan) aos dados experimentais e os resultados estão

apresentados na TABELA 11. Na FIGURA 29 estão apresentadas as curvas de ruptura para o ajuste dos modelos e para os dados experimentais.

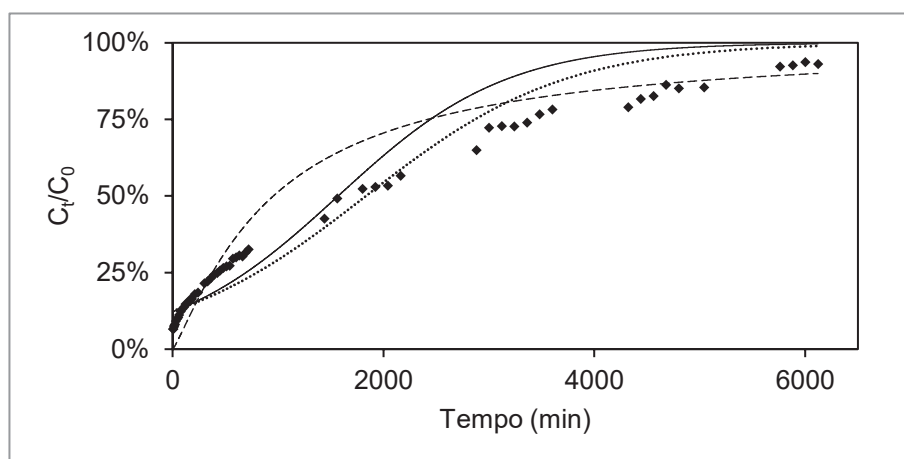
FIGURA 29 – CURVAS DE RUPTURA



(d)



(e)



Dados experimentais (♦) ensaio 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6(f) e modelos de

Yoon-Nelson (—), Thomas (...) e Yan (— —).

$C_0 = 25 \text{ mg/L}$; pH: 4,77; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

FONTE: a autora (2024)

TABELA 11 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE BIOSSORÇÃO DE ÍONS CU (II) EM LEITO FIXO

Modelo	Ensaio	m (g)	Q (mL min ⁻¹)	Parâmetros			
				k _{YN} (min ⁻¹)	τ _{YN} (min)	R ²	EM
Yoon-Nelson	1	2,0	2,0	1,43E-03	2044,2	98,5%	22,3%
	2	2,0	1,0	6,61E-04	4380,0	98,1%	18,1%
	3	1,0	2,0	2,65E-03	540,0	95,6%	14,3%
	4	1,0	1,0	1,27E-03	1620,0	98,0%	17,5%
	5	1,5	1,5	1,26E-03	1570,0	97,4%	19,9%
Thomas	1	2,0	2,0	k _{Th} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{Th} (mg g ⁻¹)	R ²	EM
				6,48E-05	46,43	98,4%	22,9%
				3,00E-05	48,53	98,7%	18,8%
				1,73E-04	25,44	94,7%	22,4%
				4,84E-05	42,38	98,0%	17,3%
				4,26E-05	45,85	97,4%	18,8%
Yan	1	2,0	2,0	k _Y	q _Y (mg g ⁻¹)	R ²	EM
				1,43	40,01	98,7%	20,3%
				1,04	55,11	97,1%	20,9%
				0,95	17,87	95,1%	17,1%
				0,65	61,44	96,3%	16,6%
				1,18	23,88	95,7%	22,7%

FONTE: a autora (2024)

No modelo de Yoon-Nelson, as constantes τ_{YN} e k_{YN} foram determinadas a partir do gráfico de C_t/C_0 em função do tempo, através do ajuste do modelo aos resultados experimentais. Os valores das constantes foram avaliados com base na mudança nas variáveis de processo. O aumento da quantidade de bioissorvente no leito e, conseqüentemente, um aumento da altura do leito levou a uma redução na constante k_{YN} e um aumento expressivo em τ , tempo necessário para atingir 50% de saturação do leito, ou seja, maiores leitos de bioissorvente de sericina e alginato de sódio demandam maiores tempos para saturação.

Ahn et al. (2021) observaram o mesmo comportamento para adsorção de formaldeído usando bioissorvente biocarvão metálico derivado de lodo de drenagem de minas e resíduos de café. Enquanto o aumento da vazão de alimentação da coluna resultou na redução de τ_{YN} e um aumento de k_{YN} .

A mesma avaliação que foi realizada para o modelo de Yoon-Nelson, foi realizada para o modelo de Thomas. O modelo foi ajustado aos dados e foram encontradas as constantes k_{Th} e q_{Th} para o modelo em questão e foi

avaliada a influência da vazão de alimentação e da quantidade de bioissorvente no leito.

Um aumento no leito ocasionou uma redução na constante k_{Th} (de $1,73 \times 10^{-4}$ para $6,48 \times 10^{-5}$ e de $4,84 \times 10^{-5}$ para $3,00 \times 10^{-5}$) e um aumento em q_{Th} , porém essa influência foi maior em vazões maiores, onde o tempo de retenção da coluna é menor, portanto, o aumento da massa e, consequentemente, da altura do leito, tem um efeito mais significativo. Enquanto um aumento na vazão de alimentação resultou em um aumento na constante k_{Th} (de $3,00 \times 10^{-5}$ para $6,48 \times 10^{-5}$ e $4,84 \times 10^{-5}$ para $1,73 \times 10^{-4}$) e uma diminuição na constante q_{Th} , devido ao menor tempo de retenção no leito, com efeito maior nos ensaios com tamanho menor de leito.

Por fim, na avaliação para o modelo de Yan, o valor da constante q_Y foi maior para menores vazões de alimentação, mostrando maior influência no ensaio com leito menor. O aumento no tamanho do leito resultou em um valor maior de q_Y para o teste com vazões de alimentação mais altas. Esse aumento na constante se deve ao maior tempo de retenção da solução de cobre em ambos os casos, conforme as condições experimentais foram alteradas. O valor da constante k_Y aumentou tanto com o aumento na vazão de alimentação quanto com o aumento no tamanho do leito.

4.4 ESTUDO DE CASO: ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO EM BATELADA EM AMOSTRAS DE CACHAÇA

A cachaça bruta utilizada nos testes foi submetida a análise de composição físico-química antes dos ensaios de remoção de cobre via adsorção nas partículas de sericina e alginato e nos materiais comerciais. Na TABELA 12 está apresentada a composição físico-química da cachaça bruta. O teor alcoólico e o teor de cobre estão em conformidade com a legislação (MAPA, 2005), apresentando um caráter pouco ácido.

TABELA 12 – COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA CACHAÇA BRUTA

Parâmetro	Teor	Legislação
pH	4,70 ± 0,02	-
Acidez (% NaOH, v/v)	0,60 ± 0,01	> 1,5
Teor Alcoólico a 20 °C (% GL)	45	38 – 48%
Teor de cobre (mg Cu ²⁺ /L)	1,51	5,0

FONTE: a autora (2024)

Foram identificados 8 compostos na análise cromatográfica da cachaça bruta, cuja quantificação está apresentada na TABELA 13. Vale destacar a presença dos ésteres acetato de etila e lactato etila, componentes importantes na composição do aroma de bebidas destiladas e formados durante a fermentação (ALCARDE, 2017).

Compostos importantes na formação do aroma da cachaça são os álcoois superiores (KARP et al., 2019) os seguintes foram identificados na análise cromatográfica: 1-propanol, isobutanol, álcool isoamílico e 2-metil-1-butanol. Por fim, o acetal 1,1-dietoxietano, também foi identificado presente na cachaça bruta, outro componente com grande influência sobre o aroma de bebidas como vinhos e destilados (PORTUGAL et al., 2016).

