

## EFEITO DE SUBSTÂNCIAS EMPREGADAS PARA REMOÇÃO DE COBRE SOBRE O TEOR DE COMPOSTOS SECUNDÁRIOS DA CACHAÇA

Annete de J. Boari Lima\*, Maria das Graças Cardoso e Luiz Gustavo de L. Guimarães

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000 Lavras – MG, Brasil

José Maria de Lima

Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

David Lee Nelson

Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

Recebido em 6/2/08; aceito em 4/11/08; publicado na web em 12/2/09

EFFECT OF COPPER REMOVING SUBSTANCES ON THE AMOUNT OF SECONDARY COMPOUNDS OF SUGAR CANE SPIRIT. High copper content is of great concern among producers of sugar-cane spirits who frequently use filters instead of cleaning the stills. This study compared the efficiency of activated carbon, ion-exchange-polymeric resin, and activated-carbon/iron-oxide magnetic composite for copper reduction without removing excessive organic compounds that are important for the beverage's quality. Resin was the most efficient copper adsorbent, removing fewer organic compounds. The composite also removed copper; however, it also removed large amounts of organic compounds. Activated carbon didn't remove sufficient copper to reduce its concentration to less than 5 g L<sup>-1</sup>, and it removed large amounts of higher alcohols and esters.

Keywords: beverage; Brazilian cachaça; copper adsorbents.

### INTRODUÇÃO

Cachaça é uma bebida tipicamente brasileira, produzida pela destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado, com graduação alcoólica entre 38 e 48% em volume a 20 °C com características sensoriais peculiares.<sup>1</sup>

Esta bebida, além de ser o terceiro destilado mais consumido no mundo, atrás apenas da vodca e do soju (bebida asiática à base de sorgo), no Brasil foi elevada ao posto de bebida nobre, símbolo nacional, sendo a segunda bebida mais consumida, apresentando consumo médio de 11 L de cachaça/ano/habitante. A produção anual é estimada em 1,6 bilhões de litros, sendo que 300 milhões são de cachaça artesanal e a maioria é produzida em alambiques de cobre.<sup>2</sup> O decreto nº 4062 de 21/12/2001 e a Lei de Propriedade Industrial nº 9279/96 definem as expressões “Cachaça”, e “Cachaça do Brasil” como produto de qualidade única tendo em vista suas características naturais e fixam os padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça com a Instrução Normativa nº 13, de 29/6/2005.<sup>1,3,4</sup>

A fermentação alcoólica é um dos principais processos na produção da cachaça, responsável pelo desdobraimento dos açúcares do mosto, com formação, principalmente, de álcool etílico e gás carbônico, além dos produtos secundários, que são formados em menores quantidades. Dentre os compostos secundários estão metanol, aldeídos, ácidos orgânicos, ésteres e álcoois superiores.<sup>5</sup>

Apesar da alta produção e dos mais de 60 países importadores, a exportação ainda é baixa, representando pouco mais de 1% de toda produção. Dentre as causas que têm impedido o Brasil de atingir volumes maiores de exportação, está a variação de qualidade e apesar do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) estabelecer os limites máximos de cobre em 5 mg L<sup>-1</sup>, em determinados países o teor máximo permitido para este metal nos destilados

alcoólicos é de 2 mg L<sup>-1</sup>, o que dificulta a exportação da bebida.<sup>2</sup>

O cobre é um componente da cachaça, proveniente do material empregado na fabricação dos alambiques. Durante o processo de destilação, ou durante o tempo em que o alambique não está em uso, há formação de “azinhavre” (carbonato básico de cobre) nas paredes internas. Essa mistura solúvel [CuCO<sub>3</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>] é dissolvida pelos vapores alcoólicos ácidos, sendo responsável pela contaminação da bebida.<sup>6,7</sup> Apesar de possuir odores mais agradáveis que os verificados em aguardentes destiladas em alambiques de aço inox, a cachaça produzida em alambiques de cobre pode provocar problemas à saúde, principalmente quando este elemento ocorre em concentrações relativamente mais elevadas.<sup>8</sup> O excesso de cobre pode ser tóxico por causa da afinidade do metal com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas, sendo associado a várias doenças.<sup>9</sup> Este metal também possui efeitos catalíticos na formação do carbamato de etila, que é um composto cancerígeno.<sup>10</sup>

