

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS  
CAMPUS DE BOTUCATU

**SISTEMAS DE PURIFICAÇÃO DE BIOETANOL  
PARA MINI DESTILARIAS DE MANDIOCA**

**CRISTIANE DA CUNHA SALATA**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp – Campus de Botucatu, para a obtenção do título de Doutor em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU - SP

Maio de 2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS  
CAMPUS DE BOTUCATU

**SISTEMAS DE PURIFICAÇÃO DE BIOETANOL  
PARA MINI DESTILARIAS DE MANDIOCA**

**CRISTIANE DA CUNHA SALATA**

**Orientador: Prof. Dr. Cláudio Cabello**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp – Campus de Botucatu, para a obtenção do título de Doutor em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU - SP

Maio de 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

S161s Salata, Cristiane da Cunha, 1972-  
Sistemas de purificação de bioetanol para mini destilarias de mandioca / Cristiane da Cunha Salata. - Botucatu : [s.n.], 2012  
xxiv, 198 f. : il. color., tabs., fots. color.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Botucatu, 2012  
Orientador: Cláudio Cabello  
Inclui bibliografia

1. Adsorção. 2. Álcool. 3. Carbono ativado. 4. Gomas e resinas. 5. Resinas de troca iônica. 6. Troca iônica.  
I. Cabello, Cláudio. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônomicas. III. Título.

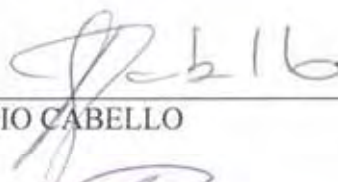
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS  
CAMPUS DE BOTUCATU  
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "SISTEMAS DE PURIFICAÇÃO DE BIOETANOL PARA MINI  
DESTILARIAS DE MANDIOCA"

ALUNA: CRISTIANE DA CUNHA SALATA

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO CABELLO

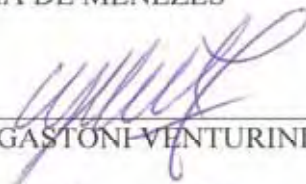
Aprovado pela Comissão Examinadora



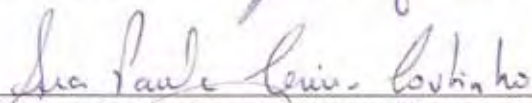
PROF. DR. CLAUDIO CABELLO



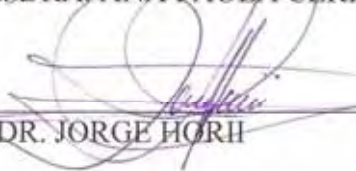
PROF. DR. MANOEL LIMA DE MENEZES



PROF. DR. WALDEMAR GASTONI-VENTURINI FILHO



PROFA. DRA. ANA-PAULA CERINO COUTINHO



PROF. DR. JORGE HORII

Data da Realização: 24 de maio de 2012.

*“A mente que se abre a uma nova idéia  
Jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

## AGRADECIMENTOS

Ao meu melhor amigo, “Deus”, pela presença constante, conforto nos momentos de dificuldade e pela graça de mais esta conquista;

À Faculdade de Ciências Agronômicas (FCA) – UNESP de Botucatu-SP, em especial, ao Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, pela oportunidade concedida;

Ao professor Dr. Cláudio Cabello, pela orientação, dedicação e amizade;

Ao professor Dr. Manoel Lima de Menezes por disponibilizar o laboratório do Departamento de Química Analítica e Cromatografia da Faculdade de Ciências (FC) – UNESP de Bauru-SP e realizar as análises cromatográficas.

Ao professor Dr. Waldemar Gastoni Venturini Filho, por conceder a oportunidade de realizar os Estágios Docência nas Disciplinas de Tecnologia de Bebidas e Tecnologia de Açúcar e Álcool.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos;

A empresa Ouro Minas Indústria e Comércio de Produtos Alimentícios Ltda. que forneceu o etanol neutro de mandioca e, a Farinheira Ubirajara que forneceu o etanol de primeira e de segunda, pela confiança e atenção;

As demais empresas que de uma forma ou de outra colaboraram com este trabalho, em especial a Purolite que forneceu as resinas de troca iônica e a Carbomafra que forneceu o carvão ativado;

A toda a equipe do Centro de Raízes e Amidos Tropicais (CERAT), pelo apoio, especialmente ao Luiz Henrique Urbano, Juliana Aparecida Marques Ebúrneo e Alessandra Luiza da Silva, pela colaboração e auxílio na realização desta pesquisa;

A Sra. Célia Regina Inoue, a Sra. Ana Lúcia de Grava Kempinas e todos os demais funcionários da Biblioteca, pela colaboração e auxílios prestados;

Aos meus pais (Vilma e Ednir) e aos meus irmãos (Rodrigo e Ariane), pelo amor, carinho e dedicação.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação científica, e às demais pessoas que, direta ou indiretamente, auxiliaram na execução deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

## SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS .....	XI
LISTA DE FIGURAS .....	XXIII
RESUMO .....	1
SUMMARY .....	3
1 INTRODUÇÃO.....	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1 Mandioca .....	10
2.1.1 Produção mundial.....	10
2.1.2 Produção brasileira .....	12
2.1.3 Características agronômicas .....	14
2.1.4 Características sócio-econômicas .....	15
2.1.5 Composição química das raízes.....	17
2.1.6 Uso da mandioca .....	18
2.1.6.1 Biocombustível de mandioca.....	20
2.2 Processo de produção do etanol de mandioca .....	23
2.2.1 Recepção e pesagem.....	25
2.2.2 Lavagem e descascamento.....	26
2.2.3 Desintegração .....	26
2.2.3.1 Ralação das raízes ou moagem.....	27
2.2.4 Preparação do caldo (leite de amido) .....	27
2.2.4.1 Extração do amido .....	28
2.2.4.2 Purificação e concentração do leite de amido .....	28
2.2.5 Hidrólise do amido .....	29
2.2.5.1 Cozimento ou gelatinização.....	31
2.2.5.2 Liquefação ou dextrinização.....	32
2.2.5.3 Sacarificação.....	33
2.2.6 Fermentação.....	34
2.2.6.1 Bioquímica .....	34

2.2.6.2 Microbiologia .....	35
2.2.7 Peneiragem e centrifugação.....	36
2.2.8 Destilação .....	36
2.2.9 Retificação .....	37
2.2.10 Desidratação .....	38
2.3 Etanol.....	39
2.3.1 Produção mundial e brasileira de etanol.....	40
2.3.2 Definição e especificação do etanol .....	41
2.3.3 Processo de fabricação de etanol hidratado.....	45
2.3.3.1 Etanol hidratado carburante.....	45
2.3.3.2 Etanol hidratado industrial .....	50
2.3.3.3 Etanol hidratado refinado .....	54
2.3.4 Processo de fabricação de etanol anidro.....	56
2.4 Métodos alternativos para purificação do etanol.....	61
2.4.1 Adsorção .....	61
2.4.1.1 Tipos de adsorção .....	62
2.4.1.2 Principais adsorventes industriais.....	64
2.4.1.3 Carvão ativado.....	64
2.4.1.4 Produção de carvão ativado.....	65
2.4.1.5 Seleção do carvão ativado .....	66
2.4.1.6 Propriedade do carvão ativado .....	68
2.4.1.7 Aplicações de carvão ativado .....	69
2.4.2 Troca iônica .....	70
2.4.2.1 Trocadores de íons.....	70
2.4.2.2 Mecanismo da troca iônica.....	71
2.4.2.3 Tipos de trocadores de íons .....	71
2.4.2.4 Seletividade dos trocadores de íons.....	73
2.4.2.5 Propriedades dos trocadores de íons.....	73
2.4.2.6 Aplicações dos trocadores de íons.....	74
2.4.3 Emprego de carvão ativado e resinas de troca iônica em cachaça .....	74
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	79

3.1 Materiais .....	79
3.1.1 Etanol.....	79
3.1.2 Produtos secundários presentes no etanol .....	80
3.1.3 Carvão ativado.....	81
3.1.4 Terra diatomácea .....	81
3.1.5 Papel de filtro .....	82
3.1.6 Resinas de troca iônica.....	82
3.2 Métodos .....	83
3.2.1 Preparação das soluções e do etanol fortificado.....	83
3.2.2 Método dos experimentos.....	85
3.2.2.1 Experimento 1 .....	85
3.2.2.2 Experimento 2 .....	86
3.2.2.3 Experimento 3 .....	86
3.2.2.4 Experimento 4 .....	86
3.2.2.5 Experimento 5 .....	87
3.2.2.6 Experimento 6 .....	87
3.2.2.7 Experimento 7 .....	88
3.2.2.8 Experimento 8 .....	92
3.2.2.9 Experimento 9 .....	93
3.2.2.10 Experimento 10 .....	94
3.2.2.11 Experimento 11 .....	99
3.2.2.12 Experimento 12 .....	99
3.2.2.13 Experimento 13 .....	99
3.2.2.14 Experimento 14 .....	101
3.2.2.15 Experimento 15 .....	102
3.2.3 Análises físico-químicas.....	106
3.2.3.1 Determinação da condutividade elétrica.....	106
3.2.3.2 Determinação da acidez total.....	107
3.2.3.3 Determinação do tempo de redução de permanganato (Barbet).....	109
3.3 Análise estatística .....	111
3.3.1 Experimento 1 .....	111

3.3.2	Experimento 2 .....	111
3.3.3	Experimento 3 .....	111
3.3.4	Experimento 4 .....	112
3.3.5	Experimento 5 .....	112
3.3.6	Experimento 6 .....	112
3.3.7	Experimento 7, 8, 9 e 10.....	113
3.3.8	Experimento 11 .....	113
3.3.9	Experimento 12 .....	113
3.3.10	Experimento 13 .....	114
3.3.11	Experimento 14 .....	114
3.3.12	Experimento 15 .....	114
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	115
4.1	Matéria-prima .....	115
4.1.1	Características físico-químicas do etanol .....	115
4.2	Experimentos .....	116
4.2.1	Experimento 1 .....	116
4.2.2	Experimento 2 .....	120
4.2.3	Experimento 3 .....	122
4.2.4	Experimento 4 .....	124
4.2.5	Experimento 5 .....	127
4.2.6	Experimento 6 .....	128
4.2.7	Experimento 7 .....	133
4.2.8	Experimento 8 .....	137
4.2.9	Experimento 9 .....	139
4.2.10	Experimento 10 .....	140
4.2.11	Experimento 11 .....	143
4.2.12	Experimento 12 .....	151
4.2.13	Experimento 13 .....	153
4.2.14	Experimento 14 .....	155
4.2.15	Experimento 15 .....	161
5	CONCLUSÕES .....	165

6 REFERÊNCIAS .....	167
ANEXOS .....	177

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Área colhida, produção e rendimento da mandioca no mundo, por continente, em 2009.....	11
Tabela 2. Composição química da raiz de mandioca. ....	17
Tabela 3. Comparação de composição química e rendimento teórico de etanol dos derivados de mandioca. ....	18
Tabela 4. Especificações do EAR e do EHR segundo ANP (2010).....	42
Tabela 5. Especificação de etanol anidro combustível nos Estados Unidos e no Brasil conforme Zarpelon (2008).....	43
Tabela 6. Especificação típica de etanol industrial (ZARPELON, 2008). ....	43
Tabela 7. Classificação do etanol retificado segundo Stupiello et al. (1972).....	44
Tabela 8. Especificações técnicas típica de etanol neutro de cereais e tuberosas (ZARPELON, 2008).....	44
Tabela 9. Componentes do óleo alto que formam azeótropos com a água. ....	49
Tabela 10. Propriedades físico-químicas dos possíveis produtos secundários presentes no etanol, oriundos da fermentação. ....	80
Tabela 11. Especificações do carvão ativado tipo 117 segundo boletim técnico da empresa Carbomafra.....	81
Tabela 12. Composição química da diatomita CI/150 ....	82
Tabela 13. Especificações da diatomita CI/150 segundo especificações técnicas do produto da empresa Cemil.....	82
Tabela 14. Processo de ativação da resina catiônica (C-160) para o experimento 7.....	90
Tabela 15. Processo de ativação da resina aniônica (A-500) para o experimento 7. ....	90
Tabela 16. Controle do processo de ativação da resina catiônica (C-160) para o experimento 7. ....	90
Tabela 17. Controle do processo de ativação da resina aniônica (A-500) para o experimento 7. ....	91
Tabela 18. Análise da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C) para controle da lavagem do carvão ativado 117 com água destilada a temperatura ambiente (C-117AF).....	93

Tabela 19. Análise de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ à $25^\circ\text{C}$ ) para controle da lavagem do carvão ativado 117 com água destilada fervente (C-117AQ).....	95
Tabela 20. Análise da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ à $25^\circ\text{C}$ ) para controle da lavagem do carvão ativado 117 com água destilada fervente e etanol neutro (C-117AA).....	97
Tabela 21. Processo de ativação da resina aniônica (A-500) para o experimento 13 e 14. ....	100
Tabela 22. Processo de lavagem da resina catiônica (C-160H) para o experimento 13 e 14. ....	101
Tabela 23. Processo de ativação da resina aniônica (A-500) para o experimento 15. ....	103
Tabela 24. Processo de lavagem da resina catiônica (C-160H) para o experimento 15.....	104
Tabela 25. Controle do processo de ativação da resina aniônica (A-500) para o experimento 15 .....	104
Tabela 26. Controle do processo de lavagem da resina catiônica (C-160H) para o experimento 15. ....	106
Tabela 27. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) das matérias-primas (etanol padrão, de primeira, de segunda e do CERAT).....	116
Tabela 28. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) das soluções 1, 2, 3, 4 e 5, antes da adsorção em 2% de carvão ativado (C-117). ....	116
Tabela 29. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 1 (álcool metílico e alcoóis superiores), após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117) nas temperaturas de 20, 30 e $40^\circ\text{C}$ . ....	117
Tabela 30. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 2 (ácidos orgânicos), após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117) nas temperaturas de 20, 30 e $40^\circ\text{C}$ . ....	118
Tabela 31. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 3 (cetona), após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117) nas temperaturas de 20, 30 e $40^\circ\text{C}$ . ....	118
Tabela 32. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 4 (diol), após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117) nas temperaturas de 20, 30 e $40^\circ\text{C}$ . ....	119

Tabela 33. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 5 (éster), após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117) nas temperaturas de 20, 30 e 40°C. ....	119
Tabela 34. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 1 (álcool metílico e alcoóis superiores), antes da adsorção em 2% de carvão ativado (C-117). ....	121
Tabela 35. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet), da solução 1 (álcool metílico e alcoóis superiores), após adsorção em 2% de carvão ativado (C-117) de acordo com a variação da temperatura (20, 30 e 40°C). ....	121
Tabela 36. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet), da solução 1 (álcool metílico e alcoóis superiores), após adsorção em 2% de carvão ativado (C-117) segundo os diferentes tempos de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos). ....	122
Tabela 37. Teste de Barbet (minutos à 15°C) da solução 2 (ácidos orgânicos) e solução 6 (ácidos orgânicos e cetona), antes da adsorção em carvão ativado (C-117). ....	123
Tabela 38. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 2 (ácidos orgânicos), após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117) durante 30 minutos, nas temperaturas de 30° e 40°C. ....	124
Tabela 39. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 6 (ácidos orgânicos e cetona), após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117) durante 30 minutos nas temperaturas de 30° e 40°C. ....	124
Tabela 40. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado para o Experimento 4, antes da adsorção em carvão ativado (C-117). ....	125
Tabela 41. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado de acordo com a variação de temperatura (20, 30 e 40°C), após adsorção em carvão ativado (C-117). ....	126
Tabela 42. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado segundo as diferentes massas (4 mg, 8 mg, 12 mg, 16 mg e 20 mg) de carvão ativado (C-117). ....	126

Tabela 43. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado para o Experimento 5, antes da adsorção em 0,05% de carvão ativado (C-117). .....	127
Tabela 44. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet), do etanol fortificado, nos diferentes tempos de contato com 0,05% de carvão ativado na temperatura de 30°C. ....	128
Tabela 45. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; antes da adsorção em carvão ativado (C-117) ou terra diatomácea. ....	129
Tabela 46. Médias da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$ à 20°C) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; após adsorção em diferentes massas de carvão ativado (C-117) na temperatura 30°C durante 90 minutos. ....	129
Tabela 47. Médias da acidez (mg/L) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; após adsorção em diferentes massas de carvão ativado (C-117) na temperatura 30°C durante 90 minutos. ....	130
Tabela 48. Médias de Barbet (minutos à 15°C) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; após adsorção em diferentes massas de carvão ativado (C-117) na temperatura 30°C durante 90 minutos. ....	131
Tabela 49. Médias da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$ a 20°C) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; após adsorção em diferentes massas de terra diatomácea na temperatura 30°C durante 90 minutos. ....	131
Tabela 50. Médias da acidez (mg/L) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; após adsorção em diferentes massas de terra diatomácea na temperatura 30°C durante 90 minutos. ....	132
Tabela 51. Médias de Barbet (minutos à 15°C) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; após adsorção em diferentes massas de terra diatomácea na temperatura 30°C durante 90 minutos. ....	133
Tabela 52. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado para o Experimento 7, antes de ser submetido ao processo de purificação por troca iônica ou sistema combinado. ....	134

Tabela 53. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após ser submetido ao processo de purificação por troca iônica em resina catiônica (C-160) e aniônica (A-500) na vazão de 160 mL/min. ....	134
Tabela 54. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após ser submetido ao processo de purificação por troca iônica em resina catiônica (C-160) e aniônica (A-500) na vazão de 20 mL/min. ....	135
Tabela 55. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após adsorção em 0,05% de carvão ativado (C-117) na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	136
Tabela 56. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após ser submetido ao processo de purificação combinando adsorção em 0,05% de carvão ativado (C-117) na temperatura de 30°C durante 90 minutos e troca iônica em resinas catiônica (C-160) e aniônica (A-500) na vazão de 20 mL/min. ....	136
Tabela 57. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol produzido no CERAT, antes da adsorção em carvão ativado (C-117AF).....	137
Tabela 58. Análise de condutividade e teste de Barbet, do etanol produzido no CERAT, após vários tempos de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos) e massas (0 mg, 12,5 mg, 25,0 mg, 37,5 mg e 50,0 mg) de carvão ativado (C-117AF), na temperatura de 30°C. ....	138
Tabela 59. Teste de Barbet (minutos à 15°C) do etanol produzido no CERAT em diferentes massas de carvão ativado (C-117AF) na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	139
Tabela 60. Análise da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$ à 20°C) do etanol produzido no CERAT, após adsorção em diferentes tipos e quantidades de carvão ativado, na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	141
Tabela 61. Teste de Barbet (minutos à 15°C) do etanol produzido no CERAT, após adsorção em diferentes tipos e quantidades de carvão ativado, na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	142
Tabela 62. Médias da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$ à 20°C) dos diversos tipos de etanol em relação aos diferentes tipos de carvão ativado, na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	144

Tabela 63. Médias da acidez (mg/L) dos diversos tipos de etanol em relação aos diferentes tipos de carvão ativado, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	144
Tabela 64. Médias do teste de Barbet (minutos à 15°C) em relação aos diferentes tipos de etanol na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	144
Tabela 65. Médias do teste de Barbet (minutos à 15°C) em relação aos diferentes tipos de carvão ativado na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	145
Tabela 66. Médias da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$ à 20°C) da interação entre os diferentes tipos de etanol e a massa dos 2 tipos de carvão ativado (C-117 e C-118CB), na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	145
Tabela 67. Médias da acidez (mg/L) dos diferentes tipos de etanol em relação a massa dos 2 tipos de carvão ativado (C-117 e C-118CB), na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	146
Tabela 68. Médias do teste de Barbet (minutos à 15°C) da acidez (mg/L) dos diferentes tipos de etanol em relação a massa dos 2 tipos de carvão ativado (C-117 e C-118CB), na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	147
Tabela 69. Médias da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$ à 20°C) da interação entre os diferentes tipos de carvão ativado e a massa do mesmo adsorvente, na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	147
Tabela 70. Médias da acidez (mg/L) dos diferentes tipos de carvão ativado em relação a massa do mesmo adsorvente, na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	148
Tabela 71. Médias do teste de Barbet (minutos à 15°C) dos diferentes tipos de carvão ativado em relação a massa do mesmo adsorvente, na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	149
Tabela 72. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) dos diferentes tipos de etanol, após adsorção nos 2 tipos de carvão ativado C-117 e C-118CB, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	149
Tabela 73. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) dos diferentes tipos de carvão ativado, após adsorção dos vários tipos de etanol (de primeira, de segunda e do CERAT) na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	150

Tabela 74. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) das massas dos 2 tipos de carvão ativado C-117 e C-118CB, após adsorção dos vários tipos de etanol (de primeira, de segunda e do CERAT) na temperatura de 30°C durante 90 minutos. ....	150
Tabela 75. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol de segunda variando a massa de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C. ....	152
Tabela 76. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol de segunda variando o tempo de contato no carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C.....	153
Tabela 77. Análise de condutividade ( $\mu\text{S/m}$ à 20°C) em etanol de segunda, após purificação em colunas de troca iônica em resina catiônica (C-160H) e aniônica (A-500), variando o número de colunas e a vazão (mL/min). ....	154
Tabela 78. Médias da análise de condutividade ( $\mu\text{S/m}$ à 20°C) do etanol de segunda, após troca iônica em resina aniônica (A-500), na temperatura ambiente e na vazão de 10 mL/min. ....	156
Tabela 79. Médias da análise de acidez (mg/L) do etanol de segunda, após troca iônica em resina aniônica (A-500), na temperatura ambiente e na vazão de 10 mL/min. ....	157
Tabela 80. Médias do teste de Barbet (minutos à 15°C) do etanol de segunda, após troca iônica em resina aniônica (A-500), na temperatura ambiente e na vazão de 10 mL/min. ....	157
Tabela 81. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol obtido na saída da coluna de troca iônica aniônica, após adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	158
Tabela 82. Médias da análise de condutividade ( $\mu\text{S/m}$ à 20°C) do etanol de segunda, após troca iônica em resina catiônica (C-160H), na temperatura ambiente e na vazão de 10 mL/min. ....	159
Tabela 83. Médias da análise de acidez (mg/L) do etanol de segunda, após troca iônica em resina catiônica (C-160H), na temperatura ambiente e na vazão de 10 mL/min. ....	159

Tabela 84. Médias do teste de Barbet (minutos à 15°C) do etanol de segunda, após troca iônica em resina catiônica (C-160H), na temperatura ambiente e na vazão de 10 mL/min. ....	160
Tabela 85. Comparação entre as características físico-químicas do etanol de segunda, antes e após o processo de purificação combinando troca iônica aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 90 minutos – troca iônica catiônica (C-160H). ....	161
Tabela 86. Médias das características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após processo de purificação combinando troca iônica em resina aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 30 minutos – troca iônica em resina catiônica (C-160H). ....	162
Tabela 87. Comparação entre as características físico-químicas do etanol de segunda, antes e após o processo de purificação combinando troca iônica aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 30 minutos – troca iônica catiônica (C-160H). ....	163
Tabela 88. Média das análises de cromatografia gasosa do etanol de segunda, após processo de purificação em sistema combinando troca iônica em resina aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) – troca iônica em resina catiônica (C-160H). ....	164
Tabela 89. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 1 (álcool metílico e alcoóis superiores) para o experimento 2, antes da adsorção com 2% de carvão ativado (C-117). ....	178
Tabela 90. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 1, após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117), na temperatura de 20°C. ....	178
Tabela 91. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 1, após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C. ....	179
Tabela 92. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 1, após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117), na temperatura de 40°C. ....	179

Tabela 93. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado para o experimento 4, antes de adsorção em carvão ativado (C-117). ....	180
Tabela 94. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 20°C por 30 minutos. ....	180
Tabela 95. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C por 30 minutos. ....	181
Tabela 96. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 40°C por 30 minutos. ....	181
Tabela 97. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado para o experimento 5, antes da adsorção em 0,05% de carvão ativado (C-117).....	182
Tabela 98. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após diferentes tempos de contato com 0,05% de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C.....	182
Tabela 99. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol padrão, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	183
Tabela 100. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol padrão, após adsorção em diferentes concentrações de terra diatomácea, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	183
Tabela 101. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	184
Tabela 102. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após adsorção em diferentes concentrações de terra diatomácea, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	184

Tabela 103. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol de primeira, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	185
Tabela 104. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol de primeira, após adsorção em diferentes concentrações de terra diatomácea, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	185
Tabela 105. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol de segunda, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	186
Tabela 106. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol de segunda, após adsorção em diferentes concentrações de terra diatomácea, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.....	186
Tabela 107. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de primeira, após adsorção em diferentes concentrações (0 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,50 g e 2,00 g) carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C por 90 minutos. ....	187
Tabela 108. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de primeira, após adsorção em diferentes concentrações (0 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,50 g e 2,00 g) de carvão ativado (C-118CB), na temperatura de 30°C por 90 minutos. ....	187
Tabela 109. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após adsorção em diferentes concentrações (0 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,50 g e 2,00 g) de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C por 90 minutos. ....	188
Tabela 110. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após adsorção em diferentes concentrações (0 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,50 g e 2,00 g) de carvão ativado (C-118CB), na temperatura de 30°C por 90 minutos. ....	188
Tabela 111. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol do CERAT, após adsorção em diferentes concentrações (0 g; 0,50 g; 0,75 g;	

1,00 g; 1,50 g e 2,00 g) de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C por 90 minutos. ....	189
Tabela 112. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol do CERAT, após adsorção em diferentes concentrações (0 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,50 g e 2,00 g) de utilizando carvão ativado (C-118CB), na temperatura de 30°C por 90 minutos. ....	189
Tabela 113. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após adsorção em diferentes tempos de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos) e concentrações (0 g; 0,40 g; 0,80 g; 1,20 g e 1,60 g) de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C. ....	190
Tabela 114. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após troca iônica em resina aniônica (A-500), na temperatura ambiente, na vazão de 10 mL/min e processo de lavagem da resina com água destilada. ....	191
Tabela 115. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após troca iônica em resina aniônica (A-500), na temperatura ambiente, na vazão de 10 mL/min e processo de lavagem da resina com etanol neutro. ....	191
Tabela 116. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol produto da coluna de troca iônica aniônica (A-500), lavada com água destilada ou com etanol neutro, após adsorção em 1% de carvão ativado na temperatura de 30°C por 90 minutos. ....	192
Tabela 117. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol produto da adsorção em carvão ativado (C-117), após troca iônica em resina catiônica (C-160H), na temperatura ambiente, na vazão de 10 mL/min e processo de lavagem da resina catiônica com água destilada. ....	192
Tabela 118. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol produto da adsorção em carvão ativado (C-117), após troca iônica em resina catiônica (C-160H), na temperatura ambiente, na vazão de 10 mL/min e processo de lavagem da resina catiônica com etanol neutro. ....	193
Tabela 119. Análise de condutividade do etanol de segunda, após processo de purificação combinando troca iônica em resina aniônica (A-500) – adsorção em 1%	

de carvão ativado (C-117) a 30°C por 30 minutos – troca iônica em resina catiônica (C-160H).....	194
Tabela 120. Análise de acidez do etanol de segunda, após processo de purificação combinando troca iônica em resina aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 30 minutos – troca iônica em resina catiônica (C-160H).....	194
Tabela 121. Teste de Barbet do etanol de segunda, após processo de purificação combinando troca iônica em resina aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 30 minutos – troca iônica em resina catiônica (C-160H).....	195
Tabela 122. Análise de cromatografia gasosa do etanol de segunda, após processo de purificação combinando troca iônica em resina aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 30 minutos – troca iônica em resina catiônica (C-160H).....	195

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Produção mundial de mandioca por continente, em 2009. ....	11
Figura 2. Produção brasileira de mandioca (AGRIANUAL, 2008, 2010, 2011).....	13
Figura 3. Produção brasileira de mandioca por região no ano de 2010 (AGRIANUAL, 2011).....	13
Figura 4. <i>Manihot esculenta</i> Crantz (cultivo e raízes). ....	14
Figura 5. Potencialidade de uso de amido no Brasil (EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA TROPICAL, 2011).....	19
Figura 6. Fluxograma da produção de etanol a partir de mandioca: a) hidrólise ácida; b) hidrólise enzimática (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).....	24
Figura 7. Descarregamento por plataforma basculante .....	25
Figura 8. Lavadores-descascadores .....	26
Figura 9. Saída do picador, alimentação e saída da cevadeira. ....	27
Figura 10. Filtros rotativos, também conhecidos como GLs.....	28
Figura 11. Centrífuga e hidrociclones .....	29
Figura 12. Produção brasileira de etanol (MAPA, 2011). ....	40
Figura 13. Fluxograma do processo de produção de etanol hidratado (COPERSUCAR, 1987a). ....	47
Figura 14. Fluxograma do processo de produção de etanol hidratado - hidroseleção (COPERSUCAR, 1987a). ....	51
Figura 15. Fluxograma do processo de produção de etanol hidratado - repasse (COPERSUCAR, 1987a). ....	53
Figura 16. Fluxograma do processo de produção de etanol hidratado - repasse e/ou hidroseleção (COPERSUCAR, 1987a). ....	55
Figura 17. Fluxograma do processo de desidratação de etanol hidratado por destilação azeotrópica (UCHIMURA, 2006). ....	57
Figura 18. Fluxograma do processo de desidratação de etanol hidratado por destilação extrativa (adaptado de GENTRY, J. et al., 2003 citado por UCHIMURA, 2006).....	58

Figura 19. Fluxograma do processo de desidratação de etanol hidratado por adsorção em peneiras moleculares (MEIRELLES, 2006).....	59
Figura 20. Fluxograma simplificado do processo de desidratação de etanol hidratado por pervaporação em membranas (UCHIMURA, 2006).....	61
Figura 21. Estrutura ampliada dos poros de um carvão ativado.....	65
Figura 22. Corte esquemático de uma partícula de carvão comum e ativado. ....	69
Figura 23. Fluxograma do processo de troca iônica.....	89

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo purificar bioetanol originário de amido de mandioca utilizando processos de adsorção e troca iônica, avaliar a influência da temperatura, tempo de contato, concentração de adsorvente, vazão, tempo de residência nos processos de adsorção e troca iônica, analisar como os diferentes parâmetros desses processos afetam importantes características físico-químicas do bioetanol, tais como: condutividade, acidez e teste de Barbet, visando propor inovações nos sistemas de purificação, substituindo os processos clássicos de redistilação que são consumidores de energia. O estudo ainda propõe novas metodologias para aplicação na melhoria da qualidade de etanol produzido em pequenas unidades utilizando a mandioca como matéria-prima. Para a realização deste trabalho foram utilizados: a) etanol adquirido e comercializado no mercado, tais como, etanol neutro, etanol de primeira, etanol de segunda; b) etanol produzido em escala piloto no CERAT/UNESP; e c) etanol preparado em laboratório denominado neste trabalho de solução e etanol fortificado. Para a preparação da solução e do etanol fortificado foram adicionadas ao etanol padrão algumas das substâncias orgânicas provenientes da fermentação do amido de mandioca, todas com alto grau de pureza para observar o desempenho das metodologias propostas. Para a purificação das diferentes amostras e das soluções etanólicas foram empregados: a) processo de adsorção; b) processo de troca iônica; e c) processo combinando adsorção e troca iônica. No processo de purificação por adsorção foram testados, como adsorventes, diferentes tipos de carvão ativado e terra diatomácea. No processo de troca iônica foram utilizadas resina

aniônica (A-500) e resina catiônica (C-160). Durante os processos de purificação alguns parâmetros foram avaliados: a) no processo de adsorção, temperatura de 20, 30 e 40°C; tempo de contato entre 30 a 240 minutos; concentração de adsorvente entre 0 a 2%; e b) no processo de troca iônica, vazão de 160, 20 e 10 mL/min e tempo de coleta da amostra entre 5 a 120 minutos. As características físico-químicas de condutividade, acidez e teste de Barbet foram analisadas e os resultados comparados pelo teste de Tukey. O etanol fortificado purificado pelo processo de adsorção em carvão ativado obteve os melhores resultados de condutividade, acidez e Barbet na temperatura de 30°C, tempo de contato 90 minutos e concentração de adsorvente igual a 0,05%. O etanol de segunda apresentou os melhores resultados para o conjunto de características analisadas, na concentração de carvão ativado igual a 1% e no tempo de contato de 30 minutos após o processo de adsorção na temperatura de 30°C. Dentre os tipos de carvões testados, o carvão ativado que proporcionou melhores resultados para o conjunto de características físico-químicas analisadas foi o tipo C-117. O incremento na concentração de carvão ativado (C-117) aumentou os valores das características físico-químicas de condutividade, acidez e teste de Barbet dos tipos de etanol testado. A terra diatomácea manteve estas características praticamente inalteradas. No processo de troca iônica, a resina aniônica (A-500) melhorou os resultados das características de condutividade e acidez do etanol e a resina catiônica (C-160) removeu os íons liberados pelo emprego da adsorção em carvão ativado mantendo o valor do teste de Barbet. Tanto o processo de adsorção em carvão ativado como o processo de troca iônica não propiciaram um produto com padrões satisfatório para atingir qualidade típica de um etanol neutro, porém o processo de purificação por sistema combinando troca iônica aniônica – adsorção em carvão ativado – troca iônica catiônica reduziu aproximadamente 88,8% da condutividade e 78,9% da acidez do etanol de segunda e aumentou 20 vezes o valor do seu tempo de redução do permanganato de potássio no teste de Barbet.

---

**Palavras chave: etanol, adsorção, troca iônica, carvão ativado, resina**

**PURIFICATION SYSTEMS OF BIOETHANOL TO MICRO DISTILLERIES OF CASSAVA.** Botucatu, 2011. Tese (Doutorado em Agronomia / Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: Cristiane da Cunha Salata

Adviser: Cláudio Cabello

## **SUMMARY**

The objective of present work was to purify bioethanol from cassava starch using adsorption and ion exchange processes, to evaluate the influence of the temperature, contact time, adsorbent concentration, flow rate, residence time in these adsorption and ion exchange processes, to analyze as the parameters different of those processes affect important physico-chemical properties of the bioethanol such as conductivity, acidity and Barbet, to propose innovations in the purification systems, replacing the classic processes of redistillation that are consumers of energy. The study still propose new methodologies for application in the improvement of the quality of ethanol produced in small units using cassava as raw material. For the accomplishment of this work were used: a) purchased and sold ethanol in the market, such as, neutral ethanol, first ethanol, second ethanol; b) ethanol produced in scale pilot in the CERAT/UNESP; and c) ethanol prepared in the laboratory named as solution and contaminated ethanol. For the preparation of the solutions and of the contaminated ethanol, were added to the standard ethanol some organic substances from the fermentation of the cassava starch, all with a high degree of purity to observe the performance of the proposed methodologies. For the purification of samples different and of ethanolics solutions were employed: a) adsorption process; b) ion exchange process; and c) process combining adsorption and ion exchange. In the purification process by adsorption were tested, as adsorbents, different types of activated charcoal and diatomaceous earth. In the ion exchange process were used anionic resin (A-500) and cationic resin (C-160).

During the purification processes, some parameters were evaluated: a) in the adsorption process, temperature of 20, 30 and 40°C, contact time between 30 - 240 minutes, adsorbent concentration between 0 - 2%, b) in the ion exchange process, flow rate of 160, 20 and 10 mL/min, time of sample collection between 5 - 120 minutes. The physico-chemical properties of the conductivity, acidity and Barbet were analyzed and the results compared by Tukey test. The contaminated ethanol purified by the adsorption process on activated charcoal obtained the best results of conductivity, acidity and Barbet in the temperature of 30°C, contact time 90 minutes and 0.05% of adsorbent concentration. The second ethanol presented the best results for the group of the characteristics analyzed, in the concentration of activated charcoal equal to 1% and in the contact time of 30 minutes after the adsorption process in the temperature of 30°C. Among the types of charcoal tested, the activated charcoal that propitiated better results for the group of the physico-chemical properties analyzed was the type C-117. The increment in the concentration of activated charcoal (C-117) it increased the values of the physico-chemical properties of conductivity, acidity and Barbet of the types of ethanol tested. The diatomaceous earth maintained these characteristics practically unaffected. In the ion exchange process, the anionic resin (A-500) has reduced the results of the conductivity and acidity of the ethanol; and the cationic resin (C-160) it removed the ions liberated by to utilize the adsorption in activated charcoal maintained the values of Barbet. Both the adsorption process on activated charcoal as the ion exchange process did not promote an ethanol with satisfactory standards to achieve qualities of a neutral ethanol, however the purification process by system combining anionic ion exchange - adsorption on activated charcoal - cationic ion exchange reduced, approximately, 88,8% of the conductivity 78,9% of the acidity and increased 20 times the value of Barbet of the second ethanol.

---

**Keywords: ethanol, adsorption, ion exchange, activated charcoal, resin**

## 1 INTRODUÇÃO

O etanol é um dos principais componentes dos produtos industriais de bebidas, farmacêuticas, cosméticas, dermatológicas, tintas e vernizes, dentre outras. Segundo Viafarma (2010), efeitos indesejáveis podem ser encontrados nos produtos de variados ramos das industriais, consequência das impurezas carregadas pelo etanol, tais como acetal, acetona, ácidos orgânicos, aldeído acético, uretana, crotonaldeído, diacetil, acetato de etila, metanol e vários alcoóis superiores, os quais podem causar: hipnose, fadiga, irritação da pele, mucosas ou brônquios, depressão, ação narcótica, cegueira ou morte se ingerido (OURO MINAS, 2008; ZARPELON, 2008).

Sabe-se que o etanol refinado da cana-de-açúcar obtido no mercado, não apresenta padrão satisfatório de qualidade quando trata-se de um produto obtido a partir do mosto misto (caldo de cana e melaço) ou do melaço (um subproduto do açúcar que apresenta elevados teores de resíduos químicos que os sistemas de destilação não conseguem economicamente eliminar). Por outro lado, a oferta de etanol de matérias-primas amiláceas de cereal é muito pequena e de origem incerta, sendo que alguns produtos são de baixa qualidade, possuem elevados teores de acidez e outros componentes voláteis (VIAFARMA, 2010).