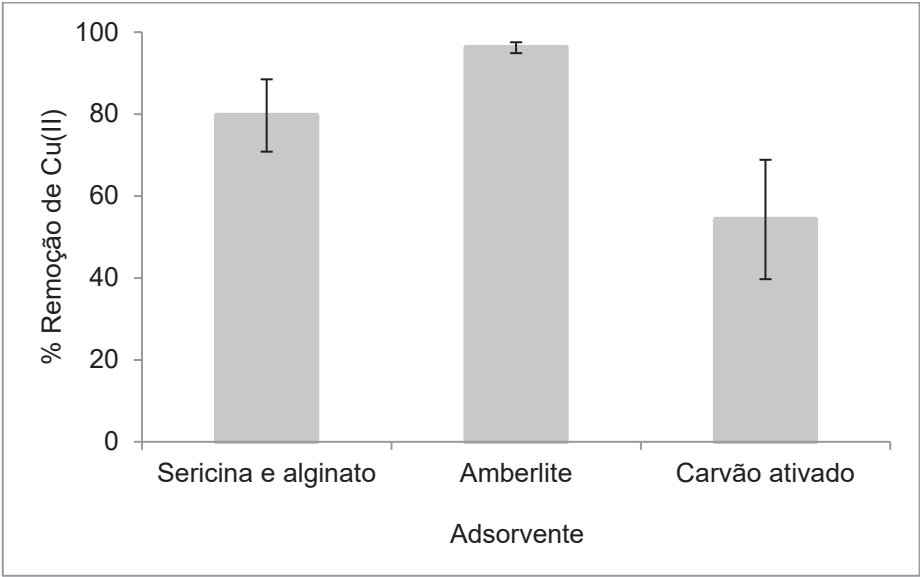
TABELA 13 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CACHAÇA BRUTA

Parâmetro	Teor (µg L ⁻¹)
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: a autora (2024)

Após as amostras de cachaça comercial serem submetidas a ensaios de adsorção em batelada, foi avaliada a capacidade de remoção de íons Cu(II) com os diferentes materiais adsorventes, na FIGURA 30 estão apresentados os resultados. O adsorvente que apresentou maior potencial para remoção de íons Cu (II) foi o adsorvente comercial Amberlite (96,2 ± 1,3%) seguido do bioadsorvente de sericina e alginato, o qual também apresentou potencial satisfatório para remoção de íons Cu(II) da cachaça (79,7 ± 8,8 %), com uma média significativamente menor de remoção utilizando carvão ativado (54,3 ± 15 %).

FIGURA 30 – REMOÇÃO DE ÍONS CU(II) DA CACHAÇA COMERCIAL POR DIFERENTES ADSORVENTES



FONTE: a autora (2024)

C₀ = 1,5 mg L⁻¹; m/v: 1mg ads mL⁻¹; T = 20 °C; t = 4 horas

O processo de adsorção da cachaça teve como objetivo, exclusivamente, a remoção de íons cobre da bebida. Porém, podem ocorrer perdas de compostos secundários, responsáveis pelo aroma e sabor da cachaça. Portanto, foram avaliadas também estas possíveis perdas, via análise cromatográfica, após o tratamento com o bioadsorvente de sericina e alginato e os adsorventes comerciais. Esta avaliação é de suma importância para verificar a viabilidade da utilização dos adsorventes no tratamento da cachaça e os resultados estão apresentados na TABELA 14.

TABELA 14 – REMOÇÃO DE COMPOSTOS SECUNDÁRIOS DA CACHAÇA PÓS ADSORÇÃO

Adsorvente	Sericina-Alginato	Amberlite	Carvão ativado
Composto	% Remoção		
1-Propanol	16,5	12,4	4,5
Acetato de etila	45,2	23,3	12,9
Isobutanol	17,3	12,0	3,1
Ácido acético	13,5	1,5	21,8
1,1-Dietoxietano	30,0	12,6	8,3
Álcool isoamílico	16,1	11,8	3,7
2-Metil-1-butanol	12,4	7,2	2,3
Lactato de etila	7,2	0,1	10,6

FONTE: a autora (2024)

A remoção de compostos secundários responsáveis pelo aroma típico da cachaça apresenta influência negativa sobre a qualidade do aroma e sabor da bebida. Observa-se que os três materiais adsorventes testados ocasionaram a redução dos compostos secundários analisados, sendo o bioissorvente de sericina e alginato o que a apresentou maior remoção para seis compostos.

Embora a remoção de compostos responsáveis pelo aroma da bebida seja indesejável durante o processo de tratamento, deve ser levado em consideração que a cachaça utilizada nos testes ainda não passou pela etapa de envelhecimento, na qual são originados diversos outros compostos associados ao aroma e sabor do produto.

Além disso, nos ensaios de adsorção em batelada, a cachaça ficou em contato com os adsorventes durante 4 horas. Recomenda-se a realização de estudos futuros de adsorção em leito fixo com a cachaça, onde o tempo de contato entre a bebida e o adsorvente é menor, o que pode influenciar na redução das perdas dos compostos aromáticos. Ademais, colunas de leito fixo são mais comumente empregadas na indústria para utilização em processos industriais, com elevados volumes para tratamento (GOEL et al., 2005).

Por fim, a remoção mais expressiva dos ésteres avaliados (acetato de etila e lactato de butila) pelo bioissorvente de sericina e alginato, sugere que o bioissorvente produzido possua maior potencial para a remoção de carbamato de etila em comparação com adsorventes comerciais, devido a semelhança na estrutura química destes compostos. Sendo o carbamato de etila um composto potencialmente carcinogênico e de ocorrência natural em bebidas fermentadas, sua remoção se torna algo extremamente vantajoso, visando concentrações abaixo dos limites da legislação para este composto na cachaça.

4.5 SCALE-UP: TRATAMENTO DA CACHAÇA E PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS DE SERICINA E ALGINATO DE SÓDIO

4.5.1 Avaliação do tratamento da cachaça em escala – batelada

Foram realizadas simulações para a avaliação do processo de adsorção em batelada para remoção de íons cobre de cachaça, empregando o bioissorvente de alginato e sericina em cenários hipotéticos, de diferentes volumes de batelada que poderiam ser gerados em lotes de produção de cachaçarias artesanais de pequeno e médio portes.

Neste contexto, foram estimadas as massas de bioissorvente de alginato e sericina requeridas para processar bateladas de cachaças com diferentes concentrações iniciais de íons Cu(II) em cachaça, em diferentes volumes de cachaça. Para fins comparativo, foram simulados nos mesmos níveis (volume de batelada e concentração inicial de íons cobre) cenários empregando carvão ativado.

Nas considerações para o balanço de massa realizado para o adsorvato, os valores das constantes do modelo de equilíbrio de Langmuir utilizadas para as partículas de sericina e alginato foram de 83,98 mg g⁻¹ e 0,083 L mg⁻¹, para $q_{\max}$ e K_L , respectivamente, enquanto para o carvão ativado foram de 6,48 mg g⁻¹ e 0,094 L mg⁻¹ (MESQUITA et al., 2006).

No primeiro cenário foi considerada uma concentração inicial de íons cobre de 25 mg L⁻¹, mesma concentração em que os ensaios de cinética foram realizados, para obtenção de uma concentração final de 5 mg L⁻¹, em conformidade com a legislação. Os resultados estão apresentados na TABELA 15.

TABELA 15 – AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DA CACHAÇA PARA $C_0=25$ mg L⁻¹ DE CU(II)

Volume de cachaça a ser tratado	500 L	1000 L	2000 L
Adsorvente	Massa de adsorvente (kg)		
Partículas de sericina e alginato	0,41	0,81	1,62
Carvão ativado	4,81	9,62	19,24

FONTE: a autora (2024)

No outro cenário foram consideradas diferentes porcentagens de remoção de íons Cu(II), 90, 99 e 99,9 %, para duas concentrações iniciais e diferentes volumes de cachaça a ser tratado. Uma das concentrações iniciais foi de 1,5 mg L⁻¹, embora esta concentração já esteja abaixo do limite estabelecido em legislação, a cachaça utilizada nos testes possui esta concentração inicial. A segunda concentração inicial considerada foi de 10 mg L⁻¹, com o intuito de testar uma concentração acima do limite estabelecido em legislação, porém não com uma contaminação demasiadamente acima da legislação. Os resultados estão demonstrados na TABELA 16.

