



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



**PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO CARVÃO VEGETAL E
SUA AVALIAÇÃO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO COBRE PRESENTE EM
CACHAÇA ARTESANAL**

Benone Ferreira Silva Júnior

Uberlândia - MG

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



**PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO CARVÃO VEGETAL E
SUA AVALIAÇÃO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO COBRE PRESENTE EM
CACHAÇA ARTESANAL**

Benone Ferreira Silva Júnior

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Uberlândia - MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586p
2017

Silva Junior, Benone Ferreira, 1990
Preparação do carvão ativado a partir do carvão vegetal e sua avaliação no processo de adsorção do cobre presente em cachaça artesanal / Benone Ferreira Silva Junior. - 2017.
74 f. : il.

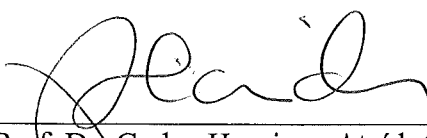
Orientador: Carlos Henrique Ataíde.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.114>
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Cachaça - Produção - Teses. 3. Carvão vegetal - Teses. 4. Cobre - Teses. I. Ataíde, Carlos Henrique. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

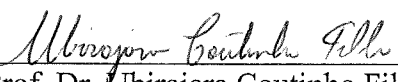
CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 24 /11 /2017.

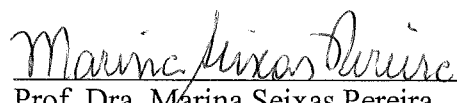
BANCA EXAMINADORA:



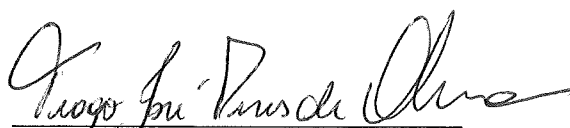
Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
Orientador (FEQUI/UFU)



Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
(FEQUI/UFU)



Prof. Dra. Marina Seixas Pereira
(FEQUI/UFU)



Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira
(DEG/UFLA)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela oportunidade de vida.

Aos meus pais e familiares, pelo estímulo e orientação em todo processo de desenvolvimento da minha vida.

Ao Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde, pela sua compreensão, paciência, ajuda e conhecimentos passados na orientação deste trabalho.

Aos colegas Felipe Thalles, Giovani Aud e José Alair, pela ajuda imprescindível nas elaborações dos experimentos e companheirismo durante todo esse tempo de trabalho.

A Patrícia Rodrigues Pinto pelo incentivo nos momentos difíceis.

Aos funcionários da FEQUI/UFU pela disponibilidade, atenção e paciência.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente tem contribuído e acreditado no meu crescimento profissional.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 História da cachaça.....	3
2.2 Definição e caracterização da cachaça.....	4
2.2.1 Etanol.....	5
2.2.2 Ésteres.....	5
2.2.3 Acidez volátil.....	6
2.3 Mercado e exportação da cachaça.....	6
2.4 Processo de produção da cachaça artesanal.....	8
2.5 Principais contaminantes na aguardente de cana-de-açúcar.....	10
2.5.1 Cobre.....	11
2.6 Adsorção.....	15
2.6.1 Fisissorção e Quimissorção.....	15
2.6.2 Equilíbrio e isoterma de adsorção.....	16
2.6.2.1 Modelo de Langmuir.....	18
2.6.2.2 Modelo de Freundlich.....	18
2.6.2.3 Modelo de Temkin.....	19
2.6.2.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D–R).....	19
2.6.2.5 Modelo de Halsey.....	19
2.6.2.6 Modelo de Harkins–Jura.....	20
2.6.3 Cinética de adsorção.....	20
2.6.3.1 Pseudoprimeira ordem.....	21
2.6.3.2 Pseudosegunda ordem.....	22
2.6.3.3 Difusão Intrapartícula.....	22
2.6.3.4 Elovich.....	22
2.6.4 Termodinâmica de adsorção.....	23
2.6.5 Leito fixo.....	24
2.6.5.1 Curva de ruptura.....	26

2.7 Carvão ativado.....	27
2.7.1 Preparação do carvão ativado.....	29
2.8 Alguns trabalhos importantes reportados na literatura relacionados ao tema.....	30
CAPÍTULO 3 MATERIAL E MÉTODOS.....	34
3.1 Determinação dos compostos da cachaça.....	34
3.1.1 Teor alcoólico.....	34
3.1.2 Acidez volátil.....	34
3.1.3 Ésteres.....	34
3.1.4 Cobre.....	35
3.2 Preparação do carvão vegetal ativado.....	35
3.3 Caracterização do CV e CVA.....	36
3.3.1 Distribuição do tamanho e forma das partículas.....	36
3.3.2 Análise da área superficial específica e tamanho dos poros.....	37
3.3.3 Densidade de empacotamento.....	37
3.3.4 Morfologia superficial.....	37
3.3.5 Composição química.....	38
3.4 Equilíbrio de Adsorção.....	38
3.4.1 Planejamento experimental.....	40
3.4.2 Isoterma.....	41
3.4.3 Cinética de adsorção.....	42
3.4.4 Termodinâmica de adsorção.....	42
3.5 Leito fixo.....	43
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 Quantificação dos compostos da cachaça artesanal.....	45
4.2 Caracterização do carvão vegetal e carvão vegetal ativado.....	45
4.3 Equilíbrio de adsorção.....	50
4.3.1 Planejamento experimental.....	52
4.3.2 Isoterma.....	56
4.3.3 Cinética de adsorção.....	58
4.3.4 Termodinâmica de adsorção.....	60
4.4 Leito fixo.....	62
CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO.....	66
CAPÍTULO 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Países que mais importaram cachaça em 2016. (Fonte: IBRAC, 2017).....	7
Figura 2.2 – Estados que mais exportaram cachaça em 2016. (Fonte: IBRAC, 2017).....	7
Figura 2.3 – Fluxograma ilustrativo do processo de produção da cachaça artesanal.....	9
Figura 2.4 – Esquema simplificado da circulação geral do cobre no corpo humano (SARGENTELLI <i>et al.</i> , 1996).....	12
Figura 2.5 – Alambique de cobre (Fonte: AMPAQ).....	14
Figura 2.6 – Isotermas de adsorção. (Fonte: McCABE <i>et al.</i> , 1985).....	17
Figura 2.7 – Etapas da cinética de adsorção. (Fonte: NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2014).....	21
Figura 2.8 – Esquema de operação de adsorção em coluna de leito fixo. (Fonte: NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2014).....	24
Figura 2.9 – Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo. (Fonte: NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2014).....	26
Figura 3.1 – Curva de calibração para a concentração de cobre.....	35
Figura 3.2 – Processo de ativação do carvão vegetal.....	36
Figura 3.3 – Unidade experimental do sistema de equilíbrio de adsorção: (1) Software LabVIEW; (2) Termopar; (3) Célula; (4) Agitador magnético; (5) Banho termostático com controle de temperatura.....	39
Figura 3.4 – Unidade experimental do sistema contínuo de adsorção: (1) Bomba peristáltica; (2) Coluna do leito; (3) Banho termostático com controle de temperatura.....	43
Figura 4.1 – Distribuição granulométrica do carvão vegetal (a) retido entre as peneiras de 18 e 35 mesh, (b) retido entre as peneiras de 35 e 100 mesh, (c) passante na peneira de 100 mesh.....	46
Figura 4.2 – Circularidade das partículas do CVA.....	46
Figura 4.3 – Isoterma de adsorção e dessorção do nitrogênio para o CVA 0,50 a 1,00 mm.....	48
Figura 4.4 – Morfologia dos carvões com granulometria < 0,15 mm. (a) CVA. (b) CV.....	49
Figura 4.5 – Morfologia dos carvões com granulometria 0,15 a 0,50mm. (a) CVA. (b) CV.....	49
Figura 4.6 – Morfologia dos carvões com granulometria 0,50 a 1,00 mm. (a) CVA. (b) CV.....	49
Figura 4.7 – Remoção do cobre em função do tempo para o CVA na granulometria < 0,15 mm.....	50
Figura 4.8 – Remoção do cobre em função do tempo para o CVA na granulometria de 0,15 a 0,50 mm.....	51

Figura 4.9 – Remoção do cobre em função do tempo para o CVA na granulometria de 0,50 a 1,00 mm.....	51
Figura 4.10 – Valores preditos por valores experimentais pelo modelo.....	54
Figura 4.11 – Distribuição dos resíduos para a resposta de remoção do cobre.....	55
Figura 4.12 – Superfície de resposta para remoção do cobre em função do tempo e temperatura.....	55
Figura 4.13 – Isoterma de adsorção do cobre pelo CVA na granulometria de 0,50 a 1,00 mm.....	56
Figura 4.14 – Influência do tempo em relação à capacidade de adsorção do CVA.....	58
Figura 4.15 – Gráfico do $\ln K_C$ vs. $1/T$ para adsorção do cobre em CVA.....	61
Figura 4.16 – Curva de ruptura para o CVA produzido na vazão de 10 e 5 mL/min.....	62
Figura 4.17 – Curva de ruptura para o carvão ativo comercial.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Padrões de identidade e qualidade da cachaça estabelecida pela legislação brasileira. (BRASIL, 2005).....	4
Tabela 2.2 – Exportação de cachaça artesanal entre 2007 a 2011. (SEBRAE, 2012).....	8
Tabela 2.3 – Teores máximos dos contaminantes orgânicos e inorgânicos estabelecidos pelo MAPA para a aguardente de cana-de-açúcar (BRASIL, 2005).....	10
Tabela 2.4 – Classificação dos poros segundo seu diâmetro (IUPAC).....	28
Tabela 3.1 – Matriz de planejamento 2^k com valores codificados e originais das variáveis independentes.....	40
Tabela 3.2 – Matriz 3^k com valores codificados e originais das variáveis independentes.....	41
Tabela 4.1 – Quantificação de alguns compostos da cachaça artesanal.....	45
Tabela 4.2 – Densidade de empacotamento, área superficial específica, volume e diâmetro médio do poro CV e CVA.....	47
Tabela 4.3 – Composição química do CV e CVA em matéria seca.....	50
Tabela 4.4 – Matriz do planejamento 2^k com valores codificados e originais das variáveis.....	52
Tabela 4.5 – Variáveis com efeitos significativos para a resposta de remoção do cobre.....	53
Tabela 4.6 – Matriz planejamento 3^k com duas réplicas no termo central.....	53
Tabela 4.7 – Resultados da regressão múltipla do planejamento estatístico.....	54
Tabela 4.8 – Parâmetros estimados dos modelos de isoterma de adsorção.....	57
Tabela 4.9 – Parâmetros estimados dos modelos de cinética de adsorção em equilíbrio.....	59
Tabela 4.10 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do cobre pelo CVA.....	60
Tabela 4.11 – Parâmetros do processo de adsorção em leito fixo com o carvão vegetal ativo comercial.....	64
Tabela 4.12 – Resultados de alguns compostos da cachaça após o tratamento em leito fixo...	64

RESUMO

Cachaça é uma bebida típica do Brasil, obtida pela destilação do mosto fermentado da cana-de-açúcar, com graduação alcoólica de 38% a 48% v/v, a 20°C. As cachaças artesanais são caracterizadas em sua maioria por serem produzidas em alambiques de cobre, porém o excesso desse composto no organismo humano pode ser prejudicial à saúde. A legislação nacional estabelece uma concentração máxima de 5 mg/L de cobre na cachaça, para a exportação essa concentração não deve ultrapassar os 2 mg/L. Com o objetivo de reduzir a concentração do cobre na cachaça artesanal, o presente trabalho visa à ativação química do carvão vegetal da madeira *Eucalyptus urograndi*, através do agente ativante ZnCl_2 e temperatura de tratamento térmico a 600°C, para ser utilizado como adsorvente na remoção do cobre presente na cachaça artesanal. Para o procedimento de ativação, o carvão vegetal foi triturado e separado em peneiras nas granulometrias menor que 0,15 mm, de 0,15 a 0,50 mm e 0,50 a 1,00 mm. Na caracterização do carvão vegetal ativado (CVA) produzido, um dos aspectos importantes analisados foi a área superficial específica, que obteve um aumento significativo para todas as granulometrias. Um estudo de equilíbrio de adsorção foi realizado para cada granulometria do CVA, para avaliar o percentual de remoção do cobre na cachaça contaminada com 100 mg/L, variando o tempo de contato entre 15 a 240 minutos na temperatura de 20 e 60°C, na proporção de 1:50 (gramas do CVA: volume em mL de cachaça). O melhor resultado de remoção do cobre apresentado foi de 24,83%, para o CVA na granulometria de 0,50 a 1,00 mm no tempo de 240 minutos a 20 °C. Um planejamento estatístico constatou que todos os fatores analisados, tempo de contato, temperatura e granulometria tem efeito significativo na resposta de remoção do cobre na faixa experimental trabalhada. Gráficos de isoterma e cinética de adsorção foram elaborados para análise da capacidade de adsorção em equilíbrio e tempo de saturação do CVA, que apresentou resultados de 2,25 mg/g e 120 minutos, respectivamente. O modelo de Langmuir foi o que melhor representou os dados experimentais na isoterma, na cinética o melhor modelo foi o de Elovich. Em relação à termodinâmica de adsorção, os parâmetros mostraram que o processo é de natureza física, espontâneo, exotérmico e com um pequeno grau de organização. O tratamento da cachaça contaminada com 10 mg/L de cobre no leito fixo não foi satisfatório para o CVA produzido, pois apresentou baixa capacidade de remoção do cobre e aumento no teor de acidez.

Palavra-chave: Cachaça, cobre, adsorção, carvão vegetal ativado.

ABSTRACT

Cachaça is a typical Brazilian beverage, obtained by the distillation of the fermented of sugarcane juice, with an alcoholic strength of 38% to 48% v/v at 20°C. The cachaças homemade or “artesanais” are characterized in the majority by being produced in stills of copper, but the excess of this compound in the human body can be harmful to health. The national legislation establishes a maximum concentration of 5 mg/L of copper in cachaça, for the exportation this concentration should not exceed 2 mg/L. With the objective of reducing the concentration of copper in cachaça, the present work aims at the chemical activation of the charcoal from wood *Eucalyptus urograndi*, through the activating agent ZnCl_2 and temperature of thermal treatment at 600°C, to be used as adsorbent in the removal of copper present in artisanal cachaça. For the activation procedure, the charcoal was crushed and separated in granulometries smaller than 0.15 mm, 0.15 to 0.500 mm and 0.50 to 1.00 mm in sieves. In the characterization of the activated charcoal (CVA) produced, one of the important aspects analyzed was the specific surface area, which was obtained a significant increase for all granulometries. An adsorption equilibrium study was realized for each granulometry of the CVA, to evaluate the percentage of copper removal in cachaça contaminated with 100 mg/L, varying the contact time between 15 and 240 minutes at the temperature of 20 and 60°C, in the proportion of 1:50 (grams of CVA: volume in mL of cachaça). The best copper removal result was 24.83% for CVA in granulometry from 0.50 to 1.00 mm in the time of 240 minutes at 20°C. Statistical planning showed that all factors analyzed, counting time, temperature and particle size have a significant effect on the copper removal response in the experimental range worked. Isotherm and adsorption kinetics graphs were prepared for the adsorption equilibrium capacity and saturation time, which presented results of 2.25 mg/g and 120 minutes, respectively. The Langmuir model was the one that best represents the experimental data in the isotherm, in kinetics the best model was the Elovich. In relation to adsorption thermodynamics, the parameters showed that the process is physical, spontaneous, exothermic and with a small degree of organization. The treatment of the contaminated cachaça with 10 mg/L of copper in the fixed bed was not satisfactory for the CVA produced, because it presented low capacity of copper removal and increase in the acidity content.

Keywords: Cachaça, copper, adsorption, activated charcoal.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Cachaça é uma denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% a 48% v/v, a 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, com características sensoriais peculiares, conforme a Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2005). A cachaça é a segunda bebida alcoólica mais consumida pelos brasileiros e o terceiro destilado mais consumido no mundo, sua produção é em torno de 1,3 bilhões de litros ao ano e apenas 1% dessa produção é destinado à exportação (EMBRAPA, 2016).

As cachaças artesanais são caracterizadas em sua maioria por serem produzidas em alambiques de cobre, dessa maneira, retêm alguns compostos indesejáveis e agrega valor sensorial a bebida. Porém o cobre é uma substância nociva se ingerido acima da concentração prevista na legislação, que estabelece uma concentração máxima de 5 mg/L na cachaça nacionalmente comercializada (BRASIL, 2005). Para o mercado de exportação a concentração de cobre em bebidas destiladas não deve ultrapassar os 2 mg/L.

O excesso de cobre solúvel no organismo humano pode causar doenças como epilepsia, melanomas, artrite reumatoide e doenças psiquiátricas, pela sua afinidade com os íons dos grupos S-H de muitas proteínas e enzimas (AZEVEDO *et al.*, 2003).

Os elevados teores de cobre e de outros contaminantes, junto com a falta de padrões de qualidade mais específicos, principalmente entre micro e médios produtores, são os principais obstáculos à exportação da cachaça.

De um modo geral as amostras de cachaça analisadas em Minas Gerais, principalmente as amostras oriundas de micros produtores, revelaram problemas de qualidade no que se refere ao teor de cobre, com valores acima do que preconiza a legislação (NASCIMENTO *et al.*, 1998).

Em um processo de produção de cachaça artesanal convencional, a adsorção pode ser empregada como um método de remoção do cobre logo após a etapa de destilação realizada em alambiques, adequando à cachaça dentro dos padrões legais.

No presente trabalho, o estudo é voltado para a remoção do cobre presente na cachaça artesanal através do processo de adsorção. A cachaça analisada é oriunda de uma microprodução situada no município de Aricanduva-MG. Foi utilizado como adsorvente o

carvão vegetal ativado (CVA) produzido a partir do carvão vegetal (CV) da madeira *Eucalyptus urograndi*, através da ativação química pelo agente ativante cloreto de zinco (ZnCl_2) e tratamento térmico a 600°C . Os carvões ativados são materiais altamente porosos e de simples produção, por isso são os adsorventes mais economicamente viáveis em processos de adsorção.

Os estudos de equilíbrio, cinética e termodinâmica de adsorção também são abordados para a caracterização do processo e a avaliação sobre a afinidade do adsorvente produzido com o cobre. As análises das concentrações de etanol, acidez volátil e ésteres, após o tratamento da cachaça artesanal no leito fixo, foram realizadas com a finalidade de verificar se o CVA produzido foi seletivo na remoção do cobre presente em cachaça artesanal, para enquadrar a bebida nos padrões internacionais sem perder suas características organolépticas.

Assim, o objetivo geral do trabalho foi produzir o carvão ativado a partir do carvão vegetal e avaliá-lo como adsorvente no processo de remoção do cobre presente em cachaça artesanal.

Como objetivos específicos podem-se citar:

- Coletar amostra de cachaça artesanal de um mesmo lote de fabricação, em uma microprodução de cachaça artesanal situada em Aricanduva-MG, e quantificar os teores de cobre, etanol, acidez e ésteres.
- Produzir o CVA a partir do CV através do processo de ativação química, com o agente ativante ZnCl_2 e tratamento térmico a 600°C , e caracterizá-lo em relação a área superficial específica, tamanho médio dos poros e composição química.
- Fazer um planejamento estatístico para verificar a influência do tempo de contato entre o adsorvato/adsorvente, temperatura e granulometria do CVA na resposta de adsorção do cobre.
- Através dos experimentos de equilíbrio, cinética e termodinâmica de adsorção, caracterizar a natureza do processo e avaliar a eficiência do CVA na remoção do cobre presente na cachaça artesanal, além de estimar os parâmetros de alguns modelos de isoterma e cinética descritos na literatura.
- No processo de adsorção em leito fixo, avaliar a aplicabilidade do carvão ativado produzido que irá tornar a cachaça artesanal dentro dos padrões de exportação, sem comprometer a qualidade final da bebida.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 História da cachaça

No Brasil a cultura da cana-de-açúcar iniciou-se em 1532, sendo o açúcar o principal produto de exportação nos primeiros anos de colonização. Junto com essa cultura surgiu um subproduto tipicamente brasileiro, a cachaça (OLIVEIRA, 2010).

No início, a cachaça era consumida apenas pelos escravos, porém com a melhora em sua produção ao passar dos anos, muitos consumidores interessaram-se pela bebida, entre eles os senhores de engenho. Em 1743, devido ao fato da cachaça tomar o mercado das bebidas típicas de Portugal, os portugueses proibiram a sua comercialização, porém não conseguiram êxito, pois a mesma já era bastante consumida entre os brasileiros (MONTENEGRO, 2009).

A cachaça tornou-se importante na economia do Brasil colônia. Em 1789, ela expandiu-se entre os inconfidentes e os apoiadores da Conjuração Mineira, se transformando em um símbolo de resistência à dominação portuguesa (CARDOSO, 2013). Entre 1798 a 1890, devido ao crescimento na sua produção, a Bahia exportou 46 mil litros de cachaça para a África (MONTENEGRO, 2009).

Ainda na década de 60, a cachaça era alvo de discriminação por parte das classes altas, mas com grande aceitação entre as classes C e D. A mistura da cachaça com frutas tropicais inventada nos anos 70, acabou deixando a bebida mais sofisticada, passando a ter uma nova aparência e maior aceitação entre as classes altas. Para concorrer com outras bebidas destiladas, as grandes indústrias investiram em tecnologias e marketing e os produtores de cachaça artesanal sofisticaram suas produções com linhas *premium* de cachaças envelhecidas em barris feito de madeiras nobres (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2006).

De certa forma, mesmo com o avanço tecnológico, a cachaça acabou mantendo a sua forma tradicional de produção. Em muitas propriedades, ela ainda possui atividade produtiva secundária, com técnicas rudimentares, sendo conduzida com alta informalidade. Tais características acabam limitando a qualidade da bebida dificultando sua melhora para as oportunidades que estão surgindo nos mercados nacional e internacional (CARVALHO; SILVA, 2004).

2.2 Definição e caracterização da cachaça

A aguardente de cana-de-açúcar é a bebida com graduação alcoólica de 38% a 54% em volume a 20°C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g/L, expressos em sacarose (BRASIL, 2005).

Cachaça é a denominação exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% a 48% em volume a 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g/L, expressos em sacarose (BRASIL, 2005).

Os padrões de qualidade da cachaça brasileira estão descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Padrões de identidade e qualidade da cachaça estabelecida pela legislação brasileira. (BRASIL, 2005).