Segundo informações de empresa produtora de etanol hidratado de milho e de mandioca; o etanol produzido por qualquer matéria-prima, amilácea ou sacarina, são semelhantes, porém a vantagem de se produzir etanol de mandioca é que seu processo de purificação é mais fácil e economicamente melhor em relação ao da cana-de-açúcar. Durante o

processo de refino e neutralização do etanol, quase todas as impurezas são eliminadas, tornando o produto inodoro e insípido. Quanto mais neutro, menos perceptível se torna a diferença entre o etanol obtido de cereal, de cana ou de mandioca (PORTO, 2007).

Ou seja, quimicamente, o etanol hidratado não apresenta diferenças em função da origem das matérias-primas utilizadas como cana-de-açúcar, cereais, beterraba e mandioca. As diferenças estão restritas às impurezas que são características de cada matéria-prima e o grau de purificação pelo qual passou o produto (LOPES, 1986 citado por BRINGHENTI, 2004). Dentre essas características, destaca-se a identificação de isótopos utilizada inclusive para elucidação de fraudes em bebidas (BRINGHENTI, 2004).

A produção de etanol por fermentação de substratos amiláceos vem sendo objeto de intensas pesquisas que buscam aperfeiçoar a conversão destes materiais de um modo mais rápido e a menores custos. Atualmente, o país já possui uma matriz energética com significativa participação de energias renováveis, tendo acumulado importante experiência na produção de etanol combustível. A ampliação da participação da biomassa, a partir do desenvolvimento de fontes amiláceas, especialmente da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), poderá promover um rearranjo dos complexos agroindustriais em direção aos pequenos empreendimentos, ampliando as políticas de cunhos social, ambiental e econômico nas comunidades agrícolas e de base familiar. Além de uma nova iniciativa, será também um modo de produzir etanol com menor teor de impurezas, podendo destinar-se à indústria farmacêutica e de bebidas, promovendo o aumento de novos investimentos, empregos, renda, desenvolvimento tecnológico e poder atender parte da crescente demanda mundial por combustíveis de reduzido impacto ambiental (SALLA, 2008).

Por terem baixos teores de impurezas o etanol neutro, hidratado ou não, é o de maior uso nas mais variadas indústrias. O etanol neutro é produzido a partir do etanol, com a maior retirada de subprodutos, através do emprego da técnica de lavagem e hidroseleção (CARVALHO, 2007). Atualmente a produção de etanol neutro envolve a necessidade de mudanças estruturais, com a adição de mais equipamentos de destilação, o que encarece o processo tornando-o inviável em pequenas unidades produtoras de etanol. Estas unidades não possuem escala de produção para instalar colunas destiladoras complexas visando obter etanol de melhor qualidade.

Desta forma, novas técnicas de separação físico-químicas do setor sucroalcooleiro estão sendo avaliadas com o intuito de adaptá-las técnica e economicamente a produção de etanol, devido às novas circunstâncias do mercado.

Várias são as possibilidades de se separar componentes de uma mistura. Assim, é que da destilação de vinhos obtém-se o etanol em grau de pureza e concentrações variáveis (NAEGELE et al., 2000; LIMA et al., 2001; MEIRELLES, 2006), sendo que a qualidade do produto depende, dentre outros fatores, de uma operação adequada do processo de destilação (ALBUQUERQUE; POLICASTRO, 2007).

Atualmente, as tecnologias de desidratação do etanol originário da cana-de-açúcar comercialmente disponíveis são: a) destilação azeotrópica – que se faz com a adição de ciclohexano que irá formar outro azeótropo de ponto de ebulição mais baixo; b) destilação extrativa – que é realizada com adição de monoetilenoglicol (MEG) ou glicerina; c) adsorção em peneira molecular; d) pervaporação em membrana.

De acordo com Meirelles (2006), a tecnologia que emprega a peneira molecular é um processo de desidratação de uso industrial que não se baseia nos princípios da destilação. Trata-se de um processo de adsorção, no qual, as moléculas de água, presentes no etanol hidratado, em fase do vapor, são aprisionadas no interior da estrutura porosa de sólidos denominados zeólitos.

A peneira molecular e o monoetilenoglicol (MEG) possuem baixos consumos de vapor e otimizam significativamente o balanço energético de uma planta industrial, aumentando o potencial de cogeração de energia elétrica. A economia de vapor é um dos fatores que tem contribuído para abrir as portas para uma nova tecnologia de desidratação alcoólica: a pervaporação, conhecida também como membrana molecular que não usa produtos químicos, por isso, produz um anidro com elevado grau de pureza, criando condições para o atendimento das exigências do mercado internacional (ANSELM I, 2007a). A membrana molecular proporciona um grau de pureza no etanol desidratado em torno de 99,8% a 99,9%, o que favorece a fabricação de alcoóis especiais voltados para indústrias farmacêuticas, químicas e de alimentação. Além disso, cria condições para o atendimento de especificações do mercado americano, europeu e asiático (ANSELM I, 2007b).

A principal vantagem da desidratação por pervaporação é o consumo de 1/5 do vapor em relação à peneira molecular e ao monoetilenoglicol (MEG), apresentando

excelente custo-benefício para quem quer cogear ou diversificar a produção pelo consumo de vapor. A única dificuldade é a escala, pois a capacidade máxima até o momento é de 300 mil litros (ANSELM I, 2007c).

A pervaporação é um processo contínuo que separa de um lado o etanol anidro e de outro a água, sem a necessidade de interrupção para regeneração dos elementos, como ocorre com a peneira molecular (ANSELM I, 2007c).

No entanto, a peneira molecular, que também não utiliza produtos químicos no processo de desidratação, é uma alternativa interessante, pois tem um consumo de energia pouco acima da membrana. Em 2007, a Dedini vendeu mais peneira molecular do que o total comercializado de 1992 a 2006 (ANSELM I, 2007c).

Outras técnicas de separação físico-químicas, como: processo de adsorção em carvão ativado e processo de troca iônica empregando resinas, estão sendo avaliadas para remoção de cobre em cachaça.

O carvão ativado é um adsorvente comumente utilizado na indústria devido ao baixo custo e sua capacidade de adsorver uma ampla variedade de adsorvatos. Sendo a adsorção um fenômeno físico-químico onde compostos em fase líquida ou gasosa é transferido para a superfície de uma fase sólida, sua capacidade de adsorção é dependente de vários fatores, tais como: a processo de ativação a que foi submetido, granulometria, área superficial, teor de cinzas, densidade, pH entre outros (MUSSATTO; ROBERTO, 2004; OLIVEIRA; ALMEIDA, 2005).

O carvão ativado é uma forma de carbono tratado para aumentar significativamente suas propriedades de adsorção, eliminando odores, mau gosto e substâncias orgânicas dissolvidas. O carvão ativado é usado nos processos em que se deseja remover determinadas substâncias de um fluido, através do fenômeno de adsorção. Eles atendem ampla e variada gama de aplicações, tais como: alimentício, bebidas, farmacêutico, químico, tratamento de ar, tratamento de água, adsorção de gases, catálise, tratamento de efluentes entre outros (MUCCIACITO, 2006).

Já as resinas de troca iônica são pequenas esferas poliméricas carregadas com hidrogênio (resinas catiônicas) ou hidroxilas (resinas aniônicas). O processo de remoção por troca iônica é simples: as resinas catiônicas trocam seus hidrogênios ( $H^+$ ) por

cátions, como sódio, cálcio, magnésio e as resinas aniônicas trocam suas hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) por ânions, como fluoretos, cloretos, sulfatos, bicarbonatos (OLIVEIRA; ALMEIDA, 2005).

O objetivo deste trabalho foi purificar bioetanol originário de amido de mandioca utilizando processos de adsorção e troca iônica, avaliar a influência da temperatura, tempo de contato, concentração de adsorvente, vazão, tempo de residência nos processos de adsorção e troca iônica, analisar como os diferentes parâmetros desses processos afetam importantes características físico-químicas do bioetanol, tais como: condutividade, acidez e teste de Barbet, visando propor inovações nos sistemas de purificação, substituindo os processos clássicos de redestilação que são consumidores de energia. O estudo ainda propõe novas metodologias para aplicação na melhoria da qualidade de etanol produzido em pequenas unidades utilizando a mandioca como matéria-prima.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Mandioca**

#### **2.1.1 Produção mundial**

Com base nos dados registrados pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), a produção mundial de mandioca continua com um ritmo de crescimento bastante expressivo, passando de 98,6 milhões de toneladas em 1970 para 232,9 milhões de toneladas em 2008. Este comportamento significou um aumento médio anual de 3,5% ao longo destes 38 anos, porém, vale a pena ressaltar a maior aceleração deste crescimento nos últimos 5 anos, em que este valor se elevou para uma taxa média de 4,5% (GROXKO, 2010).

Com essa produção, a mandioca constitui uma das principais exportações agrícolas de tuberosas do mundo, perdendo apenas para a batata. Nos trópicos essa importância aumenta. Dentre os continentes, a África é o maior produtor mundial, seguido pela Ásia, Américas e Oceania, como demonstrado na Figura 1 (EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA TROPICAL, 2011).

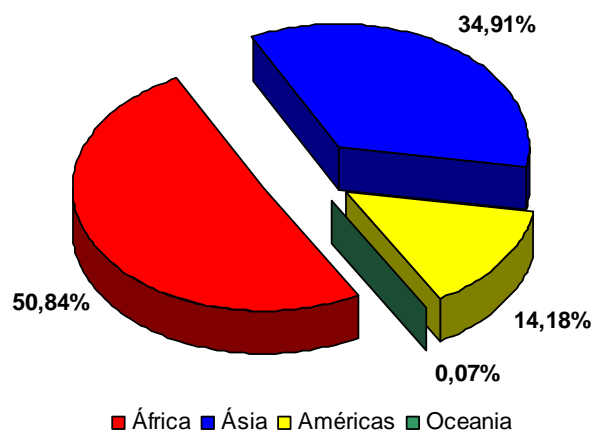


Figura 1. Produção mundial de mandioca por continente, em 2009.

Porém, segundo a Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical (2011), quanto ao rendimento o continente que se destaca é o Asiático, seguido pelo Americano e Oceânico, ficando o Africano em último lugar, conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Área colhida, produção e rendimento da mandioca no mundo, por continente, em 2009.

Continentes	Área colhida (hectare)	Produção (tonelada)	Rendimento (tonelada/hectare)
África	12.260.344,00	118.862.062,00	9,69
Ásia	4.052.964,00	81.619.842,00	20,14
Américas	2.588.181,00	33.145.128,00	12,81
Oceania	15.080,00	168.941,00	11,20
Mundo	18.916.569,00	233.795.973,00	12,36

No continente Africano a produção é distribuída por vários países, com destaque para a Nigéria e a República do Congo que, juntos contribuem com aproximadamente a metade da produção do continente. Neste cenário, destaca-se a Nigéria que em curto espaço de tempo se consagrou como maior produtor mundial de mandioca, passando de 10 milhões de toneladas em 1970 para 44,6 milhões de toneladas em 2008. Neste continente praticamente não há indústrias dedicadas ao processamento da mandioca, sendo o consumo quase que exclusivamente “in natura”, ela é comercializada em pequenas quantidades nas feiras, mercearias e propriedades produtoras (SEBRAE, 2008). Na Ásia, a

maioria da produção provém da Tailândia e da Indonésia, que se destacam como os maiores produtores e detentores de melhores centros de pesquisa geralmente coordenados pelos órgãos oficiais. Neste continente a produção de mandioca é voltada para a industrialização, o que torna a Tailândia o maior exportador de mandioca e derivados do mundo. Quanto ao nível tecnológico, pode-se afirmar que na Ásia é bem melhor em relação ao da África, o que pode ser comprovado pelo baixo rendimento africano, apesar de ser o maior produtor de mandioca entre os continentes. Na Oceania, a produção é muito pequena concentrando-se em Papua e Nova Guiné. Já nas Américas, o Brasil é o maior produtor, mas sua produção apesar de bastante significativa, praticamente estagnou nos últimos anos, ora apresentando pequenos decréscimos, ora apresentando pequenos acréscimos, porém, nada significativo. Apesar da expressiva representatividade, dos centros de pesquisa em Cruz das Almas na Bahia, do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), da Universidade Estadual Paulista (UNESP) em Botucatu e do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), o Brasil não consegue voltar ao patamar dos 30 milhões de toneladas alcançadas no ano de 1970. Na maioria dos países das Américas, o principal consumo da mandioca é sob a forma fresca, à exceção do Brasil, que apresenta a farinha de mesa como seu principal produto (FUKUDA; OTSUBO, 2003; GROXKO, 2010).

### **2.1.2 Produção brasileira**

O Brasil é o terceiro produtor mundial de mandioca com uma produção equivalente a 70% da quantidade produzida pela Nigéria (EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA TROPICAL, 2011), porém segue a tendência de diversos países da América Latina e do sudeste asiático ao focar sua atuação na crescente industrialização da mandioca (SEBRAE, 2008).

Em 2010, a produção brasileira da cultura foi de aproximadamente 26 milhões de toneladas de raízes, numa área plantada de 1,8 milhões de hectares, com rendimento médio de 14,4 t/ha (AGRIANUAL, 2011). Culturas conduzidas com bom nível tecnológico podem alcançar o rendimento de 35 t/ha (SANTOS; NACHILUK, 2009). Na Figura 2 está demonstrado o comportamento da produção brasileira de mandioca de 2000 a 2010 (AGRIANUAL, 2011).

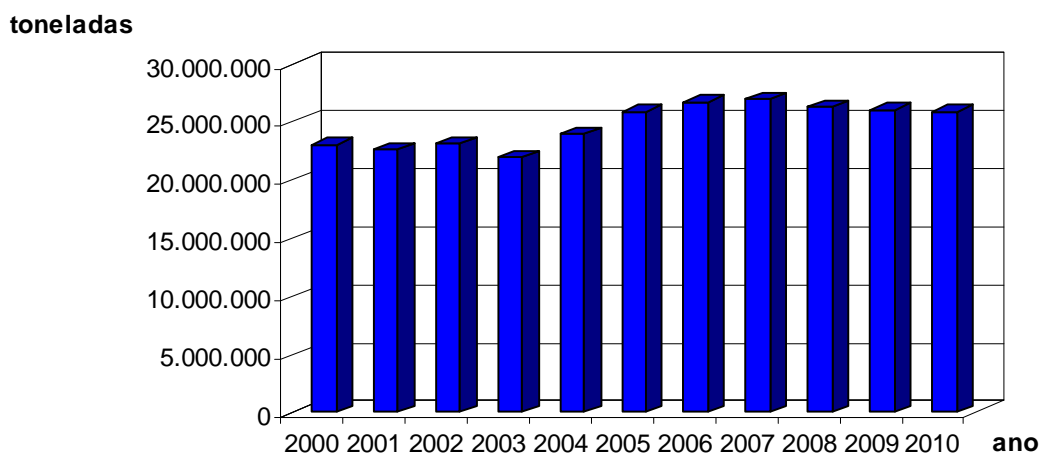


Figura 2. Produção brasileira de mandioca (AGRIANUAL, 2008, 2010, 2011).

A região Nordeste sobressai-se com uma participação de 35,61% da produção nacional, porém com rendimento médio de apenas 11,5 t/ha; as demais regiões participam com 27,44% (Norte), 22,66% (Sul), 8,99% (Sudeste) e 5,31% (Centro-Oeste) conforme mostrado na Figura 3. As regiões Norte e Nordeste destacam-se como principais consumidoras, sob a forma de farinha. Seus principais estados produtores são: Pará, Amazonas, Bahia e Maranhão. No Sul e Sudeste, com rendimentos médios de 19,3 t/ha. e 23,0 t/ha., respectivamente, a maior parte da produção é destinada para a indústria, principalmente no Paraná, São Paulo e Minas Gerais (SOUZA; FIALHO, 2003; AGRIANUAL, 2008, 2010, 2011).

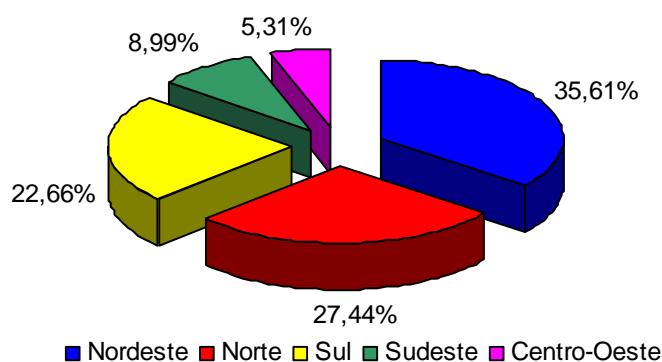


Figura 3. Produção brasileira de mandioca por região no ano de 2010 (AGRIANUAL, 2011).

Apesar de ser cultivada em todo o país, a mandioca concentra-se em três Estados, onde estão aproximadamente 50% da produção brasileira: o Pará, que responde por quase um quinto (17,32%) de toda a produção brasileira, Bahia (15,71%) e Paraná (15,54%) (CAMACHO, 2009; AGRIANUAL, 2011).

### 2.1.3 Características agronômicas

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), ilustrada na Figura 4, é uma planta heliófila, perene, arbustiva, pertencente à família das Euforbiáceas. A espécie é a única cultivada dentro do gênero *Manihot* e sua alta heterozigose, favorecida pelos cruzamentos naturais intra-específicos, resultou em grande número de variedades com diferentes características morfológicas, permitindo sua adaptação às condições mais variadas de clima e solo, bem como resistência e/ou tolerância a pragas e doenças (LORENZI, 2003 citado por CAMACHO, 2009).



Figura 4. *Manihot esculenta* Crantz (cultivo e raízes).

Bastante rústica por se adaptar a diferentes ambientes, apresenta forma herbácea, quando jovem, e sublenhosa na fase adulta. O caule principal sofre ramificação mais próxima da base e os ramos são cobertos com numerosas cicatrizes resultantes das folhas caducas. O caule apresenta ainda gemas axilares na região do nó que permitem a propagação vegetativa na forma de manivas (VIEGAS, 1976 citado por NEVES, 2004).

A parte mais importante da planta é a raiz. Rica em fécula, utilizadas na alimentação humana e animal ou como matéria-prima para diversas indústrias (FRAIFE FILHO; BAHIA, s.d.)

A mandioca mesmo em condições estressantes tem vantagens comparativas a outras culturas pela tolerância a fatores bióticos e abióticos, pois possui desempenho bastante satisfatório em solos pobres (de baixa fertilidade), mesmo com baixo nível de adubação, onde outras culturas são inviáveis (VALLE, 2011).

Suas manivas têm massa entre 30 a 130 g/unidade, o que lhe confere uma boa resistência a períodos de falta de chuva no plantio (resistência à seca). Quando a cultura está instalada, veranicos podem diminuir a produção potencial, mas de modo algum põe em risco a produção, como acontece com os cereais, tornando-se um cultivo de baixo risco. Esta adaptabilidade faz da mandioca uma espécie muito bem adaptada a climas tropicais em que as chuvas têm baixa repetibilidade temporal. Essa característica é consequência do sistema radicular profundo que explora grande volume de solo e de mecanismos fisiológicos do uso racional da água (COOK, 1985 citado por VALLE, 2011). Portanto, a mandioca pode ocupar áreas pouco recomendadas para cana-de-açúcar devido à deficiência hídrica (VALLE, 2011).

O Brasil é o maior detentor de recursos genéticos de mandioca do mundo. Por ser uma cultura extremamente adaptável, esta espécie é cultivada e dispõem de variedades nativas em todos os ecossistemas brasileiros desde a Amazônia, semi-árido até a região subtropical, com temperaturas amenas. A classe de solo não é fator limitante para essa cultura. Suas limitações são as ocorrências de frio, sendo desaconselhado o plantio a mais de 1000 metros de altitude (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003; VALLE, 2011).

#### **2.1.4 Características sócio-econômicas**

A mandioca faz parte do contexto histórico brasileiro, nos planos alimentar, social, econômico e cultural, como cultura de subsistência, em especial na agricultura familiar na vasta região semi-árida do Nordeste, mitigando a fome das populações mais pobres do Brasil. A amilácea serve de alimento básico para mais de 800 milhões de pessoas em todo o mundo (MOTTA, 2001).

Segundo Santos e Nachiluk (2009), a cultura da mandioca é quase que exclusiva da produção familiar com baixo uso de tecnologia. Esse modelo responde por 84% da safra nacional. É também a cultura preferida pelos produtores inscritos no Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar (PRONAF). Além de gerar empregos e renda, produz grande quantidade de massa por hectare com pouco ou nenhum uso de tecnologia e permite obter bom desempenho, pois aproveita resíduos de adubo do solo e tem alta resistência à seca. Ademais, a produção pode ser comercializada o ano todo ou utilizada na propriedade, seja como alimento ou ração animal.

Estima-se que, nas fases de produção primária e no processamento de farinha e fécula são gerados um milhão de empregos diretos e que a atividade mandiogueira proporciona receita bruta anual equivalente a 2,5 bilhões de dólares e uma contribuição tributária de 150 milhões de dólares; a produção que é transformada em farinha e fécula gera, respectivamente, receitas equivalentes a 600 milhões e 150 milhões de dólares (SOUZA; FIALHO, 2003).

A mandioca no Brasil é tradicionalmente voltada para alimentação humana na forma de amido e seus derivados, farinha de mandioca e em menor escala na alimentação animal. Em todo o Brasil, predominam culturas de subsistência e produções em pequena escala voltadas para consumo próprio e pequenos mercados locais e regionais. Paralelamente, com tecnologia totalmente brasileira, nos Estados do Paraná, Mato Grosso do Sul e São Paulo com ramificações no Estado de Santa Catarina, desenvolveu-se um vigoroso agronegócio ligado à cadeia produtiva da mandioca, cujo desenvolvimento tecnológico é referência mundial (VALLE, 2011).

A competitividade da mandioca nesta região fundamenta-se no bom desempenho agrícola comparativamente a outras regiões brasileiras: altas produtividades, moderno parque industrial e uma administração economicista em toda a cadeia produtiva. Portanto, uma região modelo para analisar-se a possibilidade de produção de etanol a partir de mandioca (VALLE, 2011).

### 2.1.5 Composição química das raízes

De acordo com Venturini Filho e Mendes (2003) dentre as matérias-primas caracterizadas como amiláceas ou feculentas, a mandioca se destaca como excelente opção para a fermentação alcoólica por apresentar alto teor de amido, conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Composição química da raiz de mandioca.

	<b>Composição</b>
Matéria seca (%)	40,60
Amido (% massa úmida)	33,50
	<b>% Matéria Seca</b>
Amido	82,50
Açúcares redutores	0,20
Fibras	2,70
Proteínas	2,60
Matéria graxa	0,30
Cinzas	2,40

Fonte: (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).

Um aspecto positivo que torna atraente o uso da mandioca em processos de fermentação alcoólica é a possibilidade das raízes serem colhidas o ano todo, já que podem ser armazenadas no próprio solo. A mandioca pode ser armazenada, também, na forma de raspa, farinha e fécula, o que torna mais econômico o custo do transporte em decorrência do menor volume de água contida nessas matérias-primas após a desidratação das raízes (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).

Na pós-colheita as raízes de mandioca perdem peso e podem apresentar dois tipos de deterioração: enzimática em curto prazo e microbiana em longo prazo. Essas deteriorações pouco afetam o teor de amido, mas causam rejeição quando as raízes são para uso culinário. Quando processadas na forma de raspas, farinha e fécula podem ser estocadas por longo período de tempo, desde que armazenadas de forma adequada, isto é, com baixa umidade e livre do ataque de insetos de armazenamento (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).

O uso de mandioca e seus derivados como matéria-prima para a fermentação alcoólica resultam em algumas vantagens evidentes: existência de tecnologia e equipamentos nacionais de processamento, baixo potencial poluente, possibilidade dos resíduos industriais serem utilizados como defensivos agrícolas, adubo, ração animal e na produção de compostos químicos, como o ácido cítrico (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).

Os rendimentos teóricos indicados na Tabela 3 incluem apenas o amido, excluindo o açúcar. No entanto, as raízes de mandioca contêm de 2 a 4% de açúcares fermentescíveis, calculados sobre a massa úmida, o que aumenta o rendimento teórico (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).

Tabela 3. Comparação de composição química e rendimento teórico de etanol dos derivados de mandioca.

<b>Composição química</b>	<b>Fécula</b>	<b>Farinha</b>	<b>Raspa</b>	<b>Raiz</b>
Umidade (%)	12,28	12,5	15,77	59,40
<b>% em Massa Seca</b>				
Cinzas (%ps)	0,12	0,86	1,05	2,40
Fibra (%ps)	0,17	2,57	3,10	2,70
Amido (%ps)	96,41	82,30	84,10	82,50
Proteína (%ps)	0,18	1,46	0,18	2,60
Gordura (%ps)	0,10	0,32	0,40	0,30
Rendimento teórico (Litros/tonelada)	607,47	515,20	508,83	240,59

Fonte: Venturini Filho e Cereda, 1993; Vilpoux, 1997 citados por Venturini Filho e Mendes, 2003.

### **2.1.6 Uso da mandioca**

O uso alimentar da raiz de mandioca é muito diversificado. Pode ser consumida frita, cozida ou utilizada no preparo de alimentos mais elaborados, como bolos, pudins, etc. Para os animais, pode ser fornecida crua, desidratada ou cozida. As folhas e hastes, com elevado teor de proteína, podem ser usadas como alimento para animais em pequenas propriedades, sobretudo no período de estiagem, quando faltam pastos (SANTOS; NACHILUK, 2009).

Os alimentos industrializados à base de mandioca são inúmeros. Nas indústrias mais rudimentares produzem-se raspas e fabricam-se farinha, polvilho (fécula),

tapioca e sagu. Indústrias mais sofisticadas extraem da mandioca a glicose, maltose, dextrina, fécula, fermento, gelatina, amido fermentado para confeitaria, e matérias-primas para cervejaria e bebidas. Mas, a mandioca não se destina somente a produtos alimentícios. Sua raiz, rica em amido, tem grande valor como matéria-prima nas indústrias de adesivos (cola), tecidos, calçados, papéis, tintas, medicamentos, cosméticos, explosivos, na indústria petrolífera (no preparo de pastas para resfriamento de brocas de perfuração em altas temperaturas) e, como embalagens biodegradáveis em substituição aos derivados do petróleo (MOTTA, 2001; SANTOS; NACHILUK, 2009). A Figura 5 mostra a potencialidade de uso do amido no Brasil.

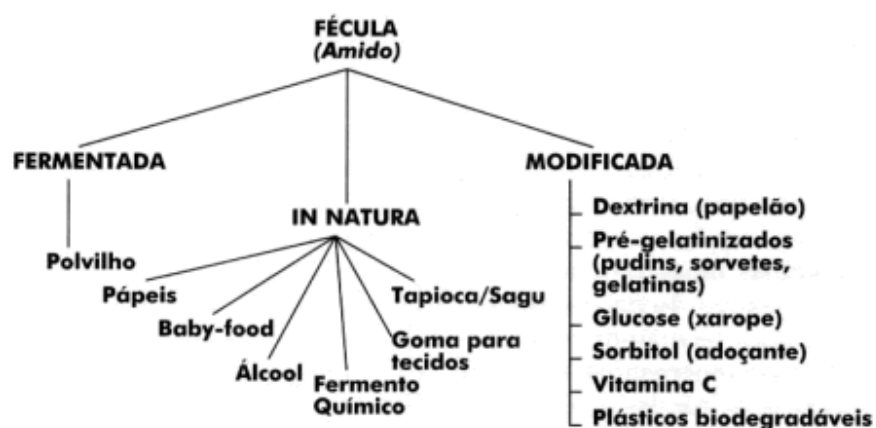


Figura 5. Potencialidade de uso de amido no Brasil (EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA TROPICAL, 2011).

Para a produção de etanol é interessante o desenvolvimento de variedades que acumulam açúcares diretamente fermentescíveis na raiz, assim não necessitariam do processo de sacarificação. Germoplasma com esta característica já é conhecido, porém há a necessidade de serem desenvolvidas variedades aptas a cultivo em grande escala (VALLE, 2011).

### **2.1.6.1 Biocombustível de mandioca**

Apesar de ainda estar em fase experimental no Brasil, a obtenção de etanol a partir da mandioca é uma realidade cada vez mais próxima. O alto valor energético dessa raiz originária da Amazônia pode ser aproveitado também para a produção de biocombustíveis (EQUIPE ECOVIAGEM, 2009; PEDUZZI, 2009; BAESSO et al., 2010; GLOBO RURAL, 2011).

Segundo Costa (2010), uma nova forma de aproveitamento da mandioca está ganhando força no Norte do país. Seis dos dez principais municípios produtores do tubérculo do Brasil estão nessa região, onde a maior parte do cultivo é realizada em pequenas propriedades. Essa realidade está começando a mudar com ações do Programa Bioetanol, iniciativa do Instituto Ecológica, uma Organização da Sociedade Civil de Interesse Público (OSCIP) que desenvolve planos de orientação a pequenos produtores nortistas, em sua maioria assentados de reforma agrária, na tentativa de reduzir os efeitos das mudanças climáticas.

Todos os tipos de mandioca podem ser usados para a produção de biocombustível, mas aqueles que possuem maior concentração de amido, como a mandioca industrial, são as mais indicadas. A planta possui inúmeras facilidades para a sua transformação em etanol. Não há, na mandioca, nenhum composto que iniba o processo biológico de fermentação alcoólica e, dependendo da região, a obtenção do etanol a partir dela poderá ser mais barata inclusive do que pela cana. Mas, isso dependerá de estímulos que resultem em aumento da produtividade (EQUIPE ECOVIAGEM, 2009; PEDUZZI, 2009; BAESSO et al., 2010; GLOBO RURAL, 2011).

Enquanto a cana-de-açúcar requer extensas áreas e uma agricultura intensiva, com altos custos, a mandioca não exige mecanização complexa e necessita de menor volume de capital. Além disso, enquanto uma tonelada de cana produz cerca de 70 litros de etanol, a mesma quantidade de mandioca gera 170 litros de etanol. Em lugares onde a produção de cana é altamente desenvolvida em termos tecnológicos, a raiz não é competitiva. Entretanto, ela é a matéria-prima ideal para as pequenas unidades produtoras da região amazônica (COSTA, 2010).

Na Amazônia, muitas localidades têm acesso difícil às fontes de energia. Diante disso, a mandioca pode ser uma alternativa para suprir estas regiões, aproveitando o produto e a mão de obra local (COSTA, 2010).

Não é só uma usina, é a construção de um modelo econômico. Além de vender sua produção, o agricultor terá acesso à assistência técnica e poderá contar com financiamento do Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar (PRONAF). O objetivo do projeto é que, dentro de alguns anos, uma cooperativa de produtores, supervisionada pela Organização das Cooperativas Brasileiras (OCB), gerencie a usina de Tocantins, que pode gerar até 8.000 litros de etanol por dia. Já existe uma articulação com 8 associações, o que abrange cerca de 86 famílias da cidade. A meta é trabalhar com 180 produtores ou aproximadamente 300 famílias do município de Porto Nacional no Tocantins (COSTA, 2010).

O foco da iniciativa visa à produção de etanol retificado ou neutro, com baixo grau de impurezas, utilizado em indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de tintas. A opção é uma questão de mercado, uma vez que enquanto o litro de etanol carburante, empregado como combustível, é vendido pela usina por R\$ 0,90 em média, o valor de venda do etanol neutro pode chegar a R\$ 2,20 por litro (COSTA, 2010).

A produção de mandioca tem um custo de R\$ 100 por hectare. Cada hectare produz entre 28 e 30 toneladas, e o mercado paga R\$ 140 pela tonelada. Isso faz com que a margem de lucro desse tipo de produto seja excelente, dando inclusive maior liberdade para a definição da época da colheita. Segundo a Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca (ABAM), o tempo de cultivo da mandioca varia entre 9 e 30 meses a partir do plantio. Quanto mais tempo na terra, maior é a lucratividade. O Brasil é o único país do mundo a colher no 24º mês. Com 12 meses, a produtividade é, em média, de 25 toneladas por hectare. Se o prazo for ampliado para entre 18 e 24 meses, essa produtividade sobe para 40 toneladas. E o custo não aumenta tanto, porque não há necessidade de replante ou de preparar a terra novamente (EQUIPE ECOVIAGEM, 2009; PEDUZZI, 2009; BAESSO et al., 2010; GLOBO RURAL, 2011).

O país precisa, ainda, melhorar a produtividade por hectare para tornar mais atraente o uso da planta na produção de biocombustível, e o investimento mais viável economicamente. É necessário que o Estado, a exemplo do que fez no pró-álcool, ajude a

melhorar a produtividade agrícola para tornar mais competitiva a produção de etanol em relação à cana e a outras matérias-primas para combustíveis. A mandioca tem condições de ser bastante competitiva, desde que se invista na área agrícola (EQUIPE ECOVIAGEM, 2009; PEDUZZI, 2009; BAESSO et al., 2010; GLOBO RURAL, 2011).

Outro ponto positivo para a produção de biocombustível por meio da mandioca é que a história da raiz se confunde com a própria história da população da Amazônia. Isso ajuda a fazer com que a rejeição do seu uso para a obtenção de etanol seja muito menor entre os ambientalistas. A possibilidade de plantá-la juntamente a outras culturas também facilita essa aceitação (EQUIPE ECOVIAGEM, 2009; PEDUZZI, 2009; BAESSO et al., 2010).

Salla (2008) realizou uma pesquisa na qual compara o balanço energético da mandioca com o da cana e o do milho. Seu objetivo foi medir o quanto se gasta de energia ao longo de todo o processo produtivo de etanol desses três produtos, desde o início do processo, ainda na terra, até a industrialização. Depois, comparou esses números com a energia obtida a partir do etanol. A pesquisa concluiu que para cada caloria de energia investida com a mandioca há um retorno de 1,67 calorias de energia em etanol. São 67% de lucratividade energética com a mandioca, contra 9% da cana e 19% do milho. O estudo desconsiderou a utilização do bagaço da cana como fonte de energia. Portanto a mandioca é, entre os três produtos, o que causa menor impacto no agroecossistema do cultivo.

Porém, alguns cuidados têm de ser tomados para evitar prejuízos. Devido à grande concentração de água, nem a mandioca nem a cana podem ser transportadas por longas distâncias. Cerca de 70% da mandioca e 80% da cana são constituídos de água. Para transportar a mandioca por distâncias maiores, de até 600 km, é necessário secá-la no sol, de forma a adquirir uma característica que chamamos por chips. Isso pode ser mais bem organizado a partir de mini cooperativas ou associações, o que traz, também, benefícios sociais para as comunidades envolvidas. Nessas regiões o social hoje pode resultar no econômico do futuro (EQUIPE ECOVIAGEM, 2009).

As regiões Norte e Nordeste podem vir a ser as mais beneficiadas pela cultura da mandioca com o objetivo de servir de matéria-prima para biocombustíveis. Ela pode ser cultivada por minis, pequenos, médios e grandes produtores, para atender apenas a demanda local, ao contrário da cana, que só é viável quando a produção é de grande porte. O

etanol nessas regiões costuma ser mais caro do que no restante do país. No passado, para valer à pena a produção de etanol a partir da cana seria de, no mínimo, 120 m<sup>3</sup> de etanol por dia. Com a necessidade cada vez maior de se tornar as empresas competitivas no mercado, esse valor subiu para uma produção diária de 240 m<sup>3</sup> diários. A extração de etanol a partir da mandioca pode ser feita em usinas de pequeno porte, para uso local a partir de pequenas unidades-piloto (EQUIPE ECOVIAGEM, 2009).

O processo de fermentação e destilação da mandioca é igual o da cana. A diferença está na etapa de moagem e no processo de sacarificação, que transforma o amido em açúcar. Mas, é possível, com algumas adaptações, usarmos as usinas de cana também para essas duas etapas (EQUIPE ECOVIAGEM, 2009).

## **2.2 Processo de produção do etanol de mandioca**

A produção de etanol a partir de mandioca é semelhante à fabricação do etanol de cereais. As principais operações unitárias envolvidas na manufatura do etanol de mandioca pelo processo ácido e enzimático de hidrólise de amido estão representadas na Figura 6.

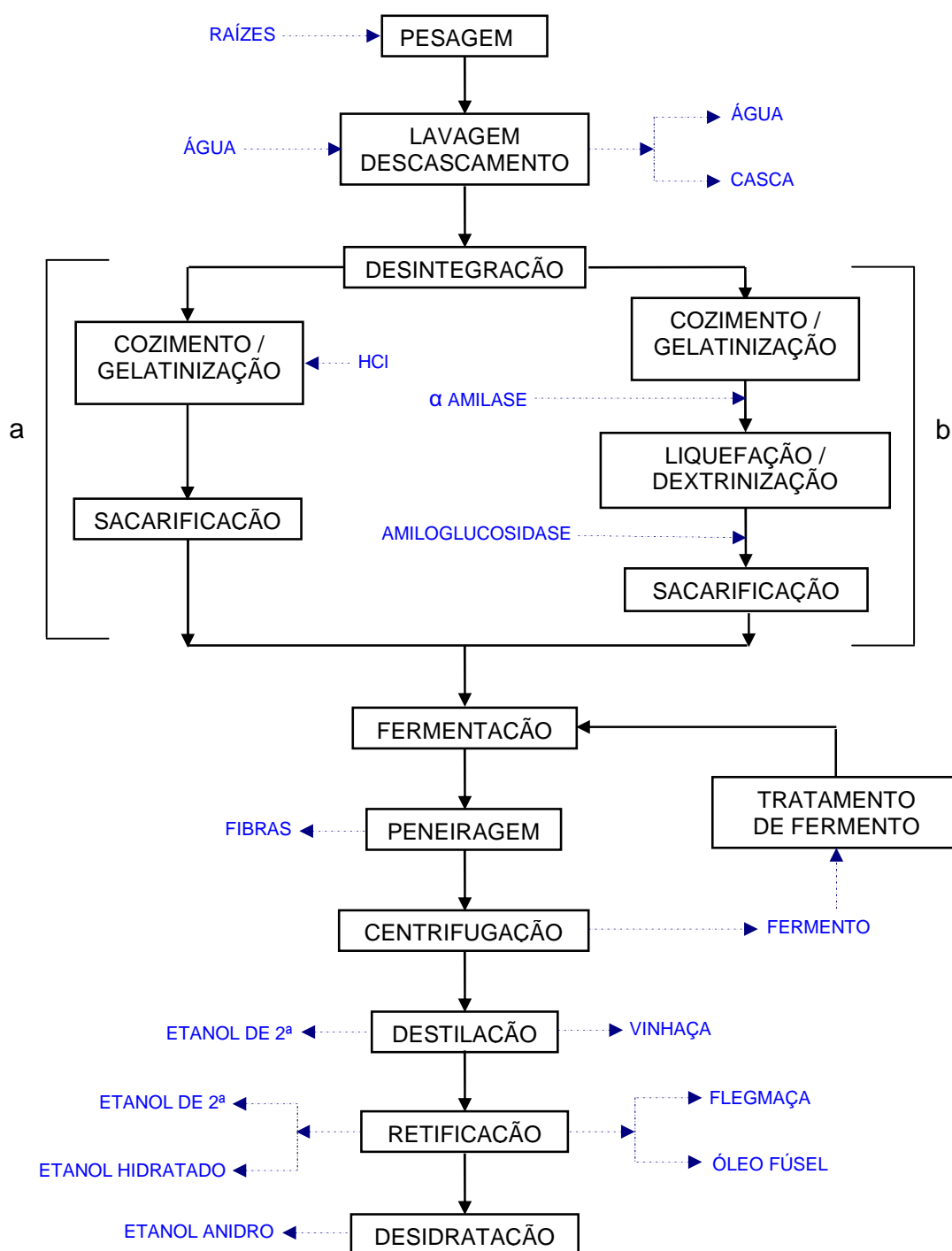


Figura 6. Fluxograma da produção de etanol a partir de mandioca: a) hidrólise ácida; b) hidrólise enzimática (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).