TABELA 16 – AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DA CACHAÇA PARA DIFERENTES % DE REMOÇÃO DE ÍONS CU(II)

Conc. inicial de Cu(II) (mg L ⁻¹)	Volume de cachaça		500 L	1000 L	2000 L
	Adsorvente	Remoção	Massa de adsorvente (kg)		
1,5	Partículas de sericina e alginato	90%	0,65	1,31	2,61
		99%	7,11	14,10	28,19
		99,9%	68,8	133,80	264,19
	Carvão ativado	90%	7,46	14,93	29,85
		99%	88,20	175,99	337,34
		99,9%	419,40	1032,56	1702,41
10,0	Partículas de sericina e alginato	90%	0,70	1,40	2,80
		99%	7,16	14,32	28,63
		99,9%	71,63	142,88	285,30
	Carvão ativado	90%	8,05	16,11	32,22
		99%	80,61	161,21	322,40
		99,9%	746,79	1409,63	3024,97

FONTE: a autora (2024)

Para todos os cenários avaliados, a quantidade de carvão ativado necessária para o tratamento da cachaça é significativamente maior que a quantidade de partículas de sericina e alginato. O que demonstra a grande capacidade de remoção de íons Cu(II) pelo bioadsorvente desenvolvido, frente ao carvão ativado, material adsorvente comumente utilizado em processos de adsorção e remoção de metais pesados.

4.5.2 Estimativa do custo de produção do bioissorvente em escala comercial

Nesta etapa, foi realizada a estimativa de custo de produção por quilo de bioissorvente produzido. A partir das referências de produção do bioissorvente observada no desenvolvimento do trabalho experimental, a relação obtida entre a quantidade de sericina extraída dos casulos e a quantidade de bioissorvente produzida foi, em média, de 0,95, ou seja, a cada 0,95 g de sericina, é produzida uma quantidade de 1,0 g de partículas de sericina e alginato de sódio. Portanto, para produção diária de 100 kg de bioissorvente, são necessários 95 kg de sericina. Logo, esta quantidade diária foi considerada para os cálculos de produção em escala.

Além da sericina, são necessários 197 kg de cloreto de cálcio para solução de encapsulamento das partículas de sericina e alginato de sódio e 73 kg de alginato de sódio para produção de 100 kg de bioissorvente. Assume-se que o rendimento de produção das partículas de bioissorvente não varia em função da ampliação de escala.

Primeiramente foi calculado o capital total investido (TCI - *Total Capital Investment*), que é a quantidade de dinheiro necessária para estabelecer e operar uma fábrica com o propósito estabelecido. O TCI consiste na soma do capital fixo (FCI - *fixed capital investment*) e do investimento do capital de giro (WCI - *Working Capital Investment*) (ARIES; NEWTON, 1955).

O FCI é o valor que agrega os custos com equipamentos, instalações, recursos técnicos envolvidos para iniciar uma empresa e é dividido em custos diretos e indiretos. O WCI é o capital relacionado à operação da planta, incluindo, estoque em processo, estoque de produtos e dinheiro disponível. O valor de um investimento em capital de giro é de 10 a 15% do investimento total (TCI) (KUSUMA et al., 2023).

O custo dos equipamentos foi calculado com as correlações e valores obtidos de Guthrie (1974). Os valores estão representados em dólar (US\$) e foram estimados para o índice de custos de plantas de engenharia química (*Chemical Engineering Plants Cost Index*) CEPCI = 816 (2022). Na TABELA

17 estão apresentados os custos estimados dos equipamentos de processo e na TABELA 18 estão apresentados os valores de FCI, WCI e TCI.

TABELA 17 – ESTIMATIVA CUSTOS EQUIPAMENTOS – PRODUÇÃO BIOSSORVENTE EM ESCALA COMERCIAL

Equipamento	Preço (US\$)
Estufa	9.742,72
Tanque homogeneizador 4 m ³ (sericina + alginato)	68.760,13
Tanque agitado para encapsulamento e reticulação 10 m ³	71.801,75
Bomba para transferência	9.810,29
Total	160.114,9

FONTE: a autora (2024)

TABELA 18 – ESTIMATIVA DE CAPITAL TOTAL

Componente	Estimativa	Custo (US\$)
Custo direto		
Equipamentos (E)		160.114,9
Instalações (Inst)	0,30*E	48.034,47
FOB (F)	E+Inst	208.149,36
Seguro	0,01*F	2.081,49
Taxa de serviço de instalação	0,40*E	64.045,96
Custo direto total (D)		274.276,81
Custo indireto		
Engenharia (Eng)	0,32*E	51.236,77
Contingência	0,10*(D+Eng)	32.551,36
Custo indireto total (I)		87.788,12
Capital fixo (FCI)	D+I	358.064,93
Capital de giro (WCI)	0,15*TCI	63.187,93
Capital total (TCI)	FCI+WCI	421.252,86

FONTE: a autora (2024)

O custo total de produção (TPC - *Total Production Cost*) representa os custos anuais para manter a planta funcionando. Envolve as despesas gerais (GE - *general expenses*), que representam as despesas administrativas, de distribuição e marketing, e de pesquisa e desenvolvimento.

Faz parte do custo total de produção o custo de fabricação (MC - *manufacturing cost*), que envolve os custos diretos (despesas diretamente associadas à operação da planta, como compra de matéria-prima (*RM – raw material*), encargos fixos, folha de pagamento (*L - labor*) e energia elétrica), além dos custos indiretos e fixos (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002). Na TABELA 19 estão apresentados os valores estimados para o custo total de produção.

Após estimar o capital total (TCI) e o custo total de produção (TPC), foi calculado o preço de venda do bioissorvente para obtenção de diferentes

taxas de retorno de investimento (ROI - rate of return of investment) de 10, 20 e 100%, ou seja, tempos de retorno do investimento de 10, 5 e 1 ano, respectivamente. O tempo de retorno do investimento é um parâmetro importante, pois representa o tempo necessário para a planta pagar seu FCI. Na TABELA 20 estão apresentados os valores de venda para o bioissorvente para as diferentes taxas de retorno propostas.

TABELA 19 – ESTIMATIVA DE CUSTO TOTAL DE PRODUÇÃO

Componente	Estimativa	Custo (US\$)
Despesas gerais		
Administração	0,03*TCI	12.637,59
Distribuição e Marketing	0,05*TCI	21.062,64
Outras despesas	0,05*TCI	21.062,64
Despesas gerais totais		54.762,87
Custo direto de fabricação		
Matéria prima (RW)		42.772,69
Mão de obra (L)		7.538,00
Manutenção	0,02*FCI	7.161,30
Eletricidade		21.856,75
Custo direto de fabricação total (DMC)		79.522,17
Custo indireto de fabricação		
Taxas de mão de obra	0,15*L	1.130,70
Encargos mão de obra	0,50*L	3.769,00
Custo indireto de fabricação total (IMC)		4.899,70
Custo fixo de fabricação		
Depreciação	0,10*FCI	35.806,49
Taxas	0,01*FCI	3580,65
Embalagem	0,04*RM	1710,91
Custo fixo de fabricação total (FMC)		41.098,05
Custo total de fabricação (MC)	DMC+IMC+FMC	125.519,92
Custo total de produção (TPC)	GE+MC	180.282,79

FONTE: a autora (2024)

TABELA 20 – ESTIMATIVA DE PREÇO DE VENDA DO PRODUTO PARA DIFERENTES TAXAS DE RETORNO

Taxa de retorno (%)	Tempo de retorno (anos)	Preço de venda (US\$/kg)	Lucro (descontados impostos) US\$/ano
10	10	8,70	35.806,49
20	5	10,18	71.612,99
100	1	22,04	358.605,32

FONTE: a autora (2024)

Considerando-se o cenário para o tempo de retorno de um ano, o valor de US\$ 22,00 / kg para venda do bioissorvente, é um valor relativamente alto quando comparado ao carvão ativado, valor entre US\$ 3,00 / kg e US\$ 5,00 / kg (MANUFACTURES, 2024). Porém, conforme simulação dos cenários para remoção de íons cobre de cachaça em escala,

a quantidade de carvão é significativamente superior à quantidade de partículas de sericina e alginato, considerando-se a mesma quantidade de cachaça a ser tratada.