Apesar da diminuição do número de cachaças que apresentam teores de cobre elevados nos últimos anos, este ainda continua sendo um problema para muitos produtores. Estudos feitos por Küchler e Silva,<sup>11</sup> com cachaças provenientes dos estados de Rio de Janeiro, São Paulo, Pernambuco e Ceará, demonstraram que 12% das amostras estavam com teores de cobre acima do permitido. Azevedo *et al.*<sup>12</sup> analisando amostras de Minas Gerais detectaram que 6,7% das cachaças analisadas possuíam um teor de cobre acima dos padrões; Garbin, Junior e Montano<sup>13</sup> encontraram teores de até 22,30 mg L<sup>-1</sup> de cobre, com percentuais que variaram de 11 a 60% das amostras fora dos parâmetros legais, em 4 micro regiões do Rio Grande do Sul. Analisando 94 cachaças e aguardentes brasileiras Miranda *et al.*<sup>14</sup> detectaram que 15% se encontravam com o teor de cobre acima do estabelecido pela legislação. Entre 21 marcas de cachaças da região do sul de Minas Gerais que foram estudadas, apenas 2 foram encontradas com teores de cobre inferiores a 2 mg L<sup>-1</sup>.<sup>15</sup>

O excesso de cobre na cachaça pode ser evitado com a limpeza apropriada do alambique, bastando fazer uma primeira destilação com

\*e-mail: anneteboari@gmail.com

água ou com água e caldo de limão, cujo vapor arrasta o zinco das paredes do alambique de cobre.<sup>5</sup> Entretanto, muitos produtores não atentam para essa medida e preferem fazer uso de filtros de resina de troca iônica ou de carvão ativado, após a destilação, para eliminar o excesso deste metal. Durante o processo de remoção do cobre, outros produtos, como ácidos orgânicos, aldeídos, álcoois superiores e ésteres, podem também ser adsorvidos pelo carvão ou resina e serem removidos da cachaça.<sup>16</sup> Com a perda de alguns destes compostos a cachaça pode sofrer alterações em seu aroma e sabor, com depreciação da bebida, uma vez que compostos como alguns aldeídos e ésteres são os responsáveis pelo “flavor” da bebida.<sup>17</sup>

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de carvão ativado, resina de troca iônica e compósito carvão ativado/óxido de ferro na remoção de cobre de cachaça com excesso deste elemento em função dos outros compostos congêneres essenciais à boa qualidade da cachaça.

## PARTE EXPERIMENTAL

Para simulação de níveis elevados de cobre, 9 L de cachaça contendo cerca de 1 mg L<sup>-1</sup> de cobre foram armazenados em um pequeno alambique de cobre por um tempo (aleatório) aproximado de 30 h, para enriquecimento da bebida com este metal. Posteriormente, o volume foi completado a 40 L com a cachaça original, resultando num teor final de cerca de 9 mg L<sup>-1</sup> de cobre.

Os testes usando 12 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado e compósito carvão ativado/óxido de ferro foram realizados com a cachaça preparada, mantida sob agitação por 1 h. Após esse tempo, realizou-se filtração a vácuo utilizando-se papel de filtro e as amostras foram armazenadas para análises físico-químicas e cromatográficas. O carvão ativado utilizado foi adquirido da Chemco (lote 10698) e o compósito carvão ativado/óxido de ferro magnetizado foi preparado no Departamento de Química da Ufla, na proporção de 1:1 de carvão ativado/óxido de ferro, a partir de uma suspensão de carvão ativado (Aldrich Darco G60, de 100 mesh, American Norit) em 400 mL de solução de FeCl<sub>3</sub> (7,8 g, 28 mmol) e FeSO<sub>4</sub> (3,9 g, 14 mmol) à 70 °C em meio alcalino.