### 2.2.1 Recepção e pesagem

O processamento da mandioca começa com a colheita e o transporte. Sendo assim, é importante lembrar que quanto mais tempo as raízes esperam para serem processadas, pior a qualidade do descascamento. No descarregamento, a carga deve ser pesada para cálculo do rendimento de processo. O pagamento por teor de amido, baseado na avaliação através da densidade ou peso específico, estabelecido com balança hidrostática, é a forma mais comum de pagamento na Região Sudeste. Entretanto essa técnica mede principalmente o teor de massa seca e não o amido (CEREDA; VILPOUX, 2003).



Figura 7. Descarregamento por plataforma basculante

Em função do país de origem, as fecularias adotaram sistemas diferentes de descarregamento. No Brasil, a maioria das fecularias utiliza um sistema de descarregamento por plataforma basculante, onde o caminhão é basculado lateralmente para permitir a queda das raízes de mandioca (Figura 7). Existe também um outro sistema, com o uso de garfos para arrastar a mandioca de dentro do caminhão. Neste sistema, antes de cair no silo de armazenamento, a mandioca passa por uma grade onde a terra é eliminada (VILPOUX, 2003).

### 2.2.2 Lavagem e descascamento

Após a recepção e a pesagem, as raízes de mandioca são lavadas e descascadas em lavadores-descascadores para a eliminação de terra, areia e outras impurezas, que afetam negativamente os equipamentos e o processo (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).



Figura 8. Lavadores-descascadores

No Brasil, os lavadores-descascadores são semi-cilíndricos e a movimentação das raízes é feita por pás giratórias compostas por hastes metálicas em disposição helicoidal (Figura 8). Um tubo perfurado para aspersion de água sobre as raízes facilita a lavagem e auxilia a eliminação da película. Porém, como o descascamento se faz por atrito entre as raízes, é evidente que pelo menos um trecho deva ser seco, para aumentar o atrito e melhorar o descascamento (CEREDA; VILPOUX, 2003).

### 2.2.3 Desintegração

A finalidade dessa operação é aumentar a superfície específica da matéria-prima e facilitar a penetração do calor, a gelatinização e o ataque das enzimas amilolíticas ou do ácido, durante a fase de sacarificação do amido (MENEZES, 1980; VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).

### 2.2.3.1 Ralação das raízes ou moagem

As raízes lavadas e descascadas são transportadas até o picador através de esteiras, onde são picadas em pedaços menores (3 a 5 cm), preparando a matéria-prima para a desintegração pela cevadeira. Estes pedaços são enviados por rosca sem fim até a cevadeira, onde a adição de água e a ação das serrilhas desintegram os pedaços de raízes resultando em uma massa (Figura 9).



Figura 9. Saída do picador, alimentação e saída da cevadeira.

A moagem é uma das principais etapas do processo, dela depende a extração do amido. É importante destacar que existem dois tipos de amido no farelo final: aquele que se encontra dentro das células vegetais que não foram raladas, chamado de amido ligado e aquele aparentemente livre, que se encontra fora das células. Os dois tipos de amido dependem de uma moagem eficiente para serem recuperados (VILPOUX, 2003).

### 2.2.4 Preparação do caldo (leite de amido)

Empresas que fabricam polvilho, fécula de mandioca e outros podem produzir o etanol de mandioca a partir do leite de amido, o Grupo Ouro Minas é um exemplo, porém esta etapa não é necessária no processamento de etanol da amilácea.

Após a desintegração das raízes, a massa ralada é lavada até a retirada total do amido. Essa operação chamada de extração do amido é feita acrescentando-se água à massa e filtrando.

### 2.2.4.1 Extração do amido

Na operação de extração do amido são utilizados os filtros rotativos também conhecidos como GLs (Figura 10). A massa ralada que entra no filtro rotativo fica retida na peneira e o amido é arrastado juntamente com a água formando o que se chama leite de amido.

Normalmente as empresas possuem de 4 a 6 baterias de extratores. Durante a primeira extração do amido, a massa é submetida a um filtro rotativo com peneira de malha maior, com grande parte da fibra sendo retirada nesta etapa. Depois, a fração restante é submetida a um outro filtro rotativo de malha menor, e assim por diante, até a eliminação das fibras mais finas e outras impurezas presentes no leite de amido. A fibra retirada nos filtros, denominada de bagaço, é destinada a alimentação animal.



Figura 10. Filtros rotativos, também conhecidos como GLs

Uma vez extraído, o amido possui ainda muita impureza, principalmente na forma de micro-fibras, proteínas e gorduras. É necessária uma etapa de purificação, seguida da concentração do amido, para reduzir a quantidade de água (VILPOUX, 2003).

### 2.2.4.2 Purificação e concentração do leite de amido

O leite de amido extraído por meio do filtro rotativo é purificado em hidrociclone e posteriormente concentrado em centrífuga (Figura 11).

Vilpoux (2003) relatou que antes de passar pelas centrífugas, o leite de amido pode passar por filtros chamados hidrociclones para retirada de areia. Pois, as centrífugas são equipamentos complexos, onde não podem passar elementos maiores, sob pena de terem sua regulagem prejudicada. A vantagem dos hidrociclones sobre as centrífugas é um consumo menor de água e maior simplicidade do equipamento, com menores riscos de quebra.



Figura 11. Centrífuga e hidrociclones

A maioria das fecularias utiliza centrífugas para as duas fases, a purificação e a concentração do leite de amido, as duas operações sendo realizadas em equipamentos distintos. A primeira centrífuga concentra o leite de amido e em seguida é colocada água limpa. A segunda centrífuga retira a água adicionada depois da fase de concentração, completando a fase de limpeza do amido. A água suja retirada da primeira centrífuga é usada no descascador enquanto a água da segunda é reutilizada no processo, na moagem e na extração do amido (VILPOUX, 2003).

### **2.2.5 Hidrólise do amido**

O amido é composto basicamente por dois tipos de macromoléculas amilose e amilopectina. Dependendo da origem do amido, podem ocorrer ainda pequenas

quantidades de uma fração intermediária de amilose com pequeno número de ramificações (WHISTLER; DANIEL, 1984 citados por CABELLO, 1995). A amilose é um polímero linear constituído de unidades de D-glicose, unidas entre si por ligações tipo  $\alpha$  (1-4) com uma extremidade redutora e uma não redutora. A amilopectina é formada por cadeias curtas de amilose que são interligadas pelas ligações  $\alpha$  (1-6) de modo a formar uma estrutura ramificada. O amido apresenta diferentes propriedades, conforme a origem botânica, notadamente na forma e tamanho dos grânulos, na proporção entre amilose e amilopectina, na capacidade de absorção de água e na temperatura de gelatinização (CABELLO, 1995; MANNERS; MATHESON, 1981 citados por LEONEL, 1998).

A hidrólise se dá por desdobramento total das moléculas de amilose ou amilopectina, que, ao se romperem transformam-se em dextrinas cada vez mais simples e finalmente em glicose (FRANCO et al., 2002). A velocidade de hidrólise depende do tipo (linear ou ramificada) e da extensão da cadeia: as ligações  $\alpha$  (1-4) se hidrolisam mais facilmente que as ligações  $\alpha$  (1-6), porém a maltotriose, e especialmente a maltose, hidrolisam mais lentamente que os oligossacarídeos (NOVO, 1995 citado por LEONEL, 1998). Com o trabalho conjunto de enzimas amilolíticas ( $\alpha$ -amilase e amiloglucosidase) é possível hidrolisar completamente a molécula do amido formando açúcares fermentescíveis (CAMACHO, 2009).

Os amidos podem ser hidrolisados por via química (ácidos, calor e pressão) ou por via enzimática.

#### a) Processo químico

Vários compostos químicos induzem a hidrólise do amido alguns sozinhos e outros com auxílio de um processo físico como calor ou pressão, que são catalisadores. O tratamento mais utilizado tem sido com ácidos minerais, diluídos ou não. Quando se usa ácido, a hidrólise é tanto mais rápida quanto maior o poder ionizante do ácido. A hidrólise também depende da temperatura, já que em ebulição atinge a velocidade máxima, sob pressão normal. Aumenta-se ainda mais a velocidade quando se utiliza pressão elevada (FRANCO et al., 2002).

#### b) Processo biológico

O processo biológico se dá pela ação de enzimas. Elas podem ser concentradas, purificadas e utilizadas industrialmente. Outro processo é inocular a matéria-prima com micro-organismos produtores de enzimas. A hidrólise pelo malte usa enzimas vegetais. O malte, cevada germinada, seca e moída, é bastante utilizado quando se trata de hidrólise industrial com finalidade alimentícia. Além da cevada, costuma-se denominar malte outros cereais germinados, devendo-se especificar a origem, como por exemplo: malte de milho, malte de arroz. É muito rico em diversas enzimas, principalmente as amilolíticas, tais como:  $\alpha$ -amilase e  $\beta$ -amilase e maltase (FRANCO et al., 2002).

Abraham et al. (1987) citados por Leonel (1998) comparando as condições de hidrólise da mandioca para produção de etanol observaram melhor rendimento quando utilizaram o método enzimático.

#### **2.2.5.1 Cozimento ou gelatinização**

Essa operação é feita para liberar os grãos de amido ligados aos compostos lignocelulósicos, facilitando a reação entre os agentes sacarificantes e o amido nas etapas seguintes; como resultado do aquecimento o grão de amido absorve água, intumescce, a parede celular se rompe e o amido se gelatiniza (MENEZES, 1980; CAMACHO, 2009).

Os grânulos de amido são insolúveis na água fria. A água, quando penetra nas áreas amorfas do grânulo, forma ligações de hidrogênio com os grupos hidrófilos livres da molécula de amido, mas a força destas ligações é fraca e o número de ligações no grânulo é tão alto que impede sua dissolução (SWINKELS, 1985 citado por SURMELY et al., 2003). Portanto, os grânulos de amido incham levemente na água fria (10 a 15 % do diâmetro), mas o inchamento é reversível por secagem.

Quando a temperatura de uma suspensão de amido é maior que a força de ligação de hidrogênio, o grânulo de amido começa a inchar irreversivelmente e ocorre a gelatinização. Na gelatinização ocorre formação de ligações entre moléculas de água e grupos hidroxilas livres e os grânulos continuam se expandindo (RICKARD et al., 1991 citados por FRANCO et al., 2002; THIEBAULT; COLONNA, 1988 citados por SURMELY et al., 2003).

A gelatinização de um amido é o primeiro passo para o processo de hidrólise, pois as enzimas atacam muito lentamente o amido granular.

No processo de hidrólise ácida, a conversão completa do amido ocorre no cozedor, enquanto no processo de hidrólise enzimática durante o cozimento ocorre apenas uma hidratação e intumescimento do amido como consequência do cozimento. A hidrólise completar-se-á pela sacarificação (MENEZES, 1980).

### **2.2.5.2 Liquefação ou dextrinização**

Nesta etapa o amido granular torna-se liquefeito pela ação do calor combinado com a  $\alpha$ -amilase adicionada (CAMACHO, 2009). Aquecido transforma-se em uma massa amarela solúvel em água, que nada mais é do que dextrina (FRANCO et al., 2002).

A  $\alpha$ -amilase rompe as ligações  $\alpha$  (1-4), de maneira que se formam pequenas cadeias de dextrose denominadas dextrinas. Isso torna a pasta gelatinizada do amido menos viscosa e fornece um maior número de terminais de cadeias para a ação das enzimas sacarificantes, nesta fase 85% do amido é convertido em açúcares fermentescíveis (CAMACHO, 2009).

Surmely et al. (2003) relata que uma das vantagens da hidrólise enzimática em comparação à hidrólise ácida é o ganho de energia, pois a liquefação ácida exige cozimento sob pressão com temperatura alta. Já, a liquefação enzimática pode ser realizada em temperaturas de 85°C, durante alguns minutos.

A enzima usada neste processo de hidrólise ( $\alpha$ -amilase) catalisa especificamente e ao acaso a hidrólise das ligações  $\alpha$  (1-4) do amido, mas não pode catalisar a hidrólise das ligações  $\alpha$  (1-6). Esta enzima transforma o amido em  $\alpha$ -dextrinas de alto peso molecular. A ação da  $\alpha$ -amilase sobre a amilose produz apenas dextrinas. A  $\alpha$ -amilase é considerada uma enzima liquidificante, porque reduz drasticamente a viscosidade de pastas gelatinizadas de amido (SURMELY et al., 2003). É uma enzima termoestável, com atuação na faixa de 90 a 110°C e pH 6,0 (LEONEL, 1998).

### 2.2.5.3 Sacarificação

O processo da sacarificação é o emprego de um eficiente agente sacarificante e fundamental na fabricação de etanol a partir de substâncias amiláceas, portanto nesta etapa o amido deve ser desdobrado em açúcares fermentescíveis antes de ser utilizado pela levedura (MENEZES, 1980; CAMACHO, 2009).

O processo de hidrólise que emprega ácido sulfúrico ou ácido clorídrico apresenta como vantagem básica o pequeno tempo de sacarificação, porém tem como desvantagens a necessidade de neutralização da solução açucarada após a hidrólise; o baixo rendimento de etanol devido à parcial degradação dos açúcares pelo ácido formando compostos que, além de não serem fermentescíveis, podem inibir a atividade da levedura; ademais o uso freqüente do ácido ocasiona corrosões nos equipamentos e aumenta os riscos de acidentes pelo seu manuseio (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003; CAMACHO, 2009).

O processo de sacarificação por via biológica emprega enzimas amilolíticas que podem ser obtidas de varias fontes como malte, farelo de trigo, arroz ou fabricadas por micro-organismos. O desdobramento do amido gelatinizado envolve a hidrólise das ligações  $\alpha$  (1-4), que ligam as moléculas de glicose em longas cadeias e as ligações  $\alpha$  (1-6), que formam os pontos de ramificação do componente amilopectina do amido (CAMACHO, 2009).

A enzima usada neste processo de hidrólise é a amiloglicosidase, uma enzima liquidificante e sacarificante, que hidrolisa completamente o amido em glicose a partir de uma extremidade não redutora. É a única capaz de hidrolisar ao mesmo tempo as ligações  $\alpha$  (1-4) e  $\alpha$  (1-6). O resultado da conversão enzimática do amido por amiloglicosidase é a transformação total em unidades de glicose (SURMELY et al., 2003). Porém, a ação da amiloglicosidase é lenta no ataque inicial à amilose, já que só atua a partir da extremidade não redutora e não penetra no interior da estrutura da amilose (FUJII et al., 1988 citados por LEONEL, 1998).

As principais aplicações das amiloglicosidasas estão no processo de panificação, produções de xarope e etanol. Estas enzimas são termoestáveis com atuação na faixa de 55 a 60°C em pH 4,0 a 5,5 (PIMENTEL, 1987 citado por LEONEL, 1998).

## 2.2.6 Fermentação

A fermentação, em síntese, consiste na transformação do açúcar em etanol e gás carbônico, sob ação das leveduras. Quando se tratar de matérias-primas amiláceas, há uma prévia sacarificação, para tornar possível o fenômeno da fermentação (RASOVSKY, 1973).

Essa etapa se inicia com o preparo do inóculo cuja finalidade é multiplicar a levedura *Sacharomyces cerevisiae* até uma quantidade suficiente para se iniciar a fermentação nas dornas. Ao mosto em sacarificação, com 15 a 18% de açúcares totais, adicionam-se, antes de receber o fermento, os macronutrientes, principalmente sais de nitrogênio e fósforo. O pH deve situar-se entre 4,0 e 5,0 (CAMACHO, 2009).

A fermentação alcoólica é um processo exotérmico, sendo necessário manter a temperatura ao redor de 30°C, que é a temperatura ótima de atividade da levedura, evitando-se perdas de etanol por evaporação. O tempo de fermentação é de cerca de 36 a 48 horas. O processo pode ser por sistema contínuo ou intermitente, no primeiro caso, se alimenta uma dorna com o mosto continuamente, obtendo-se um vinho que flui com a mesma vazão, e que é, em seguida, transportado para as torres de destilação (CAMACHO, 2009).

Esse processo exige cuidados especiais para evitar a contaminação da levedura, o que prejudicaria toda a operação (CAMACHO, 2009).

### 2.2.6.1 Bioquímica

Sob o ponto de vista bioquímico, a fermentação é um processo catabólico anaeróbico que não envolve cadeia respiratória ou citocromos. O processo da fermentação alcoólica caracteriza-se como uma via catabólica, na qual há a degradação de moléculas de açúcar (glicose ou frutose), no interior da célula de microrganismos (levedura ou bactéria), até a formação de etanol e CO<sub>2</sub>, havendo liberação de energia química e térmica (LEHNINGER et al., 2002; VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).

O trabalho de quebrar essas moléculas (açúcares) é feito através de uma série de reações simples, cada uma catalisada por uma enzima, que se situa em regiões determinadas da célula (COPERSUCAR, 1987b).

A glicólise é a via central do catabolismo da glicose, sendo que o piruvato é o produto final desse processo, o qual pode seguir diferentes vias metabólicas: fermentação alcoólica, fermentação láctica e respiração através do ciclo de Krebs e cadeia respiratória. Na fermentação alcoólica, o piruvato é descarboxilado, formando acetaldeído e posteriormente reduzido a etanol (LEHNINGER et al., 2002; VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).

Segundo Ribeiro et al. (1987) citado por Camili (2010), as leveduras são capazes de assimilar, mono, di e trissacarídeos e como são aeróbios facultativos, os produtos finais da metabolização dos açúcares irão depender das condições ambientais em que ela se encontra. Uma fração do açúcar é transformada em biomassa, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em aerobiose, a maior parte é convertida em etanol e CO<sub>2</sub> em anaerobiose (fermentação alcoólica). Juntamente com o etanol e CO<sub>2</sub>, o metabolismo anaeróbio permite a formação e excreção de glicerol, ácidos orgânicos (succínico, acético, pirúvico e outros), alcoóis superiores, acetaldeídos, acetoína, etc. e simultaneamente ocorre o crescimento das leveduras. Estima-se, que 5% do açúcar metabolizado pela levedura seja desviado para gerar tais produtos secundários da fermentação.

### **2.2.6.2 Microbiologia**

A fermentação é realizada por leveduras, embora alguns tipos de bactérias possam produzir etanol. As leveduras são fungos normalmente unicelulares, apresentando células de forma oval, elíptica ou arredondada. Possuem parede celular rígida, membrana citoplasmática e as organelas normalmente encontradas nas células superiores são o núcleo, mitocôndria, retículo endoplasmático e complexo de Golgi (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).

As leveduras multiplicam-se por via sexual e assexual. A via assexual de multiplicação é a mais utilizada pelas leveduras nos processos industriais de fermentação. As leveduras dependem, para seu desenvolvimento e sobrevivência, de carbono orgânico, principalmente na forma de carboidratos. Quanto ao ambiente, as leveduras se desenvolvem numa ampla faixa de temperatura, sendo que o intervalo ótimo de crescimento situa-se entre 20 e 30°C. Em relação à variação de pH, os limites estão entre 2,2 e 8,0. Esses micro-

organismos também apresentam elevada resistência osmótica (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).

Os critérios tecnológicos que fazem com que uma levedura seja utilizada comercialmente na fermentação alcoólica são o alto rendimento e a elevada produtividade, ou seja, rápida conversão de açúcar em etanol, com baixa produção de componentes secundários. A espécie mais importante de levedura alcoólica é a *Saccharomyces cerevisiae*, que possui um largo espectro de utilização, sendo empregada na produção de pães, bebidas alcoólicas e etanol (VENTURINI FILHO; MENDES, 2003).

### **2.2.7 Peneiragem e centrifugação**

Nos processos onde não ocorre uma preparação do caldo (leite de amido), concluída a fermentação, o vinho passa por uma peneira para remoção das partículas sólidas constituídas principalmente de fibras, que poderão prejudicar a destilação. Seguido de uma centrifugação para recuperar parte do fermento, que após lavagem, nova centrifugação e desidratação, poderá ser utilizado como suplemento alimentício na alimentação animal; uma parcela menor do fermento centrifugado é conduzida às dornas para iniciar uma nova fermentação (MENEZES, 1980; CAMACHO, 2009).

### **2.2.8 Destilação**

A destilação tem por finalidade extrair do vinho ou mosto fermentado; todo o etanol nele contido, junto com as suas impurezas voláteis, produzindo o “álcool fraco”, “bruto” ou “flegma” com a graduação alcoólica de 50 – 94°GL (RASOVSKY, 1973).

O vinho resultante da fermentação deverá conter de 7 a 11% de etanol em volume, o qual é separado da mistura hidroalcoólica pela diferença do ponto de ebulição da água e do etanol. Essa operação é realizada em torres de destilação. O princípio da destilação consta do fenômeno de fracionamento dos líquidos, onde os mais voláteis, com pontos de ebulição mais baixos, separam-se em primeiro lugar, seguidos pelos outros componentes em seqüência correspondente às suas respectivas volatilidades (RASOVSKY, 1973; CAMACHO, 2009).

Segundo Rasovsky (1973) o vinho é constituído de diversas substâncias que, pela fermentação, dividem-se em duas partes: a) substâncias voláteis, que contem além da água diversos alcoóis, aldeídos, ésteres e ácidos que, obedecendo ao fenómeno mencionado, começam a separar-se conforme os seus pontos de ebulição, a partir dos mais voláteis como: álcool de “cabeça” ou aldeídos, seguido pelo etanol (produto desejado e também chamado de “coração”), e terminando com os produtos pesados, como alcoóis de mau gosto (“cauda”) e, finalmente o óleo fúsel; b) substâncias fixas, constituídas pelos resíduos líquidos da destilação que contêm as substâncias não voláteis (chamado vinhoto, restilo ou vinhaça e a água de luter).

O processo de destilação propriamente dito é composto das seguintes fases: a) pré-aquecimento e aquecimento do vinho até o seu ponto de ebulição; b) aquecimento acima deste ponto até a total evaporação do etanol contido no vinho; enriquecimento progressivo dos vapores alcoólicos no seu encontro, em contracorrente, com o vinho original; c) condensação destes vapores alcoólicos; d) resfriamento do líquido condensado (RASOVSKY, 1973).

### **2.2.9 Retificação**

A retificação tem a função de eliminar do “álcool fraco” ou “flegma”, todas as impurezas e concentrar o etanol assim purificado, chamado retificado, até 97°GL. Sua retirada do aparelho processa-se na parte superior da coluna de retificação (RASOVSKY, 1973; MENEZES, 1980).

A finalidade da retificação é livrar o etanol das impurezas voláteis contidas no flegma. Estas impurezas podem ser divididas em dois grupos sendo: a) impurezas voláteis, chamadas de “cabeça”, que contém os aldeídos, ésteres; b) impurezas mais pesadas, chamadas de “cauda”, formadas pelos alcoóis superiores como: propílico, isopropílico, butílico, isobutílico, amílico, isoamílico; pelo aldeído acético e água (RASOVSKY, 1973).

Os produtos do primeiro grupo são os primeiros a aparecer na destilação, visto terem o seu ponto de ebulição mais baixo do que o etanol (RASOVSKY, 1973).

Os produtos do segundo grupo encontram-se no final da operação, e dos quais o aldeído acético não é produto da fermentação do açúcar, porém resultado da oxigenação do etanol. Os ésteres produzidos por fermentos secundários, que também produzem os alcoóis superiores, crescem com o final da fermentação. Este crescimento é a razão da inconveniência de deixar-se por muito tempo o mosto fermentado sem ser destilado, diminuindo assim o seu rendimento em etanol (RASOVSKY, 1973).

A finalidade da retificação é separar do etanol esses dois grupos de impurezas. Quanto maior a separação, tanto melhor a qualidade do etanol final. Esta separação já foi tentada pelos meios químicos, porém sem resultados aproveitáveis, restando assim só o processo da destilação fracionada, que consegue a divisão perfeita dos três grupos: produtos de “cabeça”, álcool puro e fino (“coração”) e produtos de “cauda” (RASOVSKY, 1973).

As duas principais teorias de retificação são de Barbet e Sorel. O princípio da teoria de Barbet baseia-se na temperatura de ebulição de cada impureza. Já a teoria de Sorel, parte da diferente solubilidade das impurezas no etanol concentrado em ebulição. Desta forma, quando a impureza é pouco solúvel nestas condições, os vapores originados do líquido em aquecimento possuem uma riqueza destas impurezas, maior que do líquido gerador, e, em consequência, a quantidade das impurezas no líquido irá decrescendo. Contudo, se a impureza for muito solúvel, os vapores gerados serão cada vez mais pobres das impurezas, mas à medida que o líquido se esgota de etanol, ocorre um aumento da temperatura no líquido e uma diminuição da solubilidade da impureza, fazendo com que os vapores gerados possuam uma maior riqueza destas impurezas. Desse modo, é possível eliminar todas as impurezas de “cabeça”, mesmo com sacrifício de parte do etanol, porém não se consegue eliminar todas as impurezas de “cauda”. É por isso que a simples destilação não consegue purificar o etanol (RASOVSKY, 1973; SILVEIRA, 2001).

### **2.2.10 Desidratação**

A desidratação, que por meio de terceiro agente chamado arrastador ou outro elemento apropriado, elimina do etanol retificado a parcela de água nele contida, que não se consegue separar mais pelo fracionamento. Produz assim um etanol, desidratado ou também chamado de absoluto ou anidro, apropriado para a mistura com carburantes, tendo

gradação mínima de 99,5°GL. Sua saída do aparelho faz-se na base da coluna de desidratação (RASOVSKY, 1973).

### 2.3 Etanol

O etanol é um composto ternário constituído de carbono (52,2%), oxigênio (34,8%) e hidrogênio (13,0%) de fórmula bruta  $C_2H_6O$  derivado dos hidrocarbonetos por substituição de um átomo de hidrogênio por um hidróxilo (STUPIELLO et al., 1972).

Encontra grande aplicação na natureza por ser uma molécula muito simples, de fácil obtenção, de baixo peso molecular, miscível com a grande maioria dos líquidos. É um líquido incolor, de odor agradável e fortemente penetrante, de sabor ardente e por ser muito higroscópico retira a umidade das mucosas. É solúvel em água em todas as proporções. É um solvente fortemente polar devido ao radical hidroxila ( $OH^-$ ) e por isso tem grande afinidade com a água, numerosas substâncias de estrutura polar, compostos orgânicos e inorgânicos, dissolvendo também essências, hidrocarbonetos, graxas, etc. (ZARPELON, 2008).

O etanol combina-se com o oxigênio, resultando a sua oxidação, o aldeído acético e, pelo continuar da ação oxidante, o ácido acético. Esta oxidação pode também ocorrer pela ação de certos micro-organismos em soluções alcoólicas, como as bactérias acéticas. Da reação de ácidos orgânicos ou minerais com o etanol formam-se os seus ésteres correspondentes, os quais podem hidrolizar dando etanol e ácido (STUPIELLO et al., 1972).

O etanol é classificado, independentemente da sua origem, segundo a sua concentração e pureza em: a) etanol retificado (industrial, fino, extrafino e neutro) – produto da purificação e concentração do flegma ou do etanol de segunda; b) etanol de segunda – produto obtido no processo de epuração do vinho ou do flegma, contém 3% de impurezas (aldeídos, acetatos, ácidos voláteis, alcoóis superiores); c) etanol anidro – produto obtido da desidratação das misturas hidroalcoólicas; d) etanol desnaturado – são os alcoóis aos quais foram adicionadas substâncias que os tornaram imprestáveis para o preparo de bebidas e aplicações similares (STUPIELLO et al., 1972).

### 2.3.1 Produção mundial e brasileira de etanol

O mundo utilizou, em 2007, 54 bilhões de litros de etanol. Juntos, o Brasil (23 bilhões de litros) e os EUA (28 bilhões de litros) produziram 75% do etanol mundial. O terceiro colocado é a China, com 2,7% de participação nesse mercado. Em quarto lugar está a União Européia, com 2,5%. Segundo Marcos Jank, presidente da Única, "Existem 110 países no mundo que podem produzir cana-de-açúcar, a maioria localizada nas zonas tropicais. Esta é uma oportunidade de desenvolvimento para estes países e de ampliação do mercado mundial de etanol" (FRANÇA, 2008; LEÃO, 2008).

De acordo com França (2008) os principais países produtores de etanol são: Brasil (cana-de-açúcar); Estados Unidos (principalmente milho, mas com boa perspectiva de chegar primeiro ao etanol de celulose); Canadá (trigo e milho); China (mandioca); Índia (cana, melão) e Colômbia (cana). O uso exclusivo de etanol como combustível está concentrado no Brasil. Porém, também é utilizado em mistura com gasolina nos Estados Unidos, União Européia, México, Índia, Argentina, Colômbia e, mais recentemente, no Japão.

A produção brasileira de etanol, hidratado e anidro, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2011), no período de 2000 a 2010, encontram-se na Figura 12.

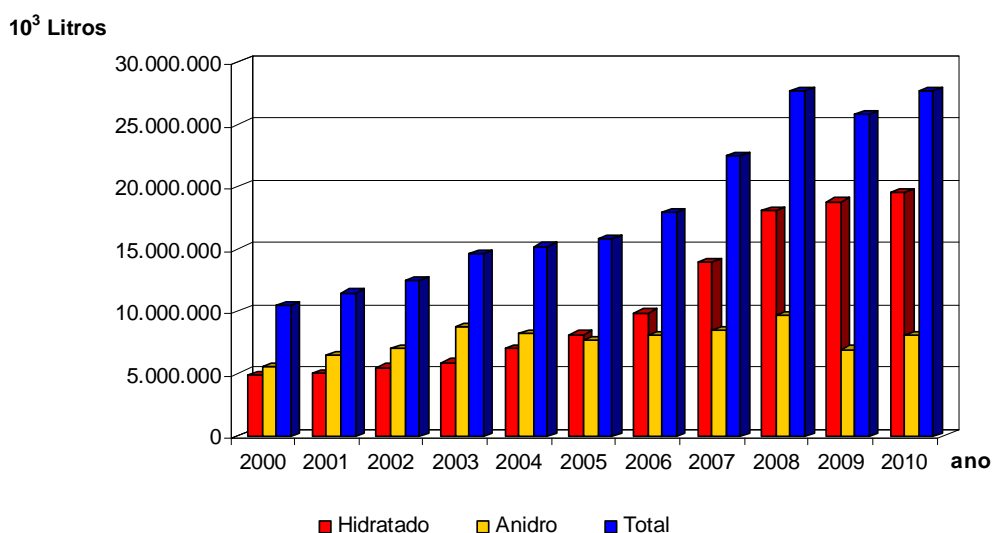


Figura 12. Produção brasileira de etanol (MAPA, 2011).

A produção de etanol neutro em 2007/2008 foi estimada em aproximadamente 22,7 milhões de litros, o que representou 50% menos do fabricado na safra anterior (38,9 milhões de litros). Sendo a região Norte (Amazonas) e Nordeste (Paraíba e Alagoas) responsável por 72,6% da produção de etanol neutro do país e o Sudeste (Espírito Santo) ficando com o restante, 26,4%. O etanol neutro ou puro refere-se a diversos tipos de etanol, como o fino, extrafino e de qualidade industrial (VIAN, 2009).

O etanol neutro é utilizado, sobretudo, nos seguintes segmentos industriais: álcoolquímica, cosmética, bebidas, farmacêutica, tintas e vernizes. Segundo Vian (2009) o maior mercado consumidor de etanol neutro, em escala mundial, é o de bebidas, sendo que também é o de maior expansão.

### **2.3.2 Definição e especificação do etanol**

De acordo com a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 23, de 06/07/2010 – Diário Oficial da União (DOU) 07/07/2010 define-se: a) álcool etílico combustível ou etanol combustível é o combustível destinado ao uso em motores de combustão interna de ignição por centelha e que possui como principal componente o etanol, especificado sob as formas de álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível e produzido por agente cadastrado ou importado por empresa autorizada, de acordo com regulamentação da ANP, utilizado em ensaios de avaliação de consumo de combustível e emissões veiculares para homologação de veículos automotores; b) etanol anidro combustível de referência (EAR) é o álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível, conforme especificação da Tabela 4; c) etanol hidratado combustível de referência (EHR) é o álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível conforme especificação da Tabela 4.

Tabela 4. Especificações do EAR e do EHR segundo ANP (2010).

Característica	Unidade	Limite	
		EAR	EHR
Aspecto	-	límpido e isento de impurezas	
Cor	-	Incolor	
Acidez total, máx.	mg/L (ácido acético)	30	
Condutividade elétrica a 20°C, máx.	μS/m	500	
Massa específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	máximo 791,5	807,6 a 811,0
Teor alcoólico	% volume	mínimo 99,6	95,1 a 96,0
	% massa	mínimo 99,3	92,6 a 93,8
Potencial hidrogeniônico (pH) a 20°C	-	-	6,0 a 8,0
Teor de aldeídos, máx.	mg/L	60	
Teor de alcoóis superiores, máx.	mg/L	500	
Teor de ésteres, máx.	mg/L	100	
Teor de etanol, mín.	% volume	98,0	95,1
Teor de água, máx.	% volume	0,4	4,9
Resíduo por evaporação, máx.	mg/100mL	5	
Teor de sulfato, máx.	mg/kg	4	
Teor de sódio, máx.	mg/kg	2	

Segundo Zarpelon (2008) os parâmetros de especificação do etanol, em geral, limitam-se ao grau alcoólico, acidez e condutividade. Em termos de especificação, o principal parâmetro, então, passa a ser o teor de água presente, sendo nos Estados Unidos admitido um teor máximo de água de 1,0 % v/v, enquanto que no Brasil 0,4 % v/v, ou seja, o etanol anidro deve ter um grau alcoólico mínimo de 99,0 % v/v.

Os parâmetros de acidez e condutividade são também especificados para o etanol anidro, como forma de controlar o caráter ácido e a presença de sais dissolvidos no etanol. A presença de algum traço significativo de cobre e cloretos no etanol podem comprometer a mistura combustível gasolina-etanol, pela formação de gomas e produtos corrosivos, sendo então especificados limites também para estes elementos. A especificação de etanol anidro dos Estados Unidos e do Brasil são dadas na Tabela 5.

Tabela 5. Especificação de etanol anidro combustível nos Estados Unidos e no Brasil conforme Zarpelon (2008).

Característica	Unidade	Limite	
		EUA	Brasil
Massa específica a 20°C, máximo	g/mL	-	0,7915
Grau alcoólico (mínimo de 99,3 % m/m)	% v/v	92,1	99,6
Água, máximo	% v/v	1,0	-
Acidez total, máximo	mg/L	70	30
Condutividade elétrica, máximo	μS/m	-	500
Cobre, máximo	mg/kg	0,1	0,07
Cloretos, máximo	mg/L	40	-
Metanol, máximo	% v/v	0,5	-
Desnaturante, gasolina natural	% v/v	mínimo	1,96
		máximo	4,76
Aspecto		límpido e isento de impurezas	

O etanol industrial tem uso em uma grande quantidade de produtos industriais que não seja para a fabricação de produtos que envolvam o consumo humano. Sua qualidade depende da necessidade específica de cada aplicação, mas em geral é requerida a graduação alcoólica mínima de 96,0% v/v, e teores relativamente baixos de impurezas. Na Tabela 6 encontra-se uma especificação de etanol industrial citada por Zarpelon (2008).

Tabela 6. Especificação típica de etanol industrial (ZARPELON, 2008).

Característica	Unidade	Limite
Massa específica a 20°C, máximo	g/mL	0,8076
Grau alcoólico, mínimo	% v/v	96,0
Acidez, em ácido acético, máximo	mg/L	30
Condutividade, máximo	μS/m	300
Teste de permanganato a 20°C, mínimo	minuto	10
Alcoóis superiores, máximo	mg/L	60
Aldeídos, máximo	mg/L	60
Ésteres, máximo	mg/L	80
Aspecto	Límpido e isento de materiais em suspensão	

Conforme Stupiello et al. (1972) analisando a acidez e aplicando o teste do permanganato de potássio, conhecido como Barbet, no etanol retificado (96 °GL) podemos classificá-lo de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7. Classificação do etanol retificado segundo Stupiello et al. (1972).

<b>Etanol retificado</b>	<b>Acidez mg/L</b>	<b>Barbet minutos</b>
Industrial	30	2
Fino	18	10
Extrafino	5	15
Neutro	-	45

O etanol neutro é o de melhor qualidade, mais puro, sendo próprio para qualquer aplicação que envolve o consumo humano ou veterinário. É isento de qualquer impureza e seu nome “neutro” deriva do fato de que tem odor típico de etanol, e ser diferente de um etanol que contenha traços de alguma impureza. Mesmo assim, dependendo da aplicação, pode tolerar a presença de traços de alguma impureza menos agressiva, principalmente se não utilizado em produtos de consumo humano interno. A Tabela 8 mostra as especificações técnicas típica de etanol neutro de cereais e tuberosas (ZARPELON, 2008).

Tabela 8. Especificações técnicas típica de etanol neutro de cereais e tuberosas (ZARPELON, 2008).

	<b>Unidade</b>	<b>Quantidade</b>	
Massa específica a 20°C	g/mL	máximo	0,8071
Grau alcoólico	% v/v	mínimo	96,1
Acidez, em ácido acético	mg/L	máximo	10
Condutividade	µS/m	máximo	50
Teste de permanganato a 20°C	minutos	mínimo	30
Absorbância	220 nm	máximo	0,30
Absorbância	230 nm	máximo	0,18
Acetal	mg/L		não detectável
Acetona	mg/L		não detectável
Alcoóis superiores	mg/L	máximo	5
Aldeídos	mg/L	máximo	5
Crotonaldeído	mg/L		não detectável
Ésteres	mg/L	máximo	5
Metanol	mg/L	máximo	10
Aspecto	Límpido e isento de materiais em suspensão		
Teste sensorial	Livre de odores estranhos		

De acordo com Vian (2009) não existe uma especificação nacional, ou mesmo internacional, que contemple todos os tipos de etanol em comercialização hoje em dia. Um dos motivos para isto é que a especificação solicitada por um determinado comprador

depende diretamente do uso específico, ou ainda, se o mesmo irá reprocessar o material adquirido.

A qualidade do etanol é dada pelo processo de fabricação do mesmo. Segundo Copersucar (1987a), no Brasil, quase todo o etanol é produzido pela destilação de mostos fermentados obtidos a partir da cana-de-açúcar. Atualmente são fabricados nas destilarias brasileiras dois tipos de etanol, ou seja, o hidratado (carburante, industrial e refinado em escala reduzida) e o anidro (carburante).

### **2.3.3 Processo de fabricação de etanol hidratado**

#### **2.3.3.1 Etanol hidratado carburante**

A obtenção deste produto é normalmente feita em duas colunas: de destilação e de retificação, conforme o fluxograma da Figura 13 (COPERSUCAR, 1987a).

A coluna de destilação é, na verdade, constituída por três colunas superpostas: coluna A (esgotamento), coluna A<sub>1</sub> (epuração) e coluna D (concentradora de “cabeça”). Essa coluna (A, A<sub>1</sub> e D) é responsável pela destilação do vinho, através da qual obtém-se o flegma. A coluna de retificação é formada por dois troncos: B (concentração) e B<sub>1</sub> (esgotamento), tendo como finalidade a concentração e purificação do flegma, resultando na produção de etanol hidratado ou retificado (VENTURINI; MENDES, 2003).

O vinho após pré-aquecimento no condensador E, por isso mesmo denominado de “esquenta vinho”, passa pelo trocador K, atingindo sua máxima temperatura antes de entrar na secção intermediária da primeira coluna, chamada de coluna epuradora A<sub>1</sub>, cuja função é a de esgotar do vinho os produtos leves ou de “cabeça” (de ponto de ebulição menor que o do etanol), pertencentes à função química dos ésteres e dos aldeídos. Esses produtos de “cabeça”, juntamente com certa quantidade de etanol e água, passam para a secção de concentração (coluna D), de onde são finalmente eliminados como álcool baixo ou etanol de segunda (92°GL), pelo último condensador, R<sub>1</sub> (COPERSUCAR, 1987a; VENTURINI; MENDES, 2003).

O produto de fundo da coluna D, flegma no estado líquido, constituído essencialmente por água, etanol, alcoóis superiores (n-propanol, n-butanol, isobutanol e

amílicos) e pequenas quantidades de aldeídos e ésteres não eliminados pela epuração, é então enviado para a coluna retificadora B/B<sub>1</sub> entrando na altura da última bandeja da secção de esgotamento dessa coluna. Por outro lado, o vinho epurado na coluna A<sub>1</sub>, desce a coluna A de bandeja em bandeja através de sifões, num processo de esgotamento progressivo, saindo de sua base (caldeira) na forma de vinhaça; a qual deverá ter uma concentração máxima de etanol de 0,03°GL; enquanto os vapores gerados nesta coluna sobem de bandeja em bandeja através das calotas (válvulas ou perfurações) e acumulam em seu topo na forma de flegma (45 a 65°GL); o qual se constitui na alimentação principal da retificadora (COPERSUCAR, 1987a; VENTURINI; MENDES, 2003).

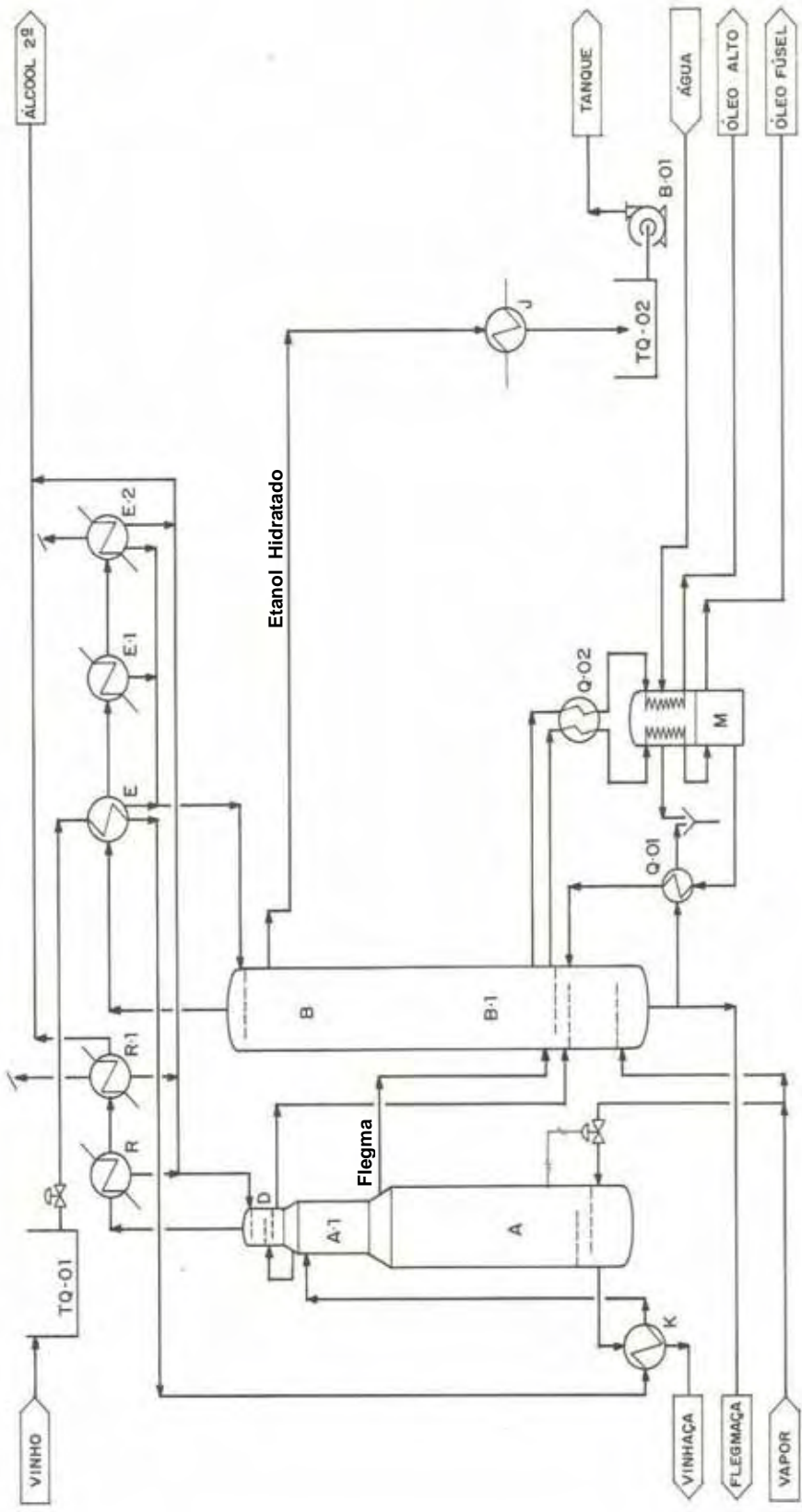


Figura 13. Fluxograma do processo de produção de etanol hidratado (COPERSUCAR, 1987a).

O flegma retirado do topo da coluna A é enviado na fase vapor para o topo da coluna B<sub>1</sub>, onde desce de bandeja em bandeja, desalcoolizando-se progressivamente, até sair pela sua base (caldeira) na forma de flegmaça. Os vapores alcoólicos formados na coluna B<sub>1</sub> sobem de bandeja em bandeja em direção ao topo da coluna B. Nesse processo de subida, há separação dos produtos de “cauda” e de “cabeça”. Os componentes de “cabeça” (ésteres e aldeídos) acumulam-se no topo da coluna B e são retirados na forma de etanol de segunda (92 a 96 °GL). Os componentes de “cauda” apresentam ponto de ebulição maior do que do etanol e são constituídos por alcoóis superiores, isto é, alcoóis de cadeia longa (VENTURINI; MENDES, 2003).

Através do fluxograma da Figura 13, pode-se verificar que a eliminação dos alcoóis superiores da retificadora faz-se por meio de duas retiradas laterais denominadas óleo baixo, do qual será extraído o fúsel, e óleo alto, constituído principalmente pelos alcoóis solúveis em água (COPERSUCAR, 1987a).

O óleo fúsel é praticamente insolúvel em água, combinando-se, entretanto com o etanol em todas as proporções; o ponto de ebulição do etanol é de 78,4°C (pressão atmosférica) enquanto o do fúsel é cerca de 135°C. Dessa forma, pela miscibilidade com o etanol, o óleo tende a “subir” na coluna, porém, devido ao alto ponto de ebulição é forçado a permanecer em pontos de maior temperatura, ou seja, em direção ao fundo da coluna onde a quantidade de água nas bandejas é mais elevada. Assim, impossibilitado de subir devido ao alto ponto de ebulição e de descer por causa da insolubilidade na água, o óleo fúsel tende a acumular-se em uma região intermediária da retificadora, onde a concentração de etanol varia entre 40 e 70% em volume. Este líquido, denominado óleo baixo é então enviado ao sistema de resfriamento e lavagem, a partir do qual se obtém o óleo fúsel (COPERSUCAR, 1987a).

Já o óleo alto é eliminado em ponto acima da retirada de óleo baixo (fúsel), corresponde às bandejas com concentração alcoólica na faixa de 75 – 90% e visa eliminar, principalmente o iso-butanol, o n-butanol e o n-propanol, que se acumula nessa região devido a fenômenos de azeotropismo, conforme se pode verificar pela Tabela 9 (COPERSUCAR, 1987a).

Tabela 9. Componentes do óleo alto que formam azeótropos com a água.

Etanol	Azeótropo	
	Ponto de ebulição (°C)	% de água (peso)
Etanol	78,17	4,0
iso-propanol	80,3	12,6
n-propanol	87,0	28,3
sec-butanol	87,5	27,3
iso-butanol	89,8	33,0
n-butanol	92,7	42,5

É importante notar que o primeiro estágio do processo de retirada dos óleos baixos obriga ao resfriamento dos mesmos, sendo que no caso do óleo alto a finalidade é apenas para se evitar perdas excessivas de etanol, se o óleo for armazenado e/ou redestilado. Quanto ao óleo baixo, o resfriamento é fundamental, pois a solubilidade do fúsel em água aumenta com a temperatura (COPERSUCAR, 1987a).

O etanol hidratado isento das impurezas de “cabeça” e de “cauda”, é retirado na seção superior da coluna B na concentração de 96,0 a 96,5 °GL conforme o fluxograma da Figura 13 (VENTURINI; MENDES, 2003).

### 2.3.3.2 Etanol hidratado industrial

Devido ao rigor exigido na obediência às especificações, a produção de etanol hidratado industrial levou à utilização de técnicas como a hidroseleção e o repasse, visando manter os níveis máximos de produção compatíveis com a graduação do etanol, sem prejuízo para a qualidade do produto (COPERSUCAR, 1987a).

No que se refere às duas colunas utilizadas para a obtenção de carburante, a produção de etanol industrial segue exatamente as mesmas considerações operacionais. Porém o fato, principalmente, do acetato de etila possuir um ponto de ebulição cerca de 1,5 °C menor que o do etanol, dificulta e muito a sua separação na coluna de retificação. Dessa forma, duas técnicas foram adotadas, com resultados plenamente satisfatórios, na eliminação não só do éster, mas também das demais impurezas leves que acompanham o etanol, inclusive o metanol (COPERSUCAR, 1987a).

A hidroseleção conforme o próprio nome, literalmente, significa uma seleção pela ação da água. Os estudos e os trabalhos experimentais de vários investigadores, destacando-se Sorel e Barbet, permitiram verificar que a diluição de uma mistura hidroalcoólica, impura, de alto grau, favorece consideravelmente a eliminação de determinadas substâncias (acetaldeído, acetato de etila, etc.) no caso, concentradas no topo das colunas e retiradas nos condensadores como álcool baixo. A utilização de tal processo na produção de etanol industrial somente foi possível nas destilarias equipadas para a produção de etanol anidro, através do emprego da coluna P, de acordo com o fluxograma da Figura 14. Como se pode observar, o procedimento é extremamente simples: a) o produto de fundo da coluna D (mistura hidroalcoólica impura, de alto grau) é enviado para a coluna P, onde recebe água quente ou flegmaça, entrando duas bandejas acima; b) no topo da coluna concentram-se os leves, sendo eliminados, para o etanol de segunda, através do condensador I; c) o fundo da coluna P, praticamente isento de impurezas, segue para a retificadora, sendo que os dois principais parâmetros de controle do processo são relativos a esse produto de fundo, que deverá ter temperatura mínima de 90°C e teor alcoólico máximo 20°GL (COPERSUCAR, 1987a).

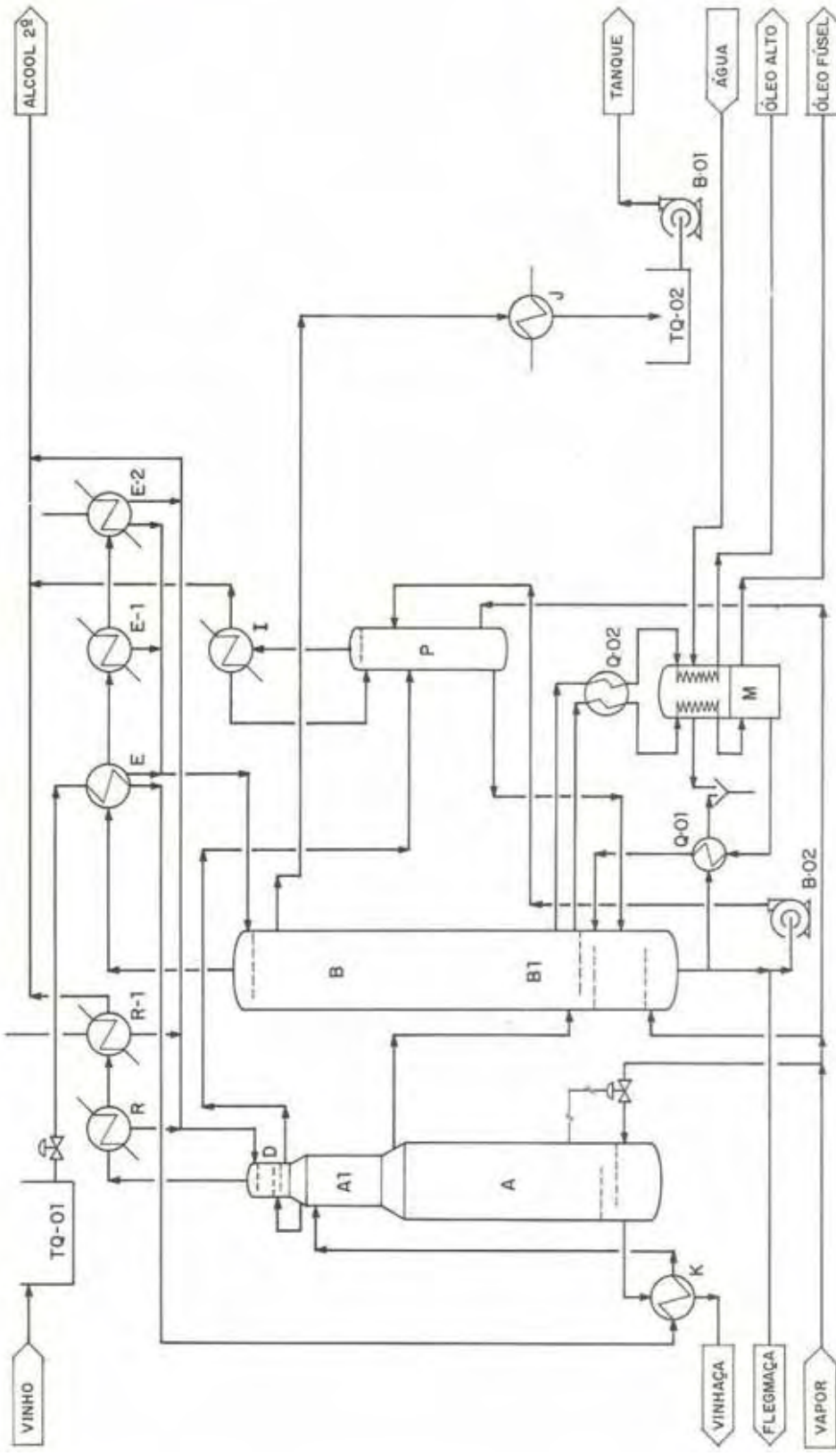


Figura 14. Fluxograma do processo de produção de etanol hidratado - hidroseleção (COPERSUCAR, 1987a).

O repasse é utilizado se por ventura a hidroseleção não se mostrar efetiva na remoção dos leves (por exemplo, problemas com a matéria-prima e/ou fermentação, aumentando em muito os teores dessas substâncias no vinho; falta de área de condensação no R e/ou R<sub>1</sub>, comprometendo a epuração, etc.). Consiste no repasse do etanol hidratado da coluna retificadora na coluna C, de desidratação, conforme o fluxograma da Figura 15. Nesse caso, a coluna C comporta-se como uma coluna de esgotamento para tais produtos e, sendo sua eficiência altíssima a qualidade do etanol em todos os casos até aqui observados, tem ficado muito além da expectativa para etanol industrial (COPERSUCAR, 1987a).

A escolha de uma ou outra técnica fica a critério de cada caso em particular, sendo que a pureza do produto e o consumo de vapor são fatores determinantes na adoção da hidroseleção (menor pureza do produto e consumo de vapor na ordem de 0,2 Kg/Litro de etanol) ou do repasse (alta pureza do produto e consumo de cerca de 1,2 Kg/Litro de etanol) (COPERSUCAR, 1987a).

Tudo o que foi citado para os óleos (produto pesado) na produção de etanol hidratado carburante, vale igualmente para a obtenção de hidratado industrial, salientando-se novamente a estreita ligação entre a carga e o ponto de acúmulo dos óleos na coluna (COPERSUCAR, 1987a).

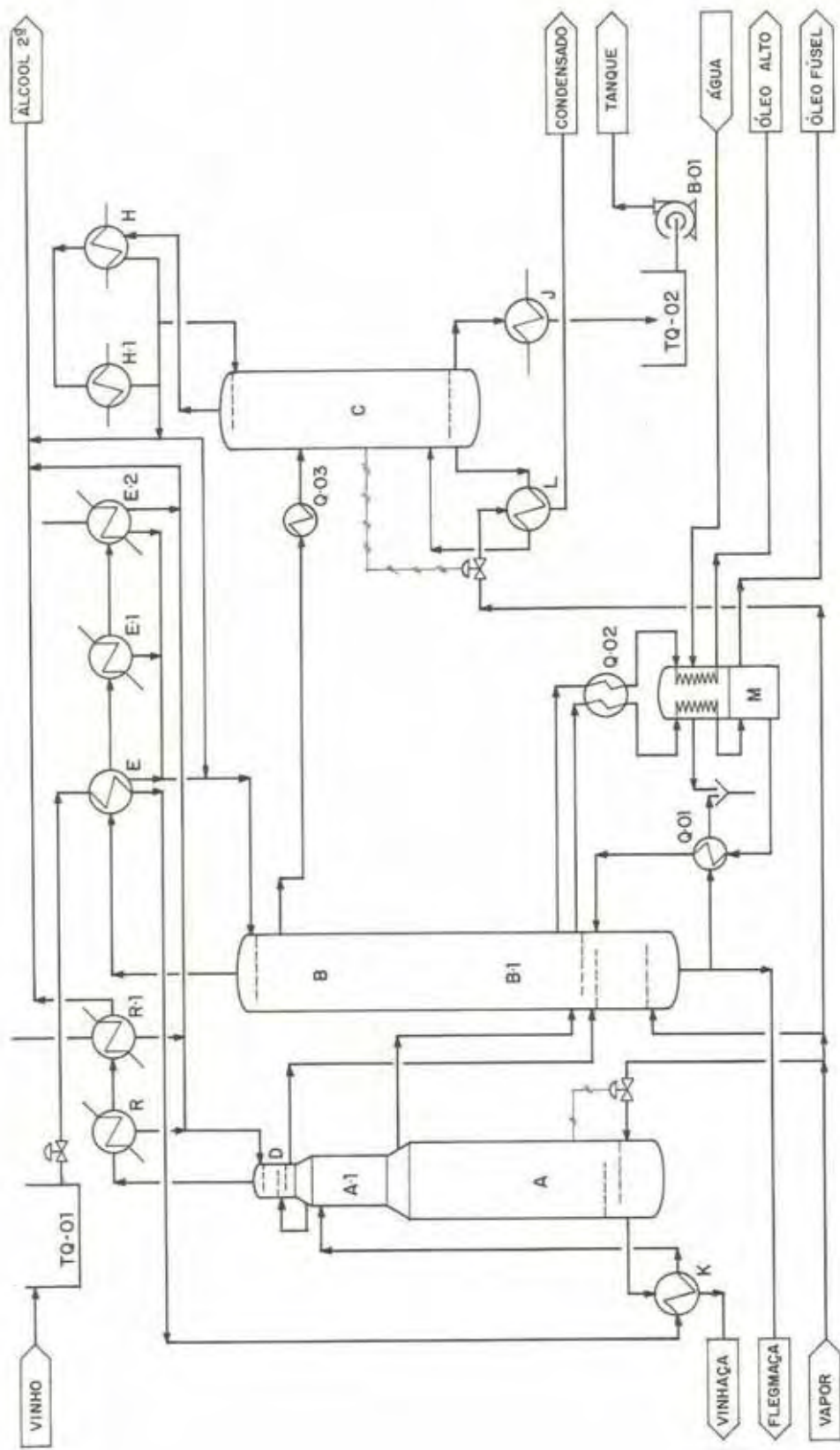


Figura 15. Fluxograma do processo de produção de etanol hidratado - repasse (COPERSUCAR, 1987a).

### 2.3.3.3 Etanol hidratado refinado

Com a utilização dos recursos disponíveis é possível obter etanol com qualidade superior até a de refinado denominado fino, extrafino, neutro, cujas especificações variam de lugar para lugar e não são fixadas oficialmente, mas sim parecem depender de entendimentos entre fabricantes e potenciais compradores do etanol (COPERSUCAR, 1987a).

Operacionalmente o processo é idêntico ao de produção de hidratado carburante ou industrial com duas importantes observações: a) a alta pureza alcoólica exigida obriga a uma atenção constante na manutenção das cargas das colunas dentro da faixa de trabalho e não permite atingir produções elevadas; b) embora a destilação seja menos forçada, levando a maiores eficiências na separação de impurezas, é praticamente impossível obter tal etanol somente com duas colunas, sendo o maior problema ainda, a contaminação com produtos leves, a acidez e o resíduo fixo (COPERSUCAR, 1987a).

Metanol, acetaldeído, acetato de etila e outros produtos leves são praticamente eliminados pela associação das técnicas de hidroseleção e repasse, apresentada na Figura 16 (COPERSUCAR, 1987a).

Normalmente, devido à obrigatoriedade em se trabalhar com as colunas carregadas para a obtenção de álcool de alto grau, o acesso aos óleos é fácil nas tomadas existentes e dificilmente mudam da posição, sendo, portanto bastante fácil a eliminação de alcoóis superiores (COPERSUCAR, 1987a).

Uma das principais causas da acidez excessiva do etanol final são os gases dissolvidos no mesmo, os quais, oriundos da sulfitação do caldo ( $\text{SO}_2$ ) e da fermentação ( $\text{CO}_2$ ), não são eficientemente eliminados nas trombetas de degasagem dos últimos condensadores ( $R_1$  e  $E_2$ ) de cada coluna. A solução até aqui adotada para o problema tem sido a adição de uma solução de soda, na altura da entrada do flegma na retificadora, procedimento que, se não causa maiores conseqüências quando se produz carburante ou industrial, provoca um impasse na obtenção de refinado, pois a limitação do resíduo fixo ao máximo de 1mg/100mL para esse tipo de etanol acaba sempre sendo ultrapassado devido a presença do sódio, proveniente da solução neutralizante (COPERSUCAR, 1987a).

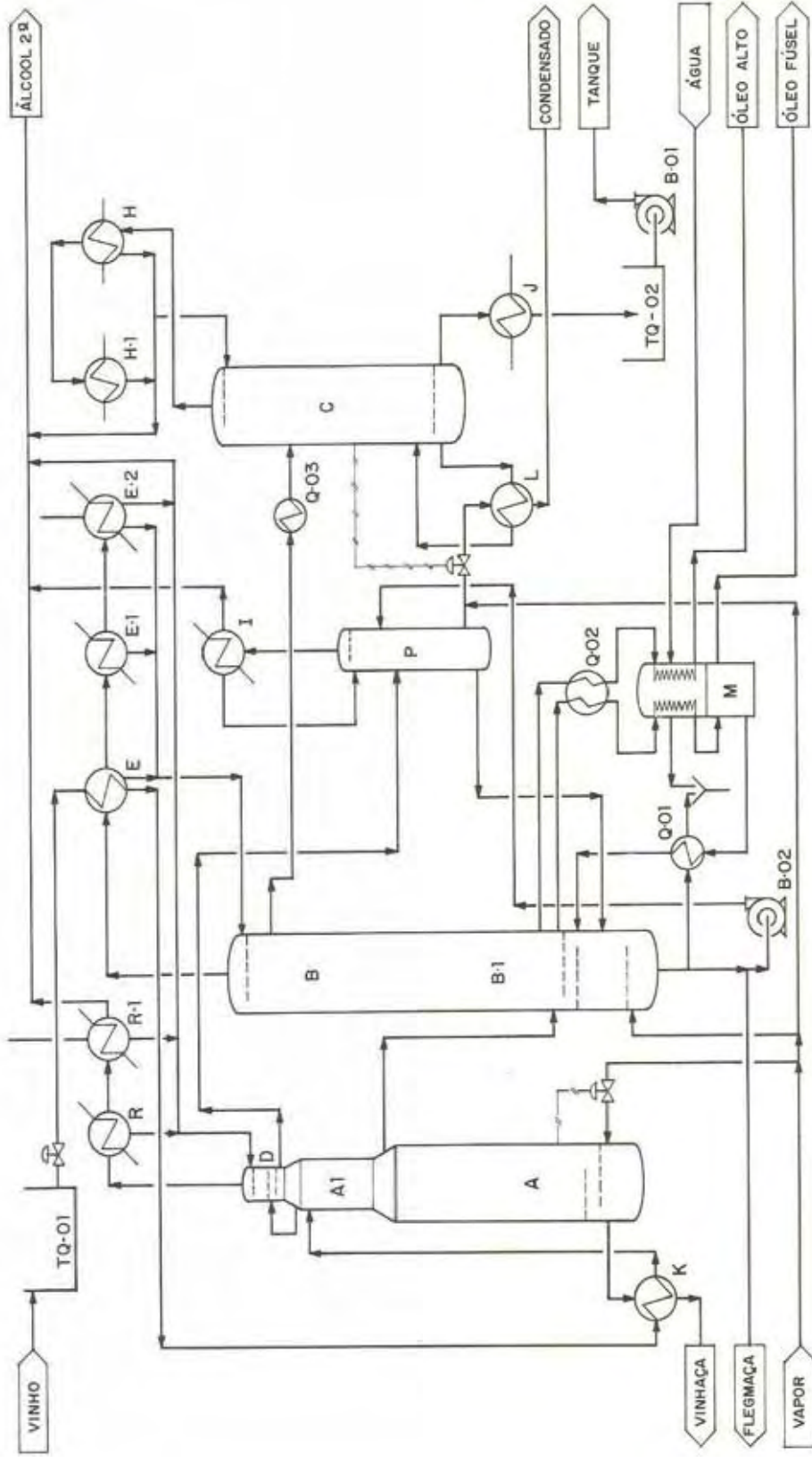


Figura 16. Fluxograma do processo de produção de etanol hidratado - repasse e/ou hidroseleção (COPERSUCAR, 1987a).

### 2.3.4 Processo de fabricação de etanol anidro

Uchimura (2006) relata que, geralmente, na indústria brasileira, o etanol anidro é resultado da desidratação do etanol hidratado. Portanto, o etanol anidro é quase completamente isento de água. Para se fazer a desidratação do etanol em escala industrial, os seguintes métodos são empregados: destilação azeotrópica, destilação extrativa, adsorção em peneiras moleculares e pervaporação em membranas.

#### a) Destilação azeotrópica

Qualquer tentativa de se purificar o etanol hidratado através de uma destilação simples a concentrações maiores que 96,5°GL é falha, porque o etanol e a água contida nele formam uma mistura chamada azeotrópica.

As misturas azeotrópicas caracterizam-se por terem o mesmo teor de seus ingredientes tanto na fase líquida quanto na fase vapor. Para que uma destilação simples funcione como um processo de purificação, é necessário que a fase vapor da mistura seja mais rica na substância que se quer purificar. Como uma mistura azeotrópica não apresenta esse enriquecimento da fase vapor, não ocorre purificação.

Assim, este método (destilação azeotrópica) consiste em adicionar ao etanol hidratado um composto que forme uma segunda mistura azeotrópica com a água e o etanol, e que seja ao mesmo tempo pouco miscível com água quando frio. Este composto é chamado de arrastador e geralmente é um solvente não-miscível com a água derivado do petróleo. Um exemplo de solvente bastante utilizado é o ciclohexano.

Os principais equipamentos industriais utilizados para este tipo de solução são: coluna de desidratação (coluna A), decantador e coluna de recuperação de arrastador (coluna P), conforme mostra o fluxograma da Figura 17.

Na coluna A, o arrastador (ciclohexano) é adicionado no topo. Este produto tem a capacidade de formar uma mistura azeotrópica ternária, ciclohexano-água-etanol, com ponto de “ebulição” inferior ao do etanol anidro. Devido ao ponto de “ebulição” inferior, a mistura azeotrópica vai para o topo da coluna. O etanol anidro é retirado do fundo da coluna com aproximadamente 99,7°GL.

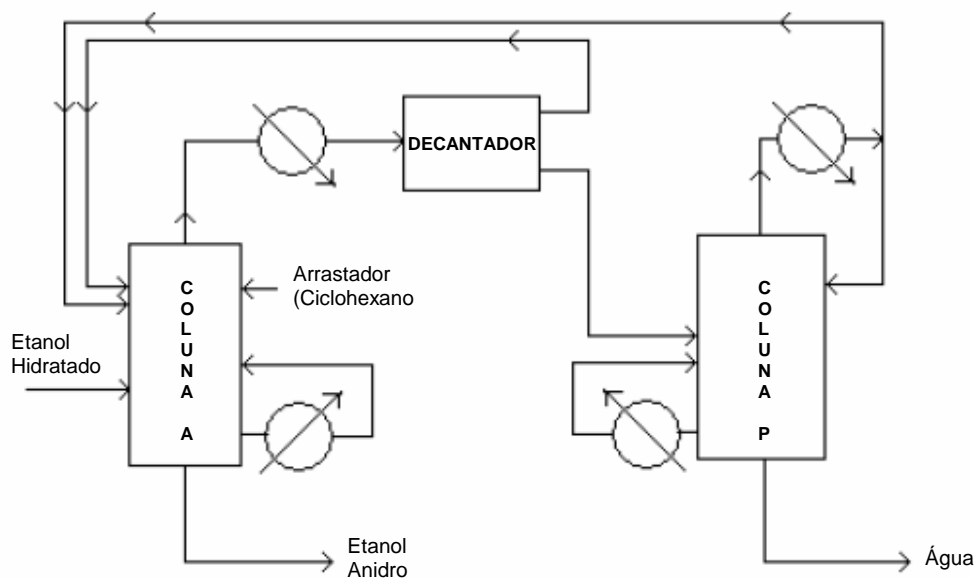


Figura 17. Fluxograma do processo de desidratação de etanol hidratado por destilação azeotrópica (UCHIMURA, 2006).

A mistura azeotrópica ciclohexano-água-etanol retirada do topo é condensada e encaminhada a um decantador instalado na parte superior do corpo da coluna A, onde se formam duas fases: uma superior rica em ciclohexano, que retorna à coluna, e outra inferior, rica em água, que é enviada à coluna P. A coluna P faz a recuperação do ciclohexano presente na água.

#### b) Destilação extrativa

Tecnicamente, a destilação extrativa é um processo de purificação no qual se usa um solvente para melhorar a eficiência de separação, com o aumento da volatilidade relativa de um ou mais componentes. Quanto a usar um solvente, é semelhante à destilação azeotrópica, mas, na destilação extrativa não ocorre nenhuma formação de mistura azeotrópica.

Na destilação do etanol hidratado, o solvente funciona como uma terceira substância dentro da coluna destiladora (as outras duas substâncias são o etanol anidro e a água). Esse solvente mistura-se melhor com a água e juntos escoam para o fundo da coluna

porque a mistura dos dois é menos volátil do que o etanol. Enquanto isso o etanol, mais volátil, vai para o topo da coluna.

Dentre os solventes utilizados neste tipo de processo de desidratação do etanol, pode-se citar a glicerina e o etilenoglicol. Este último solvente é o mais usado atualmente. O etilenoglicol (ou monoetilenoglicol) pode ser usado puro ou misturado com substâncias salinas.

A Figura 18 representa o processo de desidratação por destilação extrativa.

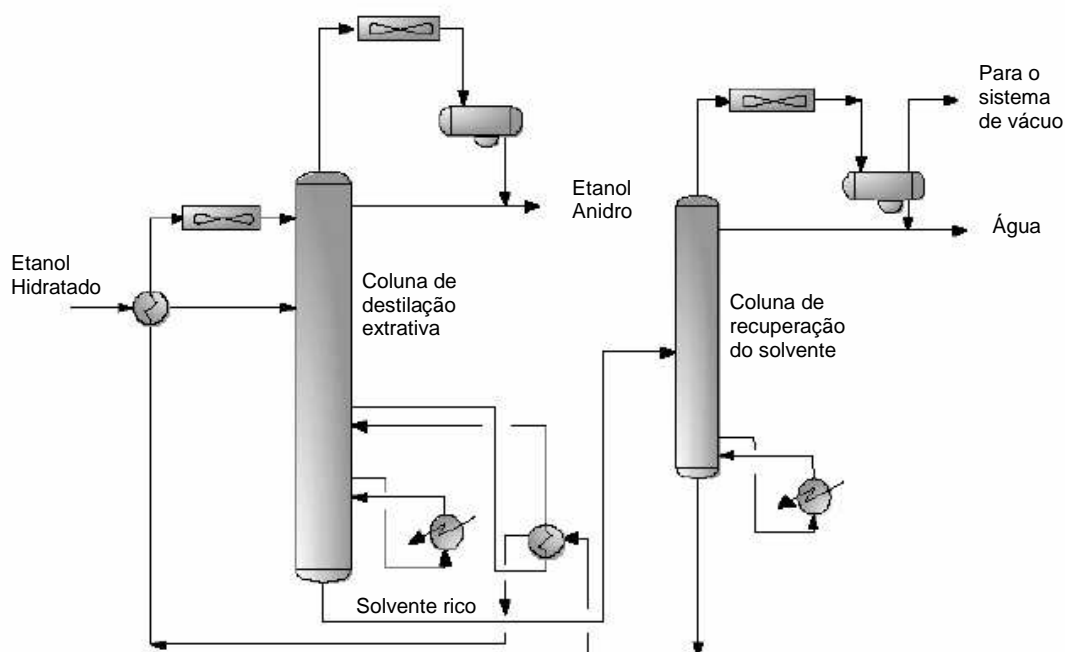


Figura 18. Fluxograma do processo de desidratação de etanol hidratado por destilação extrativa (adaptado de GENTRY, J. et al., 2003 citado por UCHIMURA, 2006).

### c) Adsorção em peneiras moleculares

Uma outra forma de separar a água do etanol hidratado é pelo uso de peneiras moleculares (Figura 19). As peneiras moleculares são zeólitas, que por sua vez são compostos de alumínio e silício com alto grau de ordenação a nível microscópico. Existem

zeólitas naturais e sintéticas; as sintéticas são as utilizadas para a obtenção de etanol anidro a partir de etanol hidratado.

A característica principal das zeólitas sintéticas é ter poros microscópicos de diâmetro preciso e área superficial específica bastante grande. As zeólitas usadas no processo de desidratação do etanol têm poros de diâmetro de geralmente 0,3 nm. Esse diâmetro de poro é muito pequeno para moléculas de etanol, que têm cerca de 0,44 nm de diâmetro, mas são suficientemente grandes para que moléculas de água, que têm cerca de 0,28 nm de diâmetro, entrem, percorram pelos poros e se adsorvam na grande área interna da zeólita. É este método seletivo das peneiras moleculares o responsável pelo termo “peneira” em sua denominação.

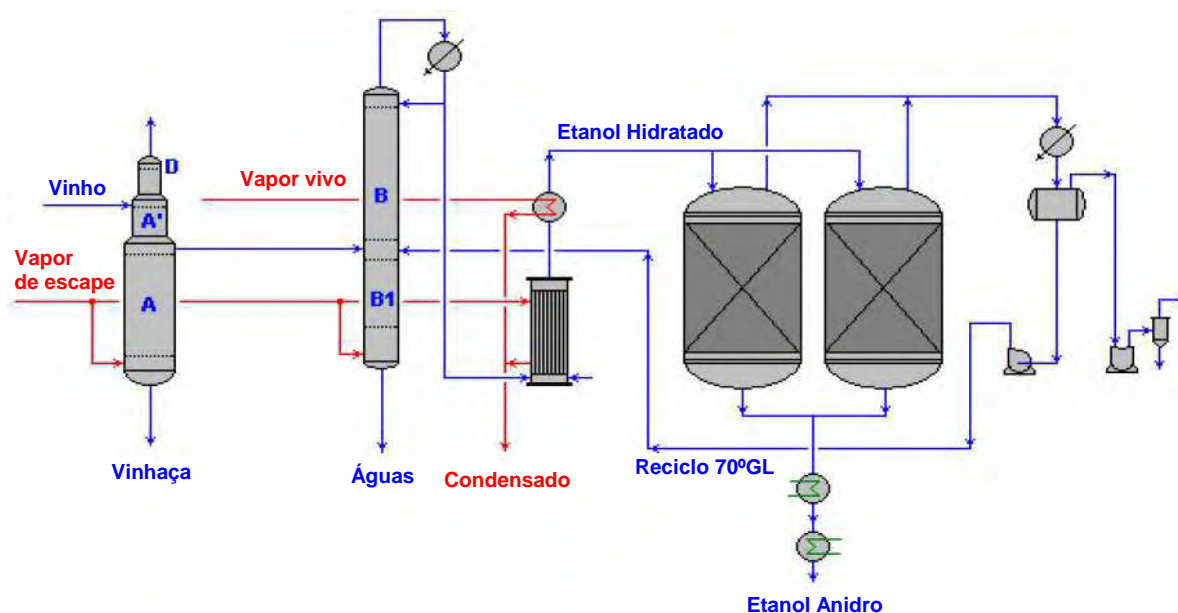


Figura 19. Fluxograma do processo de desidratação de etanol hidratado por adsorção em peneiras moleculares (MEIRELLES, 2006).

No processo de purificação do etanol hidratado, a adsorção é um tipo de interação física, que pode ser rapidamente formada e desfeita. A ligação entre a água e a superfície interna da zeólita é um fenômeno de adsorção, que ocorre pelo simples contato entre elas, como se aderissem entre si. A separação se dá ou por aumento de temperatura ou por

diminuição de pressão. Quando a água que estava adsorvida na zeólita se separa dela, diz-se que ocorreu a regeneração da zeólita.

Os sistemas industriais de desidratação do etanol por este processo (Figura 19) são compostos por dois ou mais tanques repletos com as partículas de zeólitas. O etanol hidratado é pressurizado, vaporizado e injetado em um dos tanques. Na saída do tanque, recolhe-se o vapor de etanol anidro, que é condensado. Enquanto isso, a água vai sendo adsorvida nas zeólitas. Quando a capacidade de adsorção de água neste tanque se esgota, um segundo tanque entra em ação enquanto o primeiro é evacuado a baixas pressões para a eliminação da água e regeneração das zeólitas. Os tanques de zeólitas ficam desta forma se alternando continuamente entre adsorção e regeneração.

Como não há o uso de solvente neste processo, o etanol anidro resultante é isento de contaminantes.

#### d) Pervaporação em membranas

Dentre os processos de desidratação do etanol hidratado, a pervaporação em membranas é o processo que consome menos energia. A pervaporação é a combinação de permeação de membrana com evaporação. Ela envolve a separação da água e do etanol pela diferença da permeabilidade entre eles através de uma fina membrana de material polimérico. Também é aplicado vácuo no lado do permeado, acoplado a uma condensação imediata dos vapores. É semelhante a um processo de filtração a vácuo, diferindo apenas por causa da membrana, que não é porosa.

Neste método de desidratação (Figura 20), o etanol hidratado é enviado para uma unidade de pervaporação, que pode ser composta por uma bateria de membranas. Nessa unidade, a água separa-se do etanol por permeação seletiva: a membrana permite à água permeá-la bem mais facilmente do que ao etanol. O permeado, que contém basicamente água e traços de etanol, está na forma de vapor por causa do vácuo. Ele é condensado e retorna à coluna do flegma, de onde veio o etanol hidratado. O retentado é o etanol anidro, que apenas passa por um resfriamento antes de ir para o setor de armazenagem. Da mesma forma que a desidratação por peneira molecular, o etanol anidro resultante deste processo é isento de contaminantes.

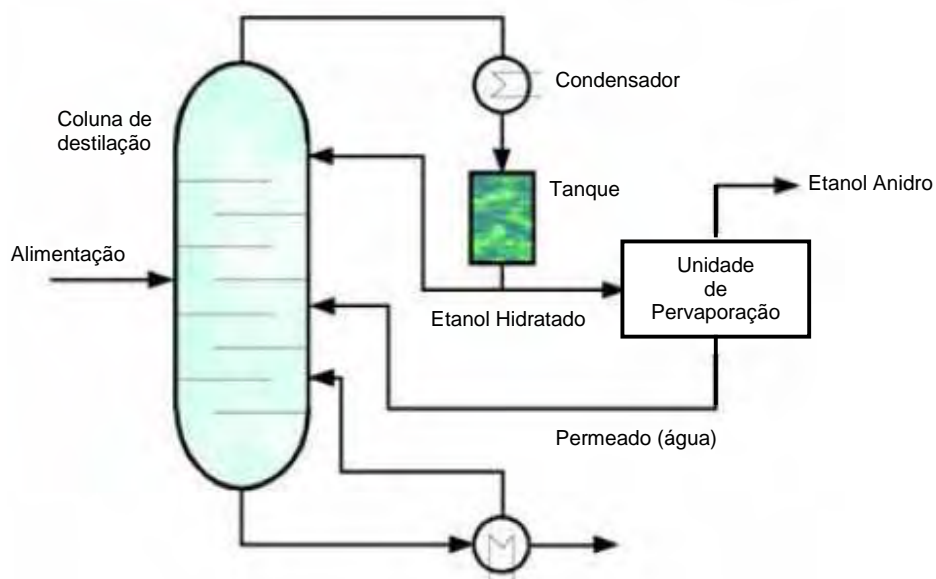


Figura 20. Fluxograma simplificado do processo de desidratação de etanol hidratado por pervaporação em membranas (UCHIMURA, 2006).

## 2.4 Métodos alternativos para purificação do etanol

Segundo Rasovsky (1973), no intuito de conseguir o etanol mais puro, foram realizadas diversas tentativas por vários processos de filtração, sendo os mais conhecidos os dos sistemas físico (adsorção) e químico (oxidação). Porém os resultados não foram satisfatórios.

### 2.4.1 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1988).

Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. Como o adsorvato

concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência de adsorção (PUC, 2010).

Quando as moléculas de adsorvato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de van Der Waals que agem na superfície da fase sólida, cria um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

#### **2.4.1.1 Tipos de adsorção**

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisiossorção e a adsorção química ou quimiossorção. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (PUC, 2010).

Sabe-se da existência de forças na superfície externa dos sólidos, onde uma parte das ligações químicas acha-se livre. Quando as moléculas de um fluido que é posto em contato com o sólido incidem nesses pontos ativos de valências parciais, uma força de atração mais ou menos intensa entre o sólido e as moléculas do fluido pode provocar sua concentração na superfície do sólido. A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e do tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na fabricação do adsorvente. A atração do sólido por certos tipos de moléculas é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturar os pontos ativos ou até que as condições da superfície, como a temperatura, sejam alteradas de modo a reduzir as forças de atração. Outras vezes o fenômeno é irreversível (GOMIDE, 1988).

Dependendo das circunstâncias, a união entre sólido (adsorvente) e o adsorvato (a substância adsorvida) poderá ser tão forte que a adsorção apresenta as características de uma reação química, ou seja, o processo de adsorção consiste na troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. Este tipo de processo chama-se adsorção química ou quimiossorção. Em outras situações a união decorre da ação de forças

de atração intermolecular fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas, podendo ser invertida de modo a liberar a substância envolvida. Este processo é conhecido por adsorção física ou fisiossorção. A adsorção física é de grande interesse às operações unitárias por ser um processo rápido e que permite a remoção das moléculas a partir da superfície (dessorção). Quase sempre a adsorção em carvão ativado é o resultado dessas forças atrativas fracas, chamadas van Der Waals (GOMIDE, 1988; HOMEM, 2001; MUCCIACITO, 2006).

A reversibilidade da adsorção depende das forças atrativas entre o adsorvato e o adsorvente. Quando a atração é fraca, a reversão ocorre com certa facilidade. Se a ligação é forte necessita de energia para reverter o processo. Assim, a entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física. Pois, a fisiossorção é um processo reversível, devido à magnitude das forças de van Der Waals. E, a quimiossorção é um processo praticamente irreversível, devido à alteração da natureza química do adsorvato. Com exceção de alguns casos que a adsorção química é exotérmica e reversível (HOMEM, 2001; MUCCIACITO, 2006; PUC, 2010).

Além da característica do adsorvente e adsorvato, a natureza da fase líquida, como pH e viscosidade, a temperatura e o tempo de contato podem afetar a adsorção de modo significativo (MUCCIACITO, 2006).

O sucesso de um adsorvente industrial no campo das operações unitárias depende em grande parte da facilidade com que o adsorvato pode ser retirado, seja para fins de seu aproveitamento, como para regenerar o adsorvente (GOMIDE, 1988).

Dois modos de aplicação do adsorvente podem ser utilizados: a percolação, o adsorvente granular é mantido fixo sob a forma de um leito poroso através do qual o líquido a tratar sobe ou desce; e a filtração de contato, que consiste em dispersar o adsorvente pulverizado no líquido a tratar, promovendo simultaneamente uma agitação intensa da suspensão, após o que o adsorvente é tratado (GOMIDE, 1988).

Gomide (1988) relata que a destilação de líquidos com pontos de ebulição muito próximos é difícil e dispendiosa, sendo a adsorção uma operação muito mais favorável.

### 2.4.1.2 Principais adsorventes industriais

Segundo Gomide (1988) para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros).

Os principais adsorventes de importância industrial são: terra fuller (argila natural, silicato de alumínio e magnésio); bentonita (argila ativada); bauxita; alumina; sílica gel; carvão de ossos, carvão vegetal.

### 2.4.1.3 Carvão ativado

O carvão ativado é produzido a partir de qualquer matéria-prima carbonácea (cascas de arroz, de nozes, carvões minerais, turfas, resíduos de petróleo, algas, serragem, ossos de animais, caroços de frutas, entre outros), contudo, a escolha do material a ser ativado depende da sua pureza, preço e potencial de ativação. As mais utilizadas no Brasil são as de origem vegetal, como madeiras de pinus, acácia e as cascas de coco (CLAUDINO, 2003; SCHNEIDER, 2008).

É um material carbonáceo poroso, cuja principal característica é a grande área superficial interna formada por milhares de poros (CARBOMAFRA, 2007 citado por SANTOS, 2009).

O carvão ativado apresenta uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreu um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade é classificada segundo o tamanho do diâmetro dos poros: a) macroporos, maior que 50 nm; b) mesoporos, entre 2 e 50 nm; c) microporos, menor que 2 nm (CLAUDINO, 2003; PUC, 2010).

A estrutura porosa de um carvão ativado é formada por poros de vários tamanhos (Figura 21). Os microporos contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas

grandes, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. Já os macroporos são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas (DIAS, 1998; FERNANDES, 2005).

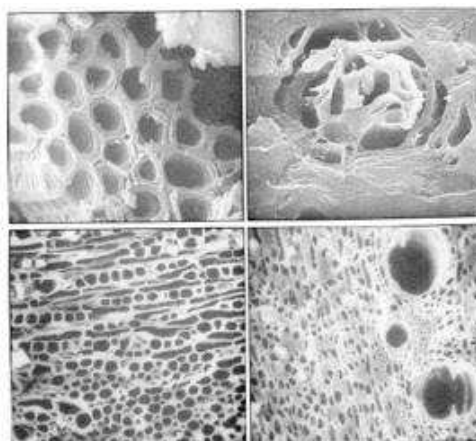


Figura 21. Estrutura ampliada dos poros de um carvão ativado.

A maior parte dos materiais carbonáceos possui um grau de porosidade natural, com área superficial variando entre 10 e 15 m<sup>2</sup>/g. Durante o processo de ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono desenvolvendo uma estrutura porosa que irá reter a substância a ser adsorvida. Essa estrutura porosa apresenta uma área superficial interna de, comumente, 600 a 1.200 m<sup>2</sup>/g (CLAUDINO, 2003; MUCCIACITO, 2006; SCHNEIDER, 2008).

#### 2.4.1.4 Produção de carvão ativado

Os carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise da matéria-prima e a ativação propriamente dita.

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) da matéria-prima em atmosfera inerte à temperatura superior a 473 K. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a

ativação posterior. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e natureza da matéria-prima (SCHNEIDER, 2008).

A ativação consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica. Há dois tipos de processo de ativação utilizados: a) ativação química, a qual emprega  $ZnCl_2$ , hidróxidos de metais alcalinos,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ; b) ativação física, usando vapor d'água ou dióxido de carbono (SCHNEIDER, 2008).

#### **2.4.1.5 Seleção do carvão ativado**

Segundo Mucciacito (2006) existem fatores que devem ser levados em consideração na seleção do tipo mais indicado para o uso do carvão ativado. O carvão ativado é fornecido principalmente em duas formas físicas: os pulverizados e os granulados.

Os pulverizados possuem tamanho predominantemente menor que a malha 80 mesh (ou 0,18 mm de abertura), e os granulados predominantemente maiores que a mesma malha, variam de 0,25 a 5,0 mm (MORIKAWA, 1990 citado por FERREIRA, 2006; MUCCIACITO, 2006).

Sabe-se que a adsorção depende da área superficial interna, da distribuição dos tamanhos e volume dos poros. A forma granular é caracterizada por uma superfície interna grande e poros pequenos, enquanto que o pulverizado está associado a diâmetros maiores de poros, mas com uma superfície interna menor (DIAS, 1998).

O carvão ativado em pó é usado com os mesmos propósitos que o carvão ativado granular, a diferença está no tamanho dos poros, que permite velocidades de adsorção mais rápidas. Os carvões ativados em pó são utilizados geralmente como aditivos em batelada (CASTILLA, 2004 citado por FERNANDES, 2005).

#### a) Carvão ativado pulverizado

São mais indicados para casos em que: a) dosagens variadas são requeridas; b) há variações no processo; c) existem dificuldades operacionais para a utilização em colunas; d) a regeneração não é indicada. Quando se trabalha em tanques, a dosagem pode ser feita diretamente neste ou através de mistura prévia com líquido e adição por bombeamento. Estes sistemas são providos de agitação para manter o pó em suspensão com o líquido a tratar, de modo a ocorrer contato eficiente e o maior aproveitamento possível do carvão ativado. Após a adsorção, o pó é separado do líquido por centrifugação, filtração, decantação, ou a combinação destes. O carvão ativado pulverizado também pode ser utilizado diretamente no filtro, formando uma pré-capa de clarificação. O líquido a ser purificado é bombeado através desta camada filtrante, onde ocorre a adsorção. As condições de uso para o processo a que se destina, são determinadas através de testes práticos. São obtidos importantes parâmetros, como dosagem do carvão ativado, tempo de contato necessário e temperatura adequada. Para se obter melhor aproveitamento do carvão ativado, deve-se evitar a presença de substâncias coloidais, pois podem obstruir os poros ou os canais de passagem, reduzindo a eficiência de adsorção (MUCCIACITO, 2006).

#### b) Carvão ativado granulado

Produzido a partir de matérias-primas duras e processo controlado, resultam em um produto de rígida estrutura. Isto proporciona alta dureza, permitindo regenerações sucessivas, tornando econômicos muitos processos que operam em leitos. Quando os carvões ativados granulados são utilizados em colunas, estas podem ser verticais ou horizontais, com operação em série ou paralelo, com fluxo ascendente ou descendente. O leito pode ser fixo ou pulsante (móvel). As combinações de uso serão definidas conforme cada processo. Para aplicações em fase gasosa, é comum utilizar colunas horizontais, pois geralmente grande quantidade de gás passa pelo leito, necessitando baixa perda de carga. Também se utilizam colunas verticais de fluxo ascendente. Em fase líquida é usual utilizar fluxo descendente em colunas verticais, ou com fluxo ascendente quando o líquido apresenta sólidos em suspensão. Quando se quer obter elevado tempo de residência, pode-se colocar mais de uma coluna em série, fazendo-se uso do sistema de troca tipo cascata. Neste modo se prevê a condição de se ter sempre uma coluna em substituição de carga. A última coluna pela

qual o fluido passa, sempre conterà o carvão ativado mais novo, permitindo-se assim, maior garantia para a purificação. Quando a vazão é muito elevada, pode exigir colunas de tamanhos construtivos e operacionais inadequados. É possível então dividir o fluxo em duas ou mais colunas, fazendo a operação em paralelo. Para sistemas de vazões menores, duas colunas bem dimensionadas atendem perfeitamente às necessidades. Enquanto uma coluna está adsorvendo, a outra está sendo recuperada, de modo a não prejudicar a continuidade do processo (MUCCIACITO, 2006).

A remoção de materiais em suspensão via filtração pode ocorrer simultaneamente com a adsorção de materiais dissolvidos. Contudo, deve-se ter bem definida a principal finalidade do uso do carvão ativado. Nos casos em que a presença de materiais em suspensão é significativa, a adsorção de materiais dissolvidos ficará prejudicada, pois os poros poderão ficar obstruídos, podendo ocorrer a saturação prematura do carvão ativado (MUCCIACITO, 2006).

Deve-se garantir que a coluna não opere com tempo de contato insuficiente, pois a adsorção não ficará completa. Além do mais, a vazão acima do valor especificado pelo projeto, pode acarretar em revolvimento inadequado do leito, favorecendo a formação de caminhos preferenciais. Quando isto ocorre, parte do fluido passa pela coluna de modo não uniforme, sem tempo para adsorção, prejudicando o bom desempenho do sistema (MUCCIACITO, 2006).

#### **2.4.1.6 Propriedade do carvão ativado**

O carvão ativado é um produto quimicamente inerte e normalmente 100 vezes mais poroso do que o carvão comum (Figura 22), sendo que essa porosidade está diretamente ligada à remoção de substâncias contidas nos poros obstruídos do carvão comum, durante a ativação (ACTIVBRAS, 2008 citado por SANTOS, 2009).

As propriedades do carvão ativado dependem dessas estruturas porosas e dos grupos químicos presentes na superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre a sua superfície (CASTILLA, 2004 citado por PUC, 2010).



Figura 22. Corte esquemático de uma partícula de carvão comum e ativado.

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e da adsorvidade. O caráter apolar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas apolares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo: oxidação) desde que este produza um aumento na interação superfície/adsorvato (YING et. al., 2007 citado por PUC, 2010).

Segundo Fernandes (2005) na superfície do carvão existem radicais ácidos e básicos. Os ácidos estão associados às superfícies com grandes quantidades de oxigênio e possuem a propriedade de troca de ânions, ao passo que, superfícies com baixas quantidades de oxigênio são responsáveis por características básicas e efetuam trocas de cátions.

#### 2.4.1.7 Aplicações de carvão ativado

O carvão ativado é utilizado em processos que se deseja purificar, descolorir, desintoxicar, filtrar, remover, eliminar, separar compostos orgânicos e indesejáveis de uma solução ou também em fase gasosa, através do fenômeno da adsorção. Estas aplicações são de interesse para muitos setores econômicos e atendem diversas áreas: alimentícia, de bebidas, farmacêutica, química, agrícola, petrolífera, nuclear, mineração,

tratamento de ar, tratamento de água (potável, industrial e urbana), indústrias de purificação de gases, etc. (DIAS, 1998; MUCCIACITO, 2006).

O processo de adsorção em carvão ativado apresenta outras aplicações, tais como: recuperação de solventes orgânicos (éter, cetona, alcoóis), proteção contra gases tóxicos, catalisadores ou suporte catalítico (DIAS, 1998).

## **2.4.2 Troca iônica**

A operação unitária de troca iônica é tão semelhante à adsorção que, para todos os fins práticos, poderá ser vista como um caso particular desta operação. Envolve a transferência de massa pelo contato entre uma fase líquida e uma fase sólida, com o objetivo de realizar o intercâmbio de íons entre a solução e o sólido (GOMIDE, 1988).

Na troca iônica a fase líquida é uma solução aquosa eletrolítica e o sólido é um eletrólito insolúvel no líquido, geralmente denominado resina trocadora de íons. O resultado da operação é uma reação de dupla troca (metátese) entre o eletrólito em solução e a resina (GOMIDE, 1988).

### **2.4.2.1 Trocadores de íons**

Trocadores de íons são sólidos porosos insolúveis e que apresentam íons e água em sua estrutura. Há uma rede de íons fixos, que é rígida e regular num trocador mineral ou flexível e irregular no caso de um gel macromolecular. Há também íons (ânions ou cátions) móveis e susceptíveis da troca por íons de mesma carga existentes em soluções eletrolíticas. Nesta operação o sólido é seletivo, retirando da solução os íons pelos quais tem afinidade. De acordo com sua estrutura, os trocadores de íons são classificados em minerais (naturais e artificiais) e orgânicos. Estes são polieletrólitos gelificados, com estrutura tridimensional elástica, sendo obtidos por polimerização ou policondensação (GOMIDE, 1988).

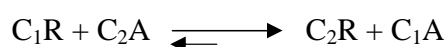
Quanto à função, os trocadores de íons são classificados em catiônicos, aniônicos e anfóteros, conforme os íons que podem ser trocados com a solução externa sejam cátions, ânions ou indiferentemente ânions e cátions (GOMIDE, 1988).

### 2.4.2.2 Mecanismo da troca iônica

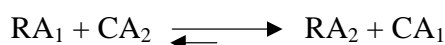
A troca iônica é a troca de íons de mesmo sinal entre uma solução e um corpo sólido muito insolúvel, em contato com ela. O sólido (trocador de íons) deve conter seus próprios íons para que a troca se processe com rapidez e na extensão suficiente para ter interesse prático. O sólido deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e as moléculas da solução possam mover-se para dentro e para fora da estrutura. Estes trocadores de íons são polímeros de natureza complexa (VOGEL, 2002).

Posto em contato com uma solução eletrolítica, o trocador de íons possibilita a substituição dos íons (anions ou cátions) da solução pelos íons de mesma carga de sua estrutura. Representado por: R, os íons da rede fixa do trocador; C, os cátions da solução ou do trocador; A, os anions da solução ou do trocador. A atuação de um trocador de íons pode ser traduzida por uma das reações de metátese (GOMIDE, 1988).

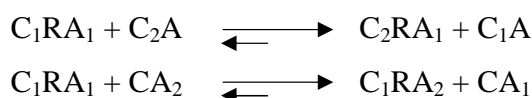
Trocador catiônico



Trocador aniônico



Trocador anfótero



### 2.4.2.3 Tipos de trocadores de íons

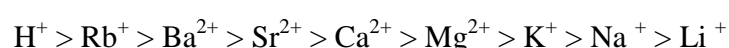
As resinas estão quimicamente estruturadas para manter uma elevada concentração de íons carregados negativa e positivamente para assim atrair os íons contaminantes. As resinas de troca iônica podem ser classificadas como aniônicas e catiônicas dependendo, respectivamente, do caráter básico ou ácido dos grupos iônicos existentes em sua estrutura sólida. Uma resina de troca aniônica apresenta grupos iônicos (fixos) positivos,

podendo reter e efetuar a troca de ânions com a solução que venha a entrar em contato. Já a resina de troca catiônica apresenta grupos iônicos (fixos) negativos na estrutura e, portanto, efetua troca de cátions com a solução. As resinas são classificadas em trocadores de íons forte e fraco, dependendo do grau de dissociação, completo ou incompleto; e do grupo funcional que a resina possui (ALMEIDA, 1999; FERREIRA, 2006).

As resinas que possuem grupos terminais semelhantes a  $-\text{SO}_3\text{H}$  ou  $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , têm propriedades de ácidos fortes e as resinas que possuem grupos terminais  $-\text{COOH}$  apresentam propriedades de ácidos fracos. As resinas que apresentam comportamento semelhante a bases fortes apresentam grupos funcionais do tipo amônio quaternário e as resinas que possuem propriedades de bases fracas, grupos funcionais do tipo amino substituído (SKOGLEY; DOBERMANN, 1996 citados por FERREIRA, 2006).

De acordo com Mucciacito (2007) as resinas trocadoras de íons utilizadas no tratamento de água são polímeros ou copolímeros orgânicos tais como fenóis, aldeídos, estirenos e derivados de vinil. A maioria são sólidos granulares. Na fabricação das resinas são adicionados via reação química de grupos ácidos ou básicos. Desta forma, pode-se obter resinas que trocam cátions e outras que trocam ânions, com propriedades físicas e químicas adequadas (resistência à abrasão, capacidade de troca, etc.).

A facilidade ou dificuldade para a troca de cátions pela reação de troca iônica é dada pela série de Hoffmeister e Schoeller:



A resina trocadora de íons derivada do poliestireno possui hidrogênios que poderão ser substituídos por grupos derivados do ácido sulfônico nas posições meta. Este grupo sulfônico se comporta como uma resina trocadora de hidrogênio. Trocando-se o  $\text{H}^+$  pelo  $\text{Na}^+$ , temos uma resina catiônica sódica. Esta resina possui alta capacidade de troca, até  $95^\circ\text{C}$  em meio alcalino e até  $120^\circ\text{C}$  em meio ácido, resistindo às mais diversas condições de pH e sendo perfeitamente adequada para abrandamento e desmineralização, pois pode ser comercializada na forma sódica e na forma hidrogeniônica (MUCCIACITO, 2007).

#### **2.4.2.4 Seletividade dos trocadores de íons**

Segundo Aquino (2009) as resinas de troca iônica, na presença de uma solução, alcançam estado de equilíbrio entre os íons da solução e os íons presentes no grupo funcional da resina. A partir deste estado de equilíbrio, podem ser definidos coeficientes de seletividade baseados na razão dos íons da solução em função dos íons nas resinas. Efetivamente, estes coeficientes de seletividade são uma medida de preferência por um determinado íon, em uma solução, a um determinado pH desta solução. Quanto maior o coeficiente de seletividade, maior a preferência da resina por este determinado íon. Resinas seletivas possuem grupos funcionais específicos e, por isso, alta seletividade por determinados íons, promovendo a separação dos mesmos de uma determinada solução e permitindo a passagem dos demais íons.

A diferença entre resinas de troca iônica seletiva e resinas de troca iônica comum está nos grupos funcionais. As matrizes são as mesmas (copolímero de estireno-divinilbenzeno), contudo as resinas de troca iônica catiônicas fortes possuem como grupo funcional o ácido sulfônico, enquanto que as resinas catiônicas fracas possuem como grupo funcional o ácido carboxílico. Já as resinas de troca iônica aniônicas fortes possuem como grupo funcional uma amina quaternária, enquanto que as resinas aniônicas fracas possuem como grupo ativo uma amina terciária ou secundária (AQUINO, 2009).

#### **2.4.2.5 Propriedades dos trocadores de íons**

As propriedades desejáveis de um trocador de íons, até certo ponto conflitantes entre si, são: grande capacidade de troca iônica, estabilidade química e estrutural, boa resistência mecânica, baixa resistência ao escoamento do líquido, baixo custo (GOMIDE, 1988).

Segundo Vogel (2002), as exigências para uma resina ser utilizada em processos de separação/purificação são: a) ser suficientemente reticulada para que a sua solubilidade seja desprezível; b) ser suficientemente hidrofílica para permitir a difusão dos íons por meio da estrutura; c) conter um número suficiente de grupos trocadores de íons

acessíveis e deve ser quimicamente estável; d) quando inchadas (hidratadas), devem ser mais densas que a água.

#### **2.4.2.6 Aplicações dos trocadores de íons**

As resinas trocadoras de íons são empregadas no abrandamento, na desmineralização ou dessalinização de águas; na purificação de produtos farmacêuticos, como a vitamina B e a penicilina; na realização de processos metalúrgicos, como a concentração de soluções de urânio e o fracionamento de misturas iônicas por cromatografia; no tratamento de efluentes; em aplicações agrícolas, bem como na indústria de alimentos e bebidas (GOMIDE, 1988; STELLA, 2010).

Podemos citar como as principais aplicações para resinas de troca iônica seletiva: indústria de mineração, potabilização de água e galvanoplastia (AQUINO, 2009).

#### **2.4.3 Emprego de carvão ativado e resinas de troca iônica em cachaça**

O emprego de carvão ativado e resinas de troca iônica visando à qualidade e a eliminação do cobre em cachaças tem sido objeto de pesquisa.

Lucena (1958, 1959) citado por Oliveira (1970), tentou eliminar o cobre da aguardente, experimentando o emprego do carvão ativado. Chegou à conclusão de que o carvão ativado apresentava ótima eficiência de remoção do cobre, mas, ao mesmo tempo, apresentava uma porcentagem relativamente alta de adsorção dos componentes secundários da aguardente, alterando, dessa maneira, as qualidades organolépticas do produto.

Oliveira (1970) observou que, de um modo geral, o tratamento de aguardente de cana-de-açúcar por resinas catiônicas provocou uma redução nos componentes secundários da mesma, ou seja, no seu coeficiente de impurezas. E que o pH da aguardente interferiu no comportamento das resinas em relação aos seus componentes secundários (alcoóis homólogos superiores, ácidos voláteis, aldeídos e ésteres).

Lima et. al. (2006) empregaram o carvão ativado para remoção de cobre em cachaça e observaram um significativo efeito na concentração, reduzindo a acidez da

cachaça. O efeito do tempo de contato foi mais pronunciado com maiores quantidades de carvão ativado, mostrando que a reação de remoção da acidez ocorre rapidamente, sendo dependente somente da disponibilidade de superfície para adsorção.

Segundo os autores, os alcoóis superiores mais comumente encontrados em cachaça foram propanol, butanol, isobutanol, amílico, isoamílico. Com o emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça constataram que tanto a concentração de carvão ativado quanto o tempo de agitação proporcionaram diferenças significativas nos teores de alcoóis superiores totais. Houve forte adsorção logo nos 10 minutos e na concentração de 2 g/L. A partir desse tempo e concentração, houve consistência suficiente nos valores para apontar uma tendência na adsorção em resposta à concentração e tempo, podendo ter ocorrido um equilíbrio ou saturação do carvão ativado.

Os ésteres têm como principal representante o acetato de etila. Com o emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça constataram que: a concentração de carvão teve influência significativa na quantidade de ésteres da cachaça; não houve efeito significativo do tempo de agitação dentro de uma mesma concentração de carvão, após 10 minutos e observaram que os ésteres são bastante adsorvidos pelo carvão ativado, havendo uma boa correlação linear entre a adsorção de ésteres e a quantidade de carvão ativado empregado, sendo a adsorção na taxa de 1,47 mg de ésteres por g de carvão ativado adicionado ( $r^2 = 0,98$ ). Esta adsorção provavelmente deve-se à característica apolar dos ésteres, que os tornou suscetíveis à adsorção, podendo-se dizer que a qualidade da cachaça sofrerá uma depreciação se forem utilizadas quantidades superiores a 4 g/L de carvão ativado.

Avaliando a influência da quantidade de carvão ativado e do tempo de agitação na remoção de cobre e outros componentes da cachaça, Lima et. al. (2006), concluíram que as quantidades de 12 e 26 g/L de carvão ativado alteraram as proporções dos alcoóis propanol, isobutílico e isoamílico em cachaça; tanto a quantidade quanto o tempo de agitação influenciaram significativamente a acidez volátil, os alcoóis superiores e os teores de ésteres, a partir de 4 g/L de carvão ativado e 10 minutos de agitação; e que o carvão ativado deve ser usado com cautela, para que compostos orgânicos responsáveis pelo aroma e sabor da cachaça não sejam também removidos em quantidades que venham a depreciar a bebida.

Lima et. al. (2009) avaliaram o uso de carvão ativado, resina de troca iônica e compósito carvão ativado/óxido de ferro na remoção de cobre de cachaça com

excesso deste elemento em função dos outros compostos congêneres essenciais à boa qualidade da cachaça.

Nos estudos realizados por Lima et al. (2009) foi constatado que a resina foi a mais eficiente na remoção do cobre. O processo de adsorção se deu por troca iônica entre o sódio da resina pelo cobre da amostra de cachaça. Ao contrário da adsorção de cobre, as adsorções de alcoóis superiores, aldeídos e ésteres foram menores, relativamente aos demais tratamentos. Também observaram que a reutilização da coluna de resina, promoveu maior adsorção de alcoóis superiores e aldeídos. Demonstrando ter ocorrido uma diminuição da polaridade na resina, que já possuía características apolares, após a primeira passagem da amostra, aumentando a adsorção de moléculas menos polares como os alcoóis superiores, não havendo, no entanto, distinção entre estes alcoóis. O mesmo não ocorreu com os ésteres que tiveram seus teores iguais nas duas amostras.

O compósito carvão ativado/óxido de ferro também adsorveu quase todo o cobre da amostra, mas foi o que mais adsorveu os compostos orgânicos. Provavelmente, isso ocorreu por ser o compósito formado por duas substâncias com grande capacidade de adsorção de compostos orgânicos e também inorgânicos, como o cobre. Segundo os autores, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os valores encontrados em outras pesquisas que também empregaram este material para adsorver compostos orgânicos (fenóis, clorofórmio e clorobenzeno) em soluções aquosas e que demonstraram sua alta capacidade de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos, apesar da diminuição de sua área superficial e de sua porosidade devido à presença de óxidos de ferro, o que é suprido pela formação do compósito (LIMA et al., 2009).

O carvão ativado na quantidade empregada foi o que menos adsorveu o cobre. Entretanto, os teores de alcoóis superiores foram significativamente reduzidos, assim como os ésteres. Já os aldeídos tiveram seus teores um pouco aumentados, podendo ser resultado da oxidação dos alcoóis a aldeídos. Esta alta adsorção do carvão ativado e do compósito carvão ativado/óxido de ferro deve-se à presença de grupos funcionais com oxigênio em sua superfície, tornando-a hidrofílica e polarizada, podendo assim ter ocorrido interações do tipo dipolo induzido e ligações de hidrogênio entre a superfície do material e os compostos orgânicos (LIMA et al., 2009).

O metanol, substância que não é desejada numa bebida, teve seus teores diminuídos por todos os adsorventes, mas estando este inicialmente já em baixa concentração não foi possível uma análise significativa (LIMA et al., 2009).

O propanol, apresentando uma cadeia carbônica menor, foi menos adsorvido pelo carvão ativado que os alcoóis isobutanol e isoamílico, respectivamente, de maiores cadeias carbônicas. Essa tendência não ocorreu na resina que tem maior afinidade pelos compostos mais polares ou catiônicos. Assim, a resina promoveu maior adsorção do propanol que dos alcoóis isobutanol e isoamílico (LIMA et al., 2009).

Pelos resultados, os autores puderam observar comparando-se a relação entre as concentrações de alcoóis propanol/isobutanol da amostra controle e carvão ativado, que houve um aumento dessa relação, indicando uma maior diminuição dos teores de isobutanol que de propanol. O contrário ocorreu quando compararam a amostra controle às de resinas. O mesmo aumento foi observado na relação propanol/isoamílico para o carvão ativado e diminuição para a resina, mostrando que a resina possuía afinidade maior pelo propanol. Já na comparação da relação entre os alcoóis isobutanol/isoamílico, observaram um ligeiro aumento na amostra com carvão ativado, demonstrando maior adsorção do etanol isoamílico em relação ao isobutanol. Nas amostras de resinas, essa relação não se alterou, devido às adsorções dos dois alcoóis serem equivalentes, já que são estruturalmente muito semelhantes (LIMA et al., 2009).

Sendo assim, concluíram que a resina de troca iônica mostrou-se melhor para o tratamento de cachaça com excesso de cobre, por ser mais específica na troca de íons como o cobre e não adsorver tanto os compostos orgânicos, essenciais à cachaça. Porém alterou a proporção dos alcoóis superiores. À medida que a resina foi utilizada, houve aumento na adsorção de alcoóis superiores, principalmente o propanol. Já o carvão ativado e o compósito carvão tratado com óxido de ferro extraíram, além do cobre, quantidades significativas de compostos indispensáveis à qualidade da cachaça, sendo necessário um bom controle da quantidade de adsorvente a ser empregado (LIMA et al., 2009).

Santos (2009), realizou um estudo cujo objetivo foi avaliar a remoção dos íons de cobre presentes na aguardente de cana-de-açúcar utilizando carvão ativado e resinas de troca iônica, mensurar a quantidade de vezes que uma mesma carga de resina pode ser utilizada para atingir os limites legais de  $\text{Cu}^{2+}$  na aguardente, além de verificar a influência

do tempo de contato durante a utilização do carvão ativado e das resinas de troca iônica no processo de remoção deste íon metálico. Concluiu que o carvão ativo e as resinas Amberlite 120Na e 252Na podem ser utilizados, pois removeram os íons de cobre em concentração igual ou inferior a 5,0 mg/L; desde que o carvão ativo não seja utilizado mais do que 5 vezes e as resinas mais do que 6 vezes, isso se a concentração inicial de cobre na aguardente não for superior ao valor máximo de 5,0 mg/L fixado pela legislação brasileira. As resinas mostraram-se mais eficientes do que o carvão ativo na remoção dos íons de cobre, e destas a resina Amberlite 252 Na é a que possuiu maior eficiência na remoção destes íons.

Stella (2010) avaliou os efeitos da filtração com resinas iônicas sobre a qualidade da cachaça, em especial sobre contaminantes da bebida. Para isto, analisou parâmetros físico-químicos e sensoriais da bebida após a filtração. E concluiu que o uso da filtração com resinas de troca iônica é uma técnica passível de aplicação em unidades produtoras de cachaça. Pois, os dados mostraram que as resinas reduziram a concentração de cobre na cachaça. Além disto, a redução de cobre inibiu a formação de carbamato de etila, com benefícios diretos à qualidade do produto. No entanto, destacou que outras características físico-químicas e sensoriais da cachaça foram alteradas pela filtração. Pois, as resinas iônicas reduziram a concentração de componentes secundários, ácidos, aldeídos e ésteres, influenciando nos atributos da bebida filtrada. Esta influência foi variável, de acordo com a resina usada na filtração e com o tipo de cachaça filtrada.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

##### **3.1.1 Etanol**

Para a realização dos experimentos foi utilizado etanol neutro, proveniente de mandioca, produzido pela Ouro Minas Indústria e Comércio de Produtos Alimentícios Ltda. (Grupo Ouro Minas). Este etanol foi utilizado como padrão de referência para o desenvolvimento dos experimentos.

Também foram utilizados o etanol de primeira e de segunda proveniente da fermentação do amido de mandioca e de resíduos da industrialização de bolachas, produzido pela Farinheira Ubirajara.

O etanol de segunda é resultado da concentração e purificação do flegma obtido a partir da destilação do vinho ou mosto fermentado utilizando apenas as colunas de destilação e retificação. Já o etanol de primeira é obtido acrescentando-se uma coluna de hidroseleção após o processo de retificação.

E o etanol proveniente da fermentação do amido de mandioca produzido em outros ensaios experimentais no CERAT (Centro de Raízes e Amidos Tropicais – UNESP – Botucatu-SP).

### 3.1.2 Produtos secundários presentes no etanol

Os possíveis produtos secundários presentes no etanol, oriundos de fermentação, utilizados nos experimentos foram álcool metílico; alcoóis superiores (isoamílico, amílico, isopropílico, propílico, isobutílico, butílico); ácidos orgânicos (ácido acético, butírico e propiônico); cetona (acetona); diol (monoetilenoglicol); éster (acetato de etila) e aldeídos (acetaldeído e butiraldeído). Na Tabela 10, encontram-se algumas propriedades físico-químicas destas substâncias segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2009) e Meirelles (2006).

Tabela 10. Propriedades físico-químicas dos possíveis produtos secundários presentes no etanol, oriundos da fermentação.

	<b>Peso Molecular</b>	<b>Densidade relativa a 20°C</b>	<b>Ponto de ebulição (°C)</b>	<b>Pressão de vapor a 100°C (mmHg)</b>	<b>Calor latente de vaporização (cal/g)</b>
<b>Alcoóis</b>					
Metílico	32,04	0,792	64,5	2610	262,8
Isoamílico	88,15	0,810	132,0	237	119,8
Amílico	88,15	0,818	137,9	185	120,6
Isopropílico	60,10	0,785	82,5	1482	159,0
Propílico	60,10	0,803	97,2	846	162,6
Isobutílico	74,12	0,802	107,9	565	138,0
Butílico	74,12	0,810	117,7	389	142,0
<b>Ácidos Orgânicos</b>					
Ácido acético	60,05	1,051	117,9	427	96,7
Ácido butírico	88,10	0,958	164,0	-	92,7
Ácido propiônico	74,08	0,995	140,8	182	138,0
<b>Cetona</b>					
Acetona	58,08	0,791	56,1	2806	122,0
<b>Diol</b>					
Monoetilenoglicol	62,07	1,115	197,6	16	191,0
<b>Éster</b>					
Acetato de etila	88,11	0,902	77,0	1533	87,6
<b>Aldeídos</b>					
Acetaldeído	44,05	0,780	20,4	7047	136,0
Butiraldeído	72,11	0,803	74,8	1539	102,0

Fonte: CETESB, 2009; MEIRELLES, 2006.

### 3.1.3 Carvão ativado

O carvão ativado utilizado foi o carbono tipo 117 das Indústrias Químicas Carbomafra S.A. O carbono tipo 117 é um carvão ativado em pó, produzido a partir de matéria-prima vegetal selecionada (madeira de pinus), obtido por processo físico de ativação, não apresentando contaminantes prejudiciais aos produtos tratados. É largamente utilizado como agente de purificação de óleos vegetais, ácidos orgânicos e minerais. Também é usado na purificação de banho de galvanoplastia e produtos químicos diversos.

As especificações do carvão ativado segundo boletim técnico da empresa encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11. Especificações do carvão ativado tipo 117 segundo boletim técnico da empresa Carbomafra.

<b>Característica</b>	<b>Quantidade</b>
Número de iodo (mg I <sub>2</sub> /g C.A.)	mínimo 700
pH	5 a 7
Cinzas (totais, %)	máximo 10
Umidade (%)	máximo 10
Granulometria (% passante em 325 mesh)	50-80

### 3.1.4 Terra diatomácea

A diatomita CI/150 ou terra diatomácea da Empresa Cemil é um pó fino, seco, uniforme, leve e isento de materiais estranhos. É empregada como auxiliar filtrante poroso para filtração de baixa vazão, onde é necessário um bom rendimento e polimento do produto filtrado. Utilizado na filtração de xaropes de glicose, vinhos, cervejas, refrigerantes, uísque, sucos, enzimas e proteínas. A Tabela 12 mostra sua composição química básica e a Tabela 13 sua especificação segundo a empresa.

Tabela 12. Composição química da diatomita CI/150

<b>Composto</b>	<b>Porcentagem</b>
SiO <sub>2</sub>	81,0 – 93,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0 – 10,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0 – 1,5
CaO	0,0 – 0,5
MgO	0,0 – 0,5
Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	0,1 – 3,5

Tabela 13. Especificações da diatomita CI/150 segundo especificações técnicas do produto da empresa Cemil.

<b>Características</b>	<b>Quantidade</b>
Permeabilidade (Darcy)	0,020 – 0,070
Densidade úmida (g/L)	370 – 440
Densidade livre (g/cm <sup>3</sup> )	0,140 – 0,200
Retenção 200 (mesh)	1,0 – 9,0
Perda ao fogo + umidade (%)	Máximo 2,0

### 3.1.5 Papel de filtro

O papel de filtro qualitativo utilizado foi da marca Qualy, fabricante J. Prolab com as seguintes especificações técnicas: gramatura 80 g/m<sup>2</sup>; espessura 205 µm; 0,5% de cinzas; maioria de poros 14 µm e permeabilidade ao ar igual a 14 L/sm<sup>2</sup>.

### 3.1.6 Resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica utilizadas foram catiônica (C-160 e C-160H) e aniônica (A-500) produzidas pela empresa Purolite Íon Exchange Resins.

a) Resina de troca catiônica, macroporosa, fortemente ácida (para tratamento de soluções contendo orgânicos e remoção de alguns metais pesados).

A Purolite C-160 e C-160H é uma resina macroporosa de troca catiônica poliestirênica sulfonada, indicada para resistir a condições adversas de temperatura, osmose e choques mecânicos. Usada no tratamento de soluções com concentrações consideráveis de glicerina, etanol, açúcar e outros componentes orgânicos. Utilizada em abrandamento, catálises, remoção de metais pesados e para vários processos de

desmineralização. Sendo que a resina catiônica (C-160) é comercializada na forma sódica ( $\text{Na}^+$ ) e a resina catiônica (C-160H) na forma hidrogeniônica ( $\text{H}^+$ ).

b) Resina de troca aniônica, macroporosa, fortemente básica (para desmineralização de soluções aquosas).

A Purolite A-500 é uma resina macroporosa de troca aniônica com uma estrutura em polivinilbenzotrimetil amônia altamente porosa, a qual é designada para uso em desmineralização de soluções contendo uma quantidade significativa de produtos orgânicos com alto peso molecular como ácidos fúlvicos e úmidos.

Esta resistência à contaminação orgânica é superior quando comparada a sua correspondente na forma de gel, com excelente resistência também para choques osmóticos e térmicos. Possui alta capacidade de troca e boas propriedades mecânicas.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Preparação das soluções e do etanol fortificado

Para a realização dos experimentos, as soluções e o etanol fortificado foram preparados com etanol padrão o qual foi contaminado com algumas substâncias orgânicas provenientes da fermentação do amido de mandioca. Para a contaminação do etanol padrão foram utilizados 500 ppm das seguintes substâncias orgânicas: álcool metílico; alcoóis superiores (isoamílico, amílico, isopropílico, propílico, isobutilico, butílico); ácidos orgânicos (ácido acético, butírico e propiônico); cetona (acetona); diol (monoetilenoglicol); éster (acetato de etila) e aldeídos (butiraldeído e acetaldeído). A preparação foi realizada em balões volumétricos de 1.000 mL na temperatura de 20°C, os quais foram misturados totalizando a quantidade necessária de solução ou etanol fortificado para cada experimento.

Para a preparação das soluções e do etanol fortificado foram utilizados:

a) Solução 1 - solução de etanol padrão contaminado com álcool metílico e alcoóis superiores.

- álcool metílico PA: 403,06 mg

- álcool amílico PA: 403,06 mg

- álcool isoamílico PA:	403,06 mg
- álcool propílico PA:	403,06 mg
- álcool isopropílico PA:	403,06 mg
- álcool butílico PA:	403,06 mg
- álcool isobutílico PA:	403,06 mg
- etanol padrão qsp:	1.000 mL

b) Solução 2 - solução de etanol padrão contaminado com ácidos orgânicos.

- ácido acético PA:	403,06 mg
- ácido butírico PA:	403,06 mg
- ácido propiônico PA:	403,06 mg
- etanol padrão qsp:	1.000 mL

c) Solução 3 - solução de etanol padrão contaminado com cetona.

- acetona PA:	403,06 mg
- etanol padrão qsp:	1.000 mL

d) Solução 4 - solução de etanol padrão contaminado com diol.

- monoetilenoglicol PA:	403,06 mg
- etanol padrão qsp:	1.000 mL

e) Solução 5 - solução de etanol padrão contaminado com éster

- acetato de etila PA:	403,06 mg
- etanol padrão qsp:	1.000 mL

f) Solução 6 – solução de etanol padrão contaminado com ácidos orgânicos e cetona

- ácido acético PA:	403,06 mg
- ácido butírico PA:	403,06 mg
- ácido propiônico PA:	403,06 mg
- acetona PA:	403,06 mg
- etanol padrão qsp:	1.000 mL

g) Etanol fortificado – solução de etanol padrão contaminado com algumas substâncias orgânicas provenientes da fermentação do amido de mandioca.

- álcool metílico PA:	403,06 mg
- álcool isoamílico PA:	403,06 mg
- álcool amílico PA:	403,06 mg
- álcool isopropílico PA:	403,06 mg
- álcool propílico PA:	403,06 mg
- álcool isobutílico PA:	403,06 mg
- álcool butílico PA:	403,06 mg
- ácido acético PA:	403,06 mg
- ácido butírico PA:	403,06 mg
- ácido propiônico PA:	403,06 mg
- acetona PA:	403,06 mg
- monoetilenoglicol PA:	403,06 mg
- acetato de etila PA:	403,06 mg
- butiraldeído PA:	403,06 mg
- acetaldeído PA:	403,06 mg
- etanol padrão qsp:	1.000 mL

### 3.2.2 Método dos experimentos

#### 3.2.2.1 Experimento 1

No Experimento 1 utilizou-se as soluções 1, 2, 3, 4 e 5. Os testes foram realizados em 5 erlenmeyers de 500 mL para cada temperatura. Em cada um dos erlenmeyers foram pesados 4,8 g de carvão ativado (C-117). A seguir foram adicionados 240 g da solução 1, 2, 3, 4 ou 5. Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico, colocados na incubadora refrigerada TE-422 (Tecnal) com agitação (200 rpm) e as isotermas foram testadas nas temperaturas de 20°, 30° e 40°C. Alíquotas de 35 mL, para análise, foram retiradas com pipetas a cada 30 minutos, durante um período de 4 horas (240 minutos); centrifugadas por 10

minutos a 4.000 rpm; filtradas em papel de filtro e a seguir foram efetuadas análises de condutividade, acidez e Barbet.

### **3.2.2.2 Experimento 2**

No Experimento 2 utilizou-se a solução 1. Os testes foram realizados em 5 erlenmeyers de 250 mL para cada temperatura. Em cada um dos erlenmeyers foram pesados 800 mg de carvão ativado (C-117). A seguir foram adicionados 40 g da solução 1. Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico, colocados na incubadora refrigerada TE-422 (Tecnal) com agitação (200 rpm) e as isotermas foram testadas nas temperaturas de 20°, 30° e 40°C. Os erlenmeyers foram retirados da incubadora a cada 30 minutos, durante um período de 2 horas e meia (150 minutos). As amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 4.000 rpm, filtradas em papel de filtro e a seguir foram efetuadas análises de condutividade, acidez e Barbet.

### **3.2.2.3 Experimento 3**

No Experimento 3 utilizou-se as soluções 2 e 6. Os testes foram realizados em 4 erlenmeyers de 250 mL para cada solução numa dada temperatura. Em cada um dos erlenmeyers foram pesados 9,60 mg; 19,30 mg; 38,50 mg e 57,80 mg de carvão ativado (C-117). A seguir foram adicionados 38,5 g de solução 2 ou 6. Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico, colocados na incubadora refrigerada TE-422 (Tecnal) com agitação (200 rpm) e as isotermas foram testadas nas temperaturas de 30° e 40°C. Os erlenmeyers foram retirados da incubadora após 30 minutos. As amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 4.000 rpm, filtradas em papel de filtro e a seguir foram efetuadas análises de condutividade, acidez e Barbet.

### **3.2.2.4 Experimento 4**

No Experimento 4 utilizou-se o etanol fortificado. Os testes foram realizados em 5 frascos de vidro transparente com capacidade de 100 mL e tampas de plástico

de fechamento. Em cada um dos frascos foram pesados 4 mg, 8 mg, 12 mg, 16 mg e 20 mg de carvão ativado (C-117). A seguir foram adicionados 40 g de etanol fortificado. Os frascos de vidro foram fechados, colocados em Banho Maria (Dubnoff) com agitação e as isotermas foram testadas nas temperaturas de 20°, 30° e 40°C durante 30 minutos. Decorrido os 30 minutos os frascos foram retirados do banho, as amostras filtradas em papel de filtro e as análises de condutividade, acidez e Barbet foram realizadas.

#### **3.2.2.5 Experimento 5**

No Experimento 5 utilizou-se o etanol fortificado. Os testes foram realizados em 5 frascos de vidro transparente com capacidade de 100 mL e tampas de plástico de fechamento. Em cada um dos frascos foram pesados 20 mg de carvão ativado (C-117). A seguir foram adicionados 40 g de etanol fortificado. Os frascos de vidro foram fechados, colocados em Banho Maria (Dubnoff) com agitação na temperatura de 30°C variando o tempo de contato em 30, 60, 90, 120 e 150 minutos. Decorrido o tempo de contato os frascos foram sendo retirados do banho. As amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 4.000 rpm, filtradas em papel de filtro e as análises de condutividade, acidez e Barbet foram realizadas.

#### **3.2.2.6 Experimento 6**

No Experimento 6 foram utilizados etanol padrão, etanol fortificado, etanol de primeira e de segunda. Os testes foram realizados com carvão ativado (C-117) ou terra diatomácea. Para cada um dos adsorventes foram utilizados 20 frascos de vidro transparente com capacidade de 100 mL e tampas de plástico de fechamento. Em cada 4 frascos foi pesada uma das massas 0 mg, 25 mg, 50 mg, 75 mg e 100 mg ou de carvão ativado ou de terra diatomácea. A seguir foram adicionados 40 g de etanol padrão ou etanol fortificado ou etanol de primeira ou de segunda. Os frascos de vidro foram fechados, colocados em Banho Maria (Dubnoff) com agitação e na temperatura 30°C durante 90 minutos. Decorrido os 90 minutos os frascos foram retirados do banho, as amostras filtradas em papel de filtro e as análises de condutividade, acidez e Barbet foram realizadas.

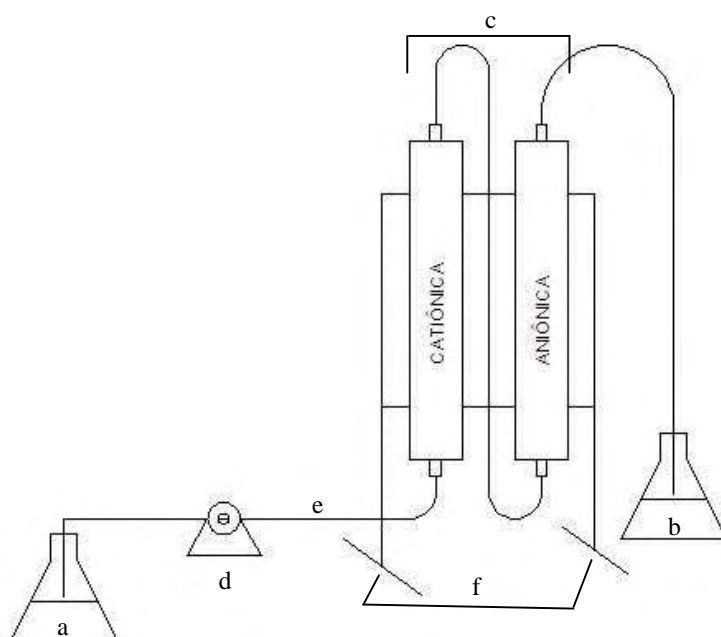
### 3.2.2.7 Experimento 7

No Experimento 7 utilizou-se o etanol fortificado. Os testes de purificação do etanol fortificado foram: a) processo em resinas de troca iônica catiônica e aniônica, na vazão de 160 mL/min e 20 mL/min; b) processo em sistema combinando adsorção em carvão ativado e resinas de troca iônica catiônica e aniônica, na vazão de 20 mL/min. A cada teste as resinas das colunas de troca iônica foram lavadas com água durante 60 minutos na vazão de 20 mL/min no sentido descendente.

O teste de purificação pelo processo em resinas de troca iônica foi realizado em colunas conectadas na seqüência catiônica (C-160) e aniônica (A-500), em temperatura ambiente (Figura 23). A alimentação das colunas foi realizada no sentido ascendente e nas vazões de 160 e 20 mL/min. Para a vazão de 160 mL/min, amostras de 50 mL foram coletadas em cada uma das saídas das colunas a cada 5 minutos durante 30 minutos e para a vazão de 20 mL/min também do mesmo modo a cada 10 min durante 60 minutos. As análises efetuadas nas amostras coletadas foram condutividade, acidez e Barbet.

O teste de purificação pelo processo em sistema combinado foi realizado em 2 etapas. Na primeira etapa, foram utilizados 2 frascos de vidro transparente capacidade de 2.000 mL e tampas de plástico de fechamento. Em cada um dos frascos foram pesados 500 mg de carvão ativado (C-117) seguidos da adição de 1.000 g de etanol fortificado. Os frascos de vidro foram fechados, colocados em Banho Maria com agitação na temperatura de 30°C durante 90 minutos. Decorrido os 90 minutos os frascos foram retirados do banho e o etanol fortificado foi filtrado duas vezes em papel de filtro. A seguir as amostras foram misturadas e uma alíquota foi coletada para análise.

Na segunda etapa, o etanol obtido do processo de adsorção em 0,05% de carvão ativado foi submetido ao tratamento em resinas de troca iônica, sendo que as colunas foram conectadas na seqüência catiônica (C-160) e aniônica (A-500), como mostra a Figura 23, e a vazão de alimentação foi de 20 mL/min. As amostras de 50 mL foram coletadas em cada uma das saídas das colunas a cada 10 minutos durante 60 minutos e as mesmas análises foram efetuadas.



- a) amostra de etanol etílico contaminado
- b) recepção da amostra
- c) colunas cromatográficas, em aço inox, com diâmetro de 22,9 mm, comprimento de 934 mm, volume interno de 384,49 cm<sup>3</sup>
- d) bomba peristáltica de vazão regulável, Cole Parmer, modelo 7518-12
- e) tubo de silicone de diâmetro de 10 mm
- f) suporte de metal

**Nota:** o tubo de silicone pode ser reconectado em quaisquer das colunas possibilitando os arranjos para ensaios experimentais.

Figura 23. Fluxograma do processo de troca iônica.

As resinas catiônica (C-160) e aniônica (A-500) são armazenadas e transportadas na forma Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>, respectivamente. Sendo assim, para utilizá-las foi necessário que as mesmas se submetessem ao processo de ativação. Tal processo, consistiu em submeter a resina catiônica a uma solução ácida (HCl) e a aniônica a uma solução básica (NaOH) até que as mesmas permanecessem na forma H<sup>+</sup> (catiônica) e OH<sup>-</sup> (aniônica). O processo de ativação das resinas catiônica e aniônica ocorreu de acordo com as informações das Tabelas 14 e 15, respectivamente.

Tabela 14. Processo de ativação da resina catiônica (C-160) para o experimento 7.

<b>Produto</b>	<b>Sentido</b>	<b>Vazão mL/min</b>	<b>Tempo minutos</b>	<b>Volume mL</b>
Água	Descendente	20	40	800
Água	Ascendente	20	40	800
HCl 5%	Descendente	20	80	1.600
Água	Descendente	20	420	8.400
Água	Descendente	160	60	9.600

Tabela 15. Processo de ativação da resina aniônica (A-500) para o experimento 7.

<b>Produto</b>	<b>Sentido</b>	<b>Vazão mL/min</b>	<b>Tempo minutos</b>	<b>Volume mL</b>
Água	Descendente	20	40	800
Água	Ascendente	20	40	800
NaOH 4%	Descendente	20	80	1.600
Água	Descendente	20	420	8.400
Água	Descendente	160	60	9.600

As Tabelas 16 e 17 mostram o controle de ativação das resinas catiônica e aniônica de acordo com as análises de pH e condutividade.

Tabela 16. Controle do processo de ativação da resina catiônica (C-160) para o experimento 7.

<b>Processo</b>	<b>pH</b>	<b>Condutividade μS/cm a 25°C</b>
Água descendente	5,56	5,30
Água ascendente	5,89	4,07
HCl 5%	-	432,9 mS/cm a 25°C
Água descendente	-	-
30 minutos	3,06	302,20
40 minutos	3,69	68,06
50 minutos	3,81	75,17
60 minutos	3,80	61,88
70 minutos	4,23	21,12
80 minutos	4,54	17,44
90 minutos	4,39	17,34
100 minutos	4,16	28,39
110 minutos	3,64	76,78
120 minutos	3,60	88,62
140 minutos	3,88	50,84
160 minutos	3,97	41,87
180 minutos	3,91	46,43
200 minutos	4,02	38,21
220 minutos	4,57	12,34
240 minutos	4,02	33,78

<b>260 minutos</b>	4,46	12,53
<b>280 minutos</b>	4,19	25,04
<b>300 minutos</b>	3,88	48,07
<b>320 minutos</b>	4,17	24,51
<b>340 minutos</b>	3,94	43,88
<b>360 minutos</b>	3,93	42,46
<b>380 minutos</b>	5,21	7,87
<b>400 minutos</b>	5,09	7,58
<b>420 minutos</b>	5,26	6,55
<b>Água descendente</b>	-	6,48

**Observação:** O valor médio do pH da água foi de 6,0 e da condutividade 3,24  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C.

Tabela 17. Controle do processo de ativação da resina aniônica (A-500) para o experimento 7.

<b>Processo</b>	<b>pH</b>	<b>Condutividade <math>\mu\text{S}/\text{cm}</math> a 25°C</b>
<b>Água descendente</b>	4,92	10,74
<b>Água ascendente</b>	6,67	9,27
<b>NaOH 4%</b>	-	345,5 mS/cm a 25°C
<b>Água descendente</b>	-	-
<b>30 minutos</b>	10,32	55,81
<b>40 minutos</b>	10,18	34,96
<b>50 minutos</b>	10,05	32,01
<b>60 minutos</b>	9,98	27,42
<b>70 minutos</b>	10,00	34,27
<b>80 minutos</b>	9,99	31,34
<b>90 minutos</b>	10,09	39,84
<b>100 minutos</b>	10,35	57,46
<b>110 minutos</b>	10,34	63,96
<b>120 minutos</b>	10,23	40,32
<b>140 minutos</b>	8,98	19,32
<b>160 minutos</b>	9,86	25,95
<b>180 minutos</b>	9,94	31,15
<b>200 minutos</b>	9,56	21,25
<b>220 minutos</b>	8,96	11,77
<b>240 minutos</b>	9,17	8,40
<b>260 minutos</b>	9,24	8,91
<b>280 minutos</b>	7,10	9,65
<b>300 minutos</b>	8,20	8,56
<b>320 minutos</b>	8,02	4,55
<b>340 minutos</b>	8,12	4,61
<b>360 minutos</b>	8,03	4,53
<b>380 minutos</b>	6,92	6,11
<b>400 minutos</b>	7,01	4,78
<b>420 minutos</b>	6,97	6,92
<b>Água descendente</b>	-	4,95

**Observação:** O valor médio do pH da água foi de 6,0 e da condutividade 3,24  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C.

### 3.2.2.8 Experimento 8

No Experimento 8 utilizou-se o etanol produzido no CERAT/UNESP. Os testes foram realizados em 25 frascos de vidro transparente com capacidade de 100 mL e tampas de plástico de fechamento. Em cada 5 frascos foram pesadas 5 diferentes massas (0 mg, 12,5 mg, 25,0 mg, 37,5 mg e 50,0 mg) de carvão ativado 117 lavado com água a temperatura ambiente (C-117AF). A seguir foram adicionados 50 g de etanol produzido no CERAT. Os frascos de vidro foram fechados, colocados em Banho Maria (Dubnoff) com agitação, na temperatura 30°C e variando o tempo de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos). Decorrido o tempo de contato os frascos foram retirados do banho, as amostras filtradas em papel de filtro e as seguintes análises foram efetuadas: condutividade elétrica e teste de Barbet.

#### **Lavagem do carvão ativado 117 com água destilada a temperatura ambiente (C-117AF)**

Em 1 béquer foi pesado 100 g de carvão ativado (C-117), adicionado 2 litros de água destilada e agitado com bastão de vidro. O líquido contido no béquer foi filtrado em papel de filtro sendo que a solução contendo 100 g de carvão ativado e água foi dividida em 4 funis. Foram utilizados 4 funis de 20 cm de diâmetro com papel de filtro de diâmetro igual a 18,5 cm. A seguir, foi utilizado mais 500 mL de água para lavar o béquer. A condutividade da água foi medida em  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 25°C. Para abaixar a condutividade que o carvão transfere para a água, lavou-se o carvão com 500 mL de água a temperatura ambiente e a condutividade foi medida até que o valor se aproximasse da condutividade da água 3,47  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 25°C. Após este processo, o carvão ativado foi seco em estufa a 80°C.

A Tabela 18 mostra a análise da condutividade para controle da lavagem do carvão ativado 117 com água destilada a temperatura ambiente (C-117AF).

Tabela 18. Análise da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) para controle da lavagem do carvão ativado 117 com água destilada a temperatura ambiente (C-117AF).

Quantidade de água	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ à $25^\circ\text{C}$ )				
	1°	2°	Funil	3°	4°
2L/100g	607,70	621,20		661,40	591,80
500mL	89,32	88,67		104,0	82,33
500mL	31,48	49,62		59,12	52,02
500mL	43,91	26,18		31,96	28,52
500mL	34,55	27,93		32,28	27,41
500mL	17,22	15,22		17,28	15,28
500mL	26,11	22,04		23,11	22,11
500mL	26,36	22,51		24,61	22,37
500mL	13,26	12,21		13,30	11,66
500mL	12,07	11,09		11,11	10,60
500mL	11,05	9,70		12,10	10,67
500mL	12,57	10,30		11,21	11,08
500mL	15,51	12,92		14,74	14,33
500mL	12,34	11,68		11,68	11,47
500mL	9,85	8,52		8,59	9,36
500mL	9,36	8,90		8,75	9,36
500mL	7,01	7,50		7,49	7,72
500mL	7,26	7,34		7,19	7,32
500mL	9,80	9,94		10,05	9,75
500mL	8,46	8,40		9,22	9,42
500mL	7,32	7,21		7,66	8,01
500mL	7,22	7,31		7,48	7,64
500mL	7,13	7,18		7,47	7,45
500mL	6,45	6,26		6,87	6,65
500mL	6,34	6,11		6,32	6,39

Observação: O valor médio da condutividade da água foi de  $3,47 \mu\text{S}/\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

### 3.2.2.9 Experimento 9

No Experimento 9 utilizou-se o etanol produzido no CERAT/UNESP e como adsorvente, o carvão ativado 117 lavado com água a temperatura ambiente (C-117AF).

Os testes foram realizados em 25 frascos de vidro transparente com capacidade de 100 mL e tampas de plástico de fechamento. Em cada um dos frascos foram pesadas diferentes massas que variaram de 0,05 em 0,05 g de 0 até 1 g e de 0,25 em 0,25 g de 1 até 2 g de carvão ativado (C-117AF). A seguir foram adicionados 50 g de etanol produzido no CERAT. Os frascos de vidro foram fechados, colocados em Banho Maria (Dubnoff) com agitação, na temperatura  $30^\circ\text{C}$  durante 90 minutos. Decorrido o tempo de contato os frascos

foram retirados do banho, as amostras filtradas em papel de filtro e o teste de Barbet foi efetuado.

### **3.2.2.10 Experimento 10**

No Experimento 10 utilizou-se de diferentes tipos de carvão ativado: a) carvão ativado 117 acidificado (C-117); b) carvão ativado 117 lavado com água destilada fervente (C-117AQ); c) carvão ativado 117 lavado com água destilada fervente e etanol neutro (C-117AA); d) carvão ativado da marca  $\alpha$ -CARBO (C $\alpha$ -CARBO); e) carvão ativado 118 alcalino (C-118CB) e; f) carvão ativado 118 lavado com ácido (C-118LA).

O etanol empregado neste experimento foi produzido no CERAT/UNESP. Os testes foram realizados em 36 frascos de vidro transparente com capacidade de 100 mL e tampas de plástico de fechamento. Em cada um dos frascos foram pesadas 6 diferentes massas (0 g, 0,50 g, 0,75 g, 1,00 g, 1,50 g e 2,00 g) dos diversificados tipos de carvão ativado (C-117; C-117AQ, C-117AA, C $\alpha$ -CARBO, C-118CB e C-118LA). A seguir foram adicionados 50 g de etanol produzido no CERAT. Os frascos de vidro foram fechados, colocados em Banho Maria (Dubnoff) com agitação e na temperatura 30°C durante 90 minutos. Decorrido os 90 minutos os frascos foram retirados do Banho, as amostras filtradas em papel de filtro e as seguintes análises foram efetuadas: condutividade elétrica e teste de Barbet.

#### **Lavagem do carvão ativado 117 com água destilada fervente (C-117AQ)**

Para lavar o carvão ativado (C-117) foram utilizados 2 béqueres, em cada béquer foi pesado 100 g de carvão ativado, adicionado 2 litros de água destilada e agitado com bastão de vidro. O líquido contido em cada béquer foi filtrado em papel de filtro sendo que cada solução contendo 100 g de carvão ativado e água foi dividida em 4 funis. Foram utilizados 8 funis de 20 cm de diâmetro com papel de filtro de diâmetro igual a 18,5 cm. A seguir, foi utilizado mais 1 litro de água para lavar cada béquer. A condutividade da água foi medida em  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 25°C. Para abaixar a condutividade que o carvão transfere para a água o carvão foi lavado com 250 mL de água fervente e a condutividade foi medida até que o valor

se aproximasse da condutividade da água 3,47  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 25°C. Após usar 8 litros de água o papel de filtro foi trocado. O carvão retido no funil foi vertido no béquer e o papel de filtro foi lavado com aproximadamente 500 mL de  gua. A solução água e carvão ativado foram aquecidos até fervura e novamente filtrados. Para lavar cada béquer foi utilizado mais 500 mL de água fervente. A seguir, o carvão continuou sendo lavado com 250 mL de água e a condutividade medida. Após, o carvão ativado foi seco em estufa a 100°C.

A análise de condutividade para controle da lavagem do carvão ativado 117 com água destilada fervente (C-117AQ) encontra-se na Tabela 19.

Tabela 19. Análise de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$    25°C) para controle da lavagem do carvão ativado 117 com água destilada fervente (C-117AQ).

Quantidade de �gua	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ � 25°C)							
	Funil							
	1�	2�	3�	4�	5�	6�	7�	8�
3L/100g	417,10	418,90	385,00	401,10	378,40	380,00	406,00	399,80
250 mL	95,37	95,36	87,38	80,43	82,88	96,49	89,68	87,62
250 mL	48,11	48,31	40,69	38,92	41,71	46,63	48,97	47,99
250 mL	49,99	56,19	48,23	43,08	47,05	51,84	53,91	51,17
250 mL	39,11	41,30	36,12	38,73	33,70	37,09	42,77	40,56
250 mL	40,59	42,62	41,65	34,01	35,72	40,24	38,33	40,48
250 mL	28,97	31,25	30,62	25,54	25,36	29,06	30,41	29,13
250 mL	27,76	26,89	26,13	22,83	22,51	25,99	27,23	25,97
250 mL	30,62	30,73	27,54	24,34	24,95	27,45	26,79	25,69
250 mL	17,74	18,97	16,52	16,26	17,33	18,20	19,18	18,41
250 mL	17,19	18,23	16,29	16,02	14,34	15,26	16,68	16,66
250 mL	18,59	19,56	18,58	17,23	20,88	19,35	21,28	19,52
250 mL	19,22	17,21	15,41	14,25	17,22	16,44	16,34	16,16
250 mL	21,15	21,27	19,38	17,60	20,02	19,69	19,74	21,71
250 mL	15,47	16,43	14,29	13,62	14,55	15,38	16,91	16,14
250 mL	13,48	13,47	12,72	12,21	10,92	11,58	13,16	12,03
250 mL	15,55	13,98	14,21	13,41	13,42	12,80	14,40	14,56
250 mL	14,37	12,44	12,74	12,31	11,62	12,89	14,24	14,09
250 mL	12,86	12,42	12,12	11,41	11,22	12,27	12,17	12,22
250 mL	12,26	11,71	11,44	10,39	9,70	10,96	11,51	10,80
250 mL	13,02	13,61	12,02	10,87	11,07	11,21	12,54	12,22
1L/funil	15,65	14,77	13,51	13,05	12,87	12,63	15,18	14,95
250 mL	12,70	13,88	12,05	10,35	10,90	12,36	12,15	11,37
250 mL	11,25	12,42	10,79	10,96	9,48	10,92	10,94	10,76
250 mL	10,04	11,21	10,36	9,52	8,84	9,91	9,90	9,92
250 mL	18,31	19,24	15,52	15,63	14,40	15,31	14,18	15,52
250 mL	14,05	15,07	12,47	12,07	11,03	13,04	12,77	12,85
250 mL	11,39	11,24	10,40	9,10	9,14	9,94	10,36	10,52
250 mL	10,16	10,26	9,57	8,28	8,25	9,06	9,22	9,58

250 mL	9,55	10,22	9,65	8,53	8,53	9,10	9,37	10,04
250 mL	10,08	10,04	9,37	8,31	7,97	7,98	8,76	8,45
250 mL	8,47	9,04	9,67	8,15	8,00	7,95	8,79	8,19
250 mL	9,26	10,14	9,34	8,48	8,13	8,05	8,09	8,23
250 mL	7,60	8,05	7,52	7,29	6,82	7,46	7,44	7,60
250 mL	7,63	7,66	7,80	6,79	6,61	7,06	7,26	7,46
250 mL	10,70	10,79	10,85	9,83	8,91	9,63	10,11	10,02
250 mL	9,31	10,06	10,56	8,51	7,33	8,35	8,45	8,23
250 mL	8,22	8,42	8,24	7,65	7,16	7,79	7,97	8,27
250 mL	7,85	8,21	7,80	6,97	6,82	7,40	7,48	7,80
250 mL	8,14	8,38	8,34	7,87	7,52	7,64	8,09	8,40
250 mL	8,00	8,22	9,19	7,76	6,89	7,38	7,43	7,79
250 mL	8,19	8,63	9,36	8,68	6,65	6,90	7,11	7,44
250 mL	7,40	7,57	6,80	6,50	6,34	6,39	6,43	6,56
250 mL	9,32	9,61	9,09	9,00	9,25	9,27	10,16	8,84
250 mL	7,97	8,31	7,87	7,13	7,40	7,98	8,26	8,12
250 mL	7,02	6,93	6,66	6,24	6,67	7,09	7,72	7,52
250 mL	7,22	7,28	6,68	6,61	7,10	6,91	7,41	7,34
250 mL	7,19	6,90	6,56	6,04	6,45	6,57	6,62	6,68
250 mL	10,48	10,53	10,37	9,94	9,54	9,72	10,42	9,24
250 mL	8,83	9,53	8,49	7,65	7,76	7,68	8,27	8,21
250 mL	6,72	6,98	6,56	6,33	6,35	6,29	6,47	6,48
250 mL	7,61	7,49	7,31	7,04	6,90	7,07	7,33	6,92
250 mL	9,29	8,86	9,05	9,41	8,67	8,46	8,65	8,30
250 mL	7,79	7,33	7,48	7,32	6,90	7,17	7,82	7,30
250 mL	7,56	7,63	7,15	6,79	6,74	7,01	7,33	7,12
250 mL	7,91	7,18	7,15	6,64	6,63	6,69	7,12	6,89
250 mL	6,43	6,54	6,14	6,02	6,25	6,34	6,56	6,25
250 mL	6,72	6,65	6,41	6,08	5,99	6,29	6,61	6,36

**Observação:** O valor médio da condutividade da água foi de 3,47  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C.

### **Lavagem do carvão ativado 117 com água destilada fervente e etanol neutro (C-117AA)**

Em 1 béquer foi pesado 100 g de carvão ativado (C-117), adicionado 2 litros de água destilada e agitado com bastão de vidro. O líquido contido no béquer foi filtrado em papel de filtro sendo que a solução contendo 100 g de carvão e água foi dividida em 4 funis. Foram utilizados funis de 20 cm de diâmetro com papel de filtro de diâmetro igual a 18,5 cm. A condutividade da água foi medida em  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 25°C. Para abaixar a condutividade que o carvão transfere para a água, o carvão foi lavado com 250 mL de água fervente e a condutividade foi medida até que o valor se aproximasse da condutividade da água 3,47  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 25°C. Após usar 8 litros de água o papel de filtro foi trocado. O carvão retido em cada um dos funis foi vertido em 4 béqueres e o papel de filtro lavado com aproximadamente 500

mL de água. A solução água e carvão ativado foram aquecidos até fervura e novamente filtrados. Para lavar os béqueres foi utilizado mais 500 mL de água fervente. A seguir, o carvão continuou sendo lavado com 250 mL de água e a condutividade medida.

Após a lavagem com água quente, o carvão ativado foi lavado com etanol neutro produzido pela empresa Ouro Minas. A condutividade do etanol foi medida em  $\mu\text{S/m}$  à 20°C. Para abaixar a condutividade que o carvão transfere para o etanol, o carvão foi lavado com 250 mL de etanol neutro e a condutividade foi medida até que o valor se aproximasse da condutividade do mesmo 41,88  $\mu\text{S/m}$  à 20°C. Novamente o carvão retido em cada um dos 4 funis foi vertido em 4 béqueres e o papel de filtro lavado com aproximadamente 500 mL de etanol. A solução etanol e carvão ativado foi novamente filtrada. Para lavar o béquer foi utilizado mais 500 mL de etanol neutro. A seguir, o carvão continuou sendo lavado com 250 mL e a condutividade medida. Assim que atingiu a condutividade desejada o carvão foi seco em estufa a 100°C.

A análise de condutividade para controle da lavagem do carvão ativado 117 com água destilada fervente e etanol neutro (C-117AA) encontra-se na Tabela 20.

Tabela 20. Análise da condutividade ( $\mu\text{S/cm}$  à 25°C) para controle da lavagem do carvão ativado 117 com água destilada fervente e etanol neutro (C-117AA).

Quantidade de água	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ à 25°C)			
	1°	2°	Funil 3°	4°
3L/100g	461,90	464,20	451,10	379,30
250 mL	111,10	112,10	103,80	85,83
250 mL	61,41	57,53	56,39	48,47
250 mL	61,44	58,02	55,86	39,91
250 mL	48,00	42,05	41,02	29,83
250 mL	42,86	36,88	33,94	28,22
250 mL	33,58	28,45	24,74	21,51
250 mL	30,65	28,47	24,60	22,54
250 mL	28,15	29,06	25,32	19,89
250 mL	20,97	21,00	20,00	17,14
250 mL	17,78	17,35	16,47	12,63
250 mL	20,16	20,38	19,68	15,01
250 mL	17,61	17,86	15,28	12,37
250 mL	22,36	22,26	19,97	16,56
250 mL	19,00	19,51	16,46	13,51
250 mL	13,58	15,71	12,59	11,21
250 mL	16,04	16,13	13,04	10,50

250 mL	15,24	15,12	13,06	10,63	
250 mL	13,76	13,37	11,46	9,97	
250 mL	12,69	12,71	10,58	9,23	
250 mL	12,64	13,00	11,42	10,79	
1L/funil	15,00	14,66	14,74	13,16	
250 mL	12,84	12,85	10,69	9,91	
250 mL	11,13	12,20	10,15	9,00	
250 mL	10,79	10,83	9,50	8,45	
250 mL	17,34	17,19	14,82	12,73	
250 mL	12,97	13,18	12,17	11,13	
250 mL	11,25	11,14	10,23	8,81	
250 mL	10,03	10,73	8,92	8,88	
250 mL	10,02	9,72	8,63	7,74	
250 mL	9,80	8,78	9,64	7,95	
250 mL	8,44	8,69	8,69	7,73	
250 mL	8,53	8,32	7,74	7,43	
250 mL	8,76	8,20	7,18	7,08	
250 mL	7,55	7,93	6,79	6,99	
250 mL	10,07	10,01	8,69	9,02	
250 mL	9,33	9,21	7,60	8,65	
250 mL	8,67	8,39	7,79	7,20	
250 mL	7,93	7,61	7,22	6,58	
250 mL	7,97	8,34	7,82	7,64	
250 mL	7,46	7,55	7,09	6,90	
250 mL	7,43	7,74	7,37	6,32	
250 mL	7,16	7,02	6,50	6,07	
250 mL	9,22	9,63	9,50	8,53	
250 mL	8,23	8,46	7,58	7,02	
250 mL	7,60	7,42	7,16	6,38	
250 mL	7,16	7,36	6,49	5,84	
250 mL	6,94	7,03	6,56	5,95	
250 mL	10,18	10,41	10,19	9,73	
250 mL	8,59	8,33	7,85	7,10	
250 mL	6,90	6,80	6,23	6,23	
250 mL	6,99	6,82	6,77	6,44	
250 mL	8,03	8,15	8,20	7,80	
250 mL	7,80	7,84	7,23	6,71	
250 mL	7,21	7,65	7,03	6,78	
250 mL	6,59	7,16	6,70	6,16	
250 mL	6,58	6,37	6,14	5,68	
250 mL	6,40	6,49	6,21	5,68	
<b>Condutividade</b> ( $\mu\text{S/m}$ à 20°C)					
<b>Quantidade de etanol neutro</b>	<b>1º</b>	<b>2º</b>	<b>Funil</b>	<b>3º</b>	<b>4º</b>
2L/100g	139,05	108,95		106,65	131,30
250 mL	38,13	36,46		39,41	42,97
250 mL	42,01	36,22		40,24	45,29

**Observação:** O valor médio da condutividade da água foi 3,47  $\mu\text{S/cm}$  a 25°C e do etanol neutro 41,88  $\mu\text{S/m}$  à 20°C

### **3.2.2.11 Experimento 11**

No Experimento 11 utilizou-se o etanol de primeira, o etanol de segunda e o etanol produzido no CERAT/UNESP.

Os testes foram realizados com carvão ativado C-117 ou C-118CB. Para cada um dos adsorventes foram utilizados 18 frascos de vidro transparente com capacidade de 100 mL e tampas de plástico de fechamento. Em cada 3 frascos foi pesada uma das massas 0 g, 0,50 g, 0,75 g, 1,00 g, 1,50 g e 2,00 g de carvão ativado C-117 ou C-118CB. A seguir foram adicionados 50 g das amostras de etanol de primeira ou de segunda ou do CERAT. Os frascos de vidro foram fechados, colocados em Banho Maria (Dubnoff) com agitação e na temperatura 30°C durante 90 minutos. Decorrido os 90 minutos os frascos foram retirados do banho, as amostras filtradas em papel de filtro e as seguintes análises foram efetuadas: condutividade, acidez e Barbet.

### **3.2.2.12 Experimento 12**

No Experimento 12 utilizou-se o etanol de segunda. Os testes foram realizados em 25 frascos de vidro transparente com capacidade de 100 mL e tampas de plástico de fechamento. Em cada 5 frascos foi pesada uma das massas 0 g, 0,40 g, 0,80 g, 1,20 g e 1,60 g de carvão ativado (C-117). A seguir foram adicionados 40 g de etanol de segunda. Os frascos de vidro foram fechados, colocados em Banho Maria (Dubnoff) com agitação, na temperatura 30°C e variando o tempo de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos). Decorrido o tempo de contato os frascos foram sendo retirados do banho. As amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 4.000 rpm, filtradas em papel de filtro e as análises de condutividade, acidez e Barbet foram realizadas.

### **3.2.2.13 Experimento 13**

No Experimento 13 utilizou-se o etanol de segunda. Os testes realizados foram: a) troca iônica em resina aniônica (A-500) e, b) troca iônica em resina catiônica (C-160H).

O etanol de segunda foi submetido a três tipos de teste. Para a realização destes testes foram preenchidas duas colunas com resina aniônica (A-500) e duas colunas com resina catiônica (C-160H). O primeiro teste foi utilizado apenas com uma coluna de troca iônica (aniônica ou catiônica) e vazão de 20 mL/min (1ª coluna); o segundo teste foi utilizado com uma coluna de troca iônica (aniônica ou catiônica) e vazão de 10 mL/min (2ª coluna) e o terceiro teste foi utilizado com vazão de 10 mL/min e duas colunas de troca iônica aniônica ou catiônica (1ª e 2ª coluna).

Os testes com as resinas de troca iônica aniônica e catiônica foram realizados em colunas com 22,9 mm de diâmetro e 934 mm de altura com volume de preenchimento igual a 384,49 cm<sup>3</sup>, na temperatura ambiente. A alimentação das colunas foi realizada no sentido ascendente e nas vazões de 20 e 10 mL/min. Amostras de 50 mL foram coletadas na saída das colunas a cada 15 minutos, durante 60 minutos para a catiônica e 120 minutos para a aniônica. E, a análise de condutividade elétrica foi efetuada.

A resina aniônica (A-500) foi armazenada e transportada na forma Cl<sup>-</sup>. Sendo assim, para utilizá-la foi necessário que a mesma sofre-se um processo de ativação. Tal processo, consistiu em submeter à resina aniônica a uma solução básica (NaOH) até que a mesma permanece-se na forma OH<sup>-</sup> (aniônica). O processo de ativação da resina aniônica ocorreu de acordo com as informações da Tabela 21.

Tabela 21. Processo de ativação da resina aniônica (A-500) para o experimento 13 e 14.

<b>Produto</b>	<b>Sentido</b>	<b>Vazão mL/min</b>	<b>Tempo minutos</b>	<b>Volume mL</b>
<b>Água</b>	Descendente	20	20	400
<b>Água</b>	Ascendente	20	20	400
<b>NaOH 1%</b>	Descendente	20	20	400
<b>Água</b>	Descendente	20	1.440	28.800
<b>Etanol</b>	Ascendente	20	120	2400

Já a resina catiônica (C-160H) foi armazenada e transportada na forma H<sup>+</sup> (catiônica). Sendo assim, para utilizá-la não foi necessário que a mesma sofre-se um processo de ativação, passando apenas por um processo de lavagem, pois a mesma já estava pronta para uso. O processo de lavagem da resina catiônica ocorreu de acordo com as informações da Tabela 22.

Tabela 22. Processo de lavagem da resina catiônica (C-160H) para o experimento 13 e 14.

<b>Produto</b>	<b>Sentido</b>	<b>Vazão mL/min</b>	<b>Tempo minutos</b>	<b>Volume mL</b>
Água	Descendente	20	20	400
Água	Ascendente	20	20	400
Água	Descendente	20	60	1.200
Etanol	Ascendente	20	60	1.200

### 3.2.2.14 Experimento 14

No Experimento 14 utilizou-se o etanol de segunda e os testes foram realizados em 3 etapas: a) coluna de troca iônica em resina aniônica (A-500); b) adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 90 minutos e; c) coluna de troca iônica em resina catiônica (C-160H), originando 3 novos produtos.

Na primeira etapa o etanol de segunda foi submetido ao processo de troca iônica em resina aniônica. Nesta etapa foram utilizadas colunas de preenchimento com 22,9 mm de diâmetro e 934 mm de altura, cujo volume preenchido foi de 384,49 cm<sup>3</sup>. A alimentação da coluna foi realizada no sentido ascendente, na vazão de 10 mL/min e na temperatura ambiente. Amostras de 50 mL foram coletadas na saída da coluna aniônica a cada 15 minutos durante 120 minutos. A seguir, foram efetuadas análises de condutividade, acidez e Barbet.

Na segunda etapa o etanol obtido na saída da coluna de troca aniônica foi submetido ao processo de adsorção em 1% de carvão ativado. Nesta etapa foram utilizados frascos de vidro transparente com capacidade de 2.000 mL e tampas de plástico de fechamento. Em cada um dos frascos foram pesados 6,50 g de carvão ativado seguidos da adição de 650 g de etanol obtido na saída da coluna de troca aniônica. Os frascos de vidro foram fechados, colocados em Banho Maria na temperatura de 30°C durante 90 minutos e sob agitação. Decorrido os 90 minutos os frascos foram retirados do banho. O etanol foi filtrado em papel de filtro, a seguir, uma amostra de 50 mL foi coletada e as mesmas análises físico-químicas foram efetuadas.

A terceira etapa foi efetuada com o etanol obtido no processo de adsorção em 1% de carvão ativado. O teste desta etapa foi realizado em coluna de troca iônica catiônica, de diâmetro igual a 22,9 mm e altura 934 mm, com volume de preenchimento igual

a 384,49 cm<sup>3</sup>. A alimentação da coluna foi realizada no sentido ascendente, na vazão de 10 mL/min e na temperatura ambiente. Amostras de 50 mL foram coletadas na saída da coluna catiônica a cada 15 minutos durante 60 minutos e as análises efetuadas no produto final foram condutividade, acidez e Barbet.

Neste experimento foram realizados 2 testes. No primeiro teste, antes de passar a amostra e as repetições, as colunas aniônica e catiônica foram lavadas com água destilada e no segundo teste, as colunas foram lavadas com etanol neutro.

Para a realização destes testes foram utilizadas 4 colunas, 2 colunas preenchidas com resina aniônica (A-500) e 2 colunas contendo resina catiônica (C-160H). Sendo assim, as repetições 1 e 3 ocorreram numa mesma coluna aniônica ou catiônica (1ª coluna) e as repetições 2 e 4 ocorreram numa 2ª coluna aniônica ou catiônica. A lavagem das colunas ocorreu no sentido descendente na vazão de 10 mL/min e o controle da lavagem foi feito analisando a condutividade até que a mesma se aproximasse do valor da condutividade da água destilada ou do etanol neutro de acordo com cada teste.

### **3.2.2.15 Experimento 15**

No Experimento 15 utilizou-se o etanol de segunda e o teste de purificação em sistema combinando, coluna de troca iônica em resina aniônica (A-500) - adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 30 minutos - coluna de troca iônica em resina catiônica (C-160H).

Na primeira etapa o etanol de segunda foi submetido ao processo de troca iônica em resina aniônica. Nesta etapa foram utilizadas colunas de preenchimento com 22,9 mm de diâmetro e 934 mm de altura, cujo volume preenchido foi de 384,49 cm<sup>3</sup>. A alimentação da coluna foi realizada no sentido ascendente, na vazão de 10 mL/min e na temperatura ambiente. Após 30 minutos de descarga a amostra foi coletada na saída da coluna aniônica até completar 180 minutos, totalizando 1.500 mL do produto.

Na segunda etapa o etanol obtido na saída da coluna de troca aniônica foi submetido ao processo de adsorção em 1% de carvão ativado. Nesta etapa foram utilizados 2 frascos de vidro transparente com capacidade de 2.000 mL e tampas de plástico de fechamento. Em cada um dos frascos foi pesado 6,00 g de carvão ativado seguidos da adição

de 600 g de etanol obtido na saída da coluna de troca aniônica. Os frascos de vidro foram fechados, colocados em Banho Maria na temperatura de 30°C durante 30 minutos e sob agitação. Decorrido os 30 minutos os frascos foram retirados do banho e o etanol foi filtrado em papel de filtro.

A terceira etapa foi efetuada com o etanol obtido no processo de adsorção em 1% de carvão ativado. O teste desta etapa foi realizado em coluna de troca iônica catiônica, de diâmetro igual a 22,9 mm e altura 934 mm, com volume de preenchimento igual a 384,49 cm<sup>3</sup>. A alimentação da coluna foi realizada no sentido ascendente, na vazão de 10 mL/min e na temperatura ambiente. Amostras de 50 mL foram coletadas na saída da coluna catiônica no tempo de descarga de igual a 60, 90 e 120 minutos sendo que o tempo de permanência do etanol nas colunas foi de aproximadamente 12 minutos. As análises efetuadas no produto final foram: condutividade, acidez, Barbet e cromatografia gasosa.

Para a realização deste teste foram utilizadas 4 colunas, 2 colunas preenchidas com resina aniônica (A-500) e 2 colunas contendo resina catiônica (C-160H). Sendo assim, as repetições 1, 3 e 5 ocorreram na mesma coluna aniônica ou catiônica (1ª coluna) e as repetições 2, 4 e 6 ocorreram na 2ª coluna aniônica ou catiônica. Entre uma repetição e outra a lavagem das colunas ocorreu no sentido descendente na vazão de 20 mL/min durante 120 minutos e o controle da lavagem foi feito analisando a condutividade até que a mesma se aproximasse do valor da condutividade da água destilada.

A resina aniônica (A-500) foi armazenada e transportada na forma Cl<sup>-</sup>. Sendo assim, para utilizá-la foi necessário que a mesma sofre-se um processo de ativação. Tal processo, consistiu em submeter à resina aniônica a uma solução básica (NaOH) até que a mesma permaneça-se na forma OH<sup>-</sup> (aniônica). O processo de ativação da resina aniônica ocorreu de acordo com as informações da Tabela 23.

Tabela 23. Processo de ativação da resina aniônica (A-500) para o experimento 15.

<b>Produto</b>	<b>Sentido</b>	<b>Vazão mL/min</b>	<b>Tempo minutos</b>	<b>Volume mL</b>
Água	Descendente	20	20	400
Água	Ascendente	20	20	400
NaOH 1%	Descendente	20	20	400
Água	Descendente	20	1.800	36.000

Já a resina catiônica (C-160H) foi armazenada e transportada na forma  $H^+$  (catiônica). Sendo assim, para utilizá-la não foi necessário que a mesma sofre-se um processo de ativação, passando apenas por um processo de lavagem, pois a mesma já estava pronta para uso. O processo de lavagem da resina catiônica ocorreu de acordo com as informações da Tabela 24.

Tabela 24. Processo de lavagem da resina catiônica (C-160H) para o experimento 15.

<b>Produto</b>	<b>Sentido</b>	<b>Vazão mL/min</b>	<b>Tempo minutos</b>	<b>Volume mL</b>
Água	Descendente	20	20	400
Água	Ascendente	20	20	400
Água	Descendente	20	180	3.600

As Tabelas 25 e 26 mostram o controle do processo de ativação da resina aniônica (A-500) e o controle do processo de lavagem da resina catiônica (C-160H) de acordo com as análises de pH e condutividade.

Tabela 25. Controle do processo de ativação da resina aniônica (A-500) para o experimento 15

<b>Processo</b>	<b>pH</b>		<b>Condutividade <math>\mu S/cm</math> à 25°C</b>	
	<b>coluna</b>		<b>coluna</b>	
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Água descendente	7,2	7,1	6,54	6,50
Água ascendente	6,4	7,0	5,10	4,80
NaOH 1%	12,9	12,9	67,16 mS/cm	68,00 mS/cm
Água descendente				
<b>30 minutos</b>	11,0	10,6	388,20	419,50
<b>60 minutos</b>	10,5	10,2	103,15	125,3
<b>90 minutos</b>	10,1	9,9	38,85	43,57
<b>120 minutos</b>	9,8	9,9	22,70	21,07
<b>150 minutos</b>	9,9	9,9	17,71	18,19
<b>180 minutos</b>	9,7	9,8	17,57	17,62
<b>210 minutos</b>	9,9	9,9	15,77	16,48
<b>240 minutos</b>	9,7	9,7	15,57	16,08
<b>270 minutos</b>	-	-	-	-
<b>300 minutos</b>	9,7	9,7	16,67	17,31
<b>330 minutos</b>	9,7	9,8	16,71	17,55
<b>360 minutos</b>	9,7	9,8	16,63	17,32
<b>390 minutos</b>	9,8	9,8	16,13	17,14
<b>420 minutos</b>	9,8	9,8	17,88	18,11
<b>450 minutos</b>	9,8	9,8	15,23	15,76

<b>480 minutos</b>	9,8	9,8	16,34	16,51
<b>510 minutos</b>	9,8	9,8	16,53	16,75
<b>540 minutos</b>	9,8	9,8	16,34	16,76
<b>570 minutos</b>	8,8	8,9	13,06	13,19
<b>600 minutos</b>	9,0	8,9	12,56	12,46
<b>630 minutos</b>	8,8	9,0	12,08	12,23
<b>660 minutos</b>	9,0	9,0	11,07	10,98
<b>690 minutos</b>	9,0	9,0	12,02	12,08
<b>720 minutos</b>	9,0	9,0	12,10	11,95
<b>750 minutos</b>	9,0	9,1	12,15	12,22
<b>780 minutos</b>	8,7	8,8	10,13	10,19
<b>810 minutos</b>	-	-	-	-
<b>840 minutos</b>	8,8	8,8	11,76	11,69
<b>870 minutos</b>	8,9	8,9	11,45	11,56
<b>900 minutos</b>	8,9	8,9	10,57	10,69
<b>930 minutos</b>	8,9	9,0	10,81	10,96
<b>960 minutos</b>	8,9	8,9	10,41	10,76
<b>990 minutos</b>	8,9	8,9	10,42	10,60
<b>1.020 minutos</b>	8,8	8,9	9,90	9,87
<b>1.050 minutos</b>	8,9	8,9	9,79	9,73
<b>1.080 minutos</b>	9,0	9,0	8,73	9,02
<b>1.110 minutos</b>	8,5	8,7	8,19	8,23
<b>1.140 minutos</b>	8,6	8,7	6,91	6,89
<b>1.170 minutos</b>	8,6	8,8	7,57	7,63
<b>1.200 minutos</b>	8,7	8,8	7,36	7,42
<b>1.230 minutos</b>	8,6	8,7	7,73	7,75
<b>1.260 minutos</b>	8,7	8,7	7,68	7,67
<b>1.290 minutos</b>	8,7	8,7	7,45	7,42
<b>1.320 minutos</b>	8,3	8,4	8,24	8,20
<b>1.350 minutos</b>	-	-	-	-
<b>1.380 minutos</b>	8,7	8,7	8,97	9,05
<b>1.410 minutos</b>	8,8	8,8	9,56	9,02
<b>1.440 minutos</b>	8,6	8,7	9,68	9,40
<b>1.470 minutos</b>	8,6	8,7	9,22	9,16
<b>1.500 minutos</b>	8,6	8,0	8,90	8,93
<b>1.530 minutos</b>	8,5	8,7	8,43	8,51
<b>1.560 minutos</b>	8,8	8,8	7,97	8,19
<b>1.590 minutos</b>	8,7	8,3	7,71	7,55
<b>1.620 minutos</b>	8,0	7,9	7,58	7,67
<b>1.650 minutos</b>	7,4	7,5	7,37	7,41
<b>1.680 minutos</b>	7,9	8,0	6,69	6,78
<b>1.710 minutos</b>	8,1	8,2	6,30	6,39
<b>1.740 minutos</b>	7,6	7,7	6,55	6,46
<b>1.770 minutos</b>	6,7	6,9	6,57	6,63
<b>1.800 minutos</b>	6,6	6,7	6,26	6,16

---

**Observação:** O valor médio do pH da água foi de 6,0 e da condutividade 3,24  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C.

Tabela 26. Controle do processo de lavagem da resina catiônica (C-160H) para o experimento 15.

Processo	pH		Condutividade $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C	
	coluna		coluna	
	1	2	1	2
Água descendente	5,7	5,6	10,80	10,96
Água ascendente	6,1	5,9	6,87	6,73
Água descendente				
<b>30 minutos</b>	6,3	6,4	6,44	6,43
<b>60 minutos</b>	5,6	5,7	6,53	6,56
<b>90 minutos</b>	5,7	6,0	6,75	6,68
<b>120 minutos</b>	6,0	5,6	6,63	6,76
<b>150 minutos</b>	5,8	5,9	6,88	6,95
<b>180 minutos</b>	6,4	6,2	6,61	6,57

**Observação:** O valor médio do pH da água foi de 6,0 e da condutividade 3,24  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C.

### 3.2.3 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas efetuadas nas amostras de etanol foram condutividade, acidez e Barbet. Estas análises foram realizadas em triplicata e a metodologia foi adaptada de acordo com as Normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR-10.547 (2006), NBR-9.866 (2007; 2012), NBR-5.824 (1986); Centro de Tecnologia Canavieira (2002); Fermentec (2004) e Coopersucar (1987).

#### 3.2.3.1 Determinação da condutividade elétrica

a) Aspectos gerais:

Este teste tem por objetivo determinar a capacidade que uma amostra de etanol tem para conduzir uma corrente elétrica. Como a condutividade da amostra é uma consequência da presença de impurezas, especialmente íons como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc., esta análise fornece uma visão geral sobre a presença desses íons no etanol (LOPES; BORGES, 2010).

O equipamento utilizado na análise é um condutivímetro com uma célula de condutividade de constante conhecida, para poder determinar a condutividade específica da amostra, expressa em micro Siemens por metro ( $\mu\text{S}/\text{m}$ ).

b) Materiais:

- Condutivímetro com correção automática de temperatura e ajuste da constante da célula.

c) Reagentes:

- Solução padrão de condutividade 13,32 mS/m a 20°C.

- Calibração: Para realizar a calibração do equipamento, uma quantidade da solução padrão de condutividade foi transferida para um béquer de 100 mL. A célula de condutividade foi imersa na solução e a calibração do aparelho efetuada conforme o manual do fabricante.

d) Metodologia:

Uma quantidade da amostra foi transferida para um béquer de 100 mL. A célula de condutividade e o termômetro foram imersos na amostra, um tempo para estabilização do aparelho foi aguardado e a leitura condutimétrica realizada a 20°C.

### 3.2.3.2 Determinação da acidez total

a) Aspectos gerais:

A determinação da acidez total do etanol anidro e hidratado, por volumetria, consiste na titulação da amostra com solução de hidróxido de sódio, utilizando um indicador específico para determinação do ponto final. A acidez do etanol é provocada pela presença principalmente de ácido acético formado durante a fermentação pela presença de bactérias do gênero *Acetobacter* (LOPES; BORGES, 2010).

b) Materiais:

- Microbureta de 2, 5 e 10 mL

- Pipeta volumétrica de 5 mL

- Erlenmeyer de 100 mL

c) Reagentes:

- Solução de hidróxido de sódio 0,02 N - A solução de hidróxido de sódio foi preparada em um balão volumétrico de 1.000 mL. Com o auxílio de uma pipeta, 20 mL de hidróxido de

sódio (NaOH) 1 N foi pipetado e transferido para o balão. O volume do balão volumétrico foi completado com água destilada e homogeneizado.

- Solução indicadora de  $\alpha$ -naftolftaleína 0,1% em etanol (70% v/v) - A solução indicadora foi preparada dissolvendo 0,1 g de  $\alpha$ -naftolftaleína em solução de etanol 70% v/v. O indicador foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com a solução de etanol. Esse indicador ( $\alpha$ -naftolftaleína) apresenta ponto de viragem que ocorre no pH 7,5 e 8,2.

d) Metodologia:

Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 5 mL de água destilada foi transferida para um erlenmeyer de 100 mL. Foi adicionado 5 mL da amostra de etanol e acrescentado 3 gotas da solução indicadora de  $\alpha$ -naftolftaleína. A titulação foi realizada com hidróxido de sódio 0,02 N até a viragem para azul clara. O volume gasto foi anotado e a acidez calculada.

e) Cálculo:

$$AT = \frac{C \times 60 \times 1000}{V_1} \times V_2$$

onde:

AT – é a acidez total, em miligramas de ácido acético por litro de etanol;

60 – é a massa molecular do ácido acético, em gramas por mol;

C – é a concentração molar real da solução de hidróxido de sódio 0,02 mol/L, em mol por litro;

$V_1$  – é o volume de etanol utilizado, em mililitros;

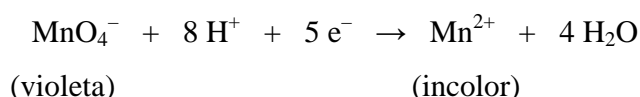
$V_2$  - é o volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação, em mililitros;

### 3.2.3.3 Determinação do tempo de redução de permanganato (Barbet)

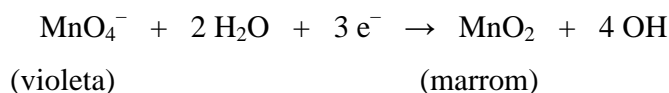
O permanganato de potássio é um composto químico de função química sal, inorgânico, formado pelos íons potássio ( $K^+$ ) e permanganato ( $MnO_4^-$ ). É um poderoso agente oxidante, cuja maneira de atuar depende do meio, tornando-se um composto eficiente para a oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos.

O íon permanganato confere uma coloração púrpura intensa a suas soluções aquosas, entretanto, na presença de redutores apropriados, a transformação ocorre rapidamente e é caracterizada pelo descolorimento da mistura de reação. Podendo reagir em diferentes condições de pH, como mostra as duas semi-reações:

a) meio ácido



b) meio alcalino ou neutro



a) Aspectos gerais:

O teste de Barbet é conhecido também como método de descoloração por permanganato, tem importância na indicação da qualidade do etanol anidro e hidratado, especialmente sobre a presença de impurezas de “cabeça”, ou seja, as de mais alta volatilidade, conhecidas como impurezas leves, como ésteres e aldeídos de baixo peso molecular. É uma medida importante para alcoóis utilizados em perfumaria (LOPES; BORGES, 2010).

A determinação consiste na medida do tempo que uma solução de permanganato adicionada à amostra leva para se descolorar sob as condições indicadas no método. A amostra de etanol misturada com permanganato deve ser mantida à temperatura constante, em geral 15°C ou 20°C, durante todo o tempo que transcorrer o teste. Os alcoóis bons, ou seja, os bem retificados, demoram cerca de 45 minutos para descolorar, enquanto os

de má qualidade podem levar 10 minutos ou menos para sua descoloração (LOPES; BORGES, 2010).

b) Materiais:

- Banho termostático
- Cronômetro
- Pipetas volumétricas com capacidade de 0,2 e 5 mL
- Tubos de ensaio com tampa rosqueável

c) Reagentes:

- Solução padrão de Barbet – fornecida pelo Centro de Tecnologia Canavieira (CTC).
- Solução de permanganato de potássio 0,02% p/v – A solução foi preparada a partir de 100 mg de permanganato de potássio. O permanganato foi transferido para um balão volumétrico de 500 mL e dissolvido completando o volume com água destilada. A solução foi homogeneizada, armazenada em frasco âmbar e conservada em geladeira.

Nota: Os materiais que entraram em contato com o permanganato de potássio foram lavados com solução de ácido clorídrico 10%, para eliminação de óxido de manganês residual e, enxaguados com água destilada.

d) Metodologia:

O banho termostático foi ajustado na temperatura de 15°C. Com o auxílio de uma pipeta, 5 mL da amostra foi transferida para um tubo de ensaio e o mesmo colocado no banho. Foi aguardado 5 minutos para estabilização do sistema e adicionado 0,2 mL da solução de permanganato de potássio 0,02%. O tubo de ensaio foi fechado, agitado e o cronômetro acionado. Em outro tubo de ensaio, com o auxílio de uma pipeta, foi transferido 5 mL da solução padrão de Barbet. Periodicamente, a coloração desenvolvida na amostra foi comparada com a solução padrão de Barbet, olhando através de toda a extensão dos tubos colocados sobre um fundo branco. O tempo decorrido para descoloração da amostra (violeta ou rosa) até atingir a cor da solução padrão de Barbet (salmão) foi anotado.

e) Determinação:

O tempo gasto para a descoloração da amostra foi medido em minutos. Esse tempo indica o Barbet. Como a temperatura em que foi realizada a medição deve ser indicada juntamente com o resultado do teste, o tempo gasto para descoloração foi expresso em minutos a 15°C. Para resultados abaixo de 1 minuto, foi expresso como < 1 minuto.

### **3.3 Análise estatística**

#### **3.3.1 Experimento 1**

No Experimento 1 não houve repetições, consequentemente não foi realizado teste estatístico.

#### **3.3.2 Experimento 2**

O Experimento 2 foi em esquema fatorial 3 x 5, ou seja, houve 15 tratamentos com 4 repetições para cada uma das temperaturas (20, 30 e 40°C) e tempos de contato com o carvão ativado (30, 60, 90, 120 e 150 minutos), resultando em 60 parcelas experimentais. Os resultados das análises físico-químicas da solução 1 foram comparados estatisticamente pelo teste de Tukey, no delineamento inteiramente casualizado, com esquema fatorial (2 fatores) e número igual de repetições, utilizando o Sistema para Análises Estatísticas (STAT) - da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Campus de Jaboticabal.

#### **3.3.3 Experimento 3**

No Experimento 3 não houve repetições, sendo assim não foi aplicado teste estatístico.

### **3.3.4 Experimento 4**

O Experimento 4 foi em esquema fatorial 3 x 5, ou seja, houve 15 tratamentos com 4 repetições para cada uma das temperaturas (20, 30 e 40°C) e massas de carvão ativado (4 mg, 8 mg, 12 mg, 16 mg e 20 mg), resultando em 60 parcelas experimentais. Os resultados das análises físico-químicas do etanol fortificado foram comparados estatisticamente pelo teste de Tukey, no delineamento inteiramente casualizado, com esquema fatorial (2 fatores) e número igual de repetições, utilizando o Sistema para Análises Estatísticas (STAT) - da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Campus de Jaboticabal.

### **3.3.5 Experimento 5**

No Experimento 5 houve 5 tratamentos com 4 repetições para cada tempo de contato com o carvão ativado (30, 60, 90, 120 e 150 minutos), resultando em 20 parcelas experimentais. Os resultados das análises físico-químicas do etanol fortificado foram comparados estatisticamente pelo teste de Tukey, no delineamento inteiramente casualizado com número igual de repetições, utilizando o Sistema para Análises Estatísticas (STAT) - da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Campus de Jaboticabal.

### **3.3.6 Experimento 6**

O Experimento foi em esquema fatorial 4 x 5, para cada tipo de etanol (padrão, fortificado, de primeira e de segunda) variou a massa de adsorvente (0 mg, 25 mg, 50 mg, 75 mg e 100 mg) resultando em 20 tratamentos com 4 repetições totalizando 80 parcelas experimentais para cada adsorvente (carvão ativado ou terra diatomácea). Os resultados das análises físico-químicas dos diferentes tipos de etanol, após adsorção em carvão ativado ou terra diatomácea, foram comparados estatisticamente pelo teste de Tukey, no delineamento inteiramente casualizado, com esquema fatorial (2 fatores) e número igual de repetições, utilizando o Sistema para Análises Estatísticas (STAT) - da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Campus de Jaboticabal.

### **3.3.7 Experimento 7, 8, 9 e 10**

Os Experimentos 7, 8, 9 e 10 não foram efetuados com repetições, sendo assim não foi aplicado teste estatístico.

### **3.3.8 Experimento 11**

O Experimento 11 foi em esquema fatorial 3 x 2 x 6 para cada tipo de etanol (de primeira, de segunda e do CERAT), variou o tipo de carvão ativado (C-177 e C-118CB) e a massa desses adsorventes (0 g, 0,50 g, 0,75 g, 1,00 g, 1,50 g e 2,00 g) totalizando 36 tratamentos com 4 repetições resultando em 144 parcelas experimentais. Os resultados das análises físico-químicas dos diferentes tipos de etanol, após adsorção em um dos tipos de carvão ativado nas várias concentrações desses adsorventes, foram comparados estatisticamente pelo teste de Tukey, no delineamento inteiramente casualizado, com esquema fatorial (3 fatores) e número igual de repetições, utilizando o Sistema para Análises Estatísticas (STAT) - da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Campus de Jaboticabal.

### **3.3.9 Experimento 12**

O Experimento 12 foi em esquema fatorial 5 x 5, ou seja, houve 25 tratamentos com 4 repetições para cada tempo de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos) e massa de carvão ativado (0 g, 0,40 g, 0,80 g, 1,20 g e 1,60 g), resultando em 100 parcelas experimentais. Os resultados das análises físico-químicas do etanol de segunda foram comparados estatisticamente pelo teste de Tukey, no delineamento inteiramente casualizado, com esquema fatorial (2 fatores) e número igual de repetições, utilizando o Sistema para Análises Estatísticas (STAT) - da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Campus de Jaboticabal.

### **3.3.10 Experimento 13**

No Experimento 13 não houve repetições, conseqüentemente não foi aplicado teste estatístico.

### **3.3.11 Experimento 14**

No Experimento 14 o esquema fatorial aplicado a resina aniônica foi 2 x 9, ou seja, houve 18 tratamentos com 4 repetições para cada tipo de produto utilizado durante o processo de lavagem da resina (água destilada ou etanol neutro) e tempo no qual a amostra foi coletada (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos), resultando em 72 parcelas experimentais. Já o esquema fatorial para a resina catiônica foi 2 x 5, para cada processo de lavagem da resina (água destilada ou etanol neutro) foi coletada uma amostra do etanol de segunda nos tempos de 0, 15, 30, 45 e 60 minutos, resultando em 10 tratamentos com 4 repetições num total de 40 parcelas experimentais. Os resultados das análises físico-químicas do etanol de segunda foram comparados estatisticamente pelo teste de Tukey, no delineamento inteiramente casualizado, com esquema fatorial (2 fatores) e número igual de repetições, utilizando o Sistema para Análises Estatísticas (STAT) - da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Campus de Jaboticabal.

### **3.3.12 Experimento 15**

No Experimento 15 houve 6 repetições para cada tempo de coleta da amostra (60, 90 e 120 minutos), resultando em 18 parcelas experimentais. Os resultados das análises físico-químicas de condutividade e acidez do etanol de segunda foram comparados estatisticamente pelo teste de Tukey, no delineamento inteiramente casualizado com número igual de repetições, utilizando o Sistema para Análises Estatísticas (STAT) - da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Campus de Jaboticabal.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Matéria-prima**

#### **4.1.1 Características físico-químicas do etanol**

As características físico-químicas do etanol padrão, utilizado nos experimentos do 1 ao 7 e, do etanol de primeira, de segunda e do CERAT empregados nos experimentos do 8 ao 14 encontram-se descritas na Tabela 27.

Segundo Zarpelon (2008), as características físico-químicas do etanol padrão permaneceram de acordo com as especificações para etanol neutro. Já os resultados das análises de condutividade, acidez e Barbet do etanol de primeira, de segunda e do CERAT indicaram que estes encontram-se fora dessas especificações.

O etanol de primeira apresentou valores que se adequaram as especificações de condutividade (máximo 300  $\mu\text{S}/\text{m}$  à 20°C), acidez (máximo 30 mg/L) e Barbet (mínimo de 10 minuto), citadas por Zarpelon (2008), para etanol industrial.

Segundo a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2010), o etanol de segunda não se enquadra nos valores especificados para condutividade (máximo 500  $\mu\text{S}/\text{m}$  à 20°C) e acidez (30 mg/L). Já o etanol produzido no CERAT apresentou condutividade (402,88  $\mu\text{S}/\text{m}$  à 20°C) dentro desses padrões, porém uma acidez (83,40 mg/L) acima do permitido.

Tabela 27. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) das matérias-primas (etanol padrão, de primeira, de segunda e do CERAT).

<b>Tipo de etanol</b>	<b>Teor alcoólico (% v/v)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
<b>padrão</b>	96,30	43,29	7,20	43
<b>de primeira</b>	95,30	238,80	14,70	18
<b>de segunda</b>	95,70	786,36	124,80	2
<b>CERAT</b>	75,06	402,88	83,40	7

## 4.2 Experimentos

### 4.2.1 Experimento 1

O Experimento 1 teve como objetivo observar o comportamento das características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet das soluções 1, 2, 3, 4 e 5, antes e após adsorção em 2% de carvão ativado (C-117), nas temperaturas de 20, 30 e 40°C e variando o tempo de contato com o adsorvente.

De acordo com Vian (2009) não existe especificação nacional ou internacional que contemple todos os tipos de etanol em comercialização. Um dos motivos para isso é que a especificação solicitada por um determinado comprador depende diretamente do uso específico, ou ainda, se o mesmo irá reutilizar o material adquirido.

Na Tabela 28 encontram-se as características físico-químicas das soluções 1, 2, 3, 4 e 5, antes da adsorção em 2% de carvão ativado (C-117).

Tabela 28. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) das soluções 1, 2, 3, 4 e 5, antes da adsorção em 2% de carvão ativado (C-117).

<b>Tratamentos</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
solução 1	78,89	72,00	35
solução 2	102,46	1.082,40	25
solução 3	48,06	132,00	26
solução 4	58,94	124,00	34
solução 5	60,75	120,80	19

As substâncias orgânicas que mais elevaram o valor da condutividade e acidez do etanol padrão foram os ácidos orgânicos (solução 2), sendo que a condutividade foi mais que o dobro e a acidez 150 vezes mais alta (Tabela 27 e 28).

Com relação à análise de Barbet, a solução 5 (éster) foi a que apresentou o menor tempo de reação, 19 minutos. No entanto, esta análise comprovou, como esperado, que as adições de substâncias orgânicas ao etanol padrão diminuem o tempo do Barbet, e isto, é considerado uma “perda” de qualidade do produto. O mercado de etanol considera estes 3 indicadores para avaliação e precificação do produto.

As Tabelas 29, 30, 31, 32 e 33 mostram as características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) das soluções 1, 2, 3, 4 e 5, após a adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117) nas temperaturas de 20, 30 e 40°C.

Tabela 29. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 1 (álcool metílico e alcoóis superiores), após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117) nas temperaturas de 20, 30 e 40°C.

Tempo (minuto)	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$ à 20°C)			Acidez (mg/L)			Barbet (minutos à 15°C)		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
<b>30</b>	333,86	375,84	401,99	108,00	99,20	119,20	> 60	> 60	> 60
<b>60</b>	297,59	383,40	377,05	134,40	89,40	117,00	> 60	> 60	> 60
<b>90</b>	286,89	348,64	390,96	120,00	100,00	104,00	> 60	> 60	> 60
<b>120</b>	272,57	341,12	389,60	122,40	99,20	106,40	> 60	> 60	> 60
<b>150</b>	289,98	377,35	387,48	115,20	106,08	105,60	> 60	> 60	> 60
<b>180</b>	279,46	344,56	399,27	112,80	94,20	105,00	> 60	> 60	> 60
<b>210</b>	273,11	345,62	411,96	123,60	96,00	106,40	> 60	> 60	> 60
<b>240</b>	316,81	352,27	409,85	118,80	102,60	97,60	> 60	> 60	> 60

Após a adsorção em carvão ativado todas as soluções apresentaram tempo de reação do permanganato de potássio (Barbet) acima do valor proposto por Stupiello et al. (1972) para etanol de alta qualidade, que é de 45 minutos. Isto pode ser observado nas Tabelas 29, 30, 31, 32 e 33, onde o Barbet passou de 60 minutos, independente do tempo de contato com o carvão, da temperatura do banho e da substância contaminante.

Porém, a adsorção em carvão ativado provocou um aumento na condutividade e acidez da solução 1 (álcool metílico e alcoóis superiores) quando comparadas

as Tabelas 28 e 29, pois a condutividade que era de 78,89  $\mu\text{S/m}$  à 20°C ficou na faixa de 272,57 a 411,96  $\mu\text{S/m}$  à 20°C e a acidez que era de 72,00 mg/L ficou em torno de 89,40 a 134,40 mg/L.

Tabela 30. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 2 (ácidos orgânicos), após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117) nas temperaturas de 20, 30 e 40°C.

Tempo (minuto)	Condutividade ( $\mu\text{S/m}$ à 20°C)			Acidez (mg/L)			Barbet (minutos à 15°C)		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
<b>30</b>	476,49	529,38	491,91	1.267,20	1.215,60	1.316,40	> 60	> 60	> 60
<b>60</b>	444,00	710,28	471,20	1.276,80	1.240,80	1.297,20	> 60	> 60	> 60
<b>90</b>	461,38	630,64	486,47	1.341,60	1.220,80	1.272,00	> 60	> 60	> 60
<b>120</b>	495,53	566,41	482,84	1.332,80	1.310,40	1.289,60	> 60	> 60	> 60
<b>150</b>	454,88	534,98	483,14	1.249,20	1.262,40	1.280,40	> 60	> 60	> 60
<b>180</b>	473,47	657,23	492,06	1.321,20	1.244,40	1.266,24	> 60	> 60	> 60
<b>210</b>	450,50	562,63	491,30	1.274,40	1.248,00	1.259,20	> 60	> 60	> 60
<b>240</b>	442,04	577,44	555,83	1.317,60	1.298,40	1.308,80	> 60	> 60	> 60

O mesmo ocorreu com a solução 2 (ácidos orgânicos), após adsorção em carvão ativado, houve um aumento na condutividade (Tabelas 28 e 30) de 102,46  $\mu\text{S/m}$  à 20°C ficou na faixa de 442,04 a 710,28  $\mu\text{S/m}$  à 20°C e na acidez, de 1.082,40 mg/L ficou em torno de 1.215,60 a 1.341,60 mg/L.

Tabela 31. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 3 (cetona), após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117) nas temperaturas de 20, 30 e 40°C.

Tempo (minuto)	Condutividade ( $\mu\text{S/m}$ à 20°C)			Acidez (mg/L)			Barbet (minutos à 15°C)		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
<b>30</b>	363,60	337,76	413,32	121,20	118,80	120,80	> 60	> 60	> 60
<b>60</b>	349,70	348,94	410,75	120,80	115,20	130,40	> 60	> 60	> 60
<b>90</b>	319,93	336,10	363,00	111,20	120,80	124,00	> 60	> 60	> 60
<b>120</b>	299,83	332,47	416,34	116,40	123,20	120,80	> 60	> 60	> 60
<b>150</b>	330,81	332,77	389,60	122,40	126,40	121,60	> 60	> 60	> 60
<b>180</b>	305,42	348,94	405,61	139,20	121,60	120,80	> 60	> 60	> 60
<b>210</b>	313,58	337,00	404,25	117,60	135,20	134,40	> 60	> 60	> 60
<b>240</b>	296,35	361,03	377,05	118,40	132,00	133,60	> 60	> 60	> 60

Já na solução 3 (cetona), após adsorção, houve um aumento na condutividade (Tabelas 28 e 31) de 48,06  $\mu\text{S/m}$  à 20°C para 296,35 a 416,34  $\mu\text{S/m}$  à 20°C, porém a acidez permaneceu praticamente inalterada, que de 132,00 mg/L passou a uma faixa de 111,20 a 139,20 mg/L.

Tabela 32. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 4 (diol), após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117) nas temperaturas de 20, 30 e 40°C.

Tempo (minuto)	Condutividade ( $\mu\text{S/m}$ à 20°C)			Acidez (mg/L)			Barbet (minutos à 15°C)		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
<b>30</b>	361,79	368,89	413,47	85,60	82,40	107,20	> 60	> 60	> 60
<b>60</b>	341,24	366,47	405,92	76,80	92,00	94,20	> 60	> 60	> 60
<b>90</b>	307,99	350,76	390,80	80,16	78,60	88,00	> 60	> 60	> 60
<b>120</b>	320,99	351,51	382,95	88,32	102,40	90,00	> 60	> 60	> 60
<b>150</b>	319,02	361,49	384,00	84,60	85,60	94,40	> 60	> 60	> 60
<b>180</b>	322,19	362,54	404,10	91,20	90,00	92,80	> 60	> 60	> 60
<b>210</b>	317,66	354,54	393,52	80,00	93,60	100,80	> 60	> 60	> 60
<b>240</b>	319,93	389,14	404,71	84,80	81,00	114,40	> 60	> 60	> 60

Entretanto a solução 4 (diol) foi a única que apresentou uma acidez abaixo da inicial após adsorção em carvão ativado, de 124,00 mg/L passou a 114,40 a 76,80 mg/L. Porém, sua condutividade também aumentou como nas soluções 1, 2 e 3; de 58,94  $\mu\text{S/m}$  à 20°C passou a 307,99 a 413,47  $\mu\text{S/m}$  à 20°C (Tabelas 28 e 32).

Tabela 33. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 5 (éster), após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117) nas temperaturas de 20, 30 e 40°C.

Tempo (minuto)	Condutividade ( $\mu\text{S/m}$ à 20°C)			Acidez (mg/L)			Barbet (minutos à 15°C)		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
<b>30</b>	372,22	368,44	360,13	136,00	139,20	131,40	> 60	> 60	> 60
<b>60</b>	361,79	352,42	365,26	124,80	126,60	126,40	> 60	> 60	> 60
<b>90</b>	332,47	350,15	355,14	125,60	139,80	128,80	> 60	> 60	> 60
<b>120</b>	322,80	364,66	371,91	140,40	141,60	128,00	> 60	> 60	> 60
<b>150</b>	317,96	377,05	378,11	142,20	147,20	125,60	> 60	> 60	> 60
<b>180</b>	339,88	368,29	369,95	151,20	136,80	124,80	> 60	> 60	> 60
<b>210</b>	345,32	371,61	377,05	141,60	153,60	142,40	> 60	> 60	> 60
<b>240</b>	347,28	380,23	380,68	145,80	144,00	138,40	> 60	> 60	> 60

Na solução 5 (éster) pode-se observar conforme as Tabelas 28 e 33 um aumento tanto na condutividade, de 60,75  $\mu\text{S}/\text{m}$  à 20°C para 317,96 a 380,68  $\mu\text{S}/\text{m}$  à 20°C; quanto na acidez, de 120,80 mg/L para 124,80 a 153,60 mg/L.

Como todas as soluções apresentaram o mesmo resultado para o teste de Barbet (> 60 minutos) e as amostras de 35 mL foram coletadas do erlenmeyer a cada 30 minutos com pipeta, o que pode de alguma forma ter alterado a proporção de adsorvente e adsorvato. O Experimento 2 foi realizado com a solução 1, em 5 erlenmeyers contendo 2% de carvão ativado, além de ser realizado com repetições, para confirmação dos resultados obtidos nas análises físico-químicas do Experimento 1.

O carvão ativado adicionado de certa forma contaminou as soluções aumentando a condutividade e a acidez, mas removendo compostos oxidantes do meio. O carvão ativado é um produto extremamente utilizado em processamento de produtos alimentícios e em bebidas, por ser um produto barato. Porém, sua composição é variada devido sua origem vegetal.

#### **4.2.2 Experimento 2**

O Experimento 2 teve como objetivo confirmar o comportamento da solução 1, antes e após adsorção em 2% de carvão ativado (C-117), nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, variando o tempo de contato e principalmente mantendo a proporção adsortiva do meio.

Neste experimento a coleta das amostras foi realizada sem alterar a proporção do meio adsortivo (2% de carvão ativado), retirando-se do banho maria um erlenmeyer a cada 30 minutos.

As características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet da solução 1, antes e após adsorção em 2% de carvão ativado (C-117), em relação às diversas temperaturas (20, 30 e 40°C) e tempos de contato (30,60, 90, 120 e 150 minutos), bem como suas respectivas repetições, encontram-se nas Tabelas 89, 90, 91 e 92 no Anexo 1.

A Tabela 34 mostra as médias das características físico-químicas da solução 1 (álcool metílico e alcoóis superiores), antes da adsorção em 2% de carvão ativado (C-117).

Tabela 34. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 1 (álcool metílico e alcoóis superiores), antes da adsorção em 2% de carvão ativado (C-117).

<b>Características físico-químicas</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
solução 1	70,61	59,40	38

De acordo com o teste de Tukey (Tabela 35 e 36) não houve interação entre os fatores temperatura e tempo de contato para as médias das características físico-químicas avaliadas, possibilitando análise independente para cada fator.

Na Tabela 35 estão apresentados os valores médios de condutividade, acidez e Barbet da solução 1 nas diversas temperaturas (20, 30 e 40°C) e os resultados das análises estatísticas realizada pelo teste de Tukey. O teste de Tukey mostrou que houve diferença em relação as temperaturas de 20, 30 e 40°C tanto para condutividade como para acidez. Verificou-se que conforme houve uma elevação de temperatura também houve um incremento nos valores de condutividade e acidez.

Tabela 35. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet), da solução 1 (álcool metílico e alcoóis superiores), após adsorção em 2% de carvão ativado (C-117) de acordo com a variação da temperatura (20, 30 e 40°C).

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
20	340,89 c	86,31 c	> 60
30	363,87 b	102,08 b	> 60
40	430,57 a	112,53 a	> 60

Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Os valores médios de condutividade da solução 1 nos diferentes tempos de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos) e os resultados das análises estatísticas encontram-se na Tabela 36. O teste de Tukey apresentou diferença significativa em relação aos tempos de contato, com o aumento do tempo de contato houve um decréscimo da condutividade de aproximadamente 402 para 362  $\mu\text{S/m}$  à 20°C. Todos os valores de condutividade permaneceram dentro dos padrões propostos pela Agência Nacional do Petróleo (2010) para etanol anidro combustível de referência ou etanol hidratado combustível de referência (máximo de 500  $\mu\text{S/m}$  à 20°C).

Todos os valores de acidez foram elevados tanto para os padrões brasileiros, máximo 30 mg/L para etanol anidro combustível, como para os americanos, máximo de 70 mg/L (ZARPELON, 2008). No entanto, o teste de Tukey mostrou que a acidez para os diversos tempos de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos) diferiram significativamente (Tabela 36).

Tabela 36. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet), da solução 1 (álcool metílico e alcoóis superiores), após adsorção em 2% de carvão ativado (C-117) segundo os diferentes tempos de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos).

<b>Tempo (minuto)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
30	401,69 a	98,48 a	> 60
60	386,65 ab	99,02 a	> 60
90	362,54 b	99,40 a	> 60
120	362,32 b	102,73 a	> 60
150	379,02 ab	101,90 a	> 60

Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O Barbet permaneceu acima de 60 minutos independente da temperatura ou do tempo de contato (Tabela 35 e 36), classificando o etanol como de boa qualidade (neutro), segundo Stupiello et al. (1972).

Observando as características da solução 1 antes (Tabela 34) e após (Tabelas 35 e 36) adição de carvão ativado (C-117) verificou-se que há um aumento nos valores das características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do produto final conforme ocorreu no Experimento 1, e quanto maior a temperatura maior o aumento dos valores de condutividade e acidez.

### 4.2.3 Experimento 3

O Experimento 3 teve como objetivo observar o comportamento das características físico-químicas, principalmente o Barbet, empregando concentrações menores que 2% de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30 e 40 °C durante 30 minutos, com o intuito de diminuir os valores de condutividade e acidez.

Stupiello et al. (1972) relata que um etanol hidratado retificado para ser classificado como neutro deve ter um tempo mínimo de redução do permanganato de potássio igual a 45 minutos. Sendo assim, já que o Barbet dos Experimentos 1 e 2 estão acima de 60 minutos foram testadas concentrações menores de 2% de carvão ativado com a intenção de reduzir a condutividade e a acidez mantendo um valor “ótimo” de Barbet.

Como, no Experimento 1, a solução 2 (ácidos orgânicos) e solução 3 (cetona) foram as soluções que apresentaram maiores valores de acidez, respectivamente, 1.082,40 mg/L e 132,00 mg/L, neste experimento foram utilizadas a solução 2, já mencionada, e a solução 6 (ácidos orgânicos e cetona).

Na Tabela 37 encontram-se os valores do tempo de redução do permanganato (Barbet) da solução 2 e solução 6, antes da adsorção em carvão ativado (C-117).

Tabela 37. Teste de Barbet (minutos à 15°C) da solução 2 (ácidos orgânicos) e solução 6 (ácidos orgânicos e cetona), antes da adsorção em carvão ativado (C-117).

<b>Tratamentos</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
solução 2	24
solução 6	21

As análises físico-químicas da solução 2 e 6, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado durante 30 minutos, nas temperaturas de 30° e 40°C encontram-se nas Tabelas 38 e 39. Segundo essas Tabelas, pode-se utilizar uma quantidade equivalente a 0,05% de carvão ativado que o teste de Barbet continua acima de 60 minutos para ambos os casos, comprovando que o carvão utilizado influenciou positivamente.

Tabela 38. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 2 (ácidos orgânicos), após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117) durante 30 minutos, nas temperaturas de 30° e 40°C.

Carvão		Condutividade		Acidez		Barbet	
(%)	(mg)	(μS/m à 20°C)		(mg/L)		(minutos à 15°C)	
		30°C	40°C	30°C	40°C	30°C	40°C
0,025	9,60	223,96	195,86	1.322,40	1.195,20	33,00	35,00
0,050	19,30	216,71	183,16	1.317,60	1.171,20	76,00	75,00
0,100	38,50	233,03	233,03	1.192,80	1.212,00	> 80,00	> 80,00
0,150	57,80	272,93	273,84	1.255,20	1.346,40	> 80,00	> 80,00

A acidez continuou elevada devido aos ácidos orgânicos, o que significa que o carvão não adsorveu os mesmos. Já a condutividade permaneceu dentro dos padrões para etanol industrial (máximo de 300 μS/m à 20°C) conforme Zarpelon (2008).

Tabela 39. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 6 (ácidos orgânicos e cetona), após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117) durante 30 minutos nas temperaturas de 30° e 40°C.

Carvão		Condutividade		Acidez		Barbet	
(%)	(mg)	(μS/m à 20°C)		(mg/L)		(minutos à 15°C)	
		30°C	40°C	30°C	40°C	30°C	40°C
0,025	9,60	194,95	202,20	1.308,00	-	47,00	49,00
0,050	19,30	210,36	222,15	1.336,80	-	73,00	72,00
0,100	38,50	223,96	247,54	1.329,60	-	> 80,00	> 80,00
0,150	57,80	273,84	300,13	1.284,00	-	> 80,00	> 80,00

A diminuição da concentração de carvão ativado no Experimento 3 (menor que 2%) não diminuiu os valores de acidez, mas reduziu os valores de condutividade sem alterar os valores de Barbet em relação as soluções 2 e 3 do Experimento 1.

Sendo assim, o Experimento 4 foi realizado com concentrações ainda menores que 0,05% de carvão ativado (C-117), porém agora com etanol fortificado (álcool metílico, alcoóis superiores, ácidos orgânicos, cetona, diol, ester e aldeídos).

#### 4.2.4 Experimento 4

O Experimento 4 teve como objetivo reduzir os valores de condutividade e acidez do etanol fortificado mantendo um valor “ótimo” de Barbet para etanol

de melhor qualidade, bem como verificar em qual massa de carvão ativado (C-117) e temperatura estas características físico-químicas podem ser obtidas.

As características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol fortificado, antes e após adsorção em diferentes massas (4 mg, 8 mg, 12 mg, 16 mg e 20 mg) de carvão ativado (C-117) em relação às diversas temperaturas (20, 30 e 40°C) durante 30 minutos, bem como suas respectivas repetições encontram-se nas Tabelas 93, 94, 95 e 96 no Anexo 2.

A Tabela 40 mostra as médias das características físico-químicas do etanol fortificado para o Experimento 4, antes da adsorção em carvão ativado (C-117).

Tabela 40. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado para o Experimento 4, antes da adsorção em carvão ativado (C-117).

<b>Características físico-químicas</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
etanol fortificado	110,40	993,00	12

De acordo com o teste de Tukey (Tabela 41 e 42), não houve interação entre os fatores temperatura e massa de carvão ativado para as características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet), possibilitando assim uma análise independente dos fatores.

Na Tabela 41 estão demonstrados os valores médios das características físico-químicas do etanol fortificado nas diversas temperaturas e os resultados das análises estatísticas realizada pelo teste de Tukey. Observa-se que com o aumento da temperatura há uma elevação nos valores de condutividade e uma diminuição na acidez e Barbet.

Conforme análise dos resultados obtidos a temperatura foi fixada em 30°C para os próximos experimentos, pois tanto para a condutividade como para o Barbet as temperaturas de 20 e 30°C não apresentaram diferença significativa. Já para a acidez houve diferença significativa, porém a 30°C a acidez apresentou o menor valor embora considerado alto até para uso como mistura combustível.

Segundo Zarpelon (2008) os parâmetros de acidez e condutividade são também especificados para o etanol anidro, como forma de controlar o caráter ácido e a presença de sais dissolvidos no etanol, os quais podem comprometer a mistura combustível gasolina-etanol pela formação de produtos corrosivos. Sendo então especificados limites

também para estes elementos, nos Estados Unidos (70 mg/L) e no Brasil (30 mg/L e 500  $\mu$ S/m à 20°C).

Tabela 41. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado de acordo com a variação de temperatura (20, 30 e 40°C), após adsorção em carvão ativado (C-117).

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu</math>S/m à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
20	167,75 b	1.021,44 a	20,00 a
30	189,24 b	1.003,20 b	20,10 a
40	225,73 a	1.010,64 ab	18,75 b

Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A Tabela 42 mostra as médias das características físico-químicas do etanol fortificado nas diferentes massas de carvão ativado (4 mg, 8 mg, 12 mg, 16 mg e 20 mg) e os resultados das análises estatísticas.

Embora os valores médios de condutividade do etanol fortificado aumentem com a elevação da massa de carvão ativado e a acidez média permaneça constante, o valor médio de Barbet sofre um incremento conforme mostra o teste de Tukey. Sendo assim, a concentração de carvão ativado foi fixada em 0,05% para os próximos experimentos.

A condutividade média permaneceu dentro dos padrões para etanol industrial (máximo de 300  $\mu$ S/m à 20°C) conforme Zarpelon (2008) e o Barbet obteve um valor médio para etanol retificado extrafino (mínimo de 15 minutos) segundo Stupiello et al. (1972).

Tabela 42. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado segundo as diferentes massas (4 mg, 8 mg, 12 mg, 16 mg e 20 mg) de carvão ativado (C-117).

<b>Carvão (mg)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu</math>S/m à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
4	165,86 b	1.010,00 a	11,92 e
8	183,54 b	1.009,80 a	14,83 d
12	202,88 ab	1.014,20 a	19,75 c
16	196,23 ab	1.013,40 a	23,92 b
20	222,68 a	1.011,40 a	27,67 a

Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Neste experimento verificou-se que a temperatura e a massa de carvão ativado que apresentou um valor “ótimo” de Barbet, para o etanol fortificado no tempo de contato de 30 minutos, foram 30°C e 20 mg (0,05%), respectivamente.

#### 4.2.5 Experimento 5

O Experimento 5 teve como objetivo verificar o comportamento das características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol fortificado, submetido a diferentes tempos de contato com 0,05% de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C.

As características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol fortificado, antes e após adsorção em 0,05% de carvão ativado (C-117) nos diferentes tempos de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos) na temperatura de 30°C, bem como suas respectivas repetições encontram-se nas Tabelas 97 e 98 no Anexo 3.

A Tabela 43 mostra as médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado para o Experimento 5, antes da adsorção em 0,05% de carvão ativado (C-117).

Tabela 43. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado para o Experimento 5, antes da adsorção em 0,05% de carvão ativado (C-117).

<b>Características físico-químicas</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S}/\text{m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
etanol fortificado	98,61	1.059,60	10

De acordo com o teste de Tukey (Tabela 44) não houve diferença significativa para a condutividade e acidez nos diferentes tempos de contato com carvão ativado. No entanto, pode-se observar que para o valor médio de Barbet houve um aumento significativo no tempo de 30 minutos para 90 minutos. Sendo assim, o tempo de contato etanol fortificado e carvão ativado foi fixado em 90 minutos.

A acidez média continuou elevada como nos resultados do Experimento 4, 40 vezes o valor especificado para os padrões de etanol carburante (30 mg/L).

Já a condutividade média está dentro dos valores especificados para etanol industrial (300  $\mu\text{S/m}$  a 20°C), segundo Zarpelon (2008).

Stupiello et al. (1972) classifica o etanol retificado em: industrial, fino, extrafino e neutro de acordo com os respectivos tempos de redução do permanganato: 2, 10, 15 e 45 minutos. Zarpelon (2008) classifica como neutro, o etanol com um Barbet mínimo de 30 minutos. Assim, quanto ao Barbet, o etanol obtido após adsorção em carvão ativado classifica-se em etanol retificado extrafino segundo Stupiello et al. (1972).

Tabela 44. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet), do etanol fortificado, nos diferentes tempos de contato com 0,05% de carvão ativado na temperatura de 30°C.

<b>Tempo (minuto)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
30	189,28 a	1.200,00 a	15,00 c
60	218,52 a	1.184,40 a	19,75 b
90	212,63 a	1.204,80 a	30,00 a
120	201,75 a	1.205,40 a	30,25 a
150	217,62 a	1.195,80 a	30,75 a

Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Neste experimento verificou-se que o tempo de contato 90 minutos apresentou um valor “ótimo” de Barbet (30 minutos) para o etanol fortificado após adsorção em 0,05% de carvão ativado na temperatura de 30°C.

#### 4.2.6 Experimento 6

O Experimento 6 teve como objetivo observar o comportamento de diferentes tipos de etanol (padrão, fortificado, de primeira e de segunda) em diversas massas de carvão ativado (C-117) ou terra diatomácea, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

As características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda, após adsorção em carvão ativado (C-117) ou terra diatomácea, bem como suas respectivas repetições encontram-se nas Tabelas 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105 e 106 do Anexo 4.

A Tabela 45 mostra as médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; antes da adsorção em carvão ativado (C-117) ou terra diatomácea.

Tabela 45. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; antes da adsorção em carvão ativado (C-117) ou terra diatomácea.

<b>Tipo de etanol</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S}/\text{m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
padrão	44,06	7,68	44
fortificado	127,81	1.017,60	7
de primeira	273,37	14,40	4
de segunda	502,37	18,40	8

O teste de Tukey mostrou que houve interação entre os fatores tipo de etanol e massa de carvão ativado para as características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) conforme as Tabelas 46, 47 e 48.

A Tabela 46 mostra que em relação ao tipo de etanol, o etanol padrão apresentou os menores resultados de condutividade média, seguido do etanol fortificado, de primeira e de segunda; sendo que conforme houve um incremento na massa de carvão ativado (0 mg, 25 mg, 50 mg, 75 mg e 100 mg) houve aumento na condutividade média dos diferentes tipos de etanol.

Tabela 46. Médias da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$  à 20°C) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; após adsorção em diferentes massas de carvão ativado (C-117) na temperatura 30°C durante 90 minutos.

<b>Carvão (mg)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S}/\text{m}</math> à 20°C)</b>			
	<b>Tipo de etanol</b>			
	<b>padrão</b>	<b>fortificado</b>	<b>de primeira</b>	<b>de segunda</b>
0	51,32 D d	122,52 C c	293,76 B d	481,60 A c
25	125,24 D c	246,94 C b	355,32 B c	538,89 A b
50	161,69 D bc	283,18 C b	385,72 B bc	577,36 A b
75	195,18 D ab	348,34 C a	424,34 B ab	631,31 A a
100	225,56 D a	372,45 C a	437,26 B a	667,40 A a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Em relação ao tipo de etanol, o etanol fortificado apresentou os valores mais elevados de acidez média (Tabela 47). Os demais tipos não apresentaram diferença significativa, de acordo com o teste de Tukey, para essa característica físico-química. No entanto, com relação à massa de carvão ativado, houve aumento da acidez média do etanol fortificado conforme aumento da massa de carvão adicionada, o que não ocorreu com o etanol padrão, de primeira e de segunda.

Tabela 47. Médias da acidez (mg/L) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; após adsorção em diferentes massas de carvão ativado (C-117) na temperatura 30°C durante 90 minutos.

Carvão (mg)	Acidez (mg/L)			
	padrão	fortificado	de primeira	de segunda
0	7,80 B a	1.016,40 A c	14,80 B a	18,60 B a
25	12,40 B a	1.135,20 A b	23,60 B a	23,40 B a
50	12,80 B a	1.125,60 A b	22,40 B a	26,20 B a
75	13,80 B a	1.158,00 A a	23,40 B a	28,00 B a
100	15,20 B a	1.169,40 A a	24,40 B a	30,00 B a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

De acordo com a Tabela 48, em relação ao tipo de etanol, o que apresentou os maiores valores médios de Barbet foi o etanol padrão, seguido do etanol fortificado e de segunda. Os menores valores médios para o tempo de redução do permanganato ficaram com o etanol de primeira (20 minutos).

Em relação à massa de carvão ativado houve diferença significativa para o Barbet, entre 0 mg e 25 mg, em todos os tipos de etanol.

Segundo Stupiello et al. (1972) o etanol padrão pode ser classificado como etanol retificado neutro e o etanol fortificado, de segunda e primeira de extrafino conforme o tempo de redução do permanganato de potássio, que deve ser de no mínimo 45 e 15 minutos, respectivamente.

No entanto, de acordo com Zarpelon (2008), além do etanol padrão, os tipos fortificado e de segunda também podem ser considerados neutros segundo as especificações para etanol neutro de cereais e tuberosas (30 minutos no mínimo).

Tabela 48. Médias de Barbet (minutos à 15°C) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; após adsorção em diferentes massas de carvão ativado (C-117) na temperatura 30°C durante 90 minutos.

<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>				
<b>Carvão (mg)</b>	<b>Tipo de etanol</b>			
	<b>padrão</b>	<b>fortificado</b>	<b>de primeira</b>	<b>de segunda</b>
0	42,75 A b	6,50 B b	3,50 C d	6,75 B b
25	60,00 A a	30,00 B a	9,75 C c	30,00 B a
50	60,00 A a	30,00 B a	14,50 C b	30,00 B a
75	60,00 A a	30,00 B a	20,00 C a	30,00 B a
100	60,00 A a	30,00 B a	20,00 C a	30,00 B a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

De acordo com o teste de Tukey (Tabela 50), para os fatores tipo de etanol e massa de terra diatomácea houve interação significativa apenas para uma das características físico-químicas analisadas, a acidez. A condutividade e o teste de redução do permanganato (Barbet) foram analisados independentemente segundo as Tabelas 49 e 51.

Em relação ao tipo de etanol, o valor médio da condutividade do etanol de segunda foi o único que ficou acima do valor especificado para uso como carburante (etanol considerado como de pior qualidade). Em relação ao aumento da massa de terra diatomácea (de 0 mg para 25 mg) houve um aumento de 20% na condutividade média dos tipos de etanol (Tabela 49).

Tabela 49. Médias da condutividade ( $\mu\text{S/m}$  a 20°C) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; após adsorção em diferentes massas de terra diatomácea na temperatura 30°C durante 90 minutos.

<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> a 20°C)</b>					
<b>Terra (mg)</b>	<b>Tipo de etanol</b>				
	<b>padrão</b>	<b>fortificado</b>	<b>de primeira</b>	<b>de segunda</b>	<b>média</b>
0	51,32	122,52	293,76	481,60	237,30 b
25	91,70	191,29	355,92	507,76	286,67 a
50	85,57	188,04	336,29	529,73	284,91 a
75	93,30	192,26	340,34	530,34	289,06 a
100	99,88	200,43	343,16	528,00	292,86 a
<b>média</b>	84,36 D	178,91 C	333,89 B	515,49 A	

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A acidez média entre o etanol de primeira e segunda não apresentou diferença significativa, porém o etanol fortificado manteve uma acidez média 35 vezes mais alta que a especificada pela Agência Nacional do Petróleo (2010), máximo de 30 mg/L e a acidez média do etanol padrão permaneceu dentro da especificação para etanol neutro (10 mg/L) segundo Zarpelon (2008).

Em relação ao incremento da massa de terra diatomácea apenas o etanol fortificado apresentou um aumento de 11% na acidez média, nos demais tipos não houve diferença significativa, conforme a Tabela 50.

Tabela 50. Médias da acidez (mg/L) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; após adsorção em diferentes massas de terra diatomácea na temperatura 30°C durante 90 minutos.

Terra (mg)	Acidez (mg/L)			
	padrão	fortificado	de primeira	de segunda
0	7,80 C a	1.016,40 A d	14,80 B a	18,60 B a
25	7,20 C a	1.113,60 A c	16,20 B a	18,60 B a
50	7,60 C a	1.121,40 A b	16,60 B a	18,20 B a
75	7,40 C a	1.129,20 A a	16,20 B a	18,80 B a
100	7,80 C a	1.130,40 A a	16,40 B a	19,20 B a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na Tabela 51 pode-se observar que o aumento da massa de terra diatomácea também não alterou o teste de Barbet. Em relação ao tipo de etanol, os valores médios de Barbet do etanol fortificado, de primeira e segunda permaneceram dentro da especificação para etanol retificado industrial (mínimo de 2 minutos) como proposto por Stupiello et al. (1972).

Neste experimento observou-se que o processo de adsorção em carvão ativado alterou as características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet dos tipos de etanol. Enquanto o processo de adsorção em terra diatomácea manteve essas mesmas características praticamente inalteradas. A terra diatomácea pode ser utilizada como auxiliar de filtração.

Tabela 51. Médias de Barbet (minutos à 15°C) do etanol padrão, fortificado, de primeira e de segunda; após adsorção em diferentes massas de terra diatomácea na temperatura 30°C durante 90 minutos.

<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>					
<b>Terra (mg)</b>	<b>Tipo de etanol</b>				<b>média</b>
	<b>padrão</b>	<b>fortificado</b>	<b>de primeira</b>	<b>de segunda</b>	
0	42,75	6,50	3,50	6,75	14,88 a
25	42,75	6,75	4,00	6,88	15,09 a
50	42,75	6,75	4,00	6,88	15,09 a
75	42,75	6,75	4,00	6,88	15,09 a
100	42,75	6,75	4,00	6,88	15,09 a
<b>média</b>	42,75 A	6,70 B	3,90 C	6,85 B	

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Como nos experimentos realizados até o momento o carvão ativado de certa forma contaminou o etanol aumentando a condutividade e a acidez, realizou-se o Experimento 7 empregando o processo de troca iônica em colunas de preenchimento com resinas catiônica e aniônica, para remoção de íons, que provavelmente estejam provocando o aumento da condutividade.

#### 4.2.7 Experimento 7

O Experimento 7 teve como objetivo analisar o comportamento das características físico-químicas do etanol fortificado submetido ao processo de purificação em resinas de troca iônica catiônica/aniônica e sistema combinando adsorção em 0,05% de carvão ativado (C-117) seguido de troca iônica em resinas catiônica (C-160) e aniônica (A-500).

A Tabela 52 mostra as médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado para o Experimento 7, antes de ser submetido ao processo de purificação por troca iônica ou sistema combinado.

Tabela 52. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado para o Experimento 7, antes de ser submetido ao processo de purificação por troca iônica ou sistema combinado.

<b>Características físico-químicas</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
etanol fortificado	97,92	1.032,00	7

As Tabelas 53 e 54 mostram as características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após ser submetido ao processo de purificação por troca iônica em resina catiônica (C-160) e aniônica (A-500) utilizando vazões de 160 mL/min e 20 mL/min.

Em ambas as Tabelas, podemos verificar que o emprego da resina catiônica seguida da aniônica reduziu tanto a condutividade como a acidez do etanol fortificado. Obtendo valores dentro da especificação para etanol neutro, segundo Zarpelon (2008), máximo de 50  $\mu\text{S/m}$  à 20°C para condutividade e 10 mg/L para acidez. Porém, as resinas não proporcionaram o efeito esperado para o Barbet que permaneceu extremamente abaixo do valor especificado (mínimo de 30 minutos) por Zarpelon (2008).

Em relação ao Barbet, o etanol produzido no processo de troca iônica em resinas catiônica e aniônica pode ser considerado um etanol retificado industrial segundo as especificações propostas por Stupiello et al. (1972) que exige um Barbet de no mínimo 2 minutos.

Tabela 53. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após ser submetido ao processo de purificação por troca iônica em resina catiônica (C-160) e aniônica (A-500) na vazão de 160 mL/min.

<b>Coleta da amostra após (minuto)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>		<b>Acidez (mg/L)</b>		<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>	
	<b>Catiônica</b>	<b>Aniônica</b>	<b>Catiônica</b>	<b>Aniônica</b>	<b>Catiônica</b>	<b>Aniônica</b>
5	82,32	65,78	1.020,80	7,20	13	4
10	64,01	55,21	1.020,80	7,20	13	4
15	60,79	48,58	1.012,80	7,99	13	4
20	55,96	46,20	1.017,60	7,20	13	4
25	50,79	45,88	1.027,20	7,99	13	4
30	63,94	-	1.029,60	-	13	-

De acordo com as Tabelas 53 e 54 o emprego apenas da resina catiônica, não proporcionou o efeito desejado para nenhuma das características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet segundo as especificação para etanol neutro segundo Zarpelon (2008). Porém, apresentou um resultado melhor que a resina aniônica para o teste de redução do permanganato, praticamente dobrou o valor do Barbet (13 minutos para a vazão de 160 mL/min e 16 minutos para a vazão de 20 mL/min). Stupiