



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional - CTDR
Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira-DTS



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE CANA PARA
UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE COBRE EM CACHAÇA**

LARISSA CAVALCANTI DE SOUSA MEDEIROS

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Teixeira Leite

NOVEMBRO

2016



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional - CTDR
Departamento de Tecnologia Sucrialcooleira-DTS



**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE CANA PARA
UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE COBRE EM CACHAÇA**

LARISSA CAVALCANTI DE SOUSA MEDEIROS

Trabalho de Conclusão do Curso de Tecnologia em Produção Sucrialcooleira do Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a Graduação em Tecnologia em Produção Sucrialcooleira.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Teixeira Leite

NOVEMBRO
2016

M488p Medeiros, Larissa Cavalcanti de Sousa.

Produção de carvão ativado de bagaço de cana para utilização na remoção de cobre em cachaça. [recurso eletrônico] / Larissa Cavalcanti de Sousa Medeiros. -- 2016. 39 p. + CD.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Orientador: Dr. Marcelo Teixeira Leite.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação - Tecnologia em Produção Sucroalcooleira) - CTDR/UFPB.

1. Carbono ativado - Bagaço de cana. 2. Destilação - Cachaça. 3. Íons cobre - remoção. I. Leite, Marcelo Teixeira. II. Título.

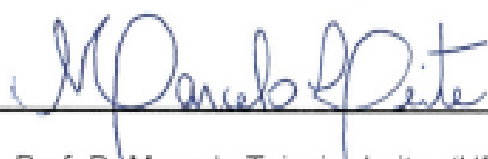
CDU: 661.182.2(043.2)

LARISSA CAVALCANTI DE SOUSA MEDEIROS

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE CANA PARA
UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE COBRE EM CACHAÇA

TCC aprovado em 30/11/2016 como requisito para a conclusão do curso de tecnologia em produção sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Marcelo Teixeira Leite- (UFPB –Orientador)



Prof.ª. Dr.ª. Erika Adriana Santana Gomes(UFPB – Membro Interno)



Prof.ª. Dr.ª. Solange Maria de Vasconcelos- (UFPB – Membro interno)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, por estar comigo em todos os momentos e a família por ter me educado e me incentivado a alcançar meus objetivos. Dedico também aos amados professores, pelo apoio e paciência durante essa jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo seu imenso amor. Por mostrar-me que sempre após as tempestades, vem a bonança. Por me dar força e proteção todos os dias.

Agradeço a minha família, por todo amor, apoio e dedicação em todos momentos da minha vida.

Agradeço a Glauber Felipe pela ajuda, positividade e enorme confiança na minha capacidade de realizar meus objetivos.

Agradeço a Prof.^aDra.Danielle Jaguaribe, por todas as lições aprendidas, pelo exemplo de pessoa que é, por acreditar em mim e por toda ajuda e apoio recebido.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Teixeira Leite, por ter aceitado me orientar nesse trabalho, o qual, sou extremamente grata pela dedicação e empenho na execução deste trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos que participaram dessa jornada acadêmica comigo e que vou leva-los para o resto da vida.

Agradeço ao Departamento de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira, meu amado departamento, onde aprendi a amar o curso e me dedicar para seguir na vida profissional.

Agradeço ao Laboratório de Carvão Ativado (UFPB), onde eu pude produzir as amostras de carvão a serem estudadas.

Agradeço a todos que participaram diretamente e indiretamente desta conquista.

RESUMO

A cachaça pode ser obtida de forma artesanal através da destilação em alambiques de cobre. Há grande possibilidade da contaminação do destilado por esse metal, que se consumido em excesso pode causar condições adversas à saúde. O objetivo deste trabalho foi produzir carvão ativado a partir do bagaço de cana, para ser utilizado como material adsorvente na remoção de íons cobre em cachaça. Foram produzidas duas amostras de carvão, uma ativada fisicamente, com vapor d'água e outra quimicamente, com ácido fosfórico. As áreas superficiais e o tamanho dos poros das amostras foram calculados pelo método de BET, utilizando um microporosímetro. As amostras ativadas fisicamente e quimicamente apresentaram áreas superficiais respectivamente iguais a 313 m²/g e 520 m²/g. O carvão ativado fisicamente apresentou tamanho de poros igual a 19 Å, o que o torna predominantemente microporoso. O carvão ativado quimicamente apresentou tamanho de poros igual a 21 Å, o que o torna predominantemente mesoporoso. As isotermas de adsorção são do tipo IV para as duas amostras, o que permite concluir a existência tanto de mesoporos quanto de macroporos.

Palavras-chave: carvão ativado, bagaço de cana, cachaça.

ABSTRACT

Cachaça can be obtained artisanally by distillation in copper stills. There is great possibility of contamination of the distillate by this metal, which if consumed in excess can cause adverse health conditions. The aim of this work was to produce activated carbon from the sugarcane bagasse, to be used as adsorbent material in the removal of copper ions in cachaça. Two carbon samples were produced, one physically activated with water vapor and the other chemically activated with phosphoric acid. The surface areas and pore size of the samples were calculated by the BET method using a microporosimeter. Physically and chemically activated samples presented surface areas of 313 m² / g and 520 m² / g respectively. The physically activated carbon had pore size equal to 19 Å, which makes it predominantly microporous. The chemically activated carbon had a pore size equal to 21 Å, which makes it predominantly mesoporous. The adsorption isotherms are of type IV for the two samples, which allows to conclude the existence of both mesopores and macropores.

Keywords: activated carbon, sugar cane bagasse, sugarcane liquor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais países de destino da cachaça brasileira no ano de 2014, em valor (total US\$ 18.335.792,00).	16
Figura 2 - Principais países de destino da cachaça brasileira no ano de 2014, em volume (total 10.183.313 litros).	16
Figura 3 - Fluxograma do processo de fabricação da cachaça.	20
Figura 4 - Bagaço de cana <i>in natura</i>	26
Figura 5 - Forno elétrico tubular CHINO.	26
Figura 6 - Carvão ativado fisicamente.	27
Figura 7 - Carvão ativado quimicamente.	28
Figura 8 - Microporosímetro.	28
Figura 9 - Isotermas de adsorção.	25
Figura 10 - Isoterma de adsorção e dessorção do carvão ativado fisicamente.	27
Figura 11 - Isoterma de adsorção e dessorção do carvão ativado quimicamente.	32

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
1.1 Objetivo	13
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	13
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 História.....	14
2.2 Definições.....	14
2.3 A Cachaça em Números	15
2.4 O processo produtivo da cachaça.....	17
2.4.1 <i>Recepção</i>	17
2.4.2 <i>Extração do caldo</i>	17
2.4.3 <i>Filtração</i>	17
2.4.4 <i>Diluição do caldo</i>	17
2.4.5 <i>Fermentação do caldo de cana</i>	18
2.4.6 <i>Destilação</i>	18
2.4.7 <i>Repouso após destilação</i>	18
2.4.8 <i>Envelhecimento</i>	19
2.5 A presença do cobre na cachaça	20
2.6 O carvão ativado	21
2.6.1 <i>O processo de adsorção</i>	22
2.6.2 <i>O carvão ativado na remoção do cobre em cachaça</i>	22
2.7 Teoria de BET	23
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1 Preparação do carvão ativado de bagaço de cana	26
3.1.1 <i>Carvão ativado fisicamente</i>	27
3.1.2 <i>Carvão ativado quimicamente</i>	27

3.2 Determinação da área superficial.....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Áreas Superficiais	29
4.2 Isotermas e poros	30
5 CONCLUSÃO.....	33
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	34
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

1 INTRODUÇÃO

A cachaça é a bebida alcoólica mais consumida no Brasil e a terceira bebida destilada mais consumida no mundo. Existem 40.000 produtores no Brasil, sendo 98% deste montante formado por pequenos e microempresários. O setor movimenta 7 bilhões de reais por ano em sua cadeia produtiva e gera 600 mil empregos diretos e indiretos (CBRC, 2012).

A cachaça é classificada como industrial, quando destilada em colunas de destilação e artesanal, quando destilada em alambiques de cobre. A cachaça de alambique é mais rica em aromas e sabores do que a industrial. Entretanto, durante o processo de destilação, a cachaça de alambique pode ser contaminada com cobre. O processo de contaminação, que se inicia com a oxidação da superfície do equipamento, resulta na formação do azinhavre, um carbonato de cobre. Durante a destilação, o azinhavre é dissolvido e arrastado pelos vapores alcoólicos contaminando o destilado principalmente com acetatos de cobre. A ingestão excessiva de cobre pode levar a quadros de intoxicação aguda ou crônica (THEOPHANIDES, 2002).

Para evitar intoxicações por cobre decorrentes do consumo de cachaça, a legislação brasileira estabeleceu que a concentração máxima deste metal não pode ultrapassar 5 miligramas por litro do produto (MAPA, 1997). A limpeza apropriada do alambique contribui para reduzir os níveis de cobre no destilado. Além disso, métodos adicionais de remoção do cobre, empregados após a destilação, reduzem significativamente as concentrações deste metal. Dentre esses métodos, destacam-se as remoções por adsorção utilizando carvão ativado e resinas de troca iônica (KUNIGK *et al.*, 2011).

O objetivo deste trabalho foi produzir carvão ativado de bagaço de cana para utilização na remoção de cobre em cachaça. Há poucos estudos publicados sobre a utilização de carvão ativado na remoção de íons cobre em cachaça, como os trabalhos de Lima *et al.* (2006) e Kugnik *et al.* (2011). Tais estudos utilizaram carvão ativado de lenha e não de bagaço de cana, o que confere caráter inédito a este trabalho.

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo sobre a produção e utilização carvão ativado de bagaço de cana para remoção de íons cobre em cachaça.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Elaborar uma revisão da literatura sobre o tema;
- Produzir amostras de carvão ativado feitas com bagaço de cana-de-açúcar;
- Determinar a área superficial das amostras e comparar com resultados da literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 História

A história da cachaça se confunde com a história do Brasil. Apesar de não haver registro preciso sobre o verdadeiro local onde a primeira destilação de cachaça tenha sido iniciada, pode-se afirmar que ela se deu no território brasileiro, em algum engenho de açúcar do litoral, entre os anos de 1516 e 1532, sendo, portanto, o primeiro destilado da América Latina, antes mesmo do surgimento do pisco peruano, da tequila mexicana e do rum caribenho (SILVA, 2006).

Embora haja diferentes histórias para explicar como se deu o início da destilação da cachaça no Brasil, a mais coerente atribui o feito aos imigrantes portugueses. Conhecedores do processo de produção da bagaceira – destilado do mosto fermentado do bagaço da uva – trouxeram alambiques de Portugal e passaram a destilar o resíduo do caldo-de-cana, utilizado para fazer o açúcar, conhecido como “borra” ou “garapa azeda”. A outra versão conta que, durante a fervura da garapa para fazer o açúcar, surgia uma espuma que era retirada dos tachos e jogada nos cochos dos animais. Com o tempo, o líquido fermentava e se transformava em um caldo, ao qual se deu o nome de “cagaça”, que parecia ser bem apreciado pelos animais. Os escravos experimentaram e passaram também a beber com frequência a cagaça. Como os portugueses já conheciam as técnicas de destilação com alambiques, começaram a destilar o mosto fermentado da cagaça, e provavelmente também do melaço, subproduto da produção de açúcar, e do próprio caldo de cana dando origem à cachaça, a aguardente de cana brasileira. Com o tempo, a produção da cachaça se espalhou pelos engenhos de São Paulo e Pernambuco, saindo das senzalas e invadindo as casas-grandes, tornando-se uma bebida comum e importante no Brasil-Colônia (SILVA, 2008).

2.2 Definições

A Instrução Normativa nº 13 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, que fixa os padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça, estabelece que:

- i. Aguardente de Cana 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 seis gramas por litro, expressos em sacarose.
- ii. Cachaça é a denominação típica e 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 seis gramas por litro, expressos em sacarose.
 - iii. Cachaça Adoçada é a cachaça que contém açúcares em quantidade superior a seis gramas por litro e inferior a trinta gramas por litro, expressos em sacarose.
 - iv. Cachaça Envelhecida é a cachaça que contém, no mínimo, 50% de cachaça armazenada em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de setecentos litros, por um período não inferior a um ano.
 - v. Cachaça Premium é a cachaça que contém cem por cento de cachaça envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de setecentos litros, por um período não inferior a um ano.
 - vi. Cachaça Extra Premium é a cachaça envelhecida por um período não inferior a três anos.

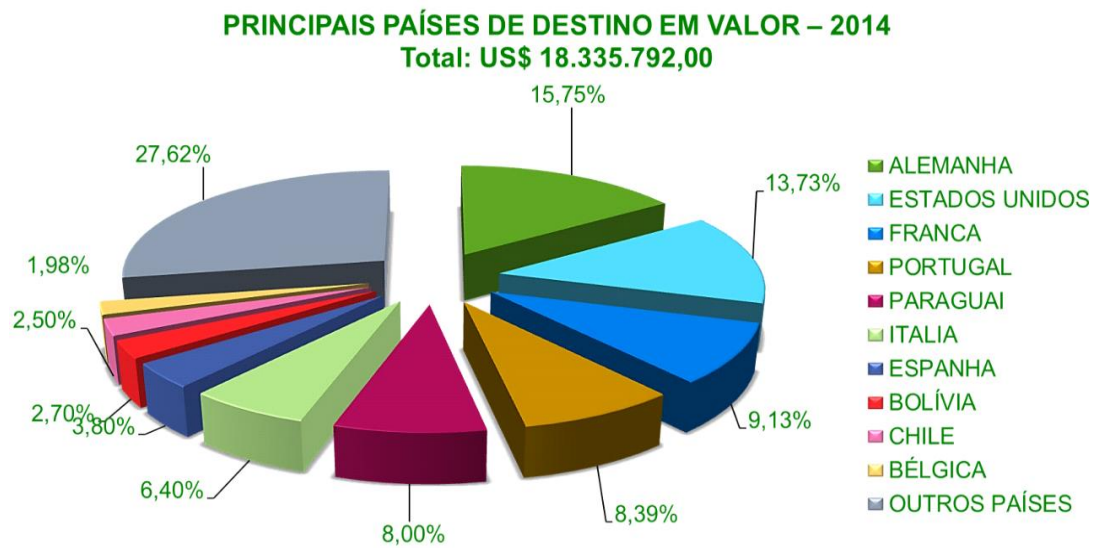
2.3 A Cachaça em Números

Existem 40.000 produtores de cachaça no Brasil, sendo 98% deste montante formado por pequenos e microempresários. O setor movimenta 7 bilhões de reais por ano em sua cadeia produtiva e gera 600 mil empregos diretos e indiretos. Cerca de 70% da produção brasileira é de cachaça de coluna ou industrial e 30% de cachaça de alambique. O Brasil exporta apenas 1% de sua produção anual, sendo que metade das exportações é de cachaça a granel. A cachaça é o terceiro destilado mais consumido no mundo, e o consumo no Brasil é de 10,5 litros por ano por habitante, considerando a população entre 18 e 59 anos. O Brasil possui 4.000 marcas de cachaça registradas (CBRC, 2012).