Por exemplo, no cenário de uma concentração inicial 10 mg L^{-1} de íons Cu(II) para obter uma remoção de 90% do contaminante em 500 L de cachaça, a quantidade de carvão necessária é de, aproximadamente, 8,05 kg, enquanto a quantidade do bioissorvente desenvolvido é de 0,70 kg. Portanto o custo do material adsorvente para tratamento de 500 L de cachaça, em um sistema em batelada, giraria em torno de US\$ 7,15 para partículas de sericina e alginato, considerando US\$ 10,18 (taxa de retorno de 20%) o preço do quilo do bioissorvente, enquanto para o carvão ativado, o custo ficaria entre US\$ 24,00 e US\$ 40,00.

5 CONCLUSÕES

O material bioissorvente foi produzido a partir de sericina e alginato de sódio, caracterizado e apresentou características físico-químicas adequadas ao processo de adsorção.

O processo de adsorção em batelada para remoção de íons Cu(II) de soluções aquosas foi satisfatório e teve uma máxima capacidade de adsorção de 87,27 mg g⁻¹ a 20 °C, capacidade elevada quando comparada a outros materiais bioisorventes.

Nos ensaios de bioisorção em coluna de leito fixo para remoção de cobre de soluções aquosas, os tempos para atingir a saturação do leito foram consideravelmente elevados, apresentando grande influência do tamanho do leito, ou seja, da quantidade de bioissorvente presente no leito bioissorvente e, também, da vazão de alimentação da solução na coluna.

O bioissorvente de sericina e alginato apresentou grande potencial para remoção de cobre de cachaça, ao comparar com o carvão ativado demonstrou maior capacidade para remoção. Porém o bioissorvente desenvolvido demonstrou afinidade pelos compostos secundários responsáveis pelo aroma e sabor da bebida. Embora esta afinidade seja indesejável, o bioissorvente apresentou grande afinidade pelo acetato de etila, o que sugere uma remoção do carbamato de etila, contaminante da cachaça com elevado potencial carcinogênico, devido a semelhança na estrutura química destes compostos.

A quantidade estimada do bioissorvente desenvolvido, necessária para realizar o tratamento da cachaça em escala, para remoção de cobre foi significativamente menor em comparação a quantidade de carvão ativado, em alguns cenários considerados, esta quantidade chegou a mais de 20 vezes maior para o carvão ativado.

A avaliação para o *scale-up* de produção do bioissorvente foi realizada para diferentes taxas de retorno. Para o valor de venda ser atrativo e competitivo com outros materiais adsorventes, como o carvão ativado, por exemplo, a taxa de retorno foi de 20%, ou seja, um tempo de retorno de 5 anos, para maiores taxas de retorno, o valor do bioissorvente torna-se menos competitivo no mercado.

REFERÊNCIAS

ABRADEE – Associação Brasileira de Distribuidores de Energia Elétrica. Disponível em: <https://abradee.org.br/instituto-abradee4/projetos-e-programas/material-de-divulgacao-2/>, acessado em 03 de junho de 2024.

AHN, Y.; CHO, D.-W.; AHMAD, W.; et al. Efficient removal of formaldehyde using metal-biochar derived from acid mine drainage sludge and spent coffee waste. **Journal of Environmental Management**, v. 298, p. 113468, 2021.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599–613, 2004.

ALCARDE, A. R. **Cachaça: ciência, tecnologia e arte**, 2ª edição, São Paulo: Editora Blucher, 2017.

ANDRADE, J. R.; DA SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; VIEIRA, M. G. A. Equilibrium and thermodynamic studies on adsorption of trivalent chromium by sericin-alginate particles prepared from bombyx mori cocoons. **Chemical Engineering Transactions**, v. 52, n. lii, p. 169–174, 2016.

ANDRADE, J. R.; DA SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; VIEIRA, M. G. A. Bioadsorption of trivalent and hexavalent chromium from aqueous solutions by sericin-alginate particles produced from Bombyx mori cocoons. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 26, p. 25967–25982, 2018.

AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. Aguardentes. In: **Biotecnologia. Alimentos e Bebidas Produzidos por Fermentação**. Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo, v. 5, cap. 5, p. 79-103, 2001.

ARANTES, M. S. T.; DOMINGUES, L. H. P.; HELM, C. V.; MAGALHÃES, W. L. E.; DA SILVA, V. R. Microwave drying of yerba mate leaves: kinetics modeling and techno-economic analysis. **OBSERVATÓRIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA**, v. 22, n. 2, p. e3263, 2024.

ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D. W. Copper(II) Catalysis in Cyanide Conversion into Ethyl Carbamate in Spirits and Relevant Reactions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 6, p. 2819–2824, 2001.

ARIES, R. S., & NEWTON, R. D. **Chemical engineering cost estimation**. New York: McGraw-Hill Book Co, 1955

BAFFA, J. C. Mecanismos de formação do carbamato de etila durante a produção e estocagem de aguardente de cana-de-açúcar. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2011.

BARDI, E.; KOUTINAS, A.A.; PSARIANOS, C.; KANELAKI, M. Volatile by-products formed in low-temperature wine-making using immobilized yeast cells. **Process Biochemistry**, v.32, n.7, pP.579-584, 1997.

BARTH, A. Infrared spectroscopy of proteins. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics**, v. 1767, n. 9, p. 1073–1101, 2007.

BERTRAND, A. Le carbamate d'éthyle dans les eaux-de-vie de vin in Roger Cantagrel Editor, Élaboration et Connaissance des Spiritueux, **Recherche de la qualité, tradition et innovation**, v.5 p 278–289, 1993.

BOPARAI, H. K.; JOSEPH, M.; CARROLL, D. M. O. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 458–465, 2011. Elsevier B.V.

BOSQUEIRO, A.C.; HENRIQUE, C. M.; VENTURINI, W.; RODELLA, A. A.; ROSSETTO, R. Avaliação Físico-Química da Cachaça na Região de Piracicaba-SP. **STAB**, v.26, n.3, p.46- 49, 2008.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.** 60, 309–319, 1938

CANTELI, A. M. D.; CARPINÉ, D.; SCHEER, A. D. P.; MAFRA, M. R.; IGARASHI-MAFRA, L. Fixed-bed column adsorption of the coffee aroma compound benzaldehyde from aqueous solution onto granular activated carbon from coconut husk. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 1025–1032, 2014.

CANTELI, A. M. D. Adsorção de corante por um biossorvente obtido do casulo do bicho-da-seda (*bombyx mori*): experimentos e modelagem. **Tese de doutorado**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

CARLEY, A. F.; CHINN, M.; PARKINSON, C. R. The adsorption and oxidation of cyanogen on copper surfaces. **Surface Science**, v. 537, n. 1–3, p. 64–74, 2003.

CBRC - Centro Brasileiro de Referência da Cachaça. Disponível em <http://www.expocachaca.com.br/numeros-da-cachaca/>, acesso em 01 de julho de 2019.

CHEN, X.; LAM, K. F.; MAK, S. F.; YEUNG, K. L. Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 902–910, 2011. Elsevier B.V.

CHERUBIN, R. A. Efeitos da adição de benzoatos de sódio na fermentação alcoólica para produção de aguardentes de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp. **Dissertação de mestrado**. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

COELHO MENEZES, J. M.; MARIA DA SILVA BENTO, A.; JOSÉ DE PAULA FILHO, F.; et al. Kinetic and thermodynamic study of copper (II) IONS biosorption by Caryocar Coriaceum Wittm bark. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 19, p. 100364, 2021.

COSTA, P., PILLI, R., PINHEIRO, S., VASCONCELLOS, M. **Substâncias Carboniladas e Derivados**. São Paulo: Artmed S. A., 2003.

COZZOLINO, S. M.F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. 2ª edição, São Paulo: Editora Manoele, 2007.

DAEMI, H., & BARIKANI, M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. **Scientia Iranica**, 19(6), 2012.

DASH, B. C.; MANDAL, B. B.; KUNDU, S. C. Silk gland sericin protein membranes: Fabrication and characterization for potential biotechnological applications. **Journal of Biotechnology**, v. 144, n. 4, p. 321–329, 2009.

ERAMOTO, H. T.; AMEDA, T. K.; AMADA, Y. T. Preparation of Gel Film from Bombyx mori Silk Sericin and Its Characterization as a Wound Dressing. , v. 72, n. 12, p. 3189–3196, 2008.

ESPINOZA, L. J. S. Tecnologia de produção de cachaça: princípios do processo de produção de cachaça de qualidade. **Conselho Regional de Química IV Região**, São Paulo, 2006.

ETIÉVANT, P. X. Wine. In: MAARSE, H. **Volatile Compounds in Foods and Beverages**. New York: Marcel Dekker, Cap. 14, pp. 483-546, 1991.

FARIA, J.B.; CARDELLO, H.M.A.B.; BOSCOLO, M.; ISIQUE, W.D.; ODELLO, L.; FRANCO, D.W. Evaluation of Brazilian woods as an alternative to oak for cachaças aging. **European Food Research and Technology**, v. 218, pp. 83-87, 2003.

FEBRIANTO J., KOSASIH A. N., SUNARSO J., JU Y. H., INDRASWATI N., ISMADJ S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, pp. 616 - 645, 2009.

FOX, N. J.; STACHOWIAK, G. W. Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation. **Tribology International**, v. 40, n. 7, p. 1035–1046, 2007.

GALINARO, C. A. Da formação e controle de carbamato de etila em aguardentes. **Tese de doutorado**. Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall International, 1993.

GHOLAMIYAN, S.; HAMZEHLOO, M.; FARROKHNIYA, A. RSM optimized adsorptive removal of erythromycin using magnetic activated carbon: Adsorption isotherm , kinetic modeling and thermodynamic studies. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 17, n. May, p. 100309, 2020.

GIMENESA, 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, n. ii, p. 205–210, 2016.

GOEL, J.; KADIRVELU, K.; RAJAGOPAL, C.; KUMAR GARG, V. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n. 1–3, p. 211–220, 2005.

GUERIAN, J.; LEBLOND, N. Formation du carbamate d'e'thyle et e'limination de l'acide cyanhydrique des eaux-de-vie de fruits. **Recherche de la qualité, tradition et innovation**, v.5 p 330 - 338, 1993.

GUTHRIE, K. M. **Process Plant Estimating, Evaluation and Control**. California: Craftsman Book Co., 1974.

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, n. 2, p. 235–244, 2008.

HAN, R.; DING, D.; XU, Y.; et al. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 2938–2946, 2008.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HERBERT, P.; SANTOS, L.; BASTOS, M.; BARROS, P.; ALVES, A. New HPLC Method to Determine Ethyl Carbamate in Alcoholic Beverages Using Fluorescence Detection. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 5, pp. 1616 – 1620, 2002.

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.

IBRAC- **Instituto Brasileiro da Cachaça**. Disponível em <https://www.expocachaca.com.br/numeros-da-cachaca/> acesso em 01 jun. 2024

JENA, P. R.; DE, S.; BASU, J. K. A generalized shrinking core model applied to batch adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 95, n. 1–3, p. 143–154, 2003.

JOSEPH, L.; JUN, B.; FLORA, J. R. V; MIN, C.; YOON, Y. Chemosphere Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials : A review. **Chemosphere**, v. 229, p. 142–159, 2019.

KARP, J. R.; HAMERSKI, F.; DA SILVA, V. R.; MEDEIROS, A. B. P. Membrane processing of the Brazilian spirit Cachaça: Membrane processing of the Brazilian spirit Cachaça. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 125, n. 3, p. 383–388, 2019.

KHAN, A. A.; SINGH, R. P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms. **Colloids and Surfaces**, v. 24, n. 1, p. 33–42, 1987.

KHORMAEI, M.; NASERNEJAD, B.; EDRISI, M.; ESLAMZADEH, T. Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 269–274, 2007a.

KUSUMA, H. S.; IZZAH, D. N.; LINGGAJATI, I. W. L. Microwave-assisted drying of *Ocimum sanctum* leaves: Analysis of moisture content, drying kinetic model, and techno-economics. **Applied Food Research**, v. 3, n. 2, p. 100337, 2023.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; MITROPOULOS, A. CH. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 148–159, 2012.

LAMBDIN, C. E.; TAYLOR, W. V. Determination of trace copper in petroleum middle distillates with cuprizone. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 14, p. 2196–2197, 1968.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 2. ed. New York: Wiley, 1972.

LI, M.; XIE, R. Preparation and structure of porous silk sericin materials. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, n. 3, pp.: 188–194, 2005.

LIMA, A. J. B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M. C; PIMENTEL, F. A. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. **Química Nova**, v. 29, n. 2, pp. 247 – 250, 2006.

LIMA, U. A. (Ed) **Biotecnologia na produção de alimentos**. São Paulo: Edgard Blucher, cap. 5, v.4.,p. 145-182, 2001.

LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANE, W. **Tecnologia das fermentações**. São Paulo: Editoda Blucher, 1975.

LIMA, U. A. Aguardente: fabricação em pequenas destilarias. Piracicaba: **Fealq**, 1999.

MAGRO, F. J.; TAKAO, G.; CAMARGO, P. E.; TAKAMATSU, S. Y. Biometria em cana-de-açúcar. **Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

MAIA, A. B. R. A. Componentes secundários da aguardente. **STAB Açúcar e Álcool e Subprodutos**, v. 12, n. 6, p. 29-34. 1994.

MANUFACTURERS. Zhengzhou Kelin Water Purification Material Co., Ltd. Disponível em https://zzkelin.en.alibaba.com/pt_PT/index.html?spm=a2700.details.0.0.6a6c5129tHp91K&from=detail&productId=1600581380350, acessado em 05 de junho de 2024.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering Treatment and reuse**. 4ª edição, EUA: McGraw Hill, 2003.

MESQUITA, J. P. D.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. D. F. Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 6, p. 1133–1143, 2006.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering Treatment and reuse**. 4ª edição, EUA: McGraw Hill, 2003.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.

MOSEDALE, J. R.; PUECH, J. L. Wood maturation of distilled beverages. **Food Science & Technology**, v. 9, n. 3, pp. 95-101, 1998.

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; MAGHAT, H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, n. 2, p. 244–254, 2018.

MUNOZ, A. J.; ESPÍNOLA, F.; RUIZ, E. Biosorption of Ag(I) from aqueous solutions by *Klebsiella* sp. 3S1. **Journal of Hazardous Materials**, v. 329, pp. 166-177, 2017.

MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. Aguardente de cana: produção e qualidade. **FUNEP**, pp. 98 – 110, 1992.

NASCIMENTO, R. F. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NETO, B. S. L.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, F. R.; FRANCO, D. W. O cobre em aguardentes brasileiras: sua quantificação e controle. **Química Nova**, v.17, n.3. p.220-223, 1994.

NICOL, D.A. Batch distillation. In: RUSSELL, I. **Whisky: Technology, Production and Marketing**. London: Academic Press, 2003. p. 155 – 180.

OSHIRO, C. R. (Org.); MACCARI JUNIOR, A. (Org.) **Cachaças do Paraná: de gole em gole... da cana ao copo...** 1ª edição, Curitiba: SEBRAE-PR, 2005.

ÖZÇİMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Adsorption of copper(II) ions onto hazelnut shell and apricot stone activated carbons. **Adsorption Science and Technology**, v. 28, n. 4, p. 327–340, 2010.