Componente	Unidade	Limite	
		Mínimo	Máximo
Graduação alcoólica	% em volume de álcool etílico a 20 °C	38	48
Sacarose, em açúcar refinado, cristal, invertido ou glicose	g/L	—	6
Acidez volátil em ácido acético	mg/100 mL álcool anidro	—	150
Ésteres, em acetado de etila	mg/100 mL álcool anidro	—	200
Aldeídos, em aldeído acético	mg/100 mL álcool anidro	—	30
Furfural	mg/100 mL álcool anidro	—	5
Álcoois superiores*	mg/100 mL álcool anidro	—	360
Congêneres**	mg/100 mL álcool anidro	200	650
Álcool metílico	mg/100 mL álcool anidro	—	20
Cobre	mg/L	—	5
Extrato seco	g/L	—	6
Partículas em suspensão (resíduo sólido de qualquer espécie)	—	Ausentes	Ausentes

*Álcoois superiores = (isobutílico + isoamílico + n-propílico);

**Congêneres = (Acidez volátil + Ésteres + Aldeídos + Furfural + Álcoois superiores).

A aguardente de cana adoçada e a cachaça adoçada possuem as mesmas características das citadas anteriormente, porém, contém açúcares em quantidade superior a 6 g/L e inferior a 30 g/L, expressos em sacarose.

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) a cachaça é composta por no mínimo 51% de água em volume, 38% a 48% em volume de etanol e menos de 1% de congêneres responsáveis pelo *buquet* característico, sacarose e contaminantes (BRASIL, 2005).

2.2.1 Etanol

O etanol é o maior constituinte orgânico volátil das bebidas alcoólicas, responsável pelo corpo da bebida. Sua formação no processo produtivo da cachaça ocorre na fermentação, onde as leveduras consomem os açúcares fermentescíveis e através do seu metabolismo produzem etanol, gás carbônico e subprodutos. (SOUZA, 2009).

O etanol, quando ingerido, é rapidamente absorvido pelo trato intestinal (principalmente intestino delgado) e cai na corrente sanguínea, provocando várias alterações fisiológicas. Embora popularmente conhecido como estimulador, o etanol inicialmente age inibindo os mecanismos de controle do cérebro, principalmente aqueles relacionados à sobriedade, provocando normalmente expansão na personalidade e humor incontrolado (CARDOSO, 2013).

2.2.2 Ésteres

Os ésteres de modo geral, são desejáveis nas cachaças, em razão da formação do “*flavour*” da bebida. A quantidade e a proporção dos diferentes tipos de ésteres influenciam a percepção de sabores e aromas, sendo essas características dependentes de fatores como o tipo e quantidade de fermento, temperatura, aeração e agitação na fermentação e qualidade do caldo (CARDOSO, 2013).

A formação dos ésteres ocorre no processo fermentativo, no metabolismo secundário intracelular das leveduras, porém uma parte acha-se associada à etapa de maturação e envelhecimento da cachaça. O acetato de etila é o principal éster formado, normalmente este representa aproximadamente 80% de todos os ésteres da cachaça que, em baixas concentrações, proporciona um aroma agradável, em quantidades elevadas, confere a bebida um sabor enjoativo (PARAZZI *et al.*, 2008).

2.2.3 Acidez volátil

A acidez volátil elevada é geralmente atribuída a más condições higiênicas no processo de produção da cachaça, podendo ser nos equipamentos, na contaminação da cana ou no próprio caldo fermentativo, por bactérias acéticas e lácticas. Com isso, essas bactérias consomem parte do substrato destinado às leveduras, produzindo principalmente ácido acético, o que eleva o teor de acidez e diminui o rendimento da produção do etanol. A prática tem revelado outros fatores determinantes de uma acidez volátil elevada, entre esses fatores, podemos considerar o tempo e as condições de estocagem da cana no período compreendido entre a colheita e a moagem (SOUZA, 2009).

Os ácidos carboxílicos são compostos normais da fermentação, produzidos por leveduras ou bactérias provenientes de contaminação. O ácido predominante em bebidas fermento-destilladas é o ácido acético, que chega a compor 70% de todos os ácidos presentes na bebida. Ele é formado pela oxidação do acetaldeído, mesmo quando a fermentação é totalmente controlada. Além do ácido acético e láctico, que são subprodutos normais da fermentação alcoólica, podem estar presentes em quantidades menores os ácidos butíricos, propiônico, entre outros (CARDOSO, 2013).

2.3 Mercado e exportação da cachaça

A aguardente de cana é a terceira bebida destilada mais consumida no mundo e a primeira no Brasil, sua produção é em torno de 1,3 bilhões de litros por ano, sendo que 75% desse total são provenientes da fabricação industrial e 25% da forma artesanal, e apenas 1% dessa produção são destinados à exportação (EMBRAPA, 2016).

No Brasil, cerca de 40 mil produtores estão espalhados em diferentes regiões, produzem mais de quatro mil marcas, destas 99% são de micro e médio produtores, gerando aproximadamente 600 mil empregos diretos e indiretos. (SEBRAE, 2012).

A cachaça vem se tornando um ramo promissor entre as multinacionais no setor de destilados. Essas empresas vêm investindo no treinamento dos produtores brasileiros e adotam como estratégia a padronização e o melhoramento da qualidade da bebida, como por exemplo, as cachaças tidas como *premium* que são tendência no Brasil e no mundo, consolidando no mercado interno e, no futuro, investir na exportação (SEBRAE, 2012).

Em 2016 as exportações de cachaça resultaram em US\$ 13.936.210,00, um aumento de 4,62% em relação ao ano de 2015. A Alemanha é a maior importadora da bebida brasileira,

com US\$ 2.458.478,00 (IBRAC, 2017). A Figura 2.1 mostra os percentuais dos países que mais contribuíram com a importação da cachaça em relação à arrecadação total no ano.

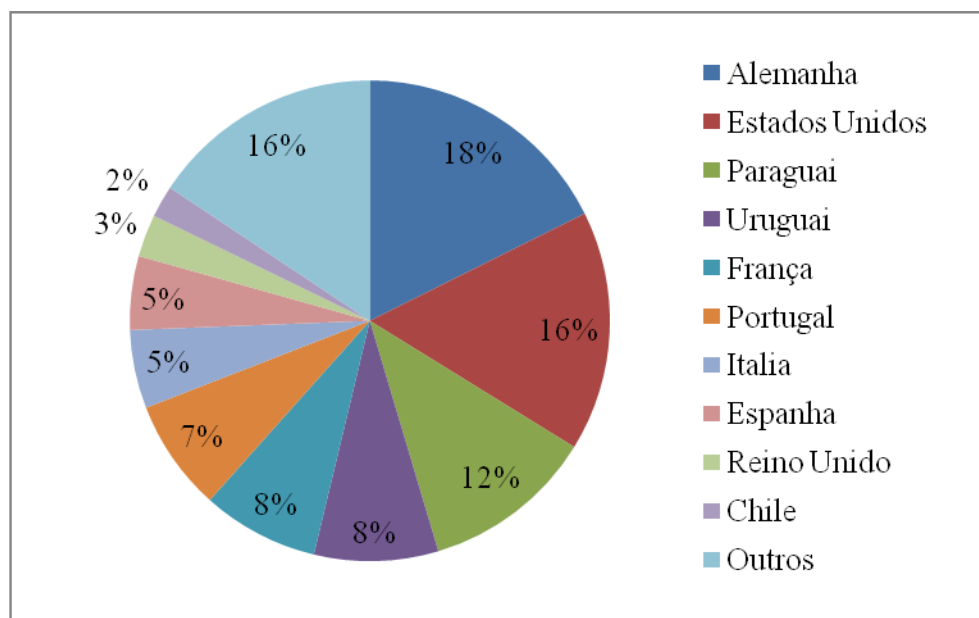


Figura 2.1 – Países que mais importaram a cachaça brasileira em 2016. (Fonte: IBRAC, 2017).

Os estados brasileiros que mais exportaram cachaça em 2016 foram São Paulo, Minas Gerais, Pernambuco, Rio de Janeiro e Paraná (Figura 2.2), com o estado de São Paulo responsável por 42% de toda exportação, que representa cerca de US\$ 5.838.480,00 (IBRAC, 2017).

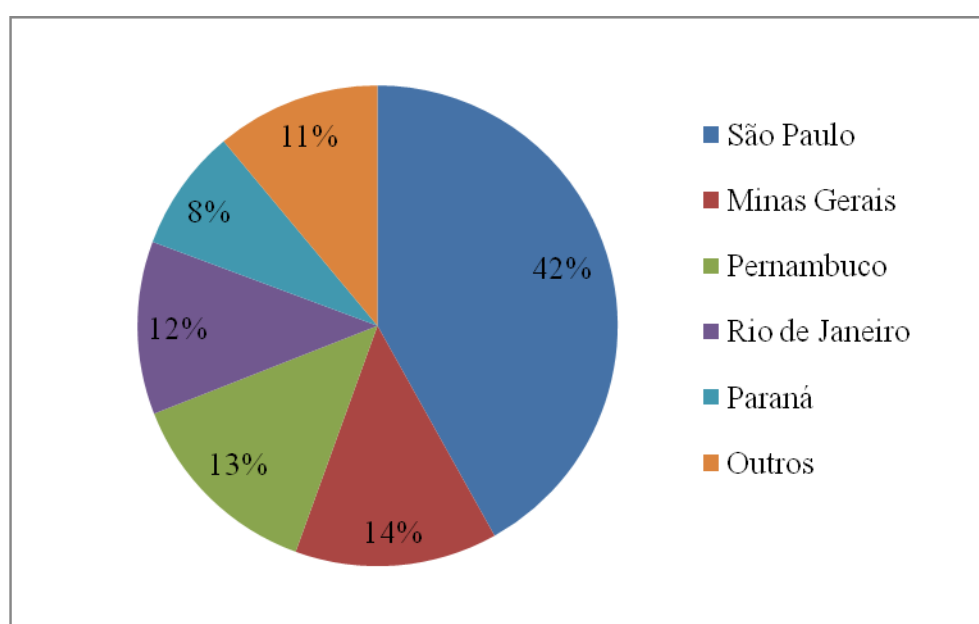


Figura 2.2 – Estados que mais exportaram cachaça em 2016. (Fonte: IBRAC, 2017).

Esses valores de exportações apresentados nas Figuras 2.1 e 2.2 são para a cachaça industrial e artesanal, pois o MAPA não faz diferenciação ou qualificação entre as cachaças exportadas, mas tem-se o conhecimento que a influência da bebida artesanal no mercado internacional é muito pequena comparado com a de origem industrial.

A produção de cachaça artesanal ou de alambique está concentrada nos Estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro, Bahia e São Paulo, sendo que os estados mineiro e fluminense contribuem com quase 50% de toda a produção da cachaça artesanal no Brasil (EMBRAPA, 2016). O volume de exportação da cachaça artesanal entre os anos de 2007 a 2011 estão disponíveis na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Exportação de cachaça artesanal entre 2007 a 2011. (SEBRAE, 2012).

Volume de exportação da cachaça artesanal (mil litros/ano)					
Ano	2007	2008	2009	2010	2011
Volume	180,5	225,9	222,8	212,2	199,4

A falta de padronização pelos micros e médios produtores, os elevados impostos comparados com a produção industrial, a ausência de uma fiscalização mais rígida e o incentivo insignificante por parte do governo sobre a fabricação da cachaça artesanal de qualidade, são os maiores entraves para o aumento da participação dessa bebida no mercado internacional.

2.4 Processo de produção da cachaça artesanal

O processo de produção da cachaça artesanal inicia-se pela recepção da cana-de-açúcar madura cortada e limpa, depois ocorrem os processos de moagem, filtração e decantação, diluição do caldo, fermentação, destilação, separações das frações do destilado, envelhecimento ou armazenamento, envase, rotulagem e comercialização.

O fluxograma de todo o processo de produção da cachaça artesanal encontra-se na Figura 2.3 a seguir.

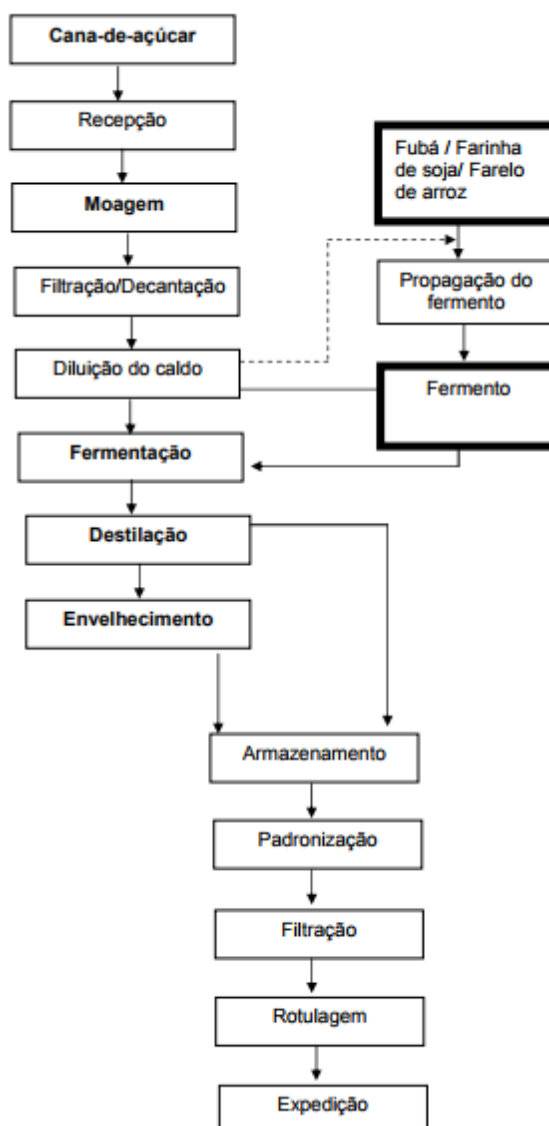


Figura 2.3 – Fluxograma ilustrativo do processo de produção da cachaça artesanal.

Na moagem ocorre a obtenção do caldo da cana-de-açúcar, pelo esmagamento da cana nas moendas, que permite dividir o colmo da cana em duas frações: o caldo e o bagaço (rico em fibras). Após a moagem, ocorre a decantação e filtração do caldo, com o objetivo de retirar as impurezas presentes (terra, pedra) e o bagacilho. Antes de seguir para a fermentação, faz-se necessário o ajuste do teor de açúcar do caldo entre 14 a 16°Brix, através da adição de água potável na temperatura entre 30 a 34°C, que irá oferecer as condições ideais para os microrganismos na fase de fermentação (SEBRAE, 2012).

Na fermentação, o caldo diluído (mosto) é introduzido na dorna de fermentação, onde o fermento, preparado muitas vezes de forma natural com fubá e farelo de arroz, está pronto para começar as reações bioquímicas. O processo de fermentação ocorre graças à ação de enzimas provenientes de certos microrganismos, tais como as leveduras *saccharomyces*

cerevisiae, que transformam os açúcares presentes no mosto em etanol, gás carbônico, entre outros produtos formados em quantidades menos relevantes, tais como ácidos carboxílicos, metanol, ésteres, aldeídos e álcoois superiores (SEBRAE, 2012).

Terminado o processo de fermentação, o vinho (mosto fermentado) seguirá para o processo de destilação, que consiste em separar as substâncias presentes pela temperatura de ebulição para a obtenção da bebida destilada (cachaça). Durante este processo deve-se separar o destilado em 3 frações (“cabeça”, “coração” e “cauda”) para descartar componentes indesejáveis e consequentemente melhorar a qualidade da bebida (SEBRAE, 2012). O produto de interesse é o “coração” que corresponde a 80% em volume do destilado, já a “cabeça” e a “cauda” correspondem a 5% e 15%, respectivamente (CARDOSO, 2013).

Após a destilação a cachaça é armazenada ou envelhecida por tempo mínimo de seis meses em recipientes de madeiras ou aço inox, seguidos depois do processo de envase e rotulagem (SEBRAE, 2012).

2.5 Principais contaminantes na aguardente de cana-de-açúcar

Alguns compostos secundários, como metanol, carbamato de etila, acroleína, 2-butanol e o 1-butanol, são classificados como contaminantes orgânicos para aguardente de cana-de-açúcar, enquanto que o cobre, o chumbo e o arsênio são classificados como contaminantes inorgânicos. Em ambos os grupos de contaminantes, os seus teores são controlados pela legislação. Os seus limites estão apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Teores máximos dos contaminantes orgânicos e inorgânicos estabelecidos pelo MAPA para a aguardente de cana-de-açúcar (BRASIL, 2005).

Contaminante	Teor máximo	Unidade
Metanol	20	mg/100 mL A.A.*
Carbamato de etila	150	µg/L**
Acroleína	5	mg/100 mL A.A.*
2-butanol	100	mg/100 mL A.A.*
1-butanol	100	mg/100 mL A.A.*
Cobre	5	mg/L***
Chumbo	200	µg/L**
Arsênio	100	µg/L**

*miligramas por 100 mililitros de álcool anidro (A.A.); **microgramas por litro; ***miligramas por litro.

Entre os contaminantes orgânicos os mais preocupantes são o metanol e o carbamato de etila. O metanol é um álcool particularmente indesejável na aguardente e é originado da degradação da pectina e/ou da queima da cana no momento da colheita. A molécula de pectina é um composto formado pela associação de centenas de moléculas de ácido galacturônico, que possuem fragmentos de moléculas de metanol, as quais são liberadas durante o processo de fermentação. A degradação do bagacilho acumulado sobre as paredes da panela e da coluna provoca a contaminação da cachaça pelo metanol, por isso é importante assegurar a assepsia e a limpeza interna do alambique, através de lavagens periódicas. No organismo, o metanol é oxidado a ácido fórmico e posteriormente a dióxido de carbono, provocando uma acidose grave, afetando o sistema respiratório, podendo levar ao coma e até mesmo à morte (CARDOSO, 2013). Sua ingestão, mesmo em quantidades reduzidas, em longos períodos de consumo, pode ocasionar cegueira e a morte (WINHOLZ, 1976).

O carbamato de etila ou uretana é um composto considerado potencialmente carcinogênico. O Canadá, primeiro país com legislação específica sobre o assunto, foi um referencial para os Estados Unidos e a Comunidade Européia, que seguiram o teor máximo deste contaminante para bebidas destiladas em 150 µg/L. A obrigatoriedade da detecção e controle do carbamato de etila na cachaça torna-se de grande importância, pois além dos aspectos ligados à saúde pública, sua presença em concentrações superiores a 150 µg/L constitui também uma barreira para exportação (ANDRADE-SOBRINHO *et al.*, 2002).

O estudo de técnicas de remoção desses contaminantes é de grande relevância para a melhora da qualidade da cachaça e inserção da bebida no mercado internacional. Porém no presente estudo dará ênfase na remoção do cobre pelo processo de adsorção.

2.5.1 Cobre

O cobre foi um dos primeiros metais usados pelo homem desde 8.500 a.C. Esse metal contribuiu para o desenvolvimento das civilizações e tradições culturais dos povos antigos, provavelmente por ser facilmente encontrado e, portanto, acessível para a manufatura, ferramentas e utensílios em geral. O cobre também é essencial para o crescimento e desenvolvimento do homem. No corpo humano ele está distribuído por todo organismo em concentrações diferentes, o que indica seu papel funcional. O metal é encontrado em carnes, frutos do mar, em muitos vegetais, cereais e nozes. Estima-se que na dieta são necessários de 2 a 5 mg de cobre por dia. Isso implica que a mesma quantidade de cobre deve ser excretada para que haja um equilíbrio do seu teor no organismo. O alimento contendo cobre é digerido

no aparelho do indivíduo. As paredes do estômago e do intestino absorvem só o necessário e o excesso é diretamente excretado. O cobre assimilado é, então, distribuído para os tecidos, soro, glóbulos vermelhos e fígado. Todo esse caminho do cobre pelo corpo humano é chamado de fluxo normal de cobre (Figura 2.4), que ao sofrer grandes alterações pode provocar graves distúrbios e até doenças que podem ser decorrentes do excesso ou falta de cobre, hiper e hipocupremia, respectivamente (SARGENTELLI *et al.*, 1996).

O cobre está presente em todos os fluidos e em muitos tecidos humanos, tornando-se essencial para a saúde. Esse elemento, juntamente com aminoácidos, ácidos graxos e vitaminas, é fundamental para os processos metabólicos (LIMA *et al.*, 2006).

A mais conhecida enfermidade decorrente dos distúrbios do metabolismo do cobre é a degeneração Hepato-Lenticular ou doença de Wilson, causada pelo acúmulo tóxico de cobre em tecidos, principalmente cérebro e fígado. Os sintomas apresentados pelos pacientes são: peso do lado direito do corpo (dilatação da cápsula do fígado), dores ao correr e andar (alterações musculares), mudança na cor da pele para amarela (alteração da função bioquímica do fígado), e tremores fortes nos dedos (alterações nervosas) (SARGENTELLI *et al.*, 1996).

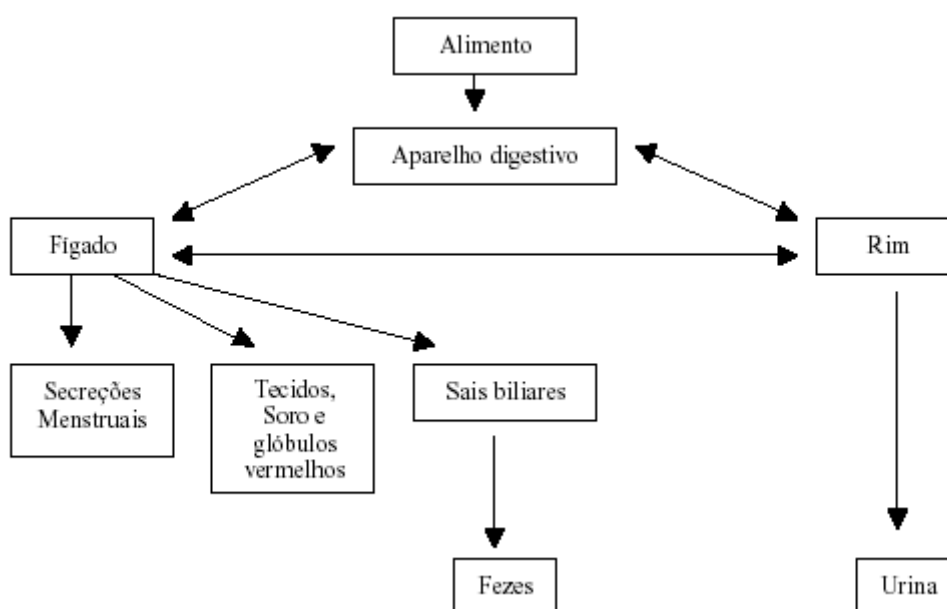


Figura 2.4 – Esquema simplificado da circulação geral do cobre no corpo humano (SARGENTELLI *et al.*, 1996).