No ano de 2014 a cachaça brasileira foi exportada para 66 países, com mais de 60 empresas exportadoras, gerando receita de US\$ 18,33 milhões, um aumento de mais de 10% em relação à 2013. Também houve um aumento de mais de 10% no volume, sendo exportado um total de 10,18 milhões de litros. Os principais países

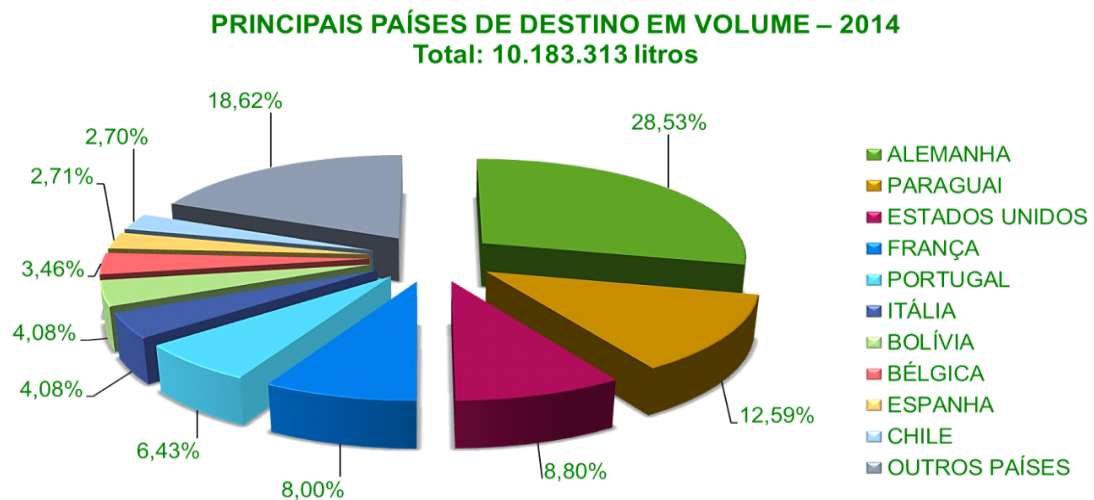
de destino, em valor, são Alemanha, Estados Unidos, França, Portugal, Paraguai e Itália. Os principais países de destino em volume são Alemanha, Paraguai, Estados Unidos, França, Portugal e Itália. Os principais estados brasileiros produtores (em volume) são: São Paulo, Pernambuco, Ceará, Minas Gerais e Paraíba (IBRAC, 2015). As Figuras 1 e 2 mostram os dados de exportação da cachaça em valor (US\$) e em volume (litros).

Figura 1 - Principais países de destino da cachaça brasileira no ano de 2014, em valor (total US\$ 18.335.792,00).



Fonte: Instituto Brasileiro da Cachaça.

Figura 2 - Principais países de destino da cachaça brasileira no ano de 2014, em volume (total 10.183.313 litros).



Fonte: Instituto Brasileiro da Cachaça.

2.4 O processo produtivo da cachaça

Apesar de existirem variações nas etapas de fabricação principalmente na cachaça de alambique, o processo de produção da cachaça pode ser descrito resumidamente através das seguintes etapas (MDA, 2008):

2.4.1 Recepção

O pátio de recepção deve receber a matéria prima suficiente para a moagem diária. Desta forma, a operação da fábrica deve ter o corte programado, em quantidade, de acordo com a capacidade de moagem e de fermentação, de modo que o tempo de espera entre o corte e o início da fermentação não ultrapasse o limite de 24 horas. A cana cortada à espera de moagem sofre deteriorações que ocasionam perdas de rendimento e de qualidade do produto. As áreas de estocagem de cana, de moagem e de fermentação devem ser mantidas limpas, sem a presença de resíduos que facilitam o desenvolvimento de contaminantes indesejáveis.

2.4.2 Extração do caldo

A extração do caldo é feita em um tandem de moenda com um a três ternos, precedido ou não de desfibrador. A alimentação de cana deve ser a mais uniforme possível, pois irregularidades na alimentação causam perdas na capacidade de extração. Para a moagem, a cana deve estar limpa, sem palhas, terras e outras impurezas, que além de aumentarem o volume de fibra a ser prensada na moenda, sem contribuir para o aumento da quantidade de caldo, são fontes de contaminação do caldo e posteriormente do fermento, reduzindo a capacidade de fermentação e piorando a qualidade da cachaça.

2.4.3 Filtração

O caldo ao sair das moendas apresenta grande quantidade de impurezas (terra, bagacilho e outros fragmentos). Essas impurezas devem ser removidas antes do caldo entrar nas dornas de fermentação. Essa operação pode ser realizada por meio de telas e de um tanque de decantação.

2.4.4 Diluição do caldo

O caldo da cana madura apresenta um teor de sólidos solúveis, medido em °Brix, variando de 18 até 22 ou mais. Para a fermentação visando a produção de cachaça tem-se trabalhado numa faixa de 12 a 14 ou até 16 °Brix inicial. Assim, a

diluição do caldo com água é quase sempre necessária. É evidente que esta água deve ser de qualidade, pelo menos potável. A melhor forma de adição da água ao caldo de cana deve ser analisada para cada fábrica. Uma das mais práticas é adicionar a água e o caldo simultaneamente na dorna de fermentação e acompanhar o °Brix da mistura.

2.4.5 Fermentação do caldo de cana

A fermentação consiste na transformação dos açúcares fermentescíveis do caldo em álcool, pela ação das leveduras ou fermento. No caso da produção de cachaça, a fermentação se deve a ação de leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*. Os açúcares do caldo de cana, consumidos pelas leveduras, são transformados principalmente em álcool etílico (etanol) e gás carbônico, que forma bolhas na superfície das dornas.

2.4.6 Destilação

O caldo de cana, após o seu preparo e durante a fermentação é denominado de mosto. Após a fermentação recebe o nome de vinho. A cachaça é separada do vinho pela operação de destilação, que se baseia na diferença do grau de volatilização dos seus componentes. Esta operação é realizada por meio de aquecimento do vinho em alambiques, no caso de cachaças artesanais, ou colunas de destilação, para cachaças industriais.

2.4.7 Repouso após destilação

Sabe-se que a cachaça logo após destilada ainda não está pronta para o consumo. Nesta fase ela tem um gosto agressivo, amargo e seu buquê é irregular, sendo seu sabor até repugnante. Há necessidade de um período, variável de dois a três meses, de descanso para completar a sua qualidade sensorial.

Antes de ser colocado no mercado, o produto deve ser guardado em recipientes apropriados (de ferro, madeira ou outro material) em local fresco e bem protegido, evitando temperaturas altas. Há produtores artesanais, mais conservadores, que não aceitam a comercialização de seu produto nesta fase, isto é, produto novo, mesmo após o período de descanso.

2.4.8 Envelhecimento

Em condições de ambiente especiais e em repouso, as substâncias químicas normais da aguardente reagem entre si, formando novas substâncias. Por exemplo, ácidos reagindo com álcoois formam ésteres, que são substâncias mais aromáticas do que as anteriores (uma cachaça de boa qualidade sensorial tem relação ésteres/álcoois superiores próximo da unidade); álcoois reagem com aldeídos formando ácidos. Assim, outras reações químicas ocorrem até obtenção de um equilíbrio entre as quantidades destes diversos componentes - é quando o buquê está pronto.

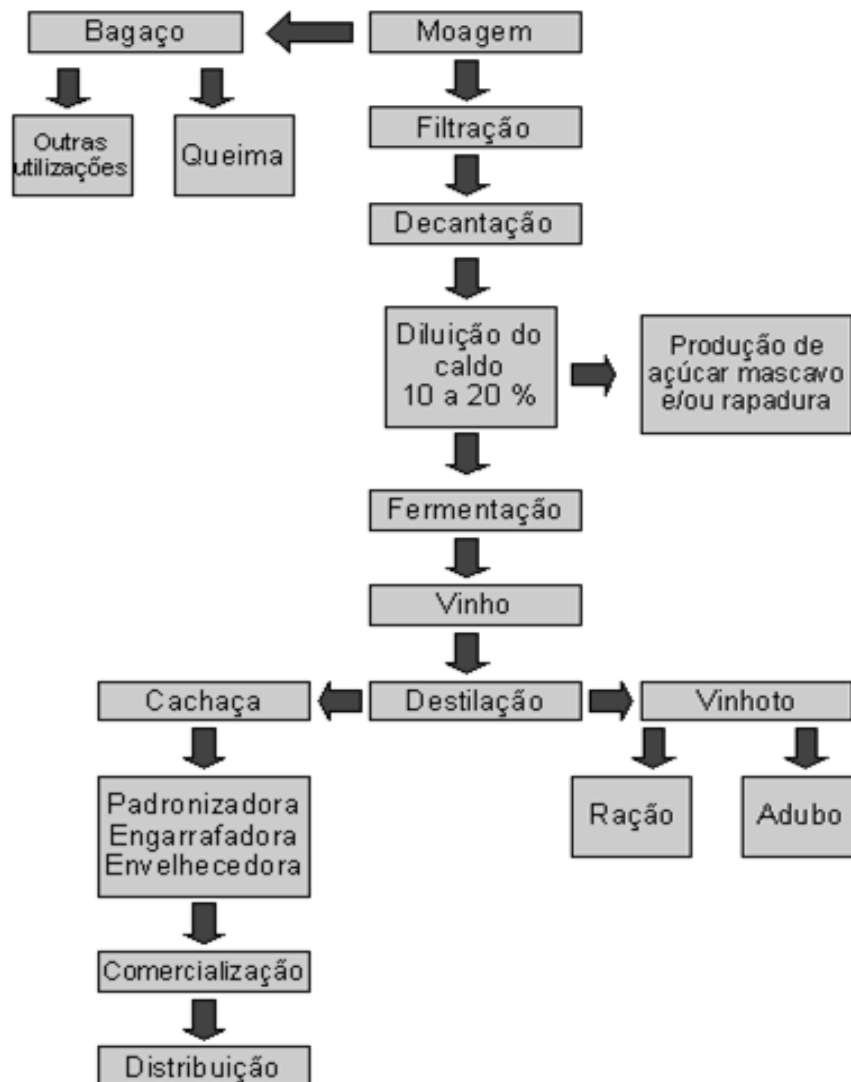
Observe-se que estas reações, em condições naturais, são lentas e o equilíbrio é relativamente demorado. Durante o envelhecimento ocorrem também outras alterações na composição química da cachaça, como a passagem de substâncias próprias da madeira. Essa mistura de materiais da madeira com a cachaça confere a cor levemente amarelada e outras propriedades sensoriais como aroma, gosto e sabor característicos, até mesmo da espécie de madeira utilizada para fabricar o barril ou o tonel.

A aguardente envelhecida apresenta aspecto, cheiro, cor, gosto e sabor de melhor qualidade. Por isso e pelo seu maior custo de produção, seu preço no mercado também é maior. É evidente que a aguardente envelhecida será de alta qualidade se apresentar esta característica quando nova. Uma aguardente de baixa qualidade continuará ruim após o envelhecimento.

Para o envelhecimento, o produto é estocado em recipientes de madeira. As espécies de madeira recomendadas são o carvalho (mais raro nos dias de hoje), cedro, freijó e bálsamo, dentre outras. Os barris devem ser estocados em locais frescos, bem protegidos e limpos. O período mínimo para o envelhecimento deve ser de doze meses.

A Figura 3 ilustra o processo básico de fabricação da cachaça.

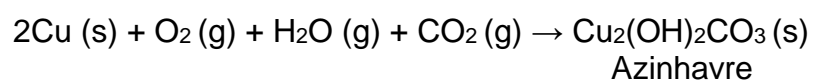
Figura 3 -Fluxograma do processo de fabricação da cachaça.



Fonte: EMBRAPA

2.5 A presença do cobre na cachaça

Quando a cachaça é produzida em alambiques de cobre, há a possibilidade da contaminação do produto por este metal. O processo de contaminação, que se inicia com a oxidação da superfície do equipamento, resulta na formação do azinhavre:



Durante a destilação, o azinhavre é dissolvido e arrastado pelos vapores alcoólicos contaminando o destilado principalmente com acetatos de cobre. Nos seres humanos, o cobre é essencial para o bom funcionamento dos órgãos e processos metabólicos. No entanto, como todos os elementos e nutrientes essenciais, uma alta ingestão de cobre pode resultar em uma condição correspondente de intoxicação, levando a um conjunto de efeitos adversos à saúde (THEOPHANIDES, 2002).

O consumo de cachaça com altas concentrações de cobre pode levar a um quadro de intoxicação aguda ou crônica. Uma intoxicação aguda pode ocorrer se a quantidade de cobre superar 145 microgramas por litro no sangue e causa vômitos de coloração verde, queda de pressão, lesão do fígado e pode levar ao coma. A intoxicação crônica, que acontece se a bebida for ingerida durante muito tempo – meses ou anos, conforme a pessoa e a quantidade ingerida – provoca febre, catarata, lesão pulmonar e, em certos casos, morte (ONIANWA *et al.*, 2001).

Para evitar intoxicações por cobre decorrentes do consumo de cachaça, a legislação brasileira estabeleceu que a concentração máxima deste metal não pode ultrapassar 5 miligramas por litro do produto (MAPA, 1997). Em alguns países da Europa, o limite máximo é de 2 mg/L (LIMA NETO *et al.*, 1994). A limpeza apropriada do alambique contribui para reduzir os níveis de cobre no destilado. Além disso, métodos adicionais de remoção do cobre, empregados após a destilação, reduzem significativamente as concentrações deste metal. Dentre esses métodos, destacam-se as remoções por adsorção utilizando carvão ativado e resinas de troca iônica (KUNIGK *et al.*, 2011).

2.6 O carvão ativado

Embora muitos métodos venham sendo propostos em trabalhos acadêmicos, os métodos de remoção de cobre em cachaça utilizados em escala comercial utilizam principalmente filtros de carvão ativado e resinas de troca iônica.

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a sua porosidade interna. Podem ser obtidos por pirólise e posterior ativação de qualquer precursor rico em carbono, seja de origem vegetal, como madeira e casca

de coco, ou de origem animal, como ossos ou ainda de origem sintética, como resinas fenólicas (DUTRA, 2015).