A resina de troca iônica empregada foi a Dowex marathon C, fabricada pela Dow do Brasil, do tipo catiônica fortemente ácida (grupo funcional: ácido sulfônico), com matriz estireno-divinil benzeno (estireno-DVB) e capacidade total de troca mínima de 2,0 eq L<sup>-1</sup>, na forma Na<sup>+</sup> e de 1,8 eq L<sup>-1</sup>, na forma H<sup>+</sup>. O teor de água foi de 42 a 48%, na forma Na<sup>+</sup>, e de 50 a 56% na forma H<sup>+</sup>. O coeficiente de uniformidade foi de 1,1 tanto na forma Na<sup>+</sup> quanto na forma H<sup>+</sup>. O tamanho médio das partículas foi de 585 ± 50 µm na forma Na<sup>+</sup> e 600 ± 50 µm na forma H<sup>+</sup>, com densidade da partícula igual a 1,28 g cm<sup>-3</sup> na forma Na<sup>+</sup> e 1,20 g cm<sup>-3</sup> na forma H<sup>+</sup>.

Foram montadas quatro colunas com 2,5 cm de diâmetro e 16 cm de altura, cada uma com 70 g da resina de troca iônica. As resinas nas colunas foram lavadas com água destilada, até que a água, após lavagem, apresentasse pH constante, de modo que o excesso de sódio da resina fosse eliminado.

Uma alíquota de 300 mL da cachaça foi introduzida em cada coluna e recolhida em recipiente de vidro. Na seqüência, outra alíquota de igual volume foi introduzida nas colunas para comparação dos resultados entre uma amostra passada uma primeira vez (Resina 1) e outra passada pela segunda vez (Resina 2).

As amostras foram submetidas a análises físico-químicas, determinadas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), para a quantificação de aldeídos, álcoois superiores, ésteres, cobre e metanol, para bebidas destiladas, como segue: metanol - foi quantificado por medidas espectrofotométricas, realizadas na região visível (575 nm) e comparadas com valores de absorvâncias estabelecidos por meio de uma curva de calibração construída com soluções padrão etanol/metanol, contendo quantidades conhecidas de

metanol; álcoois superiores - a quantidade total foi determinada por medidas espectrofotométricas efetuadas na região visível do espectro (540 nm) e os resultados comparados com uma curva de calibração construída, utilizando-se uma mistura de álcoois superiores solubilizada em solvente água/etanol; aldeídos - foram dosados por métodos iodimétricos, titulando-se o SO<sub>2</sub> produzido durante a seqüência de reações do processo analítico. A quantidade de aldeídos presentes nas amostras foi expressa em g de aldeído acético para 100 mL de álcool anidro; ésteres - foram determinados por titulação dos ácidos carboxílicos obtidos por trans-esterificação dos ésteres, sendo os resultados expressos em g de acetato de etila para 100 mL de álcool anidro; cobre - foi determinado por meio de medidas espectrofotométricas, em 546 nm, comparando-se as absorvâncias observadas na amostra de cachaça, com valores de absorvâncias de uma curva de calibração previamente construída, utilizando-se sulfato de cobre penta-hidratado como padrão primário.

Análises cromatográficas das amostras submetidas à resina de troca iônica e ao carvão ativado foram feitas para avaliação das proporções entre os álcoois propanol, isobutílico e isoamílico, previamente detectados. Foram feitas em cromatógrafo gasoso, Hewlett-Packard 6890, equipado com injetor automático *split-splitless*, HP, Série 6890, detector de ionização de chama (FID), coluna HP-Innowax (25 m x 0,20 mm x 0,2 µm). As temperaturas foram de 160 e 180 °C para o injetor e o detector, respectivamente. O forno foi programado da seguinte maneira: 40 °C (2,5 min); subindo 5 °C min<sup>-1</sup> até 120 °C (15 min). O volume injetado foi de 1 µL; taxa de *split* 1:100; foi empregado N<sub>2</sub> como gás de arraste, sob 1.322 bar de pressão, fluxo de 1,1 mL min<sup>-1</sup>. A curva de calibração de 5 pontos foi feita com reagentes PA da marca Merck com propanol (74,45-735,48 ppm), isobutanol (70,52-696,6 ppm), álcool isoamílico (76,15-761,50 ppm), amílico (71,75-708,75 ppm) e butanol (69,7-688,50 ppm).

O experimento foi realizado em quatro repetições e os resultados foram submetidos ao teste de médias e comparados pelo teste de Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises físico-químicas são mostrados na Tabela 1 e Figuras 1 e 2. Resina 1 refere-se à amostra de cachaça passada a primeira vez pela coluna de resina e Resina 2 refere-se à segunda amostra passada. Os resultados expressos são as médias de quatro repetições.

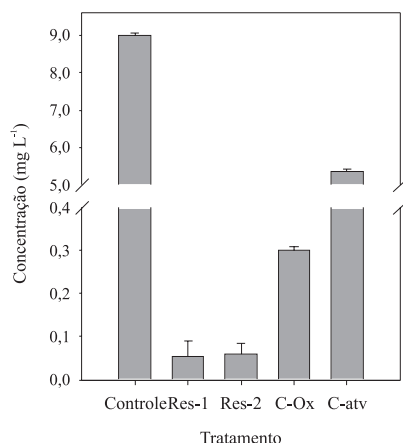
Observa-se que a resina foi a mais eficiente na remoção do cobre. O processo de adsorção se dá por troca iônica entre o sódio da resina pelo cobre da amostra de cachaça. Ao contrário da adsorção de cobre, as adsorções de álcoois superiores, aldeídos e ésteres foram menores,

**Tabela 1.** Concentração de cobre, álcoois superiores, aldeídos, ésteres e metanol de cachaça após passagem por coluna de resina, carvão ativado/óxido de ferro e carvão ativado

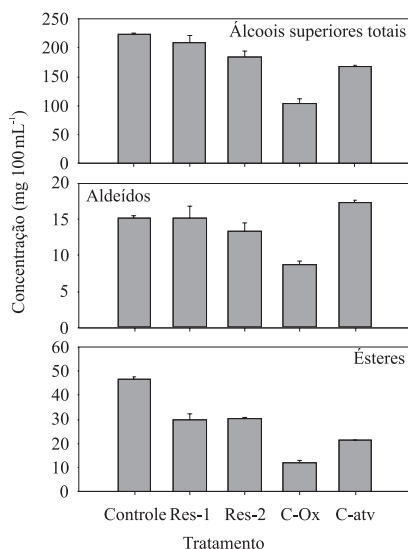
Tratamento	Cobre (mg L <sup>-1</sup> )	Álc. Sup.	Aldeídos (mg 100 mL <sup>-1</sup> )	Ésteres	Metanol
Controle	8,99 d	224,1 e	15,07 c	46,45 d	0,039 b
Resina 1	0,05 a	209,8 d	15,07 c	29,85 c	0,003 a
Resina 2	0,06 a	184,7 c	13,28 b	30,15 c	0,003 a
Carvão -Ox	0,30 b	102,9 a	8,78 a	12,20 a	0,002 a
Carvão ativ.	5,34 c	166,7 b	17,34 d	21,30 b	0,015 a

Obs: médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade.

Carvão-óx. = compósito carvão ativado/óxido de ferro.



**Figura 1.** Efeito do tratamento com carvão ativado, carvão ativado-óxido de ferro e resina de troca iônica na concentração de cobre em cachaça. Barras de erro representam o desvio padrão da média de quatro repetições. C-Ox (Carvão ativado/óxido de ferro); C-atv (Carvão ativado)



**Figura 2.** Efeito do tratamento com carvão ativado, carvão ativado-óxido de ferro e resina de troca iônica na concentração de álcoois superiores, aldeídos e ésteres em cachaça. Barras de erro representam o desvio padrão de média de quatro repetições

relativamente aos demais tratamentos. Pode-se observar pelos dados da Tabela 1, que a reutilização da coluna (resina 2), promoveu maior adsorção de álcoois superiores e aldeídos. Isto demonstra ter ocorrido uma diminuição da polaridade na resina, que já possui características apolares, após a primeira passagem da amostra, aumentando a adsorção de moléculas menos polares como os álcoois superiores, não havendo, no entanto, distinção entre estes álcoois, como mostrado nos resultados da cromatografia (Figura 3). O mesmo não ocorreu com os ésteres que tiveram seus teores iguais nas duas amostras.

O compósito carvão ativado/óxido de ferro também adsorveu quase todo o cobre da amostra, mas foi o que mais adsorveu os compostos orgânicos. Provavelmente, isso ocorreu por ser o compósito formado por duas substâncias com grande capacidade de adsorção de compostos orgânicos e também inorgânicos, como o cobre. Esses resultados estão de acordo com trabalhos feitos empregando este material para adsorver compostos orgânicos, como fenóis, clorofórmio e clorobenzeno, em soluções aquosas que demonstram sua alta capacidade de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos, apesar da diminuição de sua área superficial e de sua porosidade

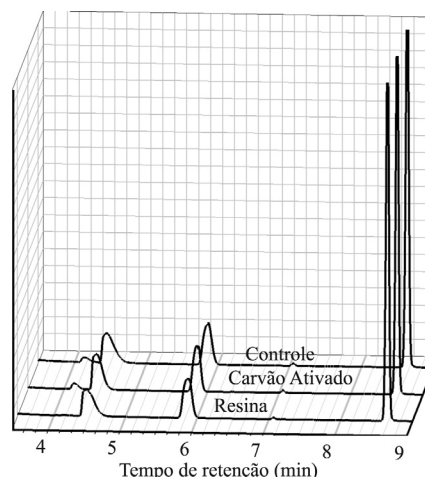
devido à presença de óxidos de ferro, o que é suprido pela formação do compósito.<sup>18</sup> O carvão ativado na quantidade empregada foi o adsorvente que menos adsorveu o cobre. Entretanto, os teores de álcoois superiores foram significativamente reduzidos, assim como os ésteres. Já os aldeídos tiveram seus teores um pouco aumentados, podendo ser resultado da oxidação dos alcoóis a aldeídos. Esta alta adsorção do carvão ativado e do compósito carvão ativado/óxido de ferro deve-se à presença de grupos funcionais com oxigênio em sua superfície, tornando-a hidrofílica e polarizada, podendo assim ocorrer interações do tipo dipolo induzido e ligações de hidrogênio entre a superfície do material e os compostos orgânicos.<sup>19-21</sup>

O metanol, substância que não é desejada numa bebida, teve seus teores diminuídos por todos os adsorventes, mas estando este inicialmente já em baixa concentração não foi possível uma análise significativa.

Não foram realizadas análises sensoriais das bebidas após os tratamentos realizados com os adsorventes, não podendo assim ser feito nenhum julgamento sobre sua qualidade sensorial. Resinas seletivas e de alta pureza estão sendo usadas para a purificação de água potável, assim como pelas indústrias alimentícia (purificação de açúcar, glicose, ácido cítrico, suco de frutas, laticínios e aminoácidos) e farmacêutica, por exemplo, para a purificação de antibióticos, vitaminas e recuperação de produtos de fermentações.<sup>22</sup> No entanto, apesar da eficiência destas resinas utilizadas para a retirada do cobre, devem ser feitas análises para verificação de possível liberação de monômeros e/ou de seus derivados na bebida percolada por resinas, para verificação da segurança de seu uso nestes produtos, assegurando assim a utilização destas pelos produtores de cachaça, quando necessário.

Análises cromatográficas utilizando diferentes metodologias, para qualificar e quantificar álcoois superiores, foram feitas por diversos autores, na tentativa de padronização da cachaça de boa qualidade.<sup>23-26</sup> Todos os autores citados quantificaram o álcool isoamílico como majoritário e o propanol como minoritário, nas amostras de cachaça analisadas, consideradas de boa qualidade, assim como neste trabalho. As concentrações dos álcoois superiores, assim como outros compostos voláteis, como ésteres e aldeídos, variam de cachaça para cachaça, uma vez que estes compostos são formados em rotas químicas ou bioquímicas, durante e após a fermentação alcoólica. Assim, as características de odor dos compostos voláteis dependem de suas concentrações.<sup>24</sup>

As proporções entre os álcoois superiores são mostradas na Tabela 2 e Figura 3, através da relação entre eles.



**Figura 3.** Cromatogramas de amostras de cachaça controle, tratadas com carvão ativado e resina de troca iônica

O propanol, apresentando uma cadeia carbônica menor, é menos adsorvido pelo carvão ativado que os álcoois isobutanol e isoamílico, respectivamente, de maiores cadeias carbônicas. Essa tendência não ocorre na resina que tem maior afinidade pelos compostos mais polares ou catiônicos. Assim, a resina promove maior adsorção do propanol que dos álcoois isobutanol e isoamílico.

Pelos resultados na Tabela 2, pode-se observar, comparando-se a relação entre as concentrações de álcoois propanol/isobutanol da amostra controle e carvão ativado, que há um aumento dessa relação, indicando uma maior diminuição dos teores de isobutanol que de propanol. O contrário se observa quando se compara a amostra controle às de resinas. O mesmo aumento é observado na relação propanol/isoamílico para o carvão ativado e diminuição para a resina, mostrando que a resina possui afinidade maior pelo propanol. Já na comparação da relação entre os álcoois isobutanol/isoamílico, observa-se um ligeiro aumento na amostra com carvão ativado, demonstrando uma maior adsorção do álcool isoamílico em relação ao isobutanol. Nas amostras de resinas, essa relação não se alterou, devido às adsorções dos dois álcoois serem equivalentes, já que são estruturalmente muito semelhantes.

**Tabela 2.** Relação entre álcoois em cachaça após passagem por coluna de resina e carvão ativado. Letras minúsculas comparam médias de quatro repetições entre os adsorventes utilizados

Tratamento	Propanol/ isobutanol	Propanol/ isoamílico	Isobutanol/ isoamílico
Controle	1,15 b	0,35 b	0,30 a
Resina 1	0,89 a	0,27 a	0,30 a
Resina 2	0,90 a	0,27 a	0,30 a
Carvão ativ.	1,19 c	0,38 c	0,32 b

Obs: médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade.

Almeida e Barreto<sup>26</sup> analisando álcoois superiores em cachaças de várias regiões do Brasil, por cromatografia gasosa, verificaram que as amostras classificadas por seus caracteres organolépticos como cachaças de qualidade inferior, apresentaram teor elevado de propanol e que os valores de álcoois isobutanol e isoamílico não foram relevantes para a qualidade das bebidas. Resultados semelhantes foram encontrados por Boza e Horii,<sup>27</sup> que realizaram análises físico-químicas e sensoriais em várias amostras de cachaça. Assim, uma maior remoção de propanol pela resina parece contribuir ou pelo menos não depreciar a qualidade da bebida.

A lavagem do alambique de cobre antes da destilação da cachaça, para a remoção do azinhave formado em suas paredes, ainda é o melhor procedimento a ser seguido pelo produtor, evitando-se que maiores gastos sejam feitos para adequação de seu produto às normas de qualidade exigidas pelos consumidores e órgãos reguladores.

## CONCLUSÕES

A resina de troca iônica mostrou-se melhor para o tratamento de cachaça com excesso de cobre, por ser mais específica na troca de íons como o cobre e não adsorver tanto os compostos orgânicos, essenciais à cachaça. Porém altera a proporção dos álcoois superiores. À medida que a resina é utilizada, há aumento na adsorção de álcoois superiores, principalmente o propanol. Já o carvão ativado e o composto carvão tratado com óxido de ferro extraíram, além do cobre, quantidades significativas de compostos indispensáveis à qualidade da cachaça, sendo necessário um bom controle da quantidade de adsorvente a ser empregado.

Desta forma, o tratamento mais apropriado a ser utilizado pelo produtor depende dos teores iniciais dos componentes de sua cachaça. Para cachaças com altas concentrações de cobre e/ou compostos orgânicos, tanto o carvão ativado quanto o composto são apropriados. Se apenas o cobre deve ser removido, a resina é o tratamento mais apropriado.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. L. C. A. Oliveira pela preparação do composto carvão ativado/óxido de ferro magnetizado e sugestões no desenvolvimento do trabalho. Aos proprietários e funcionários da Cachaça JM, pelo fornecimento de cachaça para o desenvolvimento da pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Decreto nº 4062, de 21 de dezembro de 2001. Publicado no D.O.U. de 26/12/2001.
- <http://www.apexbrasil.com.br>, acessada em Maio 2008.
- <http://www.peduti.com.br>, acessada em Outubro 2004.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Instrução normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. Publicado no D.O. U. de 30/6/2005.
- Cardoso, M. G., ed.; *Produção de Aguardente de Cana*, 2ª ed., Ed. UFLA: Lavras, 2006, cap. 5.
- Cardoso, D. R.; Lima-Neto, B. S.; Franco, W.; Nascimento, R. F.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 165.
- Lima Neto, B. S.; Bezerra, C. W. B.; Polastro, L. R.; Campos, P.; Nascimento, R. F.; Furuya, S. M. B.; Franco, D. W.; *Quim. Nova* **1994**, *17*, 220.
- Faria, J. B. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 1989.
- Sargentelli, V.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 290.
- Neves, E. A.; Oliveira, A.; Fernandes, A. P.; Nóbrega, J. A.; *Food Chem.* **2007**, *101*, 33.
- Küchler, I. L.; Silva, F. A. M.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 339.
- Azevedo, S. M.; Cardoso, M. G.; Pereira, N. E.; Ribeiro, C. F.; Silva, V. F.; Aguiar, F. C.; *Cienc. Agrotec.* **2003**, *27*, 618.
- Garbin, R.; Junior, S. B.; Montano, M. A.; *Cienc. Rural* **2005**, *35*, 1436.
- Miranda, M. B.; Martins, N. G. S.; Belluco, A. E. S.; Horii, J.; Alcorde, A. R.; *Cienc. Tecnol. Aliment.* **2007**, *27*, 897.
- Vilela, F. J.; Cardoso, M. G.; Masson, J.; Anjos, J. P.; *Cienc. Agrotec* **2007**, *31*, 1089.
- Lima, A. J. B.; Cardoso, M. G.; Guerreiro, M. C.; Pimentel, F. A.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 247.
- Stevens, R. K. J.; *Assoc. Off. Anal. Chem.* **1965**, *48*, 802.
- Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Garg, V.; Sapag, K.; Lago, R. M.; *Carbon* **2002**, *40*, 2177.
- Rong, H.; Ryu, Z.; Zheng, J.; Zhang, Y.; *Carbon* **2002**, *40*, 2291.
- Boonamnuayvitaya, V.; Sae-Ung, S.; *Sep. Purif. Technol.* **2005**, *42*, 159.
- Do, J. B. D. D.; *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 6468.
- Yang, R. T.; *Adsorbents: fundamentals and applications*, Ed. John Wiley: cidade?, 2003, p. 79-273.
- Nóbrega, I. C. C.; *Cienc. Tecnol. Aliment.* **2003**, *23*, 210.
- Boscolo, M.; Bezerra, C. W. B.; Cardoso, D. R.; Lima Neto, B. S.; Franco, D. W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 86.
- Nonato, E. A.; Carazza, F.; Silva, F. C.; Carvalho, C. R.; Cardeal, Z. de L.; *J. Agric. Food. Chem.* **2001**, *49*, 3533.
- Almeida, M. E. W. de; Barreto, H. H. C. R.; *Inst. Adolfo Lutz.* **1971**, *31*, 117.
- Boza, Y.; Horii, J.; *Cienc. Tecnol. Aliment.* **1998**, *18*, 391.