O excesso de cobre solúvel no organismo humano pode ser tóxico pela afinidade deste íon com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas, causando doenças como epilepsia, melanomas, artrite reumatoide e doenças psiquiátricas (AZEVEDO *et al.*, 2003). A epilepsia é

uma afecção da qual há muitos tipos, e além de incidir no Homem também ocorre em vários animais, ela consiste em perturbações no sistema nervoso, movimentos musculares involuntários e distúrbio de consciência. O melanoma é um tipo de câncer maligno que aparece em forma de mancha preta que pode levar à cegueira e à morte. A artrite reumatoide é uma doença de natureza imunológica e é definida como afecção que atinge as articulações, vários órgãos e sistemas, tais como: coração, pulmão e rins. Essas três enfermidades apresentam em comum o fato de provocarem alterações generalizadas e aumentar a concentração de cobre no plasma sanguíneo, podendo ser consideradas, portanto, como casos de hipercupremia (SARGENTELLI *et. al.*, 1996).

A presença de cobre em cachaças, principalmente as artesanais, tem sido um dos problemas intrínsecos à sua produção, pois, desde o início da fabricação de cachaças artesanais, o cobre é o material mais extensivamente usado nas construções de alambiques (Figura 2.5). O cobre é utilizado devido a algumas vantagens, como por exemplo: resistência à corrosão, boa condutividade térmica (calor), elimina determinados odores desagradáveis (sulfetos) e atua como uma espécie de catalisador em reações altamente favoráveis às características sensoriais da bebida, (BOZA, 2000).

Na produção da cachaça industrializada utilizam-se torres ou colunas de destilação, na produção artesanal o processo é majoritariamente através de alambiques (OLIVEIRA, 2010). Durante o processo de destilação para produção da cachaça artesanal ocorre a oxidação do cobre, dando origem ao carbonato básico de cobre ou azinhavre $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, uma substância esverdeada formada nas paredes dos alambiques, na qual é solubilizada pelos vapores alcoólicos ácidos produzidos durante a destilação, contaminando o destilado. Assim, a limpeza dos equipamentos utilizados possui influência direta na concentração de cobre na bebida produzida (PINHEIRO *et al.*, 2003).

A legislação brasileira permite um teor máximo de 5 mg/L de cobre em bebidas destiladas. No entanto, esta concentração varia de acordo com a legislação de cada país, sendo que alguns países não toleram mais que 2 mg/L nos destilados alcoólicos. Este fato influencia diretamente no mercado externo, dificultando a exportação do produto (LIMA *et al.*, 2009).

Labanca *et al.* (2006) avaliaram 71 amostras de aguardentes produzidas em Minas Gerais, nas quais os teores de cobre estiveram entre 0,05 a 8,10 mg/L, a uma média de 2,30 mg/L, onde 7% das amostras não atenderam a legislação vigente. Dentre as 71 amostras analisadas, apenas 50,7% atenderiam ao limite de 2 mg/L de cobre nos destilados alcoólicos imposto pelo mercado internacional.



Figura 2.5 – Alambique de cobre (Fonte: AMPAQ).

Na busca de soluções para controlar a contaminação do destilado por cobre, destiladores de colunas de aço inox, alumínio e porcelana têm sido utilizados na indústria de aguardente. Entretanto, observou-se que a ausência de cobre no destilador e/ou nas colunas conduz a um defeito organoléptico no produto, o qual apresenta aroma típico de sulfetos (CARDOSO *et al.*, 2003).

Cavalheiro *et al.* (2003) realizaram um estudo e concluíram que o envelhecimento das cachaças armazenadas em pequenos tonéis de carvalho durante 6 meses é capaz de reduzir significativamente o teor de cobre na bebida.

Segundo Bruno (2006), o método mais utilizado para se prevenir da contaminação pelo cobre na cachaça baseia-se em mergulhar a serpentina de condensação na água durante a entressafra. Outros mecanismos para reduzir os teores de cobre no destilado são utilizados, como a lavagem do alambique com uma solução ácida (água + caldo de limão) no período de início e término da produção anual e a utilização de filtros após o processo de destilação.

Com o intuito de reduzir o teor de cobre presente na cachaça artesanal, o processo de adsorção vem recebendo destaque devido a sua eficiência. Lima *et al.* (2006), em um processo de adsorção em batelada, avaliaram a influência da quantidade de carvão ativado e tempo de

agitação na remoção do cobre presente em cachaça, e concluíram, que o carvão ativado deve ser usado com cautela para também não remover quantidades expressivas de compostos orgânicos que são responsáveis pelo aroma e sabor da bebida. Já Kunig *et al.* (2011) utilizaram duas resinas de troca iônica e as comparou com o carvão ativado na remoção do cobre presente em aguardente. As resinas, no entanto, demonstraram maior eficiência que o carvão ativado, porém todos os adsorventes reduziram a concentração de cobre abaixo do que preconiza a legislação.

2.6 Adsorção

A adsorção consiste em um processo de separação no qual determinados componentes de um fluido são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. Normalmente, utiliza-se um leito fixo com pequenas partículas de um adsorvente, e o fluido passa de forma contínua através do leito até que o sólido fique totalmente saturado. No leito fixo, geralmente ocorre também a troca de íons. Em seguida, é necessário direcionar o fluxo para um segundo leito até que o adsorvente saturado possa ser regenerado ou substituído. O desempenho em todos os processos de adsorção depende do equilíbrio sólido-fluido e da taxa de massa transferida (McCABE *et al.*, 1985).

2.6.1 Fisissorção e Quimissorção

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (McCABE *et al.*, 1985). No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente ocorre por uma diferença de energia ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção corresponde a uma interação de tipo químico, na qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que a fisissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para que a adsorção física ocorra às forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida tem que ser maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido, a adsorção é rápida e reversível, decorrendo da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Outra

característica da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente (CLAUDINO, 2003).

A adsorção química é altamente específica e ocorre através da ligação química entre o sólido adsorvente e o adsorvato presente na fase fluida. A superfície sólida possui sítios ativos onde acontece a ligação, pela troca ou compartilhamento de elétron, com elementos químicos do fluido, nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. Por isso o processo de quimissorção caracteriza-se por ser específico, irreversível e a adsorção ocorre apenas em monocamada (ALMEIDA, 2012).

2.6.2 Equilíbrio e isoterma de adsorção

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido, este comumente chamado de adsorvente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto, este chamado adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente é determinada (McCABE *et al.*, 1985).

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração de soluto na fase fluida e a concentração desse soluto nas partículas de adsorvente em uma dada temperatura. Para gases, a concentração é geralmente dada em percentagem molar ou em pressão parcial. Para líquidos, a concentração é frequentemente expressada em unidade de massa, tal como parte por milhão (ppm) ou miligramas por litro (mg/L) (McCABE *et al.*, 1985).

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume de uma série de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas de adsorvato. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de adsorvato na solução em equilíbrio (C_e) e a concentração de adsorvato no adsorvente em equilíbrio (q_e). Assim, podemos obter um gráfico de q_e versus C_e (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

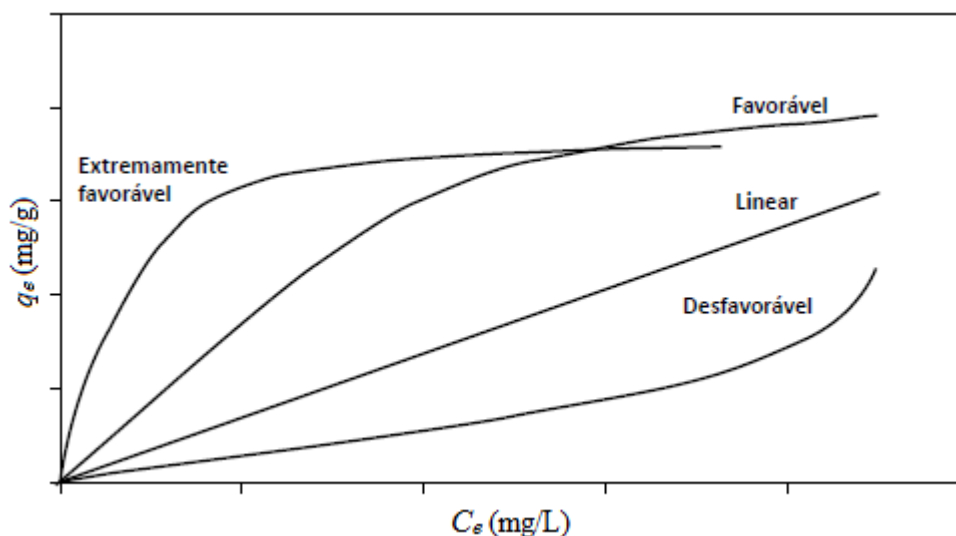


Figura 2.6 – Isotermas de adsorção. (Fonte: McCABE *et al.*, 1985)

Para determinar os valores de C_e usa-se métodos analíticos, como por exemplo, a espectrometria no visível, que é um dos métodos para obter a concentração de cobre em soluções. Na determinação de q_e , devemos fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos (Equação 2.1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

Onde:

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g);

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg/L);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (mg).

Ao analisarmos as diversas formas de isotermas, podemos obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. Começamos pela isoterma linear. Esta nos diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Uma isoterma que é côncava para cima é chamada de desfavorável ou não favorável, devido sua baixa capacidade de remoção

do soluto em baixas concentrações no fluido. Isotermas desse tipo são raras, mas elas valem a pena serem estudadas para ajudar a entender o processo de regeneração (MOREIRA, 2008).

Muitos modelos de isotermas foram propostos com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q_e versus C_e . Dentre esses, podemos citar os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich (D–R), Halsey e Harkins–Jura os quais são os mais comumente usados, por apresentarem apenas dois parâmetros a serem ajustados.

2.6.2.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir é dada pela relação:

$$q_e = q_{\max} \left(\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \quad (2.2)$$

Onde q_{\max} é a carga máxima do soluto adsorvido pela quantidade de adsorvente (mg/g), K_L é o parâmetro de interação adsorvato/adsorvente (L/mg). Essa isoterma é do tipo favorável. Quando K_L é grande e $K_L C_e \gg 1$, a isoterma é fortemente favorável, quando $K_L C_e < 1$, a isoterma se aproxima da linear. A isoterma de Langmuir é usada assumindo uma adsorção em monocamada (McCABE *et al.*, 1985).

2.6.2.2 Modelo de Freundlich

Para isotermas fortemente favoráveis existe a equação empírica de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

O parâmetro K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$) está relacionado com a capacidade de adsorção e n está relacionado à heterogeneidade do sólido. A magnitude do parâmetro n dá uma indicação se a adsorção é favorável ou não, se o valor de n estiver entre 1 e 10 indica uma adsorção favorável (BRANDÃO, 2006). A equação de Freundlich pode ser aplicada a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas assumindo uma adsorção em multicamadas (MOREIRA, 2008).

2.6.2.3 Modelo de Temkin

Temkin propôs um modelo em que são considerados os efeitos das interações entre o adsorvente e o adsorvato. Ao ignorar valores extremamente baixos ou extremamente elevados de concentrações, o modelo pressupõe que o calor de adsorção (função da temperatura) de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento. Conforme implícito na equação, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação. A equação de Temkin prever melhor o equilíbrio em fase gasosa, porém é muito utilizado para prever dados em fase líquida. (FOO *et al.*, 2010).

$$q_e = B \ln (AC_e) \quad (2.4)$$

Onde A é a constante de equilíbrio de ligação (L/g) e $B = \left(\frac{RT}{b} \right)$, R é a constante universal dos gases (8,314 J/molK), T é a temperatura absoluta em Kelvin e b é o calor de adsorção.

2.6.2.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

A isoterma de D-R é um modelo empírico inicialmente concebido para a adsorção de gases em sólidos com superfície não homogênea. Esse modelo é pouco aplicado em sistemas de adsorção líquida, por não considerar alguns fatores complexos como pH, equilíbrios iônicos e interações soluto-solvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O modelo de D-R é dado por:

$$q_e = q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (2.5)$$

Onde β (mol/K²J²) é o coeficiente de atividade relacionado à energia de adsorção, q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada e ε (J/mol) é o potencial de Polanyi definido por $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$.

2.6.2.5 Modelo de Halsey

O modelo de Halsey é adequado para adsorção multicamada, especialmente para o ajuste em sólidos com distribuição de poros heterogênea (BASSAR, 2006). O modelo é representado por:

$$q_e = \exp\left(\frac{\ln K_H - \ln C_e}{N}\right) \quad (2.6)$$

Onde K_H e N são os parâmetros do modelo de Halsey.

2.6.2.6 Modelo de Harkins–Jura

O modelo de Harkins-Jura, assim como o de Halsey, estima melhor os dados em processos de adsorção em multicamada e na existência de poros heterogêneos. (HADI *et al.*, 2010). A equação é representada por:

$$q_e = \left(\frac{A}{B - \log C_e}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Onde A e B são os parâmetros do modelo de Harkins-Jura.

2.6.3 Cinética de adsorção

Segundo Nascimento *et al.* (2014), a cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma solução para o interior da partícula do adsorvente.

Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos:

- a) Difusão na interface sólido/líquido: que corresponde à transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula do adsorvente, por intermédio de uma camada líquida do fluido que envolve a partícula.
- b) Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.
- c) Difusão na superfície do poro: que corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Esses processos descritos acima podem ser observados na Figura 2.7.

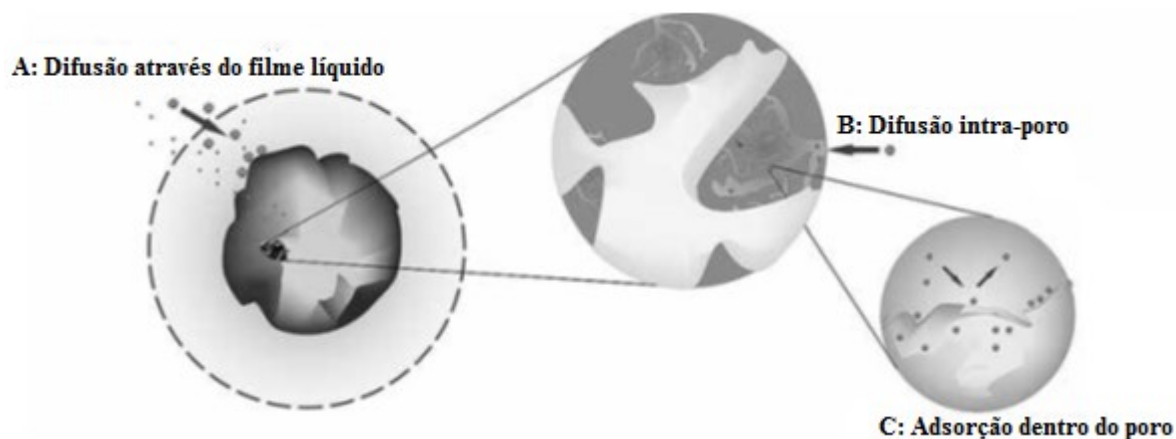


Figura 2.7 – Etapas da cinética de adsorção. (Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Através do estudo da cinética de adsorção pode-se calcular o tempo necessário para que o processo entre em equilíbrio, ou seja, para que aconteça a saturação do adsorvente. Vários são os fatores que podem interferir na cinética de adsorção, como por exemplo, a temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (MELO, 2016).

O estudo cinético fornece informações valiosas sobre o processo de adsorção, e dentro deste contexto, diversos modelos cinéticos foram desenvolvidos. Dentre os modelos cinéticos, podemos citar o de Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem, Difusão Intrapartícula e de Elovich, os quais são os mais usualmente utilizados.

2.6.3.1 Pseudoprimeira ordem

O modelo de Lagergren (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido em um processo de sorção de um sistema sólido-líquido. Este é o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um soluto em uma solução líquida (MOREIRA, 2008).

A equação de pseudoprimeira ordem é representada pela Equação 2.8:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.8)$$

Onde q_e e q_t (mg/g) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, k_1 (min^{-1}) é o parâmetro de pseudoprimeira ordem. Ao integrar a Equação 2.8 nas seguintes condições de contorno: $t = 0$ e $t = t$, $q_t = 0$ e $q_t = q_t$ obtêm-se a Equação 2.9:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.9)$$

2.6.3.2 Pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato entre o sólido e o fluido (HO and McKAY, 1998).

A equação de pseudosegunda ordem é representada pela Equação 2.10:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.10)$$

O parâmetro k_2 (g/mgmin) é o parâmetro da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem. Ao integrar a Equação 2.10 com as mesmas condições de contorno para Equação 2.9, obtém-se a Equação 2.11:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.11)$$

2.6.3.3 Difusão Intrapartícula

Outro modelo matemático da cinética de adsorção é o difusão intrapartícula, representado pela Equação 2.12, com o objetivo de identificar um possível mecanismo de difusão intrapartícula predominante no processo de adsorção (DEBRASSI *et al.*, 2011).

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (2.12)$$

Onde K_p é a constante de difusão intrapartícula (mg/gmin^{1/2}), C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g).

2.6.3.4 Elovich

O modelo de Elovich é adequado para sistemas onde as superfícies de adsorção são heterogêneas (DEBRASSI *et al.*, 2011), o modelo é representado pela Equação 2.13.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (2.13)$$

Onde β é a constante de dessorção (g/mg), α é taxa inicial de adsorção (mg/gmin).

2.6.4 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos ajudam a descrever a natureza do processo de adsorção. Valores das variações da energia livre de Gibbs (ΔG^0), entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) molares mostram se o processo é termodinamicamente espontâneo, exotérmico/endotérmico e a aleatoriedade na interface sólido/líquido no processo de adsorção (MUSHTAQ *et al.*, 2016).

Segundo Mushtaq *et al.* (2016), para uma variação da energia livre de Gibbs molar negativa ($\Delta G^0 < 0$), em uma determinada temperatura, o processo é dito espontâneo, ou seja, o sistema não necessita de uma força externa para que a adsorção ocorra. A variação da energia livre de Gibbs é determinada pela Equação 2.14.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (2.14)$$

Onde, R é a constante universal dos gases (8,314 J/molK), T é a temperatura (K) e K_C é a constante de equilíbrio expressa por:

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.15)$$

Onde, q_e é a concentração do soluto na fase sólida no equilíbrio (mg/g), e C_e é a concentração do soluto no fluído (mg/g).

A relação entre ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0 pode ser expressa pela seguinte equação de estado:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.16)$$

Que pode ser reescrita como:

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.17)$$

Ao plotar o gráfico $\ln K_C$ versus $1/T$, os valores de ΔH^0 e ΔS^0 são calculados pelos coeficientes angular e linear da equação, respectivamente.

Segundo Nascimento *et al.* (2014), valores para ΔH^0 menores que 25 kJ/mol (em módulo) indicam que o processo de adsorção é de natureza física (fisissorção), quando a entalpia do processo assumir valores suficientes para indicar rompimentos e formação de

ligações químicas, isto é, maiores que 40 kJ/mol, a adsorção pode ser classificada como quimissorção. Valores positivos ou negativos de ΔH^0 demonstram que o processo é endotérmico ou exotérmico, respectivamente.

Na variação da entropia de adsorção, valores negativos ($\Delta S^0 < 0$) indicam um aumento no grau de organização no sistema, associado à acomodação das partículas do adsorvato em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente. Valores positivos na variação da entropia de adsorção indicam um aumento na aleatoriedade do processo na interface sólido/líquido (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

2.6.5 Leito fixo

Em situações reais de processo industriais um sistema contínuo de adsorção é a melhor opção de projeto comparado ao sistema em batelada, isso devido a baixo custo de operação, maior eficiência dos adsorventes utilizados e por tratar maior volume de fluido (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Dentre os sistemas contínuos de adsorção, o leito fixo é o mais comumente utilizado. Um sistema de leito fixo convencional é composto por uma coluna em que partículas de adsorventes são colocadas em contato com a solução a ser tratada para remover o sólido desejado diluído no fluído. Um simples esquema de leito fixo em escala laboratorial pode ser observado na Figura 2.8 (MOREIRA, 2008).

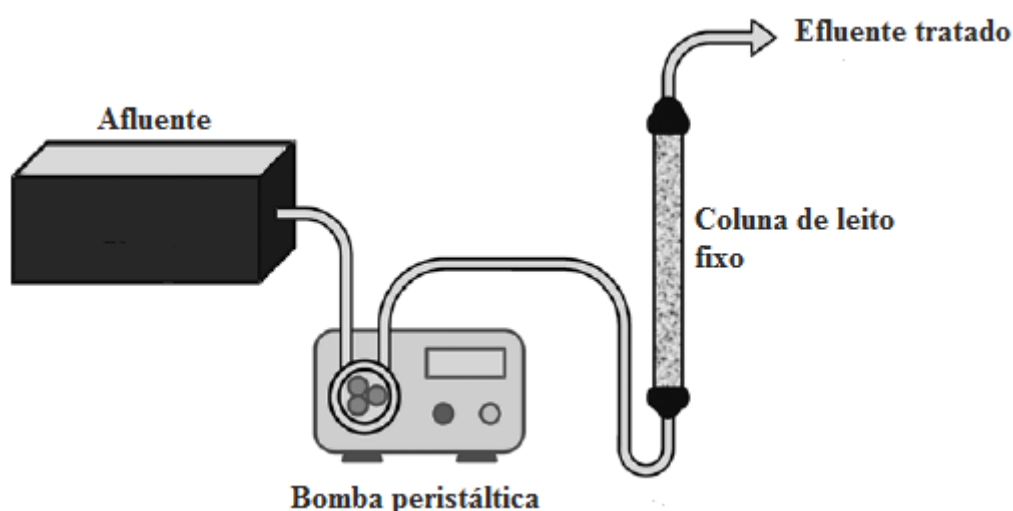


Figura 2.8 – Esquema de operação de adsorção em coluna de leito fixo. (Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2014)

O bombeamento do fluido através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente. O leito é considerado como fixo porque a vazão de alimentação é suficientemente baixa para que as partículas de adsorventes dentro do leito não se movimentem, ou seja, para que não ocorra a fluidização (GASPAR, 2003).

Na adsorção em leitos fixos, as concentrações do adsorvato na fase fluida e na fase sólida mudam com o tempo. No início, a maioria da massa transferida acontece perto da entrada, onde o fluido tem o primeiro contato com o adsorvente. Depois de alguns minutos, os adsorventes perto da alimentação começam a saturar e a maioria da massa transferida acontece logo após o início do leito, isso sucessivamente até o final da coluna, quando a concentração do soluto no efluente for igual à concentração do próprio soluto na entrada do leito (McCABE *et al.*, 1985).

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de leito fixo são descritos em termos da concentração do soluto, que se deseja adsorver, no efluente pela concentração desse mesmo soluto no afluente *versus* tempo ou volume de líquido tratado, ou seja, essa relação é chamada de curva de ruptura, também denominada “*breakthrough curve*” (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.6.5.1 Curva de ruptura

A curva de ruptura é uma ferramenta para análise do perfil de concentração do adsorvato no interior da coluna em relação ao tempo ou volume de fluido tratado. Parâmetros tais como a vazão volumétrica de alimentação, a concentração do soluto na entrada do leito e o tipo de adsorvente utilizado contribuem para o formato da curva de ruptura (GASPAR, 2003).

A curva de ruptura é um gradiente de concentração com o formato “S”. A região aonde ocorre o gradiente de concentração é chamada de zona de transferência de massa (ZTM), e os limites são muitas vezes quando C/C_0 tem os valores de C_b , concentração de ruptura igual a 5% de C_0 , até C_x , concentração de exaustão igual a 95% ou mais de C_0 (McCABE *et al.*, 1985). A Figura 2.9 mostra o gráfico com o formato e os limites da zona de transferência de massa dentro de um leito fixo.

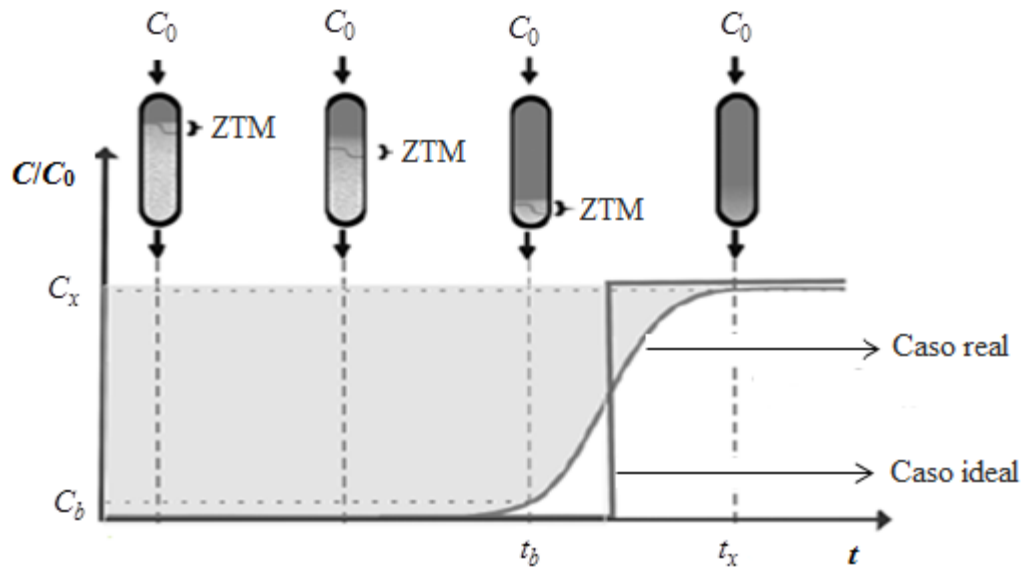


Figura 2.9 – Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo.

(Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2014)

No caso ideal a zona de transferência de massa é estreita em comparação ao tamanho do leito, assim a curva de ruptura será bastante íngreme aproveitando a capacidade total do leito. Quando a zona de transferência de massa é larga comparada ao tamanho do leito, a curva de ruptura é extremamente alargada e uma parte do leito não será utilizada (McCABE *et al.*, 1985).

A variável t_b é o tempo de ruptura, ou seja, é o tempo que leva para a concentração do adsorvato no efluente ser igual a C_b , ou então t_b pode ser determinado de acordo com a legislação que estabelece uma concentração máxima de soluto no efluente. O tempo de ruptura geralmente diminui com a diminuição do comprimento do leito ou com o aumento do tamanho das partículas do adsorvente, da vazão de alimentação e da concentração inicial do contaminante (ALMEIDA, 2012).

O tempo t_x representa o tempo de saturação da coluna e a razão t_b/t_x é a fração do comprimento total do leito utilizado até o ponto de ruptura. Ao denominar o comprimento total do leito de H_t e H_b como o comprimento do leito usado até o ponto de ruptura, a relação entre essas variáveis é descrita pela Equação 2.18 (ALBUQUERQUE, 2006):

$$H_b = \frac{t_b}{t_x} H_t \quad (2.18)$$

O comprimento não utilizado pelo leito é denominado H_{LUB} , ele representa o comprimento da zona de transferência de massa, que depende da velocidade do fluido e independe do tamanho da coluna. Assim, pode-se estimar o valor do H_{LUB} (Equação 2.19) em escala laboratorial ou piloto, com o adsorvente desejado a um fluxo selecionado e, com este valor, calcular o tamanho de um leito industrial para atingir a capacidade útil requerida (ALBUQUERQUE, 2006).

$$H_{LUB} = \left(1 - \frac{t_b}{t_x}\right) H_t \quad (2.19)$$

O procedimento descrito anteriormente é válido se o processo de adsorção for favorável e se as condições da coluna laboratorial ou piloto forem semelhantes às condições que serão utilizadas na escala industrial (McCABE *et al.*, 1985).

A capacidade máxima de remoção do leito após a saturação é proporcional à área entre a curva de ruptura e a linha em que C/C_0 é igual a 1. Matematicamente a capacidade estequiométrica do leito é representada pela Equação 2.20 (MOREIRA, 2008):

$$W_{sat} = \frac{C_0 F_V}{m_L} \int_{t=0}^{t=t_x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.20)$$

Onde:

W_{sat} : capacidade máxima de adsorção do leito (mg/g);

C_0 : concentração inicial do soluto (mg/L);

C : concentração do soluto no tempo de saturação (mg/L);

m_L : massa de adsorvente no leito (g);

F_V : fluxo volumétrico (L/min);

2.7 Carvão ativado

A maioria dos adsorventes são materiais porosos e a adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros ou em locais específicos no interior da partícula. Os poros são geralmente muito pequenos e a área da superfície interna, em ordem de magnitude, é maior que a área da superfície externa (McCABE *et al.*, 1985).

Desde a antiguidade, diversos povos como egípcios, gregos e índios americanos já descreviam o carvão e seus efeitos no combate à intoxicação. Ainda no Século XIX,

apareceram os primeiros relatos do seu uso, demonstrando a sua capacidade na neutralização de venenos potencialmente letais (FREITAS, 2014).

Carvões ativados são materiais de carbono que passaram por um processo visando aumentar a sua porosidade interna. Depois de ativado, o carvão passa a ter uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente (CLAUDINO, 2003).

A estrutura de poros é considerada a principal propriedade física do carvão ativado, que pode ser classificada em microporos, mesoporos e macroporos. O carvão ativado pode apresentar os três tipos de porosidade, isso dependerá do seu precursor, tipo de ativação e outros parâmetros utilizados na sua fabricação. A classificação de acordo com o diâmetro dos poros tem sido feita pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (COSTA, 2014).

Tabela 2.4 – Classificação dos poros segundo seu diâmetro (IUPAC).

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporos	0 – 2
Mesoporos	2 – 50
Macroporos	> 50

O caráter ácido/base da superfície de um carvão ativado é determinado de acordo com os grupos funcionais e elétrons em sua estrutura. Os grupos oxigenados são os mais importantes grupos superficiais presentes no carvão. O oxigênio pode estar presente nas formas de ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas, quinonas, anidridos carboxílicos, ésteres, entre outros. Grupos como carbonila, carboxila, lactona e hidroxilas fenólicas, possuem acidez considerável. Pironas, quinonas e cromenos são grupos considerados de natureza básica (CASTRO, 2009).

O carvão ativado é utilizado em diversos ramos das indústrias química, alimentícia, farmacêutica, da medicina e em sistemas de filtração, bem como no tratamento de efluentes e gases tóxicos resultantes de processos industriais, onde ele se destaca por reter em seus poros elementos poluentes (FREITAS, 2014).

2.7.1 Preparação do carvão ativado

Convencionalmente, o carvão ativado é produzido a partir da desidratação de seus precursores e carbonização seguida de ativação. Suas propriedades são influenciadas, sobretudo, pelo material precursor e pelo método utilizado na sua preparação. Ao longo dos anos, com intuito de reduzir impactos ambientais, muitos resíduos agrícolas estão sendo uma alternativa economicamente viável ao serem utilizados como matéria prima para produção de carvão ativado (COSTA, 2014).

Diversos trabalhos vêm sendo realizados na preparação de carvões ativados a partir de resíduos agrícolas na remoção de poluentes industriais. Kadirvelu *et al.* (2003), por exemplo, avaliaram diversos resíduos sólidos agrícolas para serem precursores na produção de carvão ativado, entre eles estão a casca de algodão, serragem de coqueiros e espiga de milho, entre outros, que mostraram resultados eficazes para a remoção de poluentes e metais pesados em águas residuais.

A produção do carvão ativado pode ser feita pela ativação física ou química. A ativação física é realizada em duas etapas. A primeira consiste na carbonização, ou pirólise, do material precursor em temperatura mínima de 400°C em atmosfera inerte. Durante esse processo há a liberação de compostos voláteis com baixo peso molecular e formação de uma massa com uma estrutura porosa rudimentar. Na segunda etapa, o material carbonizado passa pelo processo de ativação em altas temperaturas (na faixa de 800 a 1000°C), na presença de gás oxidante como CO₂ ou vapor d'água, ou mistura de ambos. É nessa etapa que é criada a maioria dos poros do carvão ativado (CASTRO, 2009).

A ativação química, na maioria dos processos, apresenta algumas vantagens em relação à ativação física, como por exemplo: menor temperatura de pirólise e obtenção do material com maior área superficial específica (PEREIRA *et al.*, 2008). Nesse processo a pirólise e a ativação ocorrem simultaneamente na presença de reagentes ativantes desidratantes, tais como ZnCl₂, H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, KOH e NaOH, entre outros. O precursor deve ser impregnado com a solução contendo o agente ativante e, posteriormente, submetido a um tratamento térmico entre uma faixa de temperatura de 350 a 900°C. Após o tratamento o material deve ser lavado com uma solução ácido/base para remoção do ativante químico e seus produtos de decomposição desobstruindo os poros do carvão. (CASTRO, 2009).

Dentre os agentes ativantes, o ZnCl₂ é o mais amplamente utilizado na preparação de carvão ativado, porém, apesar de permitir um bom desenvolvimento de poros, apresenta elevado custo e exige elevadas temperaturas nas ativações, em média 700°C (PEREIRA *et al.*,

2008). O ZnCl_2 restringe a formação de alcatrão, evitando a contração da partícula e dando origem a formação de poros com uma capacidade de adsorção ligeiramente maior e uma porosidade mais ampla ao compararmos com a ativação física. (BANDOSZ, 2006).

A ativação química de resíduos agrícolas com o ZnCl_2 a um tratamento térmico na faixa de temperatura de 600 a 700°C tem mostrado ser eficaz na eliminação de poluentes orgânicos e metais pesados em soluções aquosas. Costa *et al.* (2015) preparam carvão ativado a partir da casca de noz. Esse resíduo foi submetido aos processos de ativação física, por pirólise a 650°C e química com o ZnCl_2 e tratamento térmico a 600°C, com o objetivo de utilizá-lo posteriormente na remoção de azul de metileno em solução aquosa, no qual o resultado mostrou ser promissor em ambos os processos de ativação. Já Imamoglu *et al.* (2007) prepararam carvão ativado a partir da casca de avelã com a ativação química do ZnCl_2 a 700°C em atmosfera de nitrogênio. O carvão produzido demonstrou bom potencial para remoção dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas.

2.8 Alguns trabalhos importantes reportados na literatura relacionados ao tema

Neves *et al.* (2007) desenvolveram uma metodologia eficiente para remover íons de cobre a menos de 5 mg/L em cachaça sem alterações perceptíveis nas propriedades organolépticas da bebida. O método foi baseado em um tratamento com carbonatos de cálcio e magnésio, CaCO_3 e MgCO_3 , respectivamente, que se comportam como trocadores iônicos. Para um volume de 25 ml de cachaça (40% em v/v de etanol), adicionou-se uma massa de 0,10 g de cada adsorvente em frascos diferentes. As amostras foram agitadas durante cerca de 10 minutos e depois deixadas em repouso até a sedimentação total da fase sólida. Foram retiradas alíquotas de 5 ml e preparadas com água destilada até 10 ml e as quantidades residuais de cobre foram determinadas. A melhor eficiência de remoção foi obtida usando MgCO_3 e isso foi explicado com base nas constantes de equilíbrio envolvidas. Em uma cachaça armazenada em barril de madeira com concentração de cobre em 12,6 mg/L, retirou-se uma amostra e a tratou com CaCO_3 e MgCO_3 e obteve-se as seguintes concentrações de cobre, respectivamente, 2,20 e 1,64 mg/L. Em cachaça não envelhecida a concentração de cobre que era de 4,05 mg/L caiu para 0,0074 mg/L após o tratamento com CaCO_3 e 0,0085 mg/L após o tratamento com MgCO_3 . A remoção foi mais efetiva para as cachaças destiladas recentemente do que para aquelas envelhecidas em barris de madeira, devido aos efeitos

causados por compostos orgânicos extraídos de madeira. No entanto, o tratamento recomendado com carbonatos não pareceu afetar o sabor das bebidas.

Janegitz *et al.* (2010) avaliaram a adsorção do cobre presente em cachaça ao utilizar o quitosano (um material polissacarídeo linear semelhante à celulose que é obtido pela desacetilação parcial da quitina) como adsorvente, tanto no processo em batelada como no processo contínuo. No sistema em batelada um volume de 25 mL de cachaça ficou em contato com 200 mg de quitosano por 10 minutos em agitação. Para o sistema contínuo adicionou alíquotas de 20 mL de cachaça contendo 30 mg/L de cobre em uma coluna de 7 cm de comprimento e 0,8 cm de diâmetro preenchido com 2,5 g de quitosano. Os resultados demonstraram que a remoção do cobre na cachaça foi eficiente (menos que 0,03 mg/L) empregando o sistema em batelada e contínuo para quatro tipos de amostras analisadas.

Vieira *et al.* (2010) estudaram biopolímeros sintetizados a partir da modificação química do mesocarpo do coco de babaçu seco e natural. Os biopolímeros tiveram a capacidade de remover o cobre nas soluções aquosas e hidroalcoólicas. Na aguardente de cana-de-açúcar com concentração inicial de cobre em 8 mg/L conseguiu-se reduzir para 0,48 mg/L, para 1 grama do adsorvente, após 30 minutos em contato com 100 mL da amostra em agitação. O processo cinético seguiu o modelo de pseudosegunda ordem e os resultados para isotermas foram melhores representados pelo modelo de Langmuir. A eficácia dos biopolímeros para aplicação em amostras reais de aguardentes de cana refletiu-se na utilização de apenas 1,0 g/L para reduzir o teor de cobre a um valor inferior a 5,0 mg/L. Dessa maneira, os biopolímeros economicamente sintetizados podem ser úteis para permitir que as aguardentes de cana-de-açúcar atendam aos requisitos da legislação brasileira em relação à contaminação de cobre.

Alvarez *et al.* (2011) trabalharam com resina de troca iônica para remover o cobre da tequila (bebida destilada do suco fermentado da planta *Agave tequilana* típica do México). No estudo da cinética de adsorção, uma amostra de 25 mL de tequila com concentração inicial de cobre a 200 mg/L em um frasco sob agitação com 0,25 gramas de resina iônica, mostrou através dos dados, que o tempo de saturação da resina foi de 1 hora para essas condições. Na isoterma os autores trabalharam na faixa de concentração inicial de cobre entre 50 a 100 mg/L em três diferentes níveis de pH (3,5; 3,9; 4,1). O processo em pH 4,1 obteve a maior capacidade de adsorção pela resina (0,58 mmol de cobre por um grama de resina). O modelo utilizado para prever os dados experimentais foi o de Langmuir. Na coluna de leito fixo 5,3 litros de tequila foram tratados a uma vazão de 0,6 mL/min, pH 6 e temperatura de 25 °C,

contendo 7,3 mg/L de cobre inicialmente. A coluna com 1 grama de resina foi operada por 30 horas sem observar uma quantidade significativa de cobre no efluente tratado.

Os trabalhos mencionados acima não quantificaram as concentrações dos congêneres na cachaça após os experimentos de adsorção, para verificar a seletividade dos adsorventes utilizados. A determinação de alguns compostos como ésteres, aldeídos, álcoois superiores, furfural e acidez volátil, após o processo de adsorção, é de fundamental importância para avaliar se o adsorvente também removeu substâncias essenciais que dão características sensoriais típicas da cachaça artesanal. Os próximos trabalhos citados abaixo analisaram diferentes adsorventes e avaliaram a sua eficiência e seletividade de remoção do cobre em cachaça.

Zacaroni *et al.* (2014) avaliaram a argila natural na remoção do cobre na cachaça e a comparou com o carvão ativo comercial. A argila natural obteve uma área superficial de 174 m²/g enquanto o carvão ativo foi de 643 m²/g. Os parâmetros avaliados no estudo de adsorção foram o tempo de contato na faixa de 15 a 1440 minutos e a proporção de adsorvente por adsorvato na faixa de 1:50, 1:100 e 1:500 (gramas de sólido: mL de amostra) para uma concentração inicial de cobre em 9,5 mg/L, temperatura mantida em 25 °C e a rotação 140 rpm. Após o experimento obteve-se um tempo de equilíbrio de 120 minutos para a argila e 360 minutos para o carvão ativado resultando na remoção de 68,7% e 98,3 % do cobre, respectivamente, na proporção 1:50. As isotermas de adsorção para ambos adsorventes foram determinadas para uma faixa de concentração de cobre entre 0 a 2000 mg/L e a capacidade de remoção para argila e carvão ativado foram de 10,6 e 5,8 mg/g, respectivamente. Os dados da isoterma foram melhores estimados pelo modelo de Freundlich, para ambos adsorventes, com $R^2 = 0,9233$. Na cinética de adsorção o modelo que representou melhor os dados foi o de pseudosegunda ordem com $R^2 = 0,9713$, para ambos adsorventes. Observou-se uma alta especificidade da argila na remoção dos íons de cobre sem redução significativa na concentração de congêneres.

Machado *et al.* (2016) utilizaram o bagaço de cana-de-açúcar na remoção do cobre em cachaça artesanal, variando a quantidade e o tamanho das partículas. Os experimentos foram realizados em batelada, sob agitação magnética à temperatura ambiente (25 °C) durante 3 h, nas concentrações de 2,5, 5,0, 10 e 20 g/L em contato com 50 mL de cachaça contendo 15,03 mg/L de cobre. Com principal resultado, o bagaço de cana-de-açúcar, na faixa granulométrica de 36 a 65 *mesh*, na concentração de 10 g/L, foi eficiente na remoção de 68% do cobre e foi considerado promissor na redução da concentração deste elemento químico durante a produção da cachaça de alambique. A quantificação de congêneres também foi

realizada e em geral, observou-se que o bagaço removeu o cobre e não alterou a composição química da bebida. Portanto, os resultados de adsorção do cobre mostrados no estudo indicam a possibilidade de usar este material como um adsorvente de baixo custo e sugere que para viabilidade comercial, devem ser realizados mais estudos em sistema contínuo.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Determinação dos compostos da cachaça

Em uma microprodução situada no município de Aricanduva - MG foram coletados 30 litros de amostra da cachaça artesanal que estava envelhecida há dois anos em tonéis de carvalho, cujo processo de produção segue os padrões estabelecidos pela legislação.

No Laboratório de Desenvolvimento da Qualidade da Cachaça de Alambique, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, foram analisadas as concentrações de etanol, acidez volátil, ésteres e cobre da amostra coletada, de acordo com as normas vigente para validação dos resultados.

Os experimentos foram realizados em duplicata em equipamentos calibrados e os reagentes eram de grau analítico.

3.1.1 Teor alcoólico

O teor alcoólico foi determinado pelo método NBR 13920/1997 ABNT por densitometria utilizando um alcoômetro da marca Incoterm, sendo o resultado expresso em *Gay-Lussac* (°GL) a 20°C. A temperatura da cachaça também foi medida para posterior correção do grau alcoólico.

3.1.2 Acidez volátil

A acidez volátil foi determinada através do Método 04 do manual de análises de bebidas e vinagres do MAPA (BRASIL, 1986). Essa técnica fundamenta-se na reação de neutralização dos ácidos com solução padronizada de NaOH 0,1N, até o ponto de equivalência com o uso do indicador fenolftaleína a 1% (m/V) em álcool 95% em volume. O resultado foi expresso em gramas de acidez volátil por 100 mL de álcool anidro.

3.1.3 Ésteres

Os ésteres foram determinados através do Método 13 do manual de análises de bebidas e vinagres do MAPA (BRASIL, 1986), essa técnica consiste pela titulação dos ácidos

carboxílicos obtidos por transesterificação dos ésteres presentes na cachaça. A quantidade total de ésteres foi expressa em gramas de acetado de etila por 100 mL de álcool anidro.

3.1.4 Cobre

O teor de cobre na cachaça foi determinado pelo método espectrofotométrico no visível de acordo com a NBR 13921/1997 ABNT, com comprimento de onda de 546 nm, através de uma curva de calibração (Figura 3.1), com o resultado expresso em mg/L.

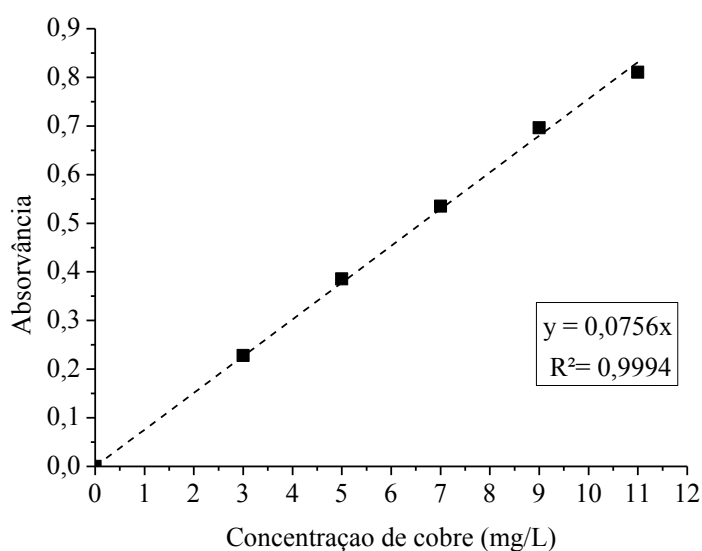


Figura 3.1 – Curva de calibração para a concentração de cobre.

3.2 Preparação do carvão vegetal ativado

Na preparação do carvão vegetal ativado (CVA), utilizou-se como precursor o carvão vegetal da madeira *Eucalipto Urograndis*. Esse carvão foi produzido em forno mufla Linn Electro Therm (0,60 m x 0,60 m x 0,70 m), em um cesto com rotação de 2 rpm e taxa de aquecimento de 1,11°C/min até 125°C, seguida de taxa de 0,625°C/min até 310°C, permanecendo uma hora nesta temperatura.