A pirólise consiste em uma decomposição térmica do material carbonáceo, em temperaturas entre 500 °C - 900°C, produzindo uma estrutura porosa. A outra etapa, a ativação, ocorre em temperaturas acima de 700°C, e pode ser de dois tipos: física ou química. Na ativação física, a matéria-prima desenvolve uma estrutura porosa que aumenta a sua área superficial devido a um tratamento térmico realizado com temperaturas entre 700 °C - 1000°C, sob atmosfera gasosa oxidante utilizando, por exemplo, CO₂, ar atmosférico ou vapor d'água. Na ativação química, a matéria-prima é tratada com um agente químico ativador (ácido nítrico ou fosfórico, hidróxido de sódio etc.) e em seguida aquecida, o que resulta na formação de uma estrutura porosa. As propriedades adsorventes de um carvão são essencialmente atribuídas à sua grande área superficial, um alto grau de reatividade da superfície, o efeito de adsorção e um tamanho de poros favorável, o que torna a superfície interna acessível às substâncias que se quer adsorver. O processo de adsorção em carvão ativado se dá principalmente no interior de seus poros, que podem ser classificados como macroporos, com diâmetro acima de 50nm, mesoporos, com diâmetro entre 2 nm e 50 nm e microporos, com diâmetro inferior a 2 nm (SOUZA, 2010).

2.6.1 O processo de adsorção

A adsorção é um processo físico-químico onde o adsorbato se fixa na superfície do adsorvente, é uma dinâmica em que as moléculas são trocadas entre a solução e o adsorvente. Na adsorção física, o fenômeno é reversível e há deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre o adsorvente. As forças de Van der Waals atuam na adsorção física e agem nos estados líquido, sólido e gasoso. Como as energias liberadas são baixas, atinge-se mais rápido o equilíbrio. Já a adsorção química é um processo irreversível, pois se forma ligações químicas entre o sólido e a molécula adsorvida, gerando uma única camada sobre o sólido. As características da adsorção a partir do carvão ativado são determinadas principalmente pela estrutura dos poros e pela química de superfície (MOTA, 2012).

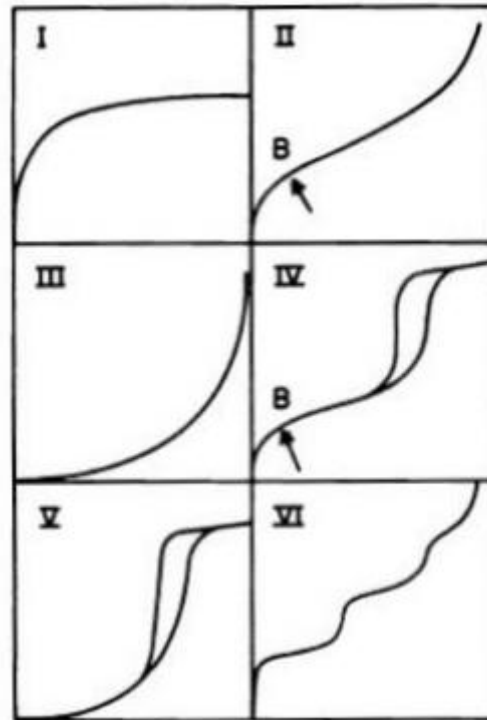
2.6.2 O carvão ativado na remoção do cobre em cachaça

Há poucos estudos publicados sobre a eficiência do carvão ativado na remoção do cobre em cachaça. Entretanto, nesses estudos, o carvão ativado mostrou ser eficiente na remoção desses íons. Kugnik *et al.* (2011) utilizaram carvão ativado em pó para reduzir a concentração de íons cobre em amostras de cachaça, na proporção de 10 g de carvão em pó suspensos em 25 mL de bebida. Após o tratamento, houve redução significativa dos níveis de cobre e todas as amostras passaram a ter concentrações bem abaixo da permitida pela legislação brasileira. Lima *et al.* (2006) relataram que, além da redução nas concentrações de cobre, o tratamento da cachaça com carvão ativado provoca redução da acidez volátil e das concentrações de ésteres e álcoois superiores.

2.7 Teoria de BET

A teoria de BET é associada com o conceito de adsorção multimolecular baseada na teoria de Langmuir. O nome BET vem dos autores Brunauer, Emmett e Teller. A teoria defende que a primeira camada de moléculas adsorvidas está ligada por forças de adsorção. As da segunda camada tem as mesmas propriedades do estado líquido e o calor de adsorção dessas moléculas é igual ao calor de condensação da substância adsorvida. As isotermas de adsorção devem ser identificadas com uma, ou com a combinação dos 6 tipos existentes (BEZERRA, 2012), como mostra a Figura 4.

Figura 4: Isotermas de adsorção.



Fonte: BEZERRA, 2012.

Isoterma do tipo I é caracterizada por sólidos com microporosidade.

As isotermas do tipo II e IV compreendem, respectivamente, sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes.

As do tipo III e V são conhecidas em sistemas onde há maior interação entre as moléculas do adsorvato do que com o sólido.

A isoterma do tipo VI é muito rara em relação aos materiais mais comuns. Ela é adquirida a partir da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme.

São encontrados dois ramos diferentes nas isotermas IV e V. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Essas duas isotermas são típicas de sólidos mesoporosos e macroporosos, onde o processo de evaporação difere do processo de condensação. Esses dois ramos presentes caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV pode ser compreendida como a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será acentuado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. Compreende-se que o tipo de isoterma é de acordo com o

diâmetro do poro em relação a adsorção e há uma classificação dos poros de acordo com o seu tamanho (TEIXEIRA, V.; COUTINHO, F.;GOMES A.,2001). A tabela 1 ilustra a classificação dos poros quanto ao diâmetro das partículas calculadas de acordo com a metodologia BET e classificada através das isotermas de adsorção.

Tabela 1: Classificação dos poros quanto seu diâmetro.

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	<20
Mesoporo	Entre 20 e 500
Macroporo	>500

Fonte: TEIXEIRA, V.; COUTINHO, F.;GOMES A.,2001.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Preparação do carvão ativado de bagaço de cana

Para este trabalho foram produzidos carvões ativados física e quimicamente a partir da carbonização de bagaço de cana *in natura* (Figura 4) em forno elétrico tubular CHINO (Figura 5).

Figura 5 -Bagaço de cana *in natura*.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 6:Forno elétrico tubular CHINO.



Fonte: Autor, 2016.

3.1.1 Carvão ativado fisicamente

Utilizou-se 50 g de bagaço de cana *in natura* que foi carbonizado no forno elétrico tubular CHINO com vapor de água a temperatura de 700 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C, mantendo-se por 1 hora. Após carbonização, o carvão foi lavado em água quente até alcançar neutralidade. Ao final do processo, foram obtidos 12,5g de carvão, exibido na Figura 6.

Figura 7 -Carvão ativado fisicamente.



Fonte: Autor, 2016.

3.1.2 Carvão ativado quimicamente

Uma mostra de 50 g de bagaço de cana foi embebida em solução de ácido fosfórico durante 24 horas. Em seguida, a amostra foi carbonizada em forno tubular elétrico CHINO com vapor de água e razão de aquecimento de 10 °C até 700 °C, mantendo-se por 1 hora. Após carbonização o carvão foi lavado com água quente até pH neutro. Ao final do processo, foram obtidos 29,16 g deste carvão, exibido na Figura 7.

Figura 8 -Carvão ativado quimicamente.



Fonte:Autor, 2016.

3.2 Determinação da área superficial

As áreas superficiais das amostras de carvão ativado foram determinadas pelo método de BET, utilizando um microporosímetro ASAP 2020, ilustrado na Figura 8.

Figura 9 -Microporosímetro.



Fonte: Autor, 2016.

O cálculo da área superficial é feito utilizando-se a equação de BET:

$$\frac{V}{V_{\infty}} = \frac{C_3 \cdot p}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \left(1 - (1-c) \left(\frac{P}{P_0}\right)\right)} \quad (1)$$

Onde:

V = Volume do gás adsorvido na amostra.

V_{∞} = Volume do gás que corresponde ao recobrimento de uma monocamada completa.

c_3 = constante.

P = a pressão parcial do gás.

P_0 = Pressão do vapor do gás sobre a camada do adsorvato.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para os carvões produzidos, as áreas superficiais BET e os tamanhos dos poros são exibidos na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da área BET e volume de poros.

	Carvão fisicamente	ativado	Carvão quimicamente	ativado
Área BET (m ² /g)	313		520	
Tamanho dos poros (Å)	19		21	

Fonte: Autor, 2016.

4.1 Áreas Superficiais

Os resultados obtidos para as áreas superficiais BET, tanto para as amostras ativadas fisicamente quanto para as ativadas quimicamente, estão de acordo com alguns trabalhos da literatura. Mohamed *et al.* (2015), obtiveram amostras de carvão de bagaço de cana ativado quimicamente com área superficial de 557 m²/g, valor ligeiramente superior ao do carvão produzido neste trabalho. Nachat *et al.* (2014), obtiveram carvão de bagaço de cana ativado fisicamente com área de 370 m²/g, valor igualmente próximo ao obtido neste estudo.

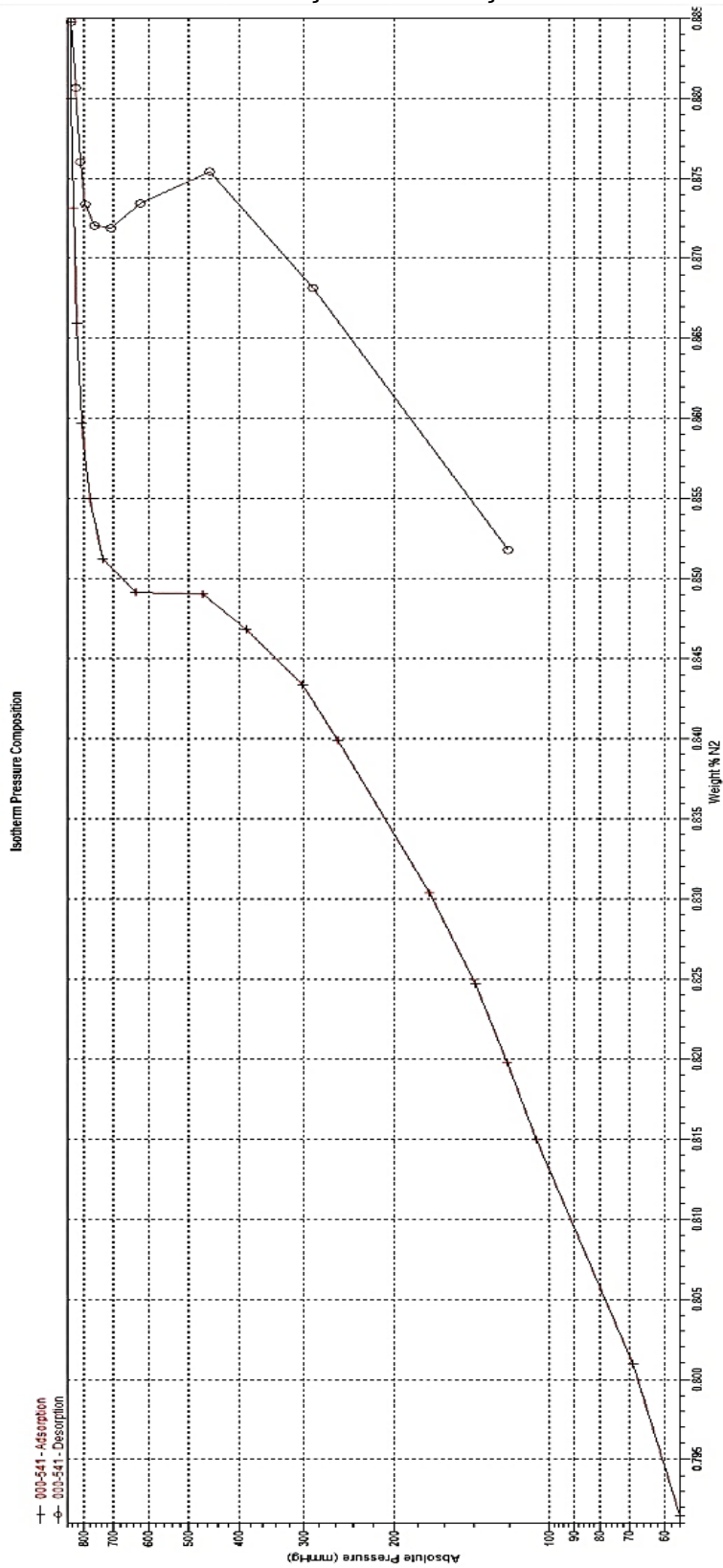
Entretanto, em outros trabalhos, alguns autores relataram a obtenção de carvões ativados de bagaço de cana com áreas superficiais BET muito maiores do que as obtidas neste trabalho. Devnarain (2002), relataram a produção de carvão ativado fisicamente com áreas de até $1063 \text{ m}^2/\text{g}$. Jaguaribe *et al.* (2005), produziram carvão ativado fisicamente com área superficial de $806 \text{ m}^2/\text{g}$ e Sutrisno *et al.* (2016) produziram amostras de carvão ativado fisicamente com $661 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial.

4.2 Isotermas e poros

As isotermas obtidas (Figuras 10 e 11) apresentam fortemente o fenômeno da histerese, onde a curva de dessorção se distancia da curva de adsorção. Observando o formato destas isotermas, pode-se concluir que elas são do tipo IV.

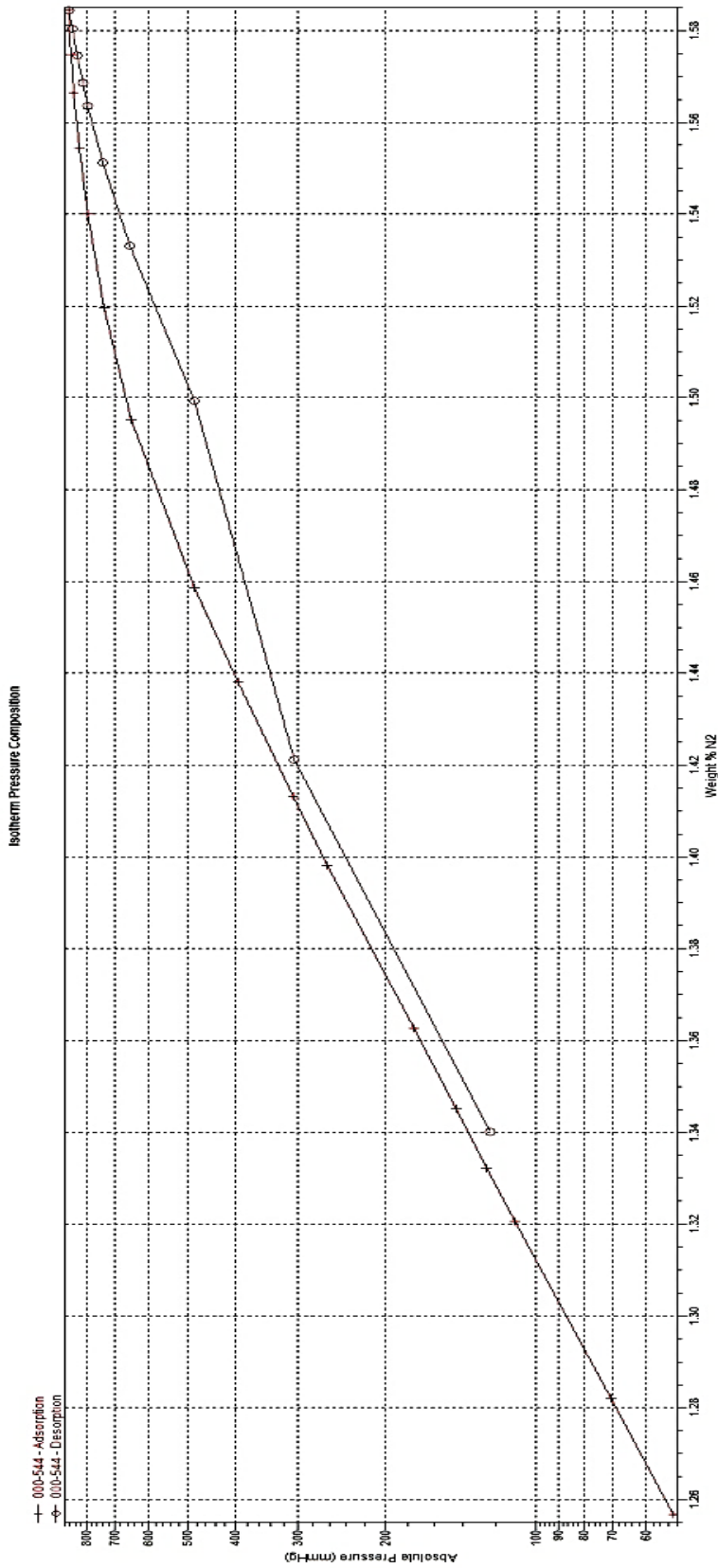
O carvão ativado fisicamente é predominantemente microporoso, uma vez que o tamanho dos seus poros é de 19 \AA . Já o carvão ativado quimicamente possui principalmente mesoporos, com tamanho de poros igual a 21 \AA (Tabela 1). No entanto, por se tratarem de isotermas do tipo IV, pode-se afirmar que existe a presença de mesoporos e macroporos no carvão ativado fisicamente e de macroporos no carvão ativado quimicamente.

Figura 10 - Isoterma de adsorção e dessorção do carvão ativado fisicamente



Fonte: Autor, 2016.

Figura 10 -Isoterma de adsorção e dessorção do carvão ativado quimicamente.



Fonte: Autor, 2016

5 CONCLUSÃO

- Os carvões de bagaço de cana obtidos neste trabalho, ativados tanto fisicamente quanto quimicamente, apresentaram características semelhantes aos de outros trabalhos publicados na literatura, apesar de alguns autores relatarem a produção de amostras com áreas superficiais maiores.
- O carvão ativado fisicamente apresentou tamanho de poros igual a 19 Å, o que o torna predominantemente microporoso.
- O carvão ativado quimicamente apresentou tamanho de poros igual a 21 Å, o que o torna predominantemente mesoporoso.
- As isotermas de adsorção são do tipo IV para as duas amostras, o que permite concluir a existência tanto de mesoporos quanto de macroporos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Rever a metodologia utilizada, para tentar obter carvões com maiores áreas superficiais;
- Utilizar as amostras obtidas na remoção de íons cobre em cachaça;
- Realizar a determinação do teor de cobre utilizando metodologias analíticas oficiais fornecidas pelo Ministério da Agricultura, descritas nos Anexos A e B deste trabalho;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Cachaça. Disponível em <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONT000fiog1ob502wyiv80z4s473agi63ul.html>>. Acesso em 23/06/16.

BEZERRA, A.F. **Carvão ativado de endocarpo de coco da baía produzido em forno micro-ondas**. João Pessoa, 2012. Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba. 68 p.

MAPA- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 2.314 de 4 de setembro de 1997. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 5 de setembro de 1997. p. 19549, Seção I.

CBRC - Centro Brasileiro de Referência da Cachaça. Números da cachaça. Disponível em <<http://www.expocachaca.com.br/bh/numeros-da-cachaca.shtml>> Acesso em 22/06/2016.

DEVNARAIN, P. B.; ARNOLD, D. R.; DAVIS, S. B. Production of activated carbon from south african sugarcane bagasse. **Proc S AfrSugTechnolAss**, vol. 76, p. 477-489, 2002.

DUTRA, R. C. **Estudo do processo de remoção de Cu²⁺ de cachaça artesanal visando adequação à legislação vigente**. Trabalho de Conclusão de curso. Universidade de Brasília. 2015. 51 p.

IBRAC Instituto Brasileiro da Cachaça. Mercado Externo. Disponível em <<http://www.ibrac.net/index.php/servicos/estatisticas/mercado-externo>>. Acesso em 22/06/16.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAUJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 22, nº. 01, p. 41 - 47, January - March, 2005.

KUNIGK, L.; DOS SANTOS, M. C. R.; JURKIEWICZ, C. Remoção de íons de cobre de aguardente utilizando carvão ativo e resinas de troca iônica. doi: 10.4025/actascitechnol.v33i1.7751. **Acta Scientiarum Technology**, v. 33, n. 1, p. 101-106, 2011.

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** vol.29 no.2 São Paulo Mar./Abr. 2006.

LIMA NETO, B. S.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D. W; **Química Nova**. Vol 17, 1994, p.220-223.

Ministério do Desenvolvimento Agrário. Secretaria Especial de Agricultura Familiar e do Desenvolvimento Agrário. Memorial Econômico Sanitário da Agroindústria da Cachaça. Disponível em <<http://www.mda.gov.br/sitemda/pagina/proinf-perfis-agroindustriais>>. Acesso em 23/06/16.

MOHAMED, E. F.; EL-HASHEMY, M.A.; ABDEL-LATIF, N.M.; SHETAYA, W.H. Production of sugarcane bagasse-based activated carbon for formaldehyde gas removal from potted plants exposure chamber. **Journal of the Air and Waste Management Association**, December (65):12, p. 1413-1420, 2015. doi: 10.1080/10962247.2015.1100141.

MOTA, E. G. **Utilização de H3PW12O40 suportados em carvão ativado, produzido a partir de rejeitos de mamona, como catalisador em reações de esterificação e transesterificação**. Lavras – MG, 2012. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, 78p.

NACHAT, N., TOBARAMEEKUL, P., WORATHANAKUL, P. Activated carbon from bagasse for syrup decolorization as an alternative for waste management and the assessment of carbon footprint. **Environment and Natural Resources Journal**, vol. 12, n. 2, p. 66-73, 2014.

ONIANWA P.C, ADEYEMO A.O, IDOWU O.E, OGABIELA E.E. Copper and zinc contents of Nigerian foods and estimates of the adult dietary intakes. **FoodChemistry**, Volume 72, Issue 1, January 2001, Pages 89–95

SILVA, J.M. **Cachaça, o mais brasileiro dos prazeres**. Editora Anhembi Morumbi Ltda. 2ª edição. 2006. 216 páginas.

SILVA, J.M, (2008). **Cachaça: A trajetória do sucesso do mais brasileiro dos prazeres**. Disponível em <<http://www.ocachacista.com.br/artigos/art10072802.php>>. Acesso em 21/06/2016>.

SOUZA, J. P. de. **Produção e modificação de carvões ativados a partir de matérias-primas de baixo custo: osso bovino e cascas de sementes de moringa**. 2010. 69f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

SUTRISNO, B;AYURIZKA, N; HIDAYAT, A.S;HIDAYAT, A. Preparation and characterization of activated carbon from sugarcane bagasse by physical activation with CO₂ gas. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 105 (2016)**. doi:10.1088/1757-899X/105/1/012027.

TEIXEIRA, V. G.;COUTINHO F. M. B.; GOMES A. S.; Principais Métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 808-818, 2001.

THEOPHANIDES T; ANASTASSOPOULOU J. Copper and carcinogenesis. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**; 42(1): 57-64, 2002.

ANEXO A

Determinação de cobre em cachaça utilizando método colorimétrico.

1 - MÉTODO

Colorimétrico.

2 - PRINCÍPIO

O cobre reage com o 2,2-diquinolilo gerando um composto violáceo que é fixado na fase amílica e lido a 546 nm.

3 - MATERIAL

3.1 EQUIPAMENTO

- a) Colorímetro ou espectrofotômetro.
- b) Capela.

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) Solução padrão de sulfato de cobre pentahidratado: 3,927 g de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dissolvidos em água destilada, acidulada com 5 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a. e diluídos a 1000 mL num balão volumétrico.
- b) Solução de 2,2-diquinolilo p.a.: 0,2 g de 2,2-diquinolilo p.a. dissolvidos em álcool amílicop.a. e diluídos a 1000 mL num balão volumétrico.
- c) Ácido sulfúrico p.a. ($d = 1,84$).
- d) Álcool amílicop.a.
- e) Cloridrato de hidroxilamina p.a.
- f) Acetato de sódio p.a.
- g) Álcool etílico p.a.

3.3 VIDRARIA E OUTROS MATERIAIS

- a) Béquer.
- b) Tubo de ensaio com tampa nas dimensões de 1,5 cm x 18 cm.
- c) Pipetas volumétricas de 5, 10, 15, 20 e 25 mL.
- d) Balões volumétricos de 100 e 1000 mL.
- e) Funil de vidro.
- f) Papel de filtro qualitativo.
- g) Frasco âmbar de 1000 mL.
- h) Pipetador.

4 - PROCEDIMENTO

4.1 CURVA PADRÃO

Tomar 20 mL da solução padrão de cobre e diluir para 1000 mL com água destilada. Desta, preparar soluções contendo 1, 2, 3, 4, 5 e 6 mg/L de cobre; tomando respectivamente, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mL em balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico a 40%. Pipetar 10 mL de cada diluição final em tubos de ensaio.

Adicionar 1,0 g de cloridrato de hidroxilamina em cada tubo de ensaio e agitar até dissolver. Adicionar 1,0 g de acetato de sódio em cada tubo de ensaio e agitar até dissolver. Adicionar 10 mL (utilizando pipetador e na capela), de solução de 2,2-diquinolilo, tampar e agitar durante 1 minuto. Esperar a separação de fases e retirar a fase superior amílica com pipeta e transferir para as cubetas do aparelho a ser usado. A cor violácea desenvolvida é proporcional ao conteúdo de cobre existente. Efetuar a leitura em espectrofotômetro (546 nm) ou colorímetro (filtro verde). Traçar a curva padrão em papel milimetrado colocando os valores obtidos de absorvância na ordenada e as concentrações de cobre (mg/L) na abcissa.

4.2 AMOSTRA

Pipetar 10 mL e proceder da mesma forma que o padrão. Efetuar a leitura no aparelho e encontrar a concentração correspondente na curva padrão.

4.3 BRANCO

Pipetar 10 mL de álcool 40%, e proceder da mesma forma que o padrão.

5 - CÁLCULOS E EXPRESSÃO DO RESULTADO

A concentração é expressa em mg de cobre por litro de amostra, pela fórmula:

$$Cobre = C \times F$$

Onde

C = Concentração de cobre obtido na curva.

F = Fator de diluição para o caso de amostra com alto teor de cobre.

REFERENCIA

BRASIL. Ministério da Agricultura. 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.

ANEXO B

Determinação de cobre em cachaça utilizando método espectrofotométrico.

1 - MÉTODO

Espectrofotométrico.

2 - PRINCÍPIO

O cobre é dosado por espectrofotometria de absorção atômica com chama de ar/acetileno oxidante utilizando lâmpada de cátodo oco de cobre, com a bebida destilada desalcooolizada segundo o método da adição padrão.

3 - MATERIAL

3.1 Equipamento:

- a) Espectrofotômetro de absorção atômica com chama.
- b) Chama de ar/acetileno oxidante com fluxo de: ar 7,5 L/min; acetileno 1,8 L/min.
- c) Lâmpada de catodo oco de cobre, numa corrente de 3,5 mA.
- d) Fenda: 0,5 nm.
- e) Comprimento de onda: 324,7 nm.
- f) Banho-maria.

Nota: As condições acima são dadas a título de exemplo.

3.2 Reagentes:

- a) Água desmineralizada ultrapura (18,2 M, por exemplo, Milli-Q).
- b) Solução-estoque de cobre, contendo 1 g Cu /L (por exemplo, titrisol Merck).
- c) Solução-padrão, contendo 10 mg Cu /L. Transferir 2 mL da solução-estoque para um balão volumétrico de 200 mL e avolumar com água desmineralizada ultrapura.

3.3 Vidraria:

- a) Balões volumétricos graduados de 50 e 200 mL.
- b) Pipetas graduadas de 5, 10 e 50 mL.
- c) Micropipeta automática de 200 L.
- d) Béquer de 250 mL.
- e) Frasco de 20 mL com rosca.

4 - PROCEDIMENTO

4.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Transferir 50 mL da bebida destilada para um béquer de 250 mL e evaporar em banho-maria até um volume de 10 mL. Deixar resfriar e transferir o concentrado para um balão de 50 mL e lavar o béquer. Completar o volume com água desmineralizada ultrapura.

4.2 Primeira adição (0,2 mg/L)

Transferir 5 mL da solução anterior para o frasco de tampa com rosca e adicionar 100 L da solução-padrão de cobre (10 mg Cu/L).

4.3 Segunda adição (0,4 mg/L).

Colocar 5 mL da solução 4.1 no frasco de tampa com rosca e adicionar 200 L da solução-padrão de cobre (10 mg Cu/L).

4.4 DETERMINAÇÃO

Seguindo as instruções do manual do equipamento, ajustar o zero da escala das absorvâncias com o branco 3.2.a. Aspirar as amostras preparadas em 4.1, 4.2 e 4.3

para o queimador do espectrômetro, sucessivamente. Efetuar as determinações em duplicata. Registrar as absorvâncias.

5 - CÁLCULO E EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Traçar a curva de adição-padrão da absorvância em função da concentração de cobre. A concentração (C) de cobre é dada pela intersecção da reta das adições com o eixo das abscissas. O resultado será expresso em miligramas de cobre por litro (mg/L).

REFERENCIA

Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses, des alcools et de la fraction aromatique des boissons., OIV, Juin. 1994, Paris, 311p.