PADAMWAR, M. N.; PAWAR, A. P.; DAITHANKAR, A. V.; MAHADIK, K. R. Silk sericin as a moisturizer: an *in vivo* study. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 4, n. 4, p. 250–257, 2005.

PATARO, C.; GOMES, F.C.O.; ARAÚJO, R.A.C.; ROSA, C.A.; SCHWAN, R.F.; CAMPOS, C.R.; CLARET, A.S.; CASTRO, H.A. Utilização de leveduras selecionadas na fabricação da cachaça de alambique. **Informe Agropecuário**, v. 23, n 217, p. 37-43, 2002.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 3. ed. New York: McGraw-Hill Book Co, 2002

PIGGOTT, J.R.; PATERSON, A. The contributions of the process to flavour in Scotch malt whisky. In PIGGOTT, J.R.; PATERSON, A. (Eds). **Distilled beverage flavours: recent developments**. New York: VCH, 1989.

PORTUGAL, C. B.; ALCARDE, A. R.; BORTOLETTO, A. M.; DE SILVA, A. P. The role of spontaneous fermentation for the production of cachaça: a study of case. **European Food Research and Technology**, v. 242, n. 9, p. 1587–1597, 2016.

PURANIK, P. R.; MODAK, J. M.; PAKNIKAR, K. M. A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. **Hydrometallurgy**, v. 52, n. 2, p. 189–197, 1999.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

REAZIN, G.H. Chemical mechanisms of whisky maturation. **American Journal of Enology and Viticulture**. v.32, p.283-239, 1981.

RIBEIRO, A. D.; VIANA, M.; PEDROSO, P. **Um brinde à vida: a história das bebidas**, 1ª edição, São Paulo: Editora DBA Dórea Books and Art, 2014.

RIBEIRO, C. C.; BARRIAS, C. C.; BARBOSA, M. A. Calcium phosphate-alginate microspheres as enzyme delivery matrices. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4363–4373, 2004.

RIFFKIN, H. L.; WILSON, R.; HOWIE, D.; MULLER, S. B. ETHYL CARBAMATE FORMATION IN THE PRODUCTION OF POT STILL WHISKY. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 95, n. 2, p. 115–119, 1989.

RIGOTT, J. R. **Distilled beverage flavour**. Weinheim: VCA, 1989.

RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C. Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente, 2ª edição, Piracicaba: **Esalq**, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption & adsorption processes**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.

SAHMOUNE, M. N. Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 2, p. 697–704, 2019. Springer International Publishing.

SAKAI, R. H. Cachaça. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica**. Disponível em <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONT000fiog1ob502wyiv80z4s473agi63ul.html>, acesso em 10 jun. 2019.

SALIHI, I. U.; KUTTY, S. R. M.; ISA, M. H.; OLISA, E.; AMINU, N. Adsorption of copper using modified and unmodified sugarcane bagasse. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 10, n. 19, p. 40434–40438, 2015.

SANTOS, M. C. R. Quantificação e remoção de íons de cobre em aguardente de cana-de-açúcar. **Dissertação de mestrado**. Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia. São Caetano do Sul, 2009.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**. v. 19, n. 3, pp. 290 – 293, 1996

SEBRAE – ES. **Série perfil de projetos: Fábrica de aguardente de cana-de-açúcar**, Apostila, Vitória: SEBRAE – ES, 1999.

SEMERJIAN, L. Removal of heavy metals (Cu, Pb) from aqueous solutions using pine (*Pinus halepensis*) sawdust: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Environmental Technology & Innovation**, v. 12, p. 91–103, 2018.

SILVA, T. L. D.; SILVA, M. G. C. D.; VIEIRA, M. G. A. Palladium adsorption on natural polymeric sericin-alginate particles crosslinked by polyethylene glycol diglycidyl ether. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105617, 2021.

DA SILVA, T. L.; DA SILVA, A. C.; VIEIRA, M. G. A.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. Biosorption study of copper and zinc by particles produced from silk sericin – alginate blend: evaluation of blend proportion and thermal cross-linking process in particles production. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1470–1478, 2016. Elsevier Ltd.

SILVA, T. P. Desenvolvimento e avaliação de partículas à base de blendas entre sericina e alginato para aplicação ambiental. **Tese de doutorado**.

Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2016.

SILVA, V. R.; RIBANI, M.; GIMENES, M. L.; SCHEER, A. P. High molecular weight sericin obtained by high temperature and ultrafiltration process. **Procedia Engineering**, v. 42, n. August, p. 833–841, 2012.

SILVA, V. R. Obtenção e análise da sericina de alta massa molar mediante extração aquosa e ultrafiltração e a avaliação do seu potencial bioativo. **Tese de doutorado**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

SRIVASTAVA, V. C.; PRASAD B.; Mishra, I. M.; Mall, I. D.; Swamy, M. M. Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 5, p. 1603–1613, 2008.

STELLA, F. M. Efeito da filtração com resinas iônicas sobre a qualidade da cachaça. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

STUPIELLO, J.P. Destilação do vinho. In: Mutton, M.J.R., Mutton, M. A. **Aguardente de cana - produção e qualidade**. Jaboticabal, FUNEP, p.67-78, 1992.

SULAIMAN, O.; GHANI, N. S.; RAFATULLAH, M.; HASHIM, R. Removal of zinc (II) ions from aqueous solutions using surfactant modified bamboo sawdust. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 14, p. 2275–2282, 2011.

TEMESGEN, F.; GANNIYE, N.; SAHU, O. Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluent. **Surfaces and Interfaces**, v.12, pp. 151 – 159, 2018.

TERAMOTO, H.; MIYAZAWA, M. Molecular orientation behavior of silk sericin film as revealed by ATR infrared spectroscopy. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 4, p. 2049–2057, 2005.

THIRUNAVUKKARASU, A.; NITHYA, R.; SIVASHANKAR, R. Continuous fixed-bed biosorption process: A review. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 8, p. 100188, 2021.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, 1944.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V; et al. Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). , v. 87, p. 1051–1069, 2015.

TREYBAL, E. R. **Mass-transfer operations**. McGraw-Hill, New York, 1955

WANG, J.; XIE, Q.; LI, A.; et al. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by polyethyleneimine-modified ultrasonic-assisted acid hydrochar from Sargassum horneri. **Water Science and Technology**, v. 81, n. 6, p. 1114–1129, 2020.

WATSON, K. Temperature Relations In: The Yeasts:, vol.2, c.3, p.41-71. Edited by ROSE, A. H. and HARRISON, J.S. 2 nd edition. Academic Press, 1987.

WEBB, A. D.; KEPNER, R.E. Fusel oil analysis by means of gas-liquid partition chromatography. **American Journal Enology Viticulture**, Davis, v.12, pp.51-59, 1961.

WEBER JR., W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. In: **Chemistry for Protection of the Environment**. v. 29 pp. 455–492, 1986.

WU, J.-H.; WANG, Z.; XU, S.-Y. Preparation and characterization of sericin powder extracted from silk industry wastewater. **Food Chemistry**, v. 103, n. 4, p. 1255–1262, 2007.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, n. 1, p. 25–43, 2001.

YI, X.; SUN, F.; HAN, Z.; et al. Graphene oxide encapsulated polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogel microspheres for Cu (II) and U (VI) removal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 158, p. 309–318, 2018.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 8, p. 509–516, 1984.

YOKOYA, F. **Fabricação de cachaça de cana**. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia “André Tosello”, 1995.

APÊNDICE 1 – DEDUÇÃO MODELO CINÉTICO PROPOSTO POR JENA ET AL

Modelo matemático proposto por Jena et al. (2003) que considera os efeitos da resistência de transferência de massa externa e da difusão intrapartícula, a partir de uma analogia com o modelo sem reação no núcleo empregado em reação heterogêneas (Unreacted Shrinking Core Model) (LEVENSPIEL, 2003).

As hipóteses adotadas neste modelo são:

1. Coeficiente de difusão no interior do adsorvente independe da concentração;
2. Equilíbrio pode ser descrito por uma isoterma de adsorção irreversível;
3. Estado pseudo-estacionário é válida ao longo da adsorção;
4. A força motriz, tanto na camada de filme adjacente ao adsorvente quanto no sólido adsorvente é linear;
5. Geometria esférica do adsorvente.

Desta forma assumiu-se a isoterma de Langmuir (01a) como modelo de equilíbrio (considerando os resultados descritos nos estudos de isotermas de adsorção).

$$Q_{EQ} = \frac{q_{MAX} * K_L * C_{EQ}}{1 + K_L * C_{EQ}} \quad (01a)$$

O fluxo mássico do adsorbato ao longo da camada de filme adjacente à superfície do adsorvente é estimada como (02a).

$$N(t) = 4\pi * R^2 * k_f * [C(t) - C_{EQ}] \quad (02a)$$

A difusão do adsorbato ao longo dos poros da camada de cinza (03a).

$$N(t) = \frac{4\pi * D_{EF} * C_{EQ}}{1/r_C - 1/R} \quad (03a)$$

O balanço de massa em um elemento esférico no interior da camada de cinza da partícula de adsorvente pode ser escrito como (04a).

$$N(t) = -4\pi * r_C^2 * \rho_{ADS} * \bar{Q} * \frac{dr_C}{dt} \quad (04a)$$

Onde a massa adsorvida média $\bar{Q}$ é aproximada, para partícula esférica, como (05a).

$$\bar{Q} = Q_{EQ} * \left[1 - \frac{r_C^3}{R^3} \right] \quad (05a)$$

Desenvolvendo um Balanço de Massa diferencial em relação ao soluto, na fase adsorvente e na solução, obtém-se (06a).

$$-V \frac{dC}{dt} = +M * \frac{d\bar{Q}}{dt} \quad (06a)$$

Adotando um procedimento de adimensionalização, as equações anteriores podem ser reencritas em termos dos parâmetros (07a – 07f).

$$C^* = \frac{C}{C_0} \quad (07a)$$

$$r = \frac{r_C}{R} \quad (07b)$$

$$C_{EQ}^* = \frac{C_{EQ}}{C_0} \quad (07c)$$

$$Bi = \frac{k_f * R}{D_{EF}} \quad (07d)$$

$$C_H = \frac{M}{C_0 * V} \quad (07e)$$

$$\tau = \frac{D_{EF} * t}{R^2} \quad (07f)$$

Combinando as equações (04a) e (05a) e fazendo os devidos arranjos matemáticos, chega-se ao perfil adimensional de concentração do adsorbato no equilíbrio (C_{EQ}^*) em função da posição adimensional dentro da camada de cinza (r) e da concentração adimensional efetiva de adsorbato C^* (08a).

$$\begin{aligned} 4\pi * R^2 * k_f * [C(t) - C_{EQ}] &= \frac{4\pi * D_{EF} * C_{EQ}}{1/r_c - 1/R} && \rightarrow \\ \frac{R * k_f}{D_{EF}} * [C(t) - C_{EQ}] &= \frac{C_{EQ}}{R * (1/r_c - 1/R)} && \div C_o \rightarrow \\ Bi * [C^* - C_{EQ}^*] &= \frac{C_{EQ}^*}{(1/r - 1)} && \rightarrow \\ Bi * [C^* - C_{EQ}^*] &= \frac{r * C_{EQ}^*}{(1 - r)} && \rightarrow \\ Bi * [1 - r] * C^* &= C_{EQ}^* * [Bi * (1 - r) + r] && \rightarrow \\ C_{EQ}^* &= \frac{Bi * [1 - r] * C^*}{[Bi * (1 - r) + r]} && (08a) \end{aligned}$$

Derivando a equação (08a) em relação ao tempo adimensional τ (07f), obtém-se (09a).

$$\begin{aligned} \frac{dC_{EQ}^*}{d\tau} &= \frac{d}{d\tau} \left\{ \frac{Bi * [1 - r] * C^*}{[Bi * (1 - r) + r]} \right\} && \rightarrow \\ \frac{dC_{EQ}^*}{d\tau} &= \frac{Bi * [1 - r]}{[Bi * (1 - r) + r]} \frac{dC^*}{d\tau} - \frac{Bi * C^*}{[Bi * (1 - r) + r]^2} \frac{dr}{d\tau} && (09a) \end{aligned}$$

Agrupando as equações (02a) e (04a) e fazendo os devidos arranjos matemáticos, obtém-se (10a).

$$\begin{aligned}
4\pi * R^2 * k_f * [C(t) - C_{EQ}] &= -4\pi * r_C^2 * \rho_{ADS} * \bar{Q} * \frac{dr_C}{dt} \rightarrow \\
k_f * [C(t) - C_{EQ}] &= -\frac{r_C^2}{R^2} * \rho_{ADS} * \bar{Q} * \frac{dr_C}{dt} \div Co \rightarrow \\
k_f * [C^* - C_{EQ}^*] &= -r^2 * \frac{\rho_{ADS} * \bar{Q}}{Co} * \frac{dr_C}{dt} \rightarrow \\
\tau = \frac{D_{EF} * t}{R^2} \rightarrow t = \frac{\tau * R^2}{D_{EF}} + r = \frac{r_C}{R} \rightarrow r_C = r * R \rightarrow \\
k_f * [C^* - C_{EQ}^*] &= -\frac{\rho_{ADS} * \bar{Q}}{Co} * r^2 * \frac{d[r * R]}{d\left[\frac{\tau * R^2}{D_{EF}}\right]} \rightarrow \\
\frac{k_f * R}{D_{EF}} * \frac{1}{r^2} * [C^* - C_{EQ}^*] &= -\frac{\rho_{ADS} * \bar{Q}}{Co} * \frac{dr}{d\tau} \rightarrow \\
\frac{dr}{d\tau} &= -\frac{Bi}{r^2} * \frac{Co}{\rho_{ADS} * \bar{Q}} * [C^* - C_{EQ}^*] \quad (10a)
\end{aligned}$$

Agrupando as equações (05a) e (06a) e fazendo os devidos arranjos matemáticos chega-se a (11a):

$$\begin{aligned}
\bar{Q} &= Q_{EQ} * \left[1 - \frac{r_C^3}{R^3}\right] + -V \frac{dC}{dt} = +M * \frac{d\bar{Q}}{dt} \rightarrow \\
-V \frac{dC}{dt} &= +M * \frac{d}{dt} \left\{ Q_{EQ} * \left[1 - \frac{r_C^3}{R^3}\right] \right\} \rightarrow \\
-V \frac{dC}{dt} &= +M * \left\{ \left[1 - \frac{r_C^3}{R^3}\right] * \frac{dQ_{EQ}}{dt} - 3r^2 * Q_{EQ} * \frac{d}{dt} \left(\frac{r_C}{R}\right) \right\} \left\{ Q_{EQ} * \left[1 - \frac{r_C^3}{R^3}\right] \right\} \rightarrow \\
&* \left[1 - \frac{r_C^3}{R^3}\right]
\end{aligned}$$

Inserindo os termos adimensionais: Concentração (C^*), raio (r) e tempo (τ) $\rightarrow$

$$\begin{aligned}
-V \frac{d(C * Co)}{d\left[\frac{\tau * R^2}{D_{EF}}\right]} &= +M * \left\{ \left[1 - \frac{r_C^3}{R^3}\right] * \frac{dQ_{EQ}}{d\left[\frac{\tau * R^2}{D_{EF}}\right]} - 3r^2 * Q_{EQ} * \frac{d}{d\tau} \left(\frac{r_C}{R}\right) \right\} \left\{ Q_{EQ} * \left[1 - \frac{r_C^3}{R^3}\right] \right\} \rightarrow \\
-V * Co \frac{dC^*}{d\tau} &= +M * \left\{ [1 - r^3] * \frac{dQ_{EQ}}{d\tau} - 3r^2 * Q_{EQ} * \frac{dr}{d\tau} \right\} \{ Q_{EQ} * [1 - r^3] \} \rightarrow
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
3 * M * r^2 * Q_{EQ} * \frac{dr}{d\tau} &= V * C_0 \frac{dC^*}{d\tau} + M * [1 - r^3] * \frac{dQ_{EQ}}{d\tau} \quad \rightarrow \\
3 * \frac{M}{V * C_0} * r^2 * Q_{EQ} * \frac{dr}{d\tau} & \quad C_H \\
= \frac{dC^*}{d\tau} + \frac{M}{V * C_0} * [1 - r^3] * \frac{dQ_{EQ}}{d\tau} & \quad = \frac{M}{V * C_0} \quad \rightarrow \\
3 * C_H * r^2 * Q_{EQ} * \frac{dr}{d\tau} &= C_H * [1 - r^3] * \frac{dQ_{EQ}}{d\tau} + \frac{dC^*}{d\tau} \quad \rightarrow \\
\frac{dC^*}{d\tau} &= 3 * C_H * r^2 * Q_{EQ} * \frac{dr}{d\tau} - C_H * [1 - r^3] * \frac{dQ_{EQ}}{d\tau} \quad (11a)
\end{aligned}$$

O termo da derivada dQ_{EQ}/d é desenvolvido a partir da isoterma (01) expressa em função e C_{EQ} adimensional (C_{EQ}^*), resultando na equação (12a):

$$\begin{aligned}
C_{EQ}^* = \frac{C_{EQ}}{C_0} \quad \rightarrow \quad K_1 &= q_{MAX} * K_L * C_0 \quad + \quad K_2 = K_L * C_0 \quad \rightarrow \\
Q_{EQ} &= \frac{K_1 * C_{EQ}^*}{1 + K_2 * C_{EQ}^*} \quad (01b) \\
\frac{dQ_{EQ}}{d\tau} &= \frac{d}{d\tau} \left\{ \frac{K_1 * C_{EQ}^*}{1 + K_2 * C_{EQ}^*} \right\} \quad \rightarrow \\
\frac{dQ_{EQ}}{d\tau} &= \frac{K_1}{[1 + K_2 * C_{EQ}^*]^2} \quad (12a)
\end{aligned}$$

Combinando as equações (01b) + (08a) + (11a) + (12a), obtém-se uma equação diferencial (13a) que correlaciona a concentração adimensional do adsorbato (C^*) presente na fase líquida e o encolhimento do núcleo do adsorvente (r) a medida que vai adsorvendo e saturando a superfície deste núcleo.

$$\begin{aligned}
C_{EQ}^* &= \frac{Bi * [1 - r] * C^*}{[Bi * (1 - r) + r]} \quad + \\
\frac{dQ_{EQ}}{d\tau} &= \frac{K_1}{[1 + K_2 * C_{EQ}^*]^2} \quad +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dC^*}{d\tau} &= 3 * C_H * r^2 * Q_{EQ} * \frac{dr}{d\tau} - C_H * [1 - r^3] * \frac{dQ_{EQ}}{d\tau} \quad \rightarrow \\
\frac{dC^*}{d\tau} &= 3 * C_H * r^2 * Q_{EQ} * \frac{dr}{d\tau} - C_H * [1 - r^3] \\
&\quad * \left\{ \frac{K_1}{(1 + K_2 * C_{EQ}^*)^2} \right\} \frac{dC_{EQ}^*}{d\tau} \quad \rightarrow \\
\frac{dC_{EQ}^*}{d\tau} &= \frac{Bi * [1 - r]}{[Bi * (1 - r) + r]} \frac{dC^*}{d\tau} \quad \rightarrow \\
&= \frac{d}{d\tau} \left[\frac{Bi * [1 - r] * C^*}{[Bi * (1 - r) + r]} \right] - \frac{Bi * C^*}{[Bi * (1 - r) + r]^2} \frac{dr}{d\tau} \quad \rightarrow \\
\frac{dC^*}{d\tau} &= 3 * C_H * r^2 * Q_{EQ} * \frac{dr}{d\tau} - \frac{C_H * [1 - r^3] * K_1}{(1 + K_2 * C_{EQ}^*)^2} * \left[\frac{Bi * [1 - r]}{[Bi * (1 - r) + r]} \frac{dC^*}{d\tau} - \frac{Bi * C^*}{[Bi * (1 - r) + r]^2} \frac{dr}{d\tau} \right] \quad \rightarrow \\
&\quad \left\{ 1 + \frac{C_H * [1 - r^3] * K_1}{(1 + K_2 * C_{EQ}^*)^2} * \frac{Bi * [1 - r]}{[Bi * (1 - r) + r]} \right\} \frac{dC^*}{d\tau} \quad (13a) \\
&= \left\{ 3 * C_H * r^2 * Q_{EQ} - \frac{C_H * [1 - r^3] * K_1}{(1 + K_2 * C_{EQ}^*)^2} * \frac{Bi * C^*}{[Bi * (1 - r) + r]^2} \right\} \frac{dr}{d\tau}
\end{aligned}$$

A equação (13a) pode ser condensada na forma da (14a) com os termos $M(C^*, r)$ e $N(C^*, r)$ descritos segundo (14b) e (14c), respectivamente. A condição inicial do problema (14cd) assume valor de r próximo a 1,0 ($r = 0,9999$) por questões de solução numérica. O modelo descrito seguindo a teoria do núcleo não reagido (*shrinking core model*) consiste na solução concomitante das equações (10a) e (14a) considerando o equilíbrio (isoterma de Langmuir), e relação entre a transferência de massa externa (k) e coef. difusão intrapartícula (D_{EF}) na região saturada constante (Biot mássico – Bi).

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{Bi}{r^2} * \frac{Co}{\rho_{ADS} * \bar{Q}} * [C^* - C_{EQ}^*] \quad (10a)$$

$$\frac{dC^*}{d\tau} = \frac{N(C^*, r)}{M(C^*, r)} * \frac{dr}{d\tau} \quad (14a)$$

$$M(C^*, r) = 1 + \frac{C_H * [1 - r^3] * K_1}{(1 + K_2 * C_{EQ}^*)^2} * \frac{Bi * [1 - r]}{[Bi * (1 - r) + r]} \quad (14b)$$

$$N(C^*, r) = 3 * C_H * r^2 * Q_{EQ} - \frac{C_H * [1 - r^3] * K_1}{(1 + K_2 * C_{EQ}^*)^2} * \frac{Bi * C^*}{[Bi * (1 - r) + r]^2} \quad (14c)$$

$$t = 0 \quad \tau = 0 \quad r = 0,9999 \quad C^* = 1 \quad (14d)$$

APÊNDICE 2 – CÁLCULO DA ESTIMATIVA DA MASSA DE ADSORVENTE REQUERIDA PARA *SCALE-UP* DE TRATAMENTO DE CACHAÇA

O balanço de massa para o adsorvato no processo de adsorção em bateada está apresentado da Equação (33), ao simplificar para condição de equilíbrio, pode ser representado pela Equação (34).

$$m \cdot q_0 + V \cdot C_0 = m \cdot q_t + V \cdot C_t \quad (33)$$

$$q_{EQ} = \frac{V}{m} \cdot C_0 - \frac{V}{m} \cdot C_{EQ} \quad (34)$$

onde, m (g) é a massa de adsorvente, q_0 , q_t e q_{EQ} são as quantidades de adsorvato no adsorvente (mg g^{-1}) no início do processo, no tempo t e na condição de equilíbrio, respectivamente e C_0 , C_t e C_{EQ} são as concentrações de adsorvato na solução (mg L^{-1}) no início do processo, no tempo t e na condição de equilíbrio, respectivamente.

O modelo da isoterma de equilíbrio adotada foi o de Lagmuir, Equação (4). Igualando-se as equações (34) e (4), chega-se à Equação (35) para o cálculo da massa de biossorvente nos diferentes cenários propostos.

$$\frac{q_M \cdot K_L \cdot C_{EQ}}{1 + K_L \cdot C_{EQ}} = \frac{V}{m} \cdot C_0 - \frac{V}{m} \cdot C_{EQ} \quad (35)$$