O carvão vegetal foi triturado e as partículas foram separadas em peneiras de 18, 35 e 100 *mesh*, correspondendo a granulometria de 1,00 a 0,50 mm, 0,50 a 0,15 mm e menor que 0,15 mm, respectivamente. Cada fração de carvão foi imersa em solução aquosa contendo 10% em massa de ZnCl_2 , na proporção 1:5 (gramas de carvão: mililitros de solução) permanecendo em repouso por 24 horas. Decorrido o tempo de 24 horas lavou-se o carvão com água destilada e o deixou em estufa a 110°C. Realizou-se o tratamento térmico do

material seco em um forno mufla Jung com taxa de aquecimento de 10°C/min até 600°C, permanecendo nessa temperatura por 2 horas. Após o tratamento lavou-se o material com a solução de ácido clorídrico na concentração de 2 moles/L. Ao final do processo secou-se o carvão ativado em estufa a 110°C por 24 horas. A Figura 3.2 mostra o fluxograma do processo de ativação de forma resumida.

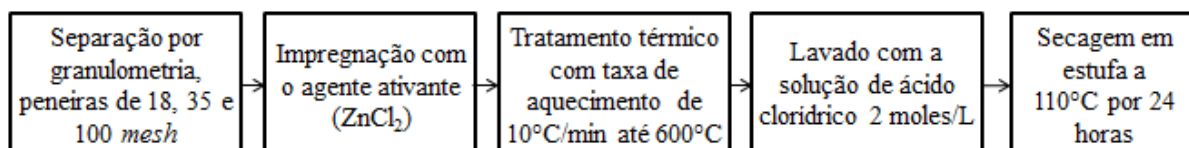


Figura 3.2 – Processo de ativação do carvão vegetal.

3.3 Caracterização do CV e CVA

A caracterização do CV e CVA produzido foi determinada pelas análises de distribuição do tamanho e forma das partículas, área superficial específica, tamanho dos poros, densidade de empacotamento, morfologia superficial e composição química.

3.3.1 Distribuição de tamanho e forma das partículas

Imagens dinâmicas digitais foram empregadas para obter as distribuições de tamanho e forma das partículas presentes nas amostras de carvão. O equipamento empregado nas análises foi o Particle Analyzer CAMSIZER® XT da RETSCH Technology GmbH. O *software* do equipamento permite armazenar e processar com rapidez uma grande quantidade de imagens de projeção de partículas individuais (2D).

Para a realização das análises via seca (dispersão com ar comprimido) no CAMSIZER® XT, as partículas são alimentadas a partir de um funil; através da dosagem do alimentador, a amostra é transportada para a área de medição. A quantidade da amostra direcionada para a área de medição é definida pelo ajuste automático da altura do funil e pela amplitude de vibração do alimentador, ambos controlados pelo *software* do equipamento. As partículas caem na região de medição, entre uma fonte de luz e duas câmeras digitais “full-frame”. Uma câmera básica registra a distribuição para grandes áreas projetadas e uma câmera com zoom faz o mesmo para áreas menores. As imagens digitais são processadas em tempo real, com limites de medição linear entre 30 µm a 30 mm. A sensibilidade de medida do equipamento é de 0,1 µm e a taxa de aquisição de aproximadamente 60 imagens/s.

3.3.2 Análise da área superficial específica e tamanho dos poros

As análises de área superficial específica, volume e diâmetro médio dos poros foram determinados por meio de um Porosímetro ASAP, Modelo 2020 da Micrometrics. As análises foram feitas para o CV e CVA nas granulometrias menor que 0,15 mm, 0,15 a 0,50 mm e 0,50 a 1,00 mm. As amostras foram degaseificadas a vácuo, a 105 °C. As áreas superficiais das amostras foram determinadas pela aplicação do método BET (Brunauer, Emmett e Teller).

O método BET utilizado para a determinação da área superficial baseia-se no fenômeno de adsorção do gás N₂ a uma dada pressão relativa P/P_0 formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permitiu estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorvato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente em análise.

3.3.3 Densidade de empacotamento

A densidade de empacotamento ou *bulk* do CV e CVA foi determinada pela relação peso/volume com a utilização de uma proveta. As amostras foram introduzidas em uma proveta previamente pesada, de 5,0 ml, esta então foi submetida a leves impactos laterais, até que não fossem observadas variações no volume compactado. Em seguida, o conjunto foi pesado em balança analítica. Dividiu-se a massa pesada pelo volume medido, para calcular a densidade de empacotamento de cada amostra em g/cm³.

3.3.4 Morfologia superficial

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento que faz a análise das características micro e nanoestruturais de amostras sólidas. O CV e CVA nas granulometrias menor que 0,15 mm, 0,15 a 0,50 mm e 0,50 a 1,00 mm foram submetidos à análise de morfologia superficial no aparelho microscópio da Marca Carl Zeiss, Modelo: EVO MA 10. Ao utilizar um feixe de elétrons de alta energia (feixe primário), o equipamento permite a obtenção de imagens com aparência tridimensional e com elevada resolução da superfície. Após incidir na amostra, o feixe primário gera diferentes sinais de acordo com as variações da superfície do sólido. Dentre os sinais obtidos, os mais utilizados para o registro

de imagens são provenientes dos elétrons secundários ou dos elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários possuem energia inferior a 50 eV e o contraste na imagem é dado pela topografia da amostra. Por outro lado, os elétrons retroespalhados são os responsáveis pela formação do contraste em função do número atômico dos elementos químicos presentes na amostra.

3.3.5 Composição química

A determinação da composição do CV e CVA foi realizada pelo microscópio eletrônico de varredura acoplado com espectrômetro de dispersão de energia (Detector por microanálise EDS, modelo INCA X-ACT standard, Oxford) no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU (LMIQ-UFU). A técnica permite a realização de microanálises por espectroscopia de energia dispersiva, que possibilita a identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes no material. O método tem o seguinte fundamento: um feixe de elétrons varre a superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos tipos de sinais que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra. As imagens podem fornecer informações referentes à morfologia e topografia, e a composição química pode ser determinada por detecção de raios-X.

3.4 Equilíbrio de Adsorção

Nos experimentos de equilíbrio de adsorção, os parâmetros analisados foram: o tempo de contato entre o carvão vegetal ativado (adsorvente) e o cobre (adsorvato) presente na cachaça artesanal, temperatura de processo e a faixa granulométrica do adsorvente. Inicialmente o efeito do tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato foi avaliado em 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos. Para o desenvolvimento dos experimentos foi escolhido uma proporção de 1:50 em massa de adsorvente para volume de solução (correspondendo a 1 grama de carvão vegetal ativado para 50 mL de cachaça com concentração de cobre a 100 mg/L) em pH a 3,84. As temperaturas de processo foram de 20 e 60°C. As faixas de granulometrias trabalhadas do carvão vegetal ativado foram: diâmetro inferior a 0,15 mm, 0,15 a 0,50 mm e 0,50 a 1,00 mm. As amostras de cachaça foram colocadas em contato com o CVA em células com camisa termostática. Após completar todos os períodos de tempo de contato, as amostras foram filtradas e a concentração de cobre no filtrado foi determinado

pelo método espectrofotométrico no visível. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas, o percentual de remoção do cobre foi calculado de acordo com a Equação 3.1:

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) 100 \quad (3.1)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do cobre presente na amostra e C_t é a concentração do cobre no tempo t , ambas em mg/L.

A unidade experimental do sistema de equilíbrio de adsorção foi montada com duas células com camisa termostática, dois agitadores magnéticos, um banho termostático com controle de temperatura e um sistema para averiguação das temperaturas dentro das células através do *software LabVIEW*. A unidade é mostrada na Figura 3.3.

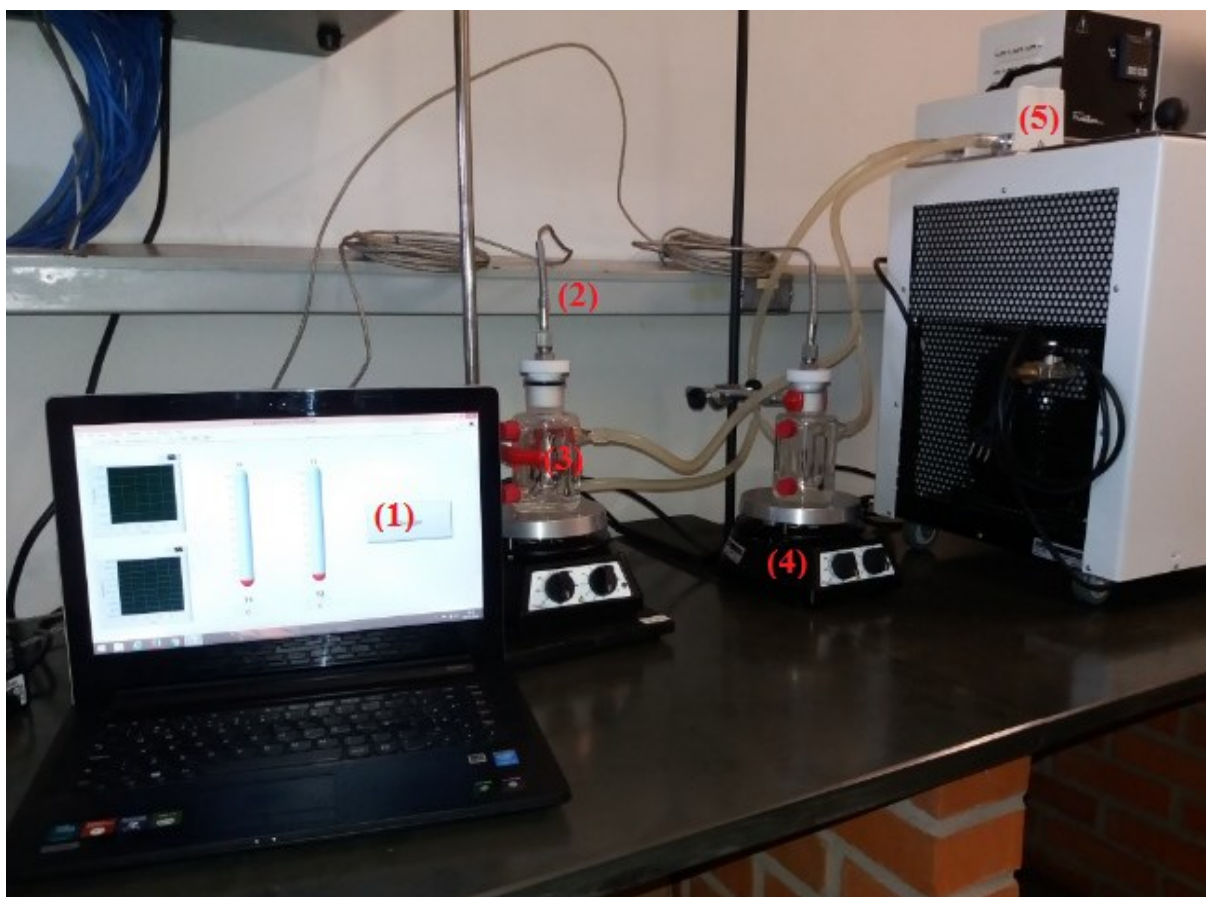


Figura 3.3 – Unidade experimental do sistema de equilíbrio de adsorção: (1) *Software LabVIEW*; (2) Termopar; (3) Célula; (4) Agitador magnético; (5) Banho termostático com controle de temperatura.

3.4.1 Planejamento experimental

Nos experimentos de equilíbrio de adsorção, um planejamento estatístico 2^k foi elaborado para verificar quais variáveis independentes teriam efeito significativo na resposta de remoção do cobre. As variáveis analisadas foram: a granulometria do CVA, tempo e temperatura do processo de adsorção. A Tabela 3.1 mostra a matriz de planejamento 2^k com os valores codificados e originais das variáveis em estudo.

Tabela 3.1 – Matriz de planejamento 2^k com valores codificados e originais das variáveis independentes.

Experimentos	Granulometria (mm)		Tempo (min)	Temperatura (°C)
	X_1		X_2	X_3
1	-1	(<0,15)	-1 (15)	-1 (20)
2	+1	(0,50-1,00)	-1 (15)	-1 (20)
3	-1	(<0,15)	+1 (240)	-1 (20)
4	+1	(0,50-1,00)	+1 (240)	-1 (20)
5	-1	(<0,15)	-1 (15)	+1 (60)
6	+1	(0,50-1,00)	-1 (15)	+1 (60)
7	-1	(<0,15)	+1 (240)	+1 (60)
8	+1	(0,50-1,00)	+1 (240)	+1 (60)

A análise foi efetuada no *software Statistica 7.0* para um nível de confiança de 95%, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com os níveis de significância (p) menores que 5%.

Um planejamento 3^k foi realizado com as variáveis quantitativas, tempo e temperatura, com o objetivo de obter uma superfície de resposta que demonstrasse uma região ótima de trabalho dentro dos limites dos equipamentos experimentais. Para o planejamento foi utilizado o CVA com granulometria 0,50 a 1,00 mm. A Tabela 3.2 mostra a matriz do planejamento 3^k com os valores codificados e originais das variáveis tempo e temperatura com duas réplicas no termo central. A equação de codificação das variáveis é representada pela Equação 3.2:

$$X_i = 2 \left(\frac{\xi_i - \xi_{im}}{d_i} \right) \quad (3.2)$$

Onde:

X_i : valor da variável codificada;

ξ_i : valor original da variável;

ξ_{im} : média entre o maior e menor valor da variável na escala original;

d_i : diferença entre o maior e menor valor da variável na escala original.

Tabela 3.2 – Matriz 3^k com valores codificados e originais das variáveis independentes.

Experimentos	Tempo (min) X_2	Temperatura (°C) X_3
1	-1 (15)	-1 (20)
2	-1 (15)	0 (40)
3	-1 (15)	+1 (60)
4	0 (127)	-1 (20)
5	0 (127)	0 (40)
6	0 (127)	+1 (60)
7	+1 (240)	-1 (20)
8	+1 (240)	0 (40)
9	+1 (240)	+1 (60)
10	0 (127)	0 (40)
11	0 (127)	0 (40)

Com os resultados dos experimentos mostrados na Tabela 3.2, foi possível analisar estatisticamente o comportamento de cada resposta. No *software Statistica 7.0* elaborou-se um modelo estatístico através da regressão múltipla, com as variáveis codificadas para a resposta de remoção do cobre.

3.4.2 Isoterma

Para a construção do gráfico da isoterma de adsorção, 50 mL de amostras de cachaça em duplicatas com concentrações iniciais de 5, 10, 25, 50, 75, 100, 300 e 500 mg/L de cobre foram colocadas nas células de equilíbrio em contato com 1 grama do CVA na granulometria 0,50 a 1,00 mm sob agitação. O tempo de equilíbrio foi de 120 minutos e a temperatura do processo a 20°C. A capacidade de adsorção (q_e) do CVA em equilíbrio foi determinada através da Equação 2.1 e a concentração de cobre no equilíbrio (C_e) de cada amostra foi

determinada pelo método analítico. A partir dos resultados, foi possível montar o gráfico q_e versus C_e .

Os modelos de isoterma de adsorção utilizados para representar os dados experimentais foram o de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich (D–R), Halsey e Harkins–Jura. Os parâmetros foram estimados através do *software Statistica 7.0* pelo método não linear.

3.4.3 Cinética de adsorção

Nos experimentos para avaliar a cinética de adsorção, o procedimento foi semelhante ao da isoterma, porém as concentrações das amostras foram fixadas em 100 mg/L e o que variou foi o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Os tempos escolhidos foram de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos para cada experimento realizado em duplicata, as concentrações de cobre foram determinadas pelo método analítico e a capacidade de adsorção do carvão ativado para cada tempo foi determinada pela Equação 2.1, porém com uma simples mudança na variável C_e para C_t que corresponde a concentração do cobre no fluido no tempo t . Os modelos usados para a representação da cinética de adsorção foram os de Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem, Difusão Intrapartícula e de Elovich e os seus parâmetros foram estimados através do *software Statistica 7.0* pelo método não linear.

3.4.4 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados nas temperaturas de 20, 40 e 60°C, através dos valores obtidos da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) para o CVA com granulometria 0,50 a 1,00 mm e concentração inicial de 100 mg/L de cobre na cachaça. Os valores de ΔG^0 e K_C foram calculados conforme as Equações 2.14 e 2.15, respectivamente. Montou-se o gráfico $\ln K_C$ versus $1/T$ e através do coeficiente angular e linear, da equação de primeiro grau que representou os dados experimentais, foi determinado os parâmetros ΔH^0 e ΔS^0 , respectivamente.

3.5 Leito fixo

Os experimentos da adsorção em leito fixo foram realizados em uma coluna de vidro de 24 cm de comprimento e aproximadamente 3 cm de diâmetro interno com camisa termostática para controle de temperatura, com uma bomba peristáltica e banho termostático, conforme mostrado na Figura 3.4.

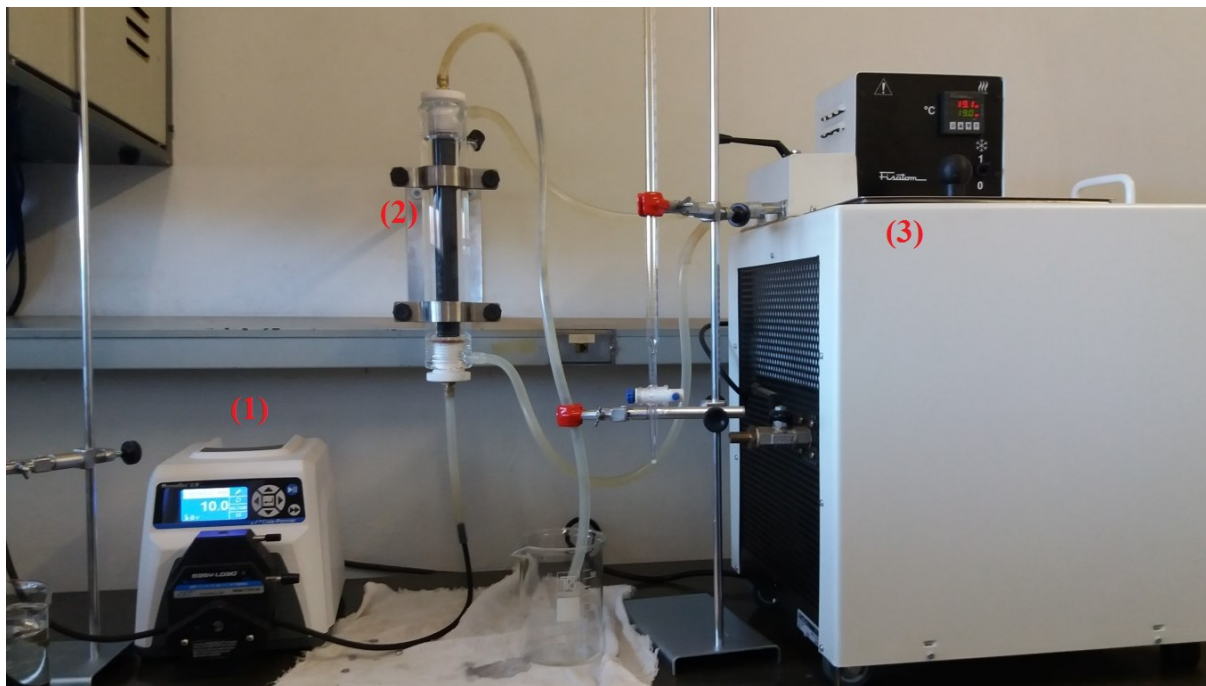


Figura 3.4 – Unidade experimental do sistema contínuo de adsorção: (1) Bomba peristáltica; (2) Coluna do leito; (3) Banho termostático com controle de temperatura.

Inicialmente 1 litro da amostra de cachaça foi contaminada com cobre até obter uma concentração de 10 mg/L, o leito foi preenchido com 30 gramas de CVA com granulometria 0,50 a 1,00 mm e a cachaça contaminada foi processada em duas vazões diferentes, 5 e 10 mL/min. Essas vazões foram escolhidas de acordo com o tempo de detenção hidráulica (TDH), que é o tempo de residência do fluido na coluna vazia. De acordo com Cooney (1999) o TDH pode variar aproximadamente de 15 a 30 minutos para operações reais. Para as vazões de alimentação de 5 e 10 mL/min, o TDH para a coluna utilizada foi de 34 e 17 minutos, respectivamente.

A cachaça contaminada foi bombeada do recipiente até a coluna por uma bomba peristáltica em fluxo ascendente, ou seja, o afluente entrou na parte inferior da coluna e o efluente foi coletado na parte superior. Pequenas alíquotas de 10 mL do efluente foram

coletadas nos intervalos de tempo de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 minutos para determinação da concentração de cobre e posteriormente a construção da curva de ruptura.

Após o tratamento de 1 litro da cachaça contaminada, foram quantificadas do efluente as concentrações de etanol, acidez volátil e ésteres, para identificar se houve a remoção desses compostos além do cobre, isso para ambas as vazões de alimentação (5 e 10 mL/min).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Quantificação dos compostos da cachaça artesanal

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos nos experimentos para determinar alguns compostos da cachaça artesanal coletada, como também os valores máximos de concentração que deve ter cada composto de acordo com a legislação vigente.

Tabela 4.1 – Quantificação de alguns compostos da cachaça artesanal

	Teor alcoólico ^a	Acidez volátil em ácido acético ^b	Ésteres em acetato de etila ^c	Cobre ^d
Cachaça artesanal	40	32,70	279,40	2,39
MAPA	38 – 48	150	200	5,00

a) °GL a 20 °C, b) mg/100 mL álcool anidro, c) mg/100 mL álcool anidro, d) mg/L.

As concentrações de etanol, acidez volátil e cobre demonstraram resultados dentro do que rege a legislação brasileira, porém a concentração do cobre em relação à exportação ficou acima de 2,00 mg/L, com uma média de 2,39 mg/L. Para a concentração de ésteres em acetato de etila observa-se um resultado acima do normal, este resultado pode ser explicado pelo tempo de armazenamento que a cachaça analisada ficou em tonéis de carvalho. De acordo com Nascimento *et al.* (2009) existe a formação de ésteres durante o processo de envelhecimento de cachaças armazenadas em tonéis de madeira. Segundo Cardoso (2013), um aproveitamento maior da primeira fração do destilado, dito como “cabeça” no processo de destilação, leva também o aumento do teor de ésteres.

4.2 Caracterização do carvão vegetal e carvão vegetal ativado

O carvão vegetal utilizado como precursor do processo de ativação foi triturado e as partículas foram separadas em peneiras de 18, 35 e 100 *mesh*. A distribuição granulométrica e o fator de forma das amostras de cada fração de carvão são mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

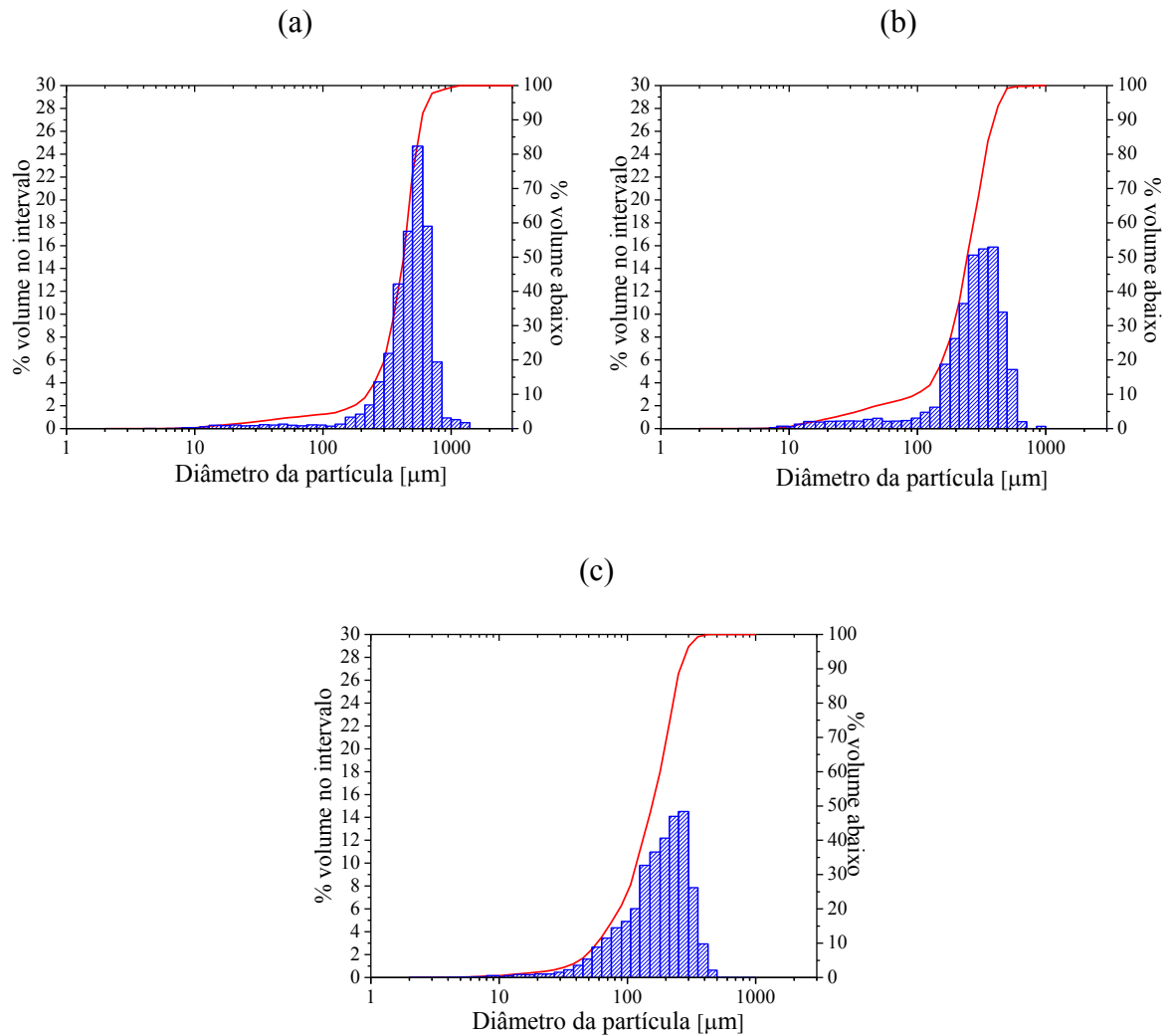


Figura 4.1 – Distribuição granulométrica do carvão vegetal (a) retido entre as peneiras de 18 e 35 *mesh*, (b) retido entre as peneiras de 35 e 100 *mesh*, (c) passante na peneira de 100 *mesh*.

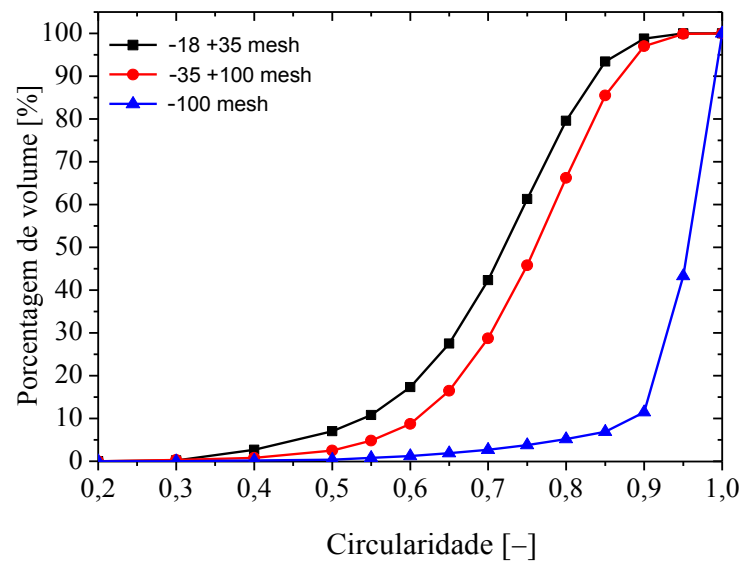


Figura 4.2 – Circularidade das partículas do CVA.

De acordo com a Figura 4.1 (a), (b) e (c), aproximadamente 90% das partículas (d_{90}) têm diâmetro menor que 0,60 mm, 0,40 mm e 0,25 mm, respectivamente. Para o carvão com maior granulometria aproximadamente 49,94% das partículas estão entre 0,50 a 1,00 mm. Para a granulometria média aproximadamente 86,55% das partículas estão entre 0,15 a 0,50 mm. Para o carvão de menor granulometria aproximadamente 47,78% das partículas são menores que 0,15 mm. Esses valores demonstram a discordância entre os resultados analisados no peneiramento e no CAMSIZER.

A Figura 4.2 mostra a circularidade do carvão para cada tipo de granulometria. Nota-se que as partículas menores apresentaram maior circularidade, ou seja, a imagem de sua forma se aproxima mais de um círculo do que as partículas maiores que apresentaram menor circularidade.

Os resultados da área superficial específica, como também da densidade de empacotamento, volume e diâmetro médio dos poros do CV e CVA são mostrados na Tabela 4.2 para cada granulometria.

Tabela 4.2 – Densidade de empacotamento, área superficial específica, volume e diâmetro médio do poro CV e CVA.

Material	Densidade de empacotamento (g/cm³)	Área superficial específica (m²/g)	Volume médio dos poros (cm³/g)	Diâmetro médio dos poros (nm)
CV < 0,15 mm	0,237	2,637	0,006	10,230
CV 0,15 a 0,50 mm	0,212	9,390	0,014	4,429
CV 0,5 a 1,00 mm	0,174	4,100	0,007	6,937
CVA < 0,15 mm	0,236	235,036	0,032	3,416
CVA 0,15 a 0,50 mm	0,207	196,086	0,030	5,923
CVA 0,5 a 1,00 mm	0,173	216,021	0,030	4,608

De acordo com a Tabela 4.2 observa-se que em relação à densidade de empacotamento quanto menor a granulometria do carvão, seja ele ativado ou não, maior é a

densidade. Ao comparar as densidades dos CV e CVA de mesma granulometria nota-se que teve pouca alteração.

Ao analisar os resultados de área superficial específica, o processo de ativação química mostrou-se eficiente ao aumentar a área do carvão vegetal menor que 0,15 mm em aproximadamente 90 vezes, ou seja, de 2,637 para 235,036 m²/g. Os carvões de maiores granulometria também tiveram aumento significativo em suas áreas superficiais. Nos resultados de Costa *et al.* (2015), ao realizarem o mesmo processo de ativação química, obtiveram apenas 5% de aumento na área superficial utilizando o carvão produzido da casca de nozes como precursor, porém este precursor já apresentava uma área superficial considerável, sendo de 407 m²/g.

Na Figura 4.3 foi escolhido o CVA de granulometria 0,50 a 1,00 mm para demonstrar a isoterma de adsorção e dessorção do gás N₂. A escolha por esse tipo de adsorvente explica-se pelo mesmo ter sido utilizado nas análises de isoterma, cinética e termodinâmica de adsorção do cobre presente na cachaça coletada.

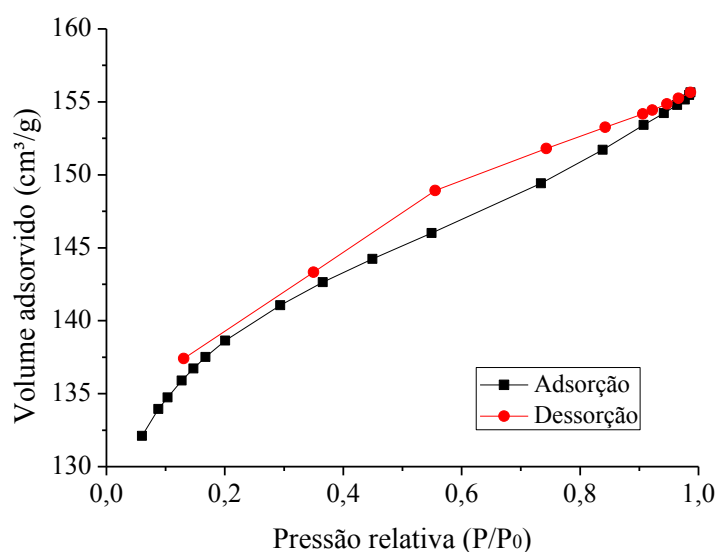


Figura 4.3 – Isotherma de adsorção e dessorção do nitrogênio para o CVA 0,50 a 1,00 mm.

O perfil da isoterma de adsorção/dessorção da Figura 4.3 pertence à isoterma do tipo IV, esse tipo de isoterma é típico de materiais mesoporosos que também pode conter microporos (ZACARONI *et al.*, 2014). O formato da histerese indica a presença de poros em forma de fenda e para esse tipo de poro a adsorção do gás N₂ ocorre geralmente em multicamadas (LOPES *et al.*, 2013).

Todos os carvões podem ser classificados como mesoporos, já que os resultados do diâmetro médio dos poros ficaram entre 2 a 50 nm. De acordo com Claudino (2003) carvões ativos que tem esse tamanho médio de poros são provenientes da ativação química e são importantes para a adsorção em fase líquida.

As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram os resultados da microscopia eletrônica por varredura do CV e CVA.

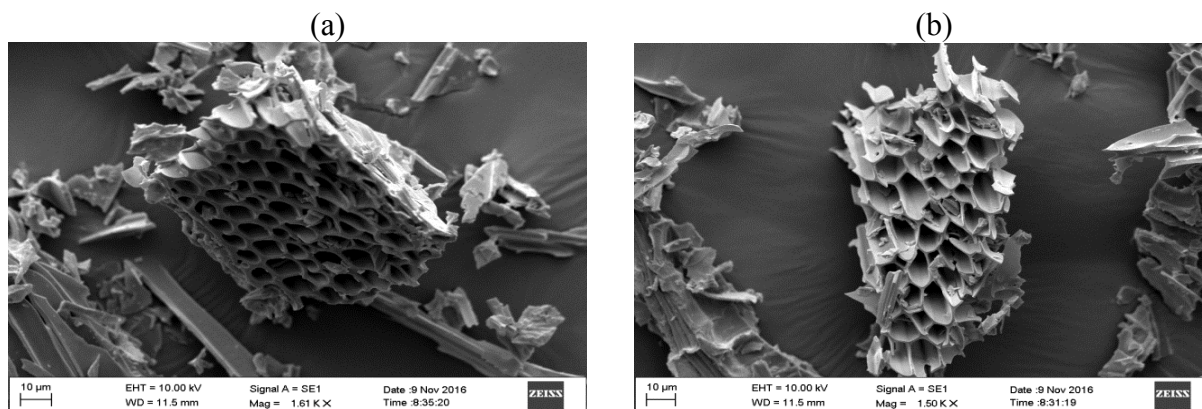


Figura 4.4 – Morfologia dos carvões com granulometria < 0,15 mm. (a) CVA. (b) CV.

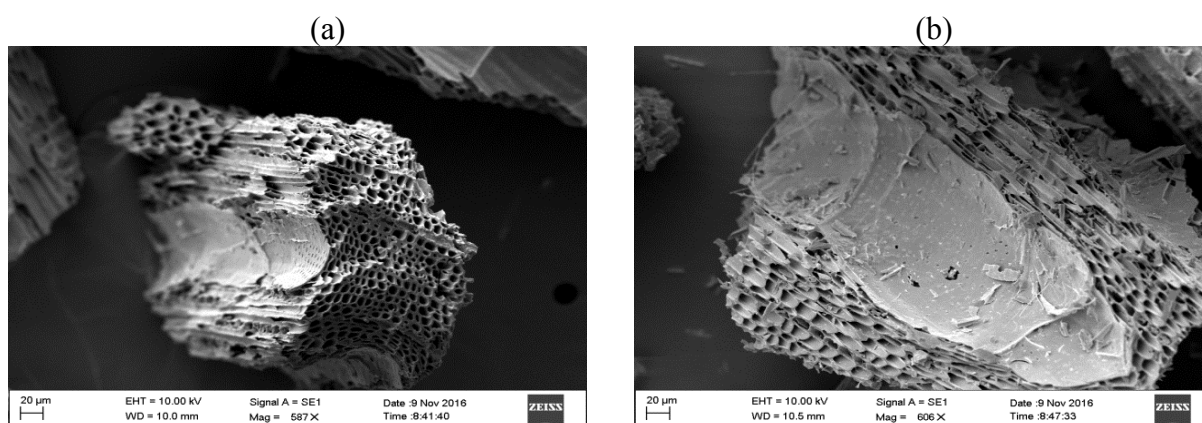


Figura 4.5 – Morfologia dos carvões com granulometria 0,15 a 0,50mm. (a) CVA. (b) CV.

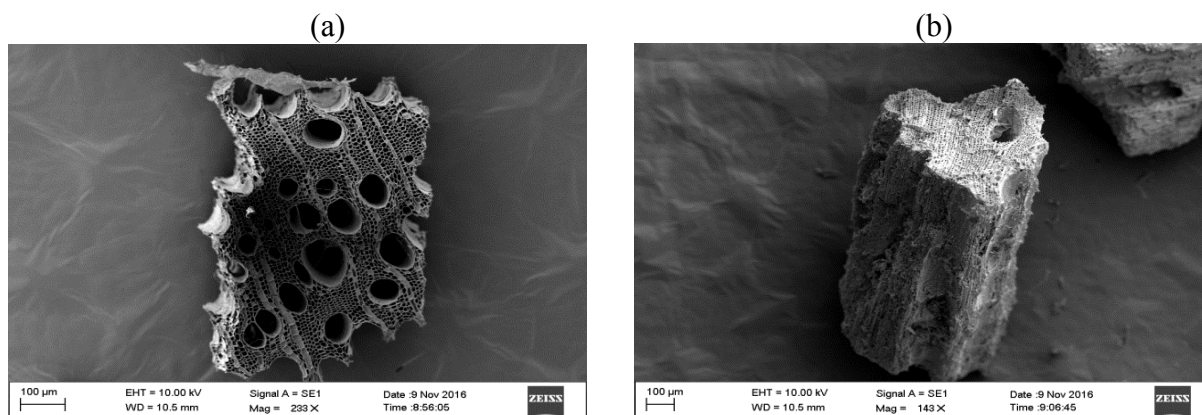


Figura 4.6 – Morfologia dos carvões com granulometria 0,50 a 1,00 mm. (a) CVA. (b) CV.

Em todas as imagens nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 pode-se identificar claramente as superfícies porosas para o CV e CVA, com relativa uniformidade na superfície dos carvões com granulometria menor que 0,15 mm. Nos carvões de granulometrias maiores observa-se uma heterogeneidade no tamanho dos poros.

Em relação à composição química do CV e CVA os resultados são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Composição química do CV e CVA em matéria seca.

Material	C (%)	O (%)	K (%)	Ca (%)	Cl (%)	Cu (%)
CV	79,44	19,42	0,76	0,38	—	—
CVA	99,28	—	—	0,07	0,55	0,10

O carbono é a substância predominante nos carvões, no CV apresentou em sua composição aproximadamente 80%, no CVA o carbono compôs quase sua totalidade, isso por causa do tratamento térmico que eliminou uma grande quantidade de oxigênio. Os outros componentes identificados na amostragem do CVA são devido a impurezas durante o processo de ativação.

4.3 Equilíbrio de adsorção

Os resultados do percentual de remoção do cobre em função do tempo de contato entre a cachaça, com concentração inicial de cobre a 100 mg/L, e o CVA nas temperaturas de 20°C e 60°C são mostrados nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9.

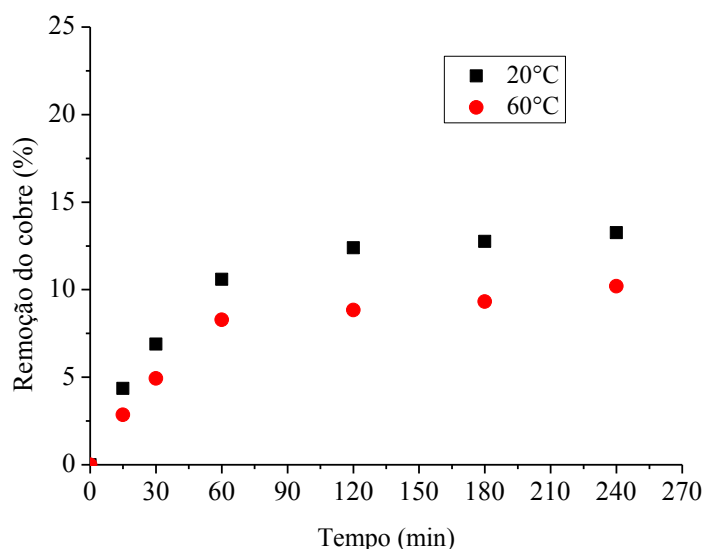


Figura 4.7 – Remoção do cobre em função do tempo para o CVA na granulometria < 0,15 mm.

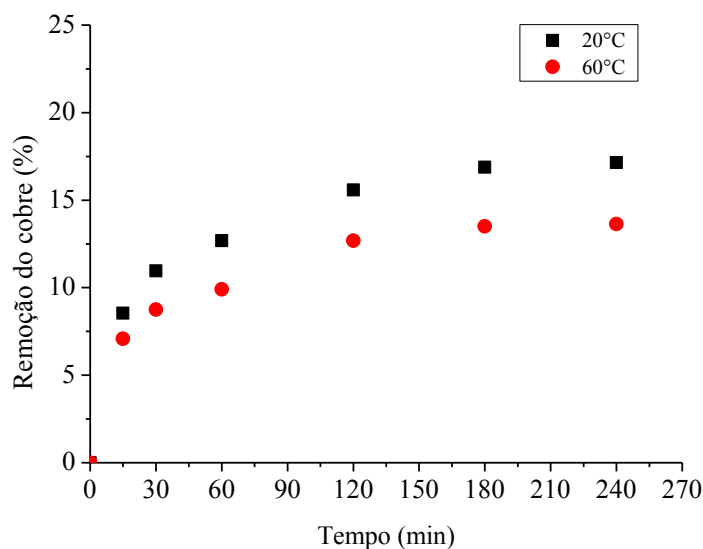


Figura 4.8 – Remoção do cobre em função do tempo para o CVA na granulometria de 0,15 a 0,50 mm.

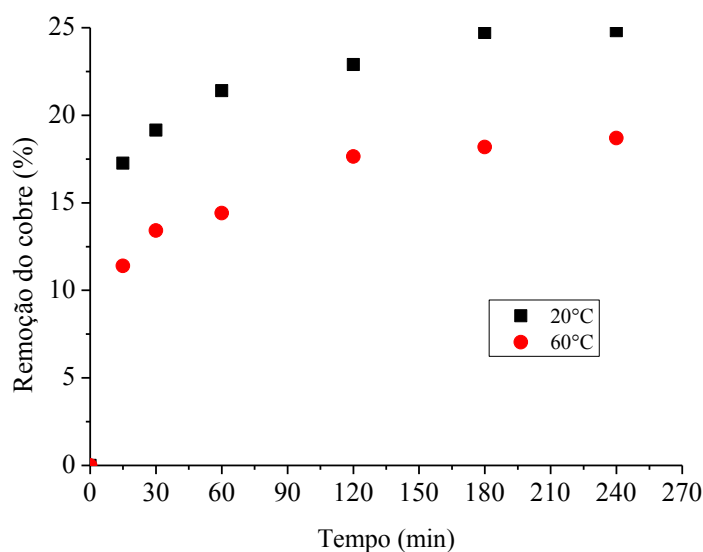


Figura 4.9 – Remoção do cobre em função do tempo para o CVA na granulometria de 0,50 a 1,00 mm.

Os gráficos demonstram a influência do tempo de contato entre a cachaça e o CVA para a remoção do cobre. Os resultados obtidos em duplicatas mostraram pouca variabilidade. A partir de 120 minutos o CVA começou a saturar para todas granulometrias nas diferentes temperaturas. Zacaroni *et al.* (2014) encontraram um tempo de saturação de 120 minutos para argila natural e de 360 minutos para o carvão ativo comercial na remoção do cobre em cachaça.

O aumento na temperatura do processo de adsorção fez com que diminuísse a eficiência do CVA na remoção do cobre. O CVA na granulometria de 0,5 a 1,00 mm obteve a

maior remoção, sendo de aproximadamente 24,83% do cobre presente na cachaça coletada no tempo de 240 minutos a 20°C. O percentual de remoção foi relativamente baixo se compararmos a outros trabalhos que utilizaram carvões ativados comerciais. Esse fato pode ser explicado pela menor área superficial do CVA produzido e por esse tipo de adsorvente não ser seletivo, pois o processo de adsorção para esse material é caracterizado por ser de natureza física.

Zacaroni *et al.* (2014) utilizaram no experimento de equilíbrio de adsorção a mesma proporção de 1:50 em massa de adsorvente (g) por volume de cachaça (mL), e encontraram um percentual de remoção para a argila natural e para o carvão ativado comercial de 68,7% e 98,3%, respectivamente.

4.3.1 Planejamento experimental

Com os dados obtidos nos experimentos de equilíbrio de adsorção foi possível analisar, através de métodos estatísticos, os efeitos das variáveis controladas nos resultados para a remoção do cobre em cachaça.

A Tabela 4.4 mostra o resultado da matriz do planejamento 2^k com os valores codificados e originais das variáveis em estudo e a resposta do percentual de remoção do cobre.

Tabela 4.4 – Matriz do planejamento 2^k com valores codificados e originais das variáveis.

Experimentos	Granulometria (mm) X_1		Tempo (min) X_2	Temperatura (°C) X_3	Remoção do cobre (%) Y
1	-1	(<0,15)	-1 (15)	-1 (20)	4,36
2	+1	(0,50-1,00)	-1 (15)	-1 (20)	17,26
3	-1	(<0,15)	+1 (240)	-1 (20)	13,25
4	+1	(0,50-1,00)	+1 (240)	-1 (20)	24,83
5	-1	(<0,15)	-1 (15)	+1 (60)	2,86
6	+1	(0,50-1,00)	-1 (15)	+1 (60)	11,40
7	-1	(<0,15)	+1 (240)	+1 (60)	11,19
8	+1	(0,50-1,00)	+1 (240)	+1 (60)	18,70

A análise foi efetuada no *software Statistica 7.0* para um nível de confiança de 95%, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros com os níveis de significância (p)

menores que 5%. Todas as variáveis analisadas obtiveram efeito significativo como mostrado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Variáveis com efeitos significativos para a resposta de remoção do cobre.

Variáveis e interações	Efeito	Desvio padrão	p
Granulometria	10,132	0,362	0,0001
Tempo	8,022	0,362	0,0002
Temperatura	-3,887	0,362	0,0017

Observa-se que das variáveis analisadas, a granulometria foi a que teve maior efeito significativo no processo de adsorção do cobre na cachaça analisada.

Elaborou-se um planejamento 3^k com as variáveis quantitativas, tempo e temperatura, para determinar um modelo que representa-se a remoção do cobre na cachaça analisada. A faixa granulométrica do CVA escolhida para o planejamento foi de 0,50 a 1,00 mm, pois demonstrou maior poder de remoção do cobre de acordo com os resultados mostrados na Figura 4.8. A Tabela 4.6 mostra a matriz do planejamento 3^k .

Tabela 4.6 – Matriz planejamento 3^k com duas réplicas no termo central.

Experimentos	Tempo (min) X_2	Temperatura (°C) X_3	Remoção do cobre (%) Y
1	-1 (15)	-1 (20)	17,26
2	-1 (15)	0 (40)	14,54
3	-1 (15)	+1 (60)	11,40
4	0 (127)	-1 (20)	22,90
5	0 (127)	0 (40)	19,59
6	0 (127)	+1 (60)	17,64
7	+1 (240)	-1 (20)	24,83
8	+1 (240)	0 (40)	20,21
9	+1 (240)	+1 (60)	18,70
10	0 (127)	0 (40)	18,89
11	0 (127)	0 (40)	19,23

Com os dados da Tabela 4.6 determinou-se os coeficientes do modelo pela regressão múltipla no *software Statistica 7.0*. Os resultados são mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Resultados da regressão múltipla do planejamento estatístico.

Variáveis	Coefficiente de Regressão	Desvio padrão	p
Termo Independente	19,312	0,285	0,0000
(X_2) Tempo (L)	3,423	0,227	0,0000
Tempo (Q)	-2,051	0,349	0,0020
(X_3) Temperatura (L)	-2,875	0,227	0,0001
Temperatura (Q)	0,843	0,349	0,0605
Tempo (L) e Temperatura (L)	-0,067	0,278	0,8178
$R^2 = 0,9883$			

L = Linear, Q = Quadrático.

A Equação 4.1 representa o modelo completo para o percentual de remoção do cobre presente na cachaça artesanal analisada, com as variáveis codificadas. Para um nível de significância de 5%, a interação do tempo com a temperatura não possui efeito significativo, porém não pode dizer o mesmo para o termo quadrático da temperatura, pois o valor do p ficou próximo a 0,05.

$$Y = 19,312 + 3,423X_2 - 2,051X_2^2 - 2,875X_3 + 0,843X_3^2 - 0,067X_2X_3 \quad (4.1)$$

O coeficiente de correlação (R^2) obtido foi de 0,9883, isso indica que os resultados foram explicados pela equação empírica proposta com 98,83%. Esses resultados apresentam uma boa concordância entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo, expresso na Figura 4.10.

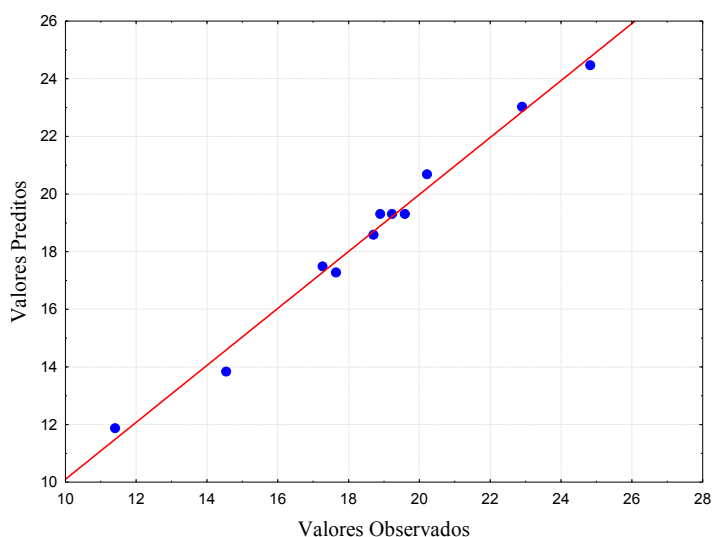


Figura 4.10 – Valores preditos por valores experimentais pelo modelo.

Pela Figura 4.11 pode-se observar que os resíduos se mostraram independentes e aleatoriamente distribuídos, o que indica uma distribuição não tendenciosa na resposta de remoção do cobre nos experimentos realizados.

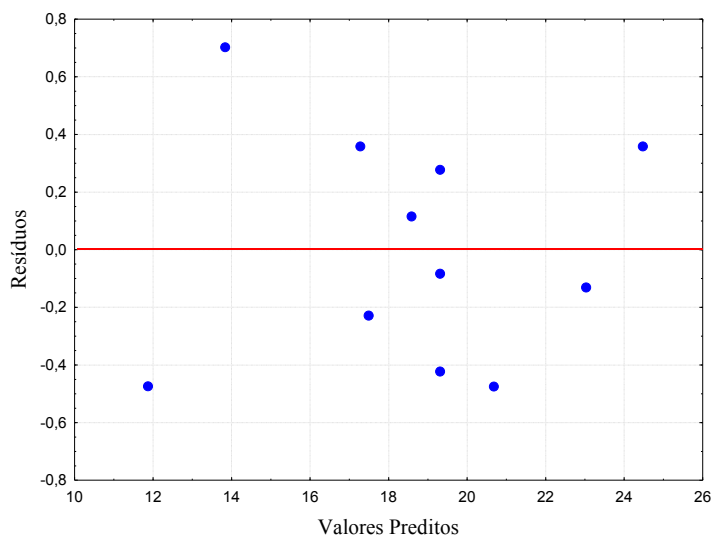


Figura 4.11 – Distribuição dos resíduos para a resposta de remoção do cobre.

Com o modelo estatístico foi possível construir a superfície de resposta e identificar os valores de tempo e temperatura que otimizaria a remoção do cobre pelo CVA, na faixa experimental investigada. A Figura 4.12 ilustra a superfície de resposta para a remoção do cobre em função das variáveis independentes tempo e temperatura.

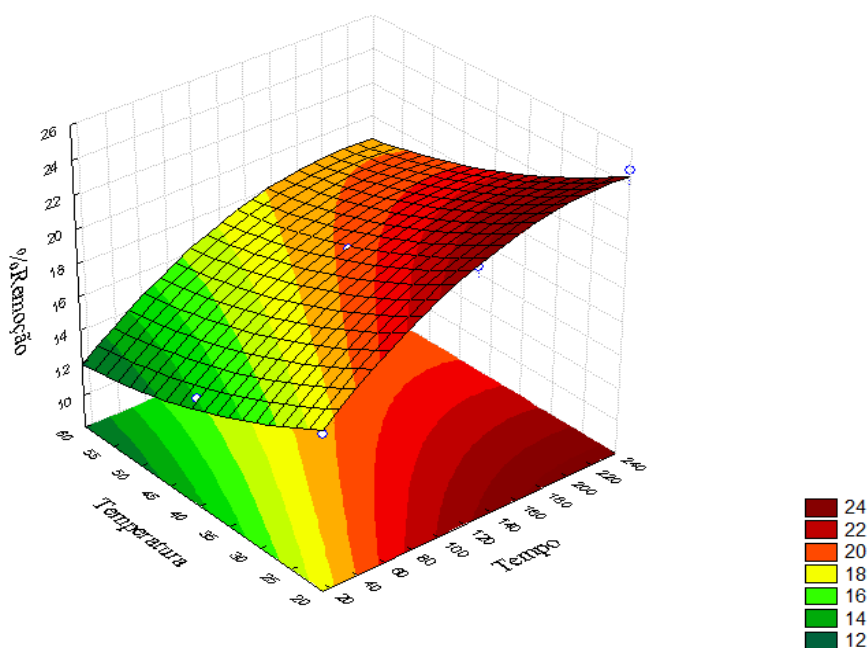


Figura 4.12 – Superfície de resposta para remoção do cobre em função do tempo e temperatura.

Na análise da superfície de resposta pela Figura 4.12 pode-se observar que a região de máxima remoção do cobre, dentro da faixa experimental estabelecida, encontra-se no tempo mínimo de 120 minutos a uma temperatura de 20°C.

4.3.2 Isoterma

A isoterma de adsorção foi elaborada conforme as condições ótimas prevista no planejamento estatístico, com o CVA na faixa de 0,50 a 1,00 mm, na temperatura de 20°C e com o tempo de saturação de 120 minutos. A Figura 4.13 mostra os pontos experimentais obtidos.

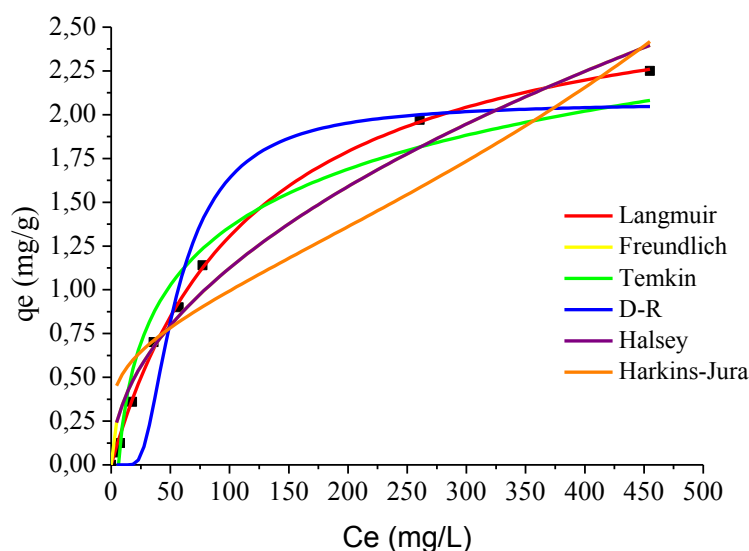


Figura 4.13 – Isoterma de adsorção do cobre pelo CVA na granulometria de 0,50 a 1,00 mm.

A isoterma da Figura 4.13, segundo a literatura, apresenta uma forma favorável para os pontos experimentais. De acordo com os dados, o CVA utilizado nos experimentos têm capacidade máxima de adsorção no equilíbrio de aproximadamente 2,25 mg/g para o cobre presente na cachaça artesanal. Cantão *et al.* (2010) utilizaram compostos aluminossilicatos para a remoção do cobre presente em aguardente e obtiveram resultados de capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 50 mg/g para a zeólita e 90 mg/g para bentonita. Já Zacaroni *et al.* (2014) obtiveram os resultados de 10,7 mg/g ao utilizarem a argila natural e 5,9 mg/g com o carvão ativo comercial.

Os parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção foram estimados através do *software Statistica 7.0* na estimação não linear e os resultados dos parâmetros são mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Parâmetros estimados dos modelos de isoterma de adsorção.

Modelos	Parâmetros	Resultados	Desvio padrão
Langmuir	K_L	0,0085	0,0003
	q_{\max}	2,8454	0,0459
	R^2	0,9991	—
Freundlich	K_F	0,1126	0,0276
	n	2,0017	0,1769
	R^2	0,9743	—
Temkin	A	0,1717	0,0427
	B	0,4776	0,1717
	R^2	0,9481	—
D-R	q_{\max}	2,0709	0,1701
	β	$2,79 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$
	R^2	0,9171	—
Halsey	K_H	79,0686	10,1371
	N	-2,0023	0,1759
	R^2	0,9705	—
Harkins-Jura	A	7,9520	0,0000
	B	7,9178	0,2273
	R^2	0,8321	—

Ao analisar o termo R^2 na tabela, o modelo de Langmuir é o que descreve melhor os dados experimentais, esse modelo representa melhor a adsorção em monocamada. De acordo com os parâmetros do modelo de Langmuir o CVA utilizado no experimento tem capacidade

de adsorção máxima de aproximadamente 2,84 miligramas de cobre por grama de CVA, no modelo de D-R essa capacidade máxima cai para 2,07 mg/g. De acordo com McCabe *et al.* (1985) quando $K_L C_e$ é menor que 1 a isoterma adquire um comportamento próximo da forma linear, isto pode ser observado nos pontos experimentais onde C_e é menor que 100 mg/L. Ao analisar o parâmetro n do modelo de Freundlich, o valor estimado encontra-se entre 1 e 10, o que segundo Brandão (2006) indica uma adsorção favorável.

Zacaroni *et al.* (2014) estimaram os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich na isoterma de adsorção do cobre presente na cachaça pelo carvão ativo comercial e argila natural. Os resultados para o parâmetro K_L do modelo de Langmuir foram de 0,0074 e 0,0076 para o carvão ativo comercial e argila, respectivamente, bem próximo do valor estimado para o CVA produzido.

Rao *et al.* (2016) estimaram os parâmetros dos mesmos modelos citados no presente trabalho para a adsorção do cobre em solução aquosa usando uma semente (*Caryotaurens*), proveniente da Índia, modificada quimicamente como adsorvente. Os dados da isoterma de equilíbrio foram analisados e a isoterma de Langmuir foi a que apresentou melhor ajuste em temperaturas mais elevadas, para baixas temperaturas a isoterma de Freundlich foi a melhor que ajustou os dados experimentais.

4.3.3 Cinética de adsorção

A Figura 4.14 mostra o gráfico da cinética de adsorção do cobre presente em cachaça artesanal com o adsorvente CVA produzido na granulometria de 0,50 a 1,00 mm a 20 °C.

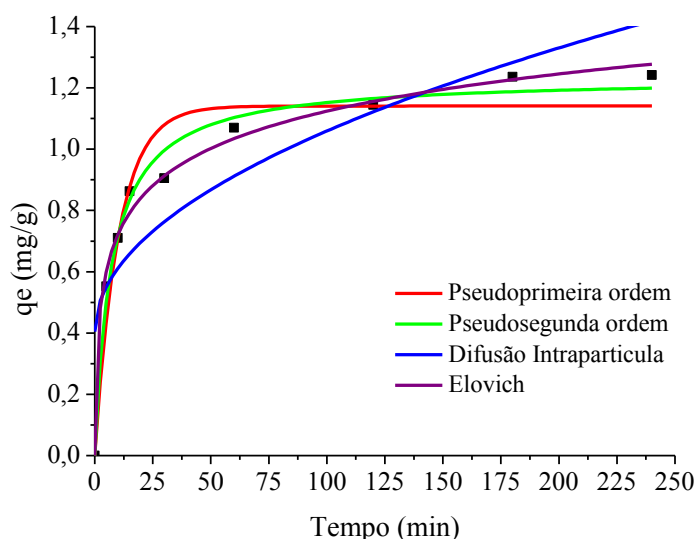


Figura 4.14 – Influência do tempo em relação à capacidade de adsorção do CVA.

As curvas da cinética de adsorção são frequentemente usadas para explicar o mecanismo de adsorção. Observa-se que a saturação do cobre no CVA ocorreu em torno de 120 minutos, esse é o tempo que leva para preencher toda área superficial do carvão ativado com o cobre e possivelmente outras substâncias presentes na cachaça.

Os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich para remoção do cobre presente na cachaça, são mostrados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Parâmetros estimados dos modelos de cinética de adsorção em equilíbrio.

Modelos	Parâmetros	Resultados	Desvio padrão
Pseudoprimeira ordem	k_1	0,0976	0,0162
	q_e	1,1408	0,0467
	R^2	0,9473	—
Pseudosegunda ordem	k_2	0,1125	0,0300
	q_e	1,2350	0,0157
	R^2	0,9867	—
Difusão Intrapartícula	K_p	0,0655	0,0136
	C	0,4046	0,1164
	R^2	0,7682	—
Elovich	β	5,6898	0,3510
	α	1,0500	0,3064
	R^2	0,9917	—

No modelo de pseudoprimeira ordem, o parâmetro q_e mostra que a capacidade de adsorção no equilíbrio do CVA, para uma amostra de 50 mL de cachaça com 100 mg/L de cobre, foi de 1,1408 mg/g. Observa-se que o modelo de pseudosegunda ordem representou melhor os dados experimentais comparado ao pseudoprimeira ordem e o valor do parâmetro q_e foi de 1,235 mg/g.

Ao analisar o termo R^2 pode-se concluir que o modelo de Difusão Intrapartícula não representou bem os dados e que o modelo de Elovich é o mais adequado para representação dos resultados experimentais, com o valor do $R^2 = 0,9904$.

Vieira *et al.* (2010), com 1 grama do biopolímero sintetizado a partir do mesocarpo do coco de babaçu em 100 mL de aguardente de cana-de-açúcar com 8 mg/L de cobre, obtiveram um tempo de saturação de 30 minutos e o processo cinético seguiu o modelo de pseudosegunda ordem. Para Alvarez *et al.* (2011), a resina de troca iônica saturou-se em 60 minutos após o contato com a tequila com 200 mg/L de cobre. Zacaroni *et al.* (2014) trabalharam na mesma proporção do presente trabalho (1 grama de adsorvente para 50 mL de solução) e o tempo de saturação para a argila natural e carvão ativo comercial foram de 120 e 360 minutos, respectivamente, para uma cachaça com 9,5 mg/L de cobre e o modelo que melhor representou os dados experimentais foi o de pseudosegunda ordem.

4.3.4 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos ajudam a descrever a natureza do processo de adsorção e mostram se o processo é espontâneo ou não. A Tabela 4.10 mostra os resultados de ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0 para a adsorção do cobre em cachaça pelo CVA com granulometria de 0,50 a 1,00 mm.

Tabela 4.10 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do cobre pelo CVA.

Temperatura (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)
20	-6,3667		
40	-6,2856	-8,0476	-0,0057
60	-6,1357		

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.10, os valores de ΔG^0 foram negativos em todas as temperaturas, isso demonstra que o processo foi espontâneo e a espontaneidade diminui com o aumento da temperatura.

Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 foram calculados de acordo com a equação da reta mostrada na Figura 4.15.

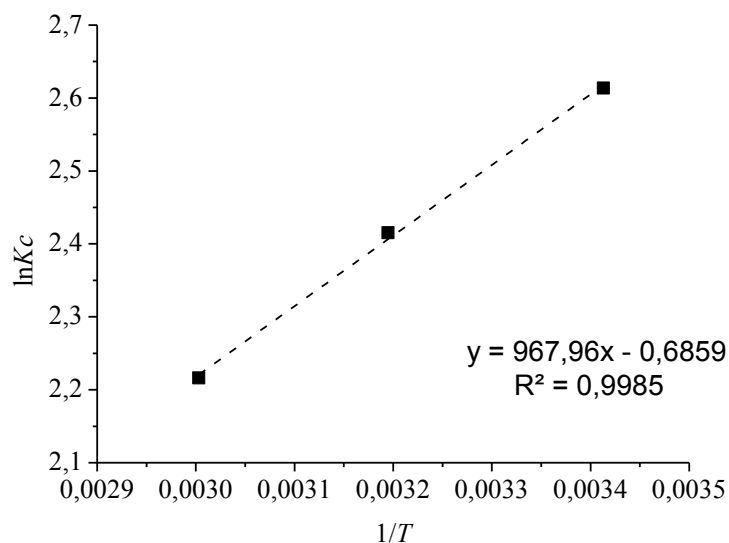


Figura 4.15 – Gráfico do $\ln K_c$ vs. $1/T$ para adsorção do cobre em CVA.

O valor negativo de ΔH^0 mostra que o processo é exotérmico, o que é comprovado no experimento de equilíbrio, onde na temperatura de 20°C obteve-se maior remoção do cobre ao comparado com a temperatura de 60°C. O valor em módulo de ΔH^0 foi menor que 25 kJ/mol, que de acordo com Nascimento *et al.* (2014), indica um processo de adsorção de natureza física. O valor $-0,0057$ na variação da entropia indica um pequeno grau de organização das moléculas de cobre ao se acomodarem na superfície do CVA.

As propriedades termodinâmicas estão relacionadas com o tipo de adsorvente a ser utilizado no processo de adsorção. Rao *et al.* (2016) apresentaram resultados diferentes nos parâmetros ΔH^0 e ΔS^0 para uma semente *Caryota urens*, originária de uma planta típica da Índia tratada quimicamente para ser utilizada como adsorvente na remoção do cobre em solução aquosa. Seus parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção foi espontâneo e a espontaneidade aumenta com o aumento da temperatura, endotérmico pela análise de entalpia e aleatório de acordo com a análise de entropia.

Estudos com bioadsorventes vêm sendo realizados como forma de reaproveitamento de resíduos agrícolas, por serem menos onerosos, eficazes e fáceis de processar, além de apresentar potencial na remoção de metais pesados em fluidos. Schwantes *et al.* (2016) calcularam os parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção do cobre em água, utilizando a casca da mandioca como adsorvente, o processo mostrou ser endotérmico, espontâneo e de natureza física pelos baixos valores da variação de entalpia. Mushtaq *et al.* (2016) sintetizaram um biocompósito, a partir da semente *Eriobotrya japonica*, para adsorver

o cobre em solução aquosa, e os estudos termodinâmicos indicaram que o processo foi exotérmico, espontâneo e podendo ser de natureza química devido a elevada variação de entalpia que está relacionada a energia de ligação entre o cobre e os sítios ativos na superfície do adsorvente.

4.4 Leito fixo.

Após os ensaios de equilíbrio, analisou-se o CVA em leito fixo para verificar sua viabilidade na remoção do cobre sem alterar as características peculiares da cachaça artesanal.

Primeiramente gerou-se a curva de ruptura com o CVA produzido na granulometria 0,50 a 1,00 mm nas vazões de 10 e 5 mL/min a 20°C, para obtenção da capacidade de saturação do adsorvente e determinar o comprimento da zona de transferência de massa (ZTM). Os resultados são mostrados na Figura 4.16.

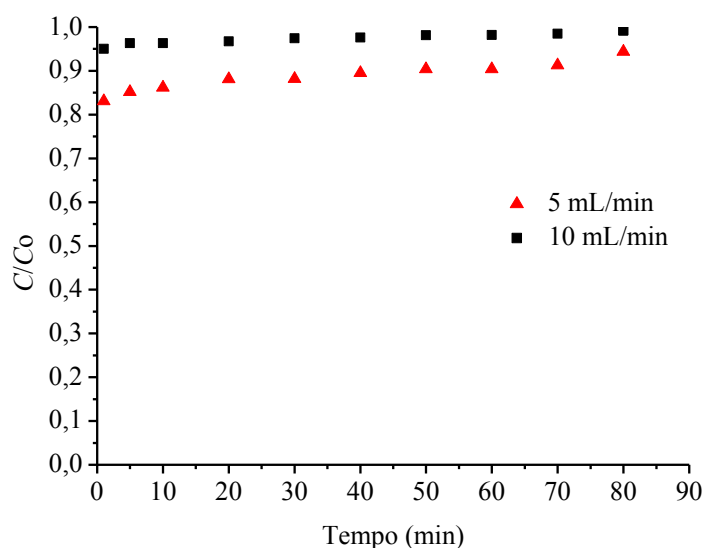


Figura 4.16 – Curva de ruptura para o CVA produzido na vazão de 10 e 5 mL/min.

Observa-se que a curva não obteve o perfil descrito pela literatura e que a área acima da curva até C/C_0 igual a 1, em ambos os gráficos, é muito pequena ou quase nula, isso demonstra que o leito não teve capacidade de remoção significativa do cobre presente na cachaça. Possivelmente estes resultados podem estar relacionados ao tamanho da coluna, pois a vazão de alimentação do processo foi baixa. Outra hipótese que pode ser levantada é o fato do adsorvente não ser seletivo, adsorvendo em sua superfície possivelmente outras substâncias.

Alvarez *et al.* (2011) trataram 5,3 litros de tequila em leito fixo com a resina de troca iônica na vazão de 0,6 mL/min e temperatura de 25 °C, contendo 7,3 mg/L de cobre inicialmente. A coluna com 1 grama de resina foi operada por 30 horas sem observar uma quantidade significativa de cobre no efluente.

Diante dos resultados apresentados um carvão ativo vegetal da marca AcquaCarbo na granulometria de 0,70 a 1,70 mm foi usado para a comparação dos resultados. A coluna foi preenchida com 91,78 gramas de carvão ativado e alimentada a uma vazão de 10 mL/min de cachaça com 10 mg/L de cobre. A Figura 4.17 mostra a curva de ruptura obtida pelo carvão ativo comercial.

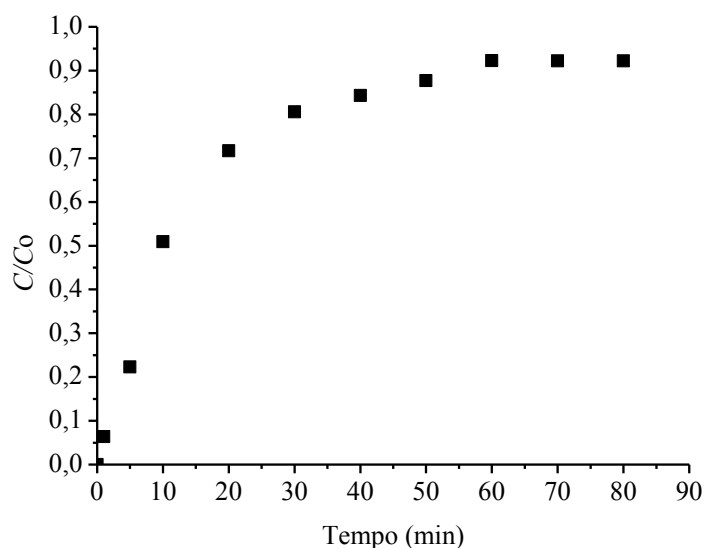


Figura 4.17 – Curva de ruptura para o carvão ativo comercial.

A legislação internacional estabelece uma concentração de cobre em destilados de 2 mg/L, ao analisar a figura acima, esta concentração no efluente foi atingida aos 5 minutos de operação aproximadamente e o tempo de saturação foi em torno de 60 minutos. A curva não obteve o mesmo formato descrito na literatura, porém foi possível calcular o tamanho da ZTM e a capacidade total de adsorção do leito conforme mostrado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Parâmetros do processo de adsorção em leito fixo com o carvão vegetal ativo comercial.

Parâmetros do processo	
t_b	5 minutos
t_x	60 minutos
H_b	2 cm
H_{LUB}	22 cm
W_{sat}	0,0218 mg/g

O comprimento da ZTM (H_{LUB}) foi de 22 cm, representando 91,67% do comprimento total da coluna e apenas 2 cm do leito foi utilizado de forma útil. O CVA comercial conseguiu remover o cobre, porém obteve uma capacidade total de remoção baixa ($W_{sat} = 0,0218$ mg/g) e a ZTM muito larga para a coluna utilizada. Dentro das condições de processo analisadas seria necessária uma coluna maior para melhor aproveitamento do adsorvente utilizado.

As concentrações de etanol, acidez e ésteres foram determinadas após o tratamento de 1 litro de cachaça contaminada com 10 mg/L de cobre. A Tabela 4.12 demonstra os resultados obtidos para o CVA na granulometria 0,50 a 1,00 mm nas vazões de processo de 5 e 10 mL/min e para o carvão ativo comercial usados como adsorventes.

Tabela 4.12 – Resultados de alguns compostos da cachaça após o tratamento em leito fixo.

	Cachaça Artesanal	CVA ^a	CVA ^b	Carvão ativo comercial	Unidades
Teor alcoólico	40,00	37,40	36,60	37,40	°GL a 20°C
Acidez	130,80	166,80	172,80	93,60	mg de ácido acético/100 mL de amostra
Ésteres	111,76	107,36	105,6	95,04	mg acetato de etila/ 100 mL de amostra
Cobre	10	9,92	9,46	9,22	mg/L

Cachaça processada no leito com CVA nas vazões em a) 10 ml/min e b) 5mL/min.

De acordo com os resultados da Tabela 4.12, para o tratamento da cachaça com o CVA para ambas as vazões de alimentação, observou-se um aumento no teor de acidez, esta elevação pode estar relacionada com a etapa final da ativação, onde utilizou solução ácida para desobstrução dos poros do CVA, mesmo após tê-lo lavado com água destilada. Para os

outros composto houve uma redução insignificante após o tratamento de 1 litro da cachaça. Para o carvão ativo comercial houve a redução nos teores de todos os compostos, porém a redução do cobre não foi o suficiente para adequar a bebida dentro dos padrões de exportação. De acordo com a curva de ruptura (Figura 4.16), nas condições analisadas, o tratamento da cachaça em leito fixo com o carvão ativo comercial teria que ser paralisado após os 5 minutos de operação, onde a concentração de cobre atingiu os 2 mg/L, representando aproximadamente 50 mL de cachaça tratada.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Considerando os principais resultados obtidos podem-se destacar as seguintes conclusões:

- A cachaça coletada para análise se mostrou dentro dos padrões estabelecido pelo MAPA em relação ao teor alcoólico, acidez e cobre. A concentração de ésteres ficou acima do estabelecido pela legislação, este fato pode ser explicado devido ao tempo em que a cachaça ficou exposta em tonéis de carvalho. Em relação à exportação a concentração do cobre ficou um pouco acima do exigido.
- O processo de ativação do carvão vegetal além de aumentar o teor de carbono em 19,84% mostrou-se eficiente em relação à área superficial específica, tendo um aumento significativo em todas as granulometrias, chegando a aumentar 90 vezes a superfície do carvão vegetal na granulometria menor que 0,15 mm.
- Nos resultados de equilíbrio de adsorção o CVA produzido obteve um percentual de remoção do cobre de 24,83% com a granulometria de 0,50 a 1,00 mm, com um tempo de contato de 240 minutos a 20 °C, resultado este considerado baixo em relação a outros adsorventes de alguns trabalhos com a mesma proporção de adsorvente e amostra reportados na literatura. Observou-se também, que quanto maior é a temperatura no processo de adsorção menor é a capacidade do CVA produzido em adsorver o cobre na cachaça.
- Através do planejamento estatístico observou-se que as variáveis: tempo de contato, temperatura e granulometria do CVA tem efeito significativo na resposta do percentual de remoção do cobre na faixa experimental trabalhada. De acordo com a superfície de resposta a faixa ótima de trabalho dentro dos limites estabelecido nos experimentos é na temperatura de 20°C e no tempo mínimo de 120 minutos. O modelo estatístico para as variáveis codificadas foi satisfatório na descrição dos resultados experimentais.
- A capacidade máxima em equilíbrio do CVA na remoção do cobre foi de 2,25 mg/g. A isoterma de Langmuir foi a melhor que representou os dados experimentais, apresentando uma forma levemente favorável. Na cinética de adsorção, o melhor modelo que representou os dados experimentais foi o de Elovich. Em relação à termodinâmica de adsorção, os parâmetros mostraram que o processo é de natureza física, espontâneo, exotérmico e com um pequeno grau de organização.

- Em leito fixo o CVA não conseguiu remover a quantidade de cobre necessária para enquadrar a cachaça com 10 mg/L de cobre dentro dos padrões de exportação. O carvão ativo comercial utilizado conseguiu baixar a concentração do cobre para 2 mg/L nos primeiros 5 minutos de processo. O tamanho da ZTM dentro do leito foi de 22 cm, considerado um tamanho impróprio para o tipo de coluna utilizada nas condições experimentais analisadas.
- As concentrações de etanol, acidez e ésteres variaram depois do tratamento de 1 litro da cachaça contaminada com 10 mg/L de cobre em leito fixo. A variação mais significativa foi no aumento no teor de acidez da cachaça (32%) após a mesma ser tratada com CVA a 5 mL/min.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, algumas sugestões para trabalhos futuros foram elaboradas, sendo estas:

- Realizar a análise da composição química do eucalipto em relação à quantidade de carbono fixo, teor de lignina, cinzas e voláteis, pois os mesmos afetam diretamente na qualidade do carvão ativado.
- Realizar a ativação física do CV e comparar com a ativação química com concentrações mais elevadas do agente ativante ZnCl_2 , nas temperaturas maiores que 600°C no tratamento térmico. Utilizar os mesmos processos de ativação para diferentes precursores, como por exemplo, resíduos agrícolas.
- Analisar a química de superfície do carvão ativado, determinando a acidez total que é responsável pela adsorção de íons metálicos.
- Analisar outros tipos de adsorventes no processo de adsorção do cobre presente em cachaças artesanais, como por exemplo, zeólitas, ácido nióbico e *char* (resíduo da pirólise rápida).
- Realizar experimentos de adsorção do cobre em alta concentração em soluções hidroalcoólicas e cachaças recém-destilladas, utilizando o CVA produzido.
- Estudar a redução de outros tipos de contaminantes na cachaça artesanal além do cobre, como por exemplo, o metanol e o carbamato de etila.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Aguardente de cana – determinação do teor alcoólico NBR 13920/ Agosto 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Aguardente de cana – determinação de cobre NBR 13921/ Agosto 1997.

ALBUQUERQUE, E. C. J. Produção e caracterização de carvão ativado para remoção de microcistinas. 2006. 237 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas. São Paulo.

ALMEIDA, A. M. Estudo numérico de colunas de adsorção de leito fixo. 2012. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PPGEQ, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

ALVAREZ, A. C.; GONZALEZ, A. H.; CASILLAS, N.; RAMIREZ, R. P.; ESPINOSA, M. E.; SOTO, V.; CRUZ, W.; SOTO, M. B.; SALAZAR, S. G. Cu(II) removal from tequila using an ion-exchange resin. Food Chemistry, v. 127, p. 1503-1509, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.02.004>

AMPAQ – ASSOCIAÇÃO MINEIRA DOS PRODUTORES DE CACHAÇA DE QUALIDADE. Disponível em:
<http://www.ampaq.com.br/?op=conteudo&id=128&menuId=146>. Acesso em: 10 junho. 2017.

ANDRADE-SOBRINHO, L. G de; BOSCOLO, M.; LIMA-NETO, B. dos S.; FRANCO, D. W. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira, uísque e grapa). Química Nova, v. 25, n. 6b, p.1074-1077, nov./dez. 2002.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000700005>

AZEVEDO, S.M.; CARDOSO, M. G.; PEREIRA, N. E.; RIBEIRO, C. F. S.; SILVA, V. F.; AGUIAR, F. C. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. Ciência e Agrotecnologia, v. 27, n. 3, p. 618-624, 2003.
<https://doi.org/10.1590/S1413-70542003000300017>

BANDOSZ, T. J. Activated carbon surface in environmental remediation. New York: Elsevier, 2006. 7 v. 571 p.

BASSAR, C. A. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. Journal of Hazardous Materials v. 135, p. 232–241, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.055>

BOZA, Y.; HORII, J. Influência do grau alcoólico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente de cana. B.CEPPA, Curitiba, v. 18, n. 1, p. 8594, jan./jun.2000.

BRANDÃO, P. C. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. 2006. 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 76 de 26 de novembro de 1986. Dispõe sobre os métodos analíticos de bebidas e vinagre. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 28 nov. 1986. Seção 1, pt. 2.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 13, 29 jun. 2005. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. Diário Oficial, Brasília, DF, 2005a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005. Aprova o Manual Operacional de Bebidas e Vinagres. Diário Oficial, Brasília, DF., 2005b.

BRUNO, S. N. F. Adequação dos processos de destilação e de troca iônica na redução dos teores de carbamato e etila em cachaças produzidas no estado do Rio de Janeiro. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Rio de Janeiro, 2006.

CASTRO, C. S. Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso. 2009. 92 p. Dissertação (Mestre em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras – UFLA. Lavras.

CANTÃO, F. de O.; MELO, W. C.; CARDOSO, M. G.; ANJOS, J. P.; OLIVEIRA, L. C. A. Avaliação e remoção de cobre em aguardentes de cana pela utilização dos aluminossilicatos: zeólitas e bentonita. Ciência e Agrotecnologia. Lavras. v. 34, n. 5, p. 1109-1115, set/out., 2010.

<https://doi.org/10.1590/S1413-70542010000500005>

CARDOSO D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D.W. Influência do Material do Destilador na Composição Química das Aguardentes de Cana. Parte II; Química Nova, Vol. 26, No. 2, 165-169, 2003.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000200004>

CARDOSO, M. G. Produção de Aguardente de Cana (3º ed.). Lavras: UFLA; 2013.

CARVALHO, M. A.; SILVA, C.R.L. Aprecie sem moderação: perspectivas do comércio internacional da cachaça. Informações Econômicas. v. 34, n.1. jan. 2004. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/ftp/iea/ie/2004/seto5-0104.pdf>. Acesso em 10 jun. 2017.

CAVALHEIRO, S. F. L.; SOBRINHO, L. G. A.; FARIA, J. B.; CARDELLO, H. M. A. B. Influência do envelhecimento no teor de cobre em cachaças. B.CEPPA, Curitiba, v. 21, n. 1, p. 99-108, jan./jun. 2003.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – PPGEQ, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

COSTA, S. S., J. Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da Baía (coccusnucifera) aplicado no tratamento de efluente têxtil. 2014. 108 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental), Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa.

COSTA, P.D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. Química Nova, v. 07, n.4, Santa Catarina. 2015.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetil quitosana hidrofobicamente modificados. Química Nova, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA: Cachaça. 2016. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONT000fiog1ob502wyiv80z4s473agi63ul.html> Acesso em: 23 Jun. 2016

FREITAS, L. C. S.; Carvão Ativo: Breve Histórico e Estudo de Sua Eficiência na Retenção de Fármacos; 2014; Trabalho de Conclusão de Curso; (Graduação em Farmácia) - União das Faculdades dos Grandes Lagos.

FOO, K. Y., HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, v. 156, p. 2-10, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

GASPAR, A. T. F. S. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

HADIA, M.; SAMARGHANDI, M. R.; MCKAY, G. Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors. Chemical Engineering Journal, v. 160, p. 408-416, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.016>

HOY, S.; MCKAY, G., Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. Trans. Chem. Eng, v. 76, p. 183 – 191, 1998

IBRAC; Instituto Brasileiro de Cachaça. <http://www.ibrac.net/index.php/noticias/cachaca-na-midia/509-ibrac-celebra-crescimento-das-exportacoes-de-cachaca-em-2016>. Acesso em: 13 jun. 2017.

IMAMOGLU, M.; TEKIR, O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. Desalination, v. 228, p. 108 – 113, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.08.011>

JANEGITZ, B. C.; OLIVEIRA, A.; GOMES, M. S.; SARTORI, E. R.; PEREIRA, E. R. F.; FATIBELLO, O. F. Removal of copper (II) from sugar-cane spirits employing chitosan. *Química Nova*, v. 33, n° 2, p. 458 – 460, 2010.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200038>

KADIRVELU, K.; KAVIPRIYA, M.; KARTHIKA, C.; RADHIKA, M.; VENNILAMANI, N.; PATTABHI, S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, v. 87, p. 129 – 132, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00201-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00201-8)

KUNIGK, L.; SANTOS, M. C. R.; JURKIEWICZ, C. Remoção de íons de cobre aguardente utilizando carvão ativo e resinas de troca iônica. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 33, 2011.

LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. A.; GOUVEIA, V. J. P.; AFONSO, R. J. C. F. Determinação dos teores de cobre e grau alcoólico em aguardentes de cana produzidas no estado de Minas Gerais. *Química Nova*, v. 29, n° 5, p. 1110 - 1113, 2006.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000500036>

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*, 29, 247 - 250. 2006.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200014>

LIMA, A. J. B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M. C.; GUMARÃES, L. G. L. Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça. *Química Nova*, 32, 845 - 848. 2009.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400004>

LOPES, C. W.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C.; FINGER, P. H.; DALLAGO, R. M.; PENHA, F. G. Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho. *Perspectiva, Erechim*, v. 37, n. 139, p. 27-35, 2013.

MACHADO, A. M. R.; CARDOSO, M. G.; DUARTE, F. C.; ANJOS, J. P.; ZACARONI, L. M.; SANTIAGO, W. D. Sugarcane bagasse performance in copper adsorption of pot still cachaça. *Científica*, v.44, n.2, p.138-145, 2016.

<https://doi.org/10.15361/1984-5529.2016v44n2p138-145>

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. Singapore: McGraw-Hill International Book Co., 4th Ed., 1985.

MELO, N. H. Utilização de carvão ativado e nanopartículas de magnetita na adsorção do corante reativo azul BF-5G. 2016. 99 p. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química. Universidade Federal de Goiás. Goiânia.

MONTENEGRO, M. Uma breve história da cachaça brasileira. Da colônia aos dias atuais. São Paulo. 2009. 72 p.

MOREIRA, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade

MUSHTAQ, M.; BHATTI, H. N.; IQBAL, M.; NOREEN, S. Eriobotrya japonica seed biocomposite efficiency for copper adsorption: Isotherms, kinetics, thermodynamic and desorption studies. *Journal of Environmental Management*, v. 176, p. 21-33, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.03.013>

NASCIMENTO, E. S. P.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Comparação de técnicas de determinação de ésteres em cachaça. *Química Nova*, v. 32, n.9, São Paulo. 2009.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Universidade Federal de Fortaleza, 2014. p. 256.

NASCIMENTO, R.F.; CARDOSO, D.R.; NETO, B.S.L.; FRANCO, D.W. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. *Química Nova*, São Paulo v.21 n.6, nov/dez. 1998. Disponível em: http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUOS-99VGVE/monografia_ana_marcia_2011_2.pdf?sequence=1. Acesso em: 10 de jun. 2017.

NEVES, E. A.; OLIVEIRA, A.; FERNANDES, A. P.; NÓBREGA, J. A. Simple and efficient elimination of copper(II) in sugar-cane spirits. *Food Chemistry*, v. 101, p. 33-36, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.12.050>

OLIVEIRA, A. M. L. O processo de Produção da Cachaça Artesanal e sua Importância Comercial. Monografia. Pós-Graduação em Microbiologia do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

OLIVEIRA, V. F.; FRANCA, A. S. Estudo da cinética e da termodinâmica de adsorção da torta prensada de crambe (crambe abyssinica) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia, 2009.

PEREIRA E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. . Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. *Química Nova*, v. 31, n.6, 2008.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600004>

PARAZI, C.; ARTHUR, C. M.; LOPES, J. J. C.; BORGES, M. T. M. R. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (Quercus sp.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 28, n. 1, p. 193-199, 2008.
<https://doi.org/10.1590/S0101-20612008000100028>

PINHEIRO, P. C.; LEAL, M. C.; ARAÚJO, D. A. Origem, produção e composição química da cachaça. *Química Nova*, São Paulo, n.18, p.3 -8, Dezembro. 2003

RAO, R. A. K.; KHATOON, A. Adsorption characteristics of chemically modified Caryota urens seeds for the removal of Cu(II) from aqueous solution: Isotherms and kinetic studies. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 2-3, p. 42-52, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2016.05.004>

RODRIGUES, L. R.; OLIVEIRA, E. A. A. Q. Expansão da exportação de cachaça brasileira: uma nova oportunidade de negócios internacionais. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11; ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 7, 2006, São José dos Campos. [Anais...].

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E; MASSABNI, A.C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. Quim. Nova, v. 19, n. 3, p. 290-293, 1996.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C. Jr.; MIOLA, A. J.; COELHO, G. F.; SANTOS, M. G.; LEISMANN, E. A. V. Removal of Cu (II) and Zn (II) from water with natural adsorbents from cassava agroindustry residues. Acta Scientiarum, v. 37, n° 3, p. 409-417, 2015.
<https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v37i3.26809>

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas - SEBRAE: Cachaça Artesanal, série estudos mercadológicos. 84p. Brasília/DF. 2012.

SOUZA, P. A. Produção de aguardentes de cana-de-açúcar por dupla destilação em alambique retificador. 2009. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola superior de Agricultura "Luiz de Queiros" – Universidade de São Paulo. Piracicaba.
<https://doi.org/10.11606/D.11.2009.tde-10112009-140837>

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; MELO, J. C. P.; SILVA, E. C. F.; AIROLDI, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya Speciosa*) mesocarp. Chemical Engineering Journal, v. 161, p. 99-105, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.036>

WINDHOLZ, M. The Merck index. Rahway: Merck, 1976.

ZACARONI, L. M.; MAGRIOTIS, Z. M.; CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, W. D.; MENDONÇA, J. G.; VIEIRA, S. S.; NELSON, D. L. Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. Food Control, Guildford, v. 47, p. 536-544, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.07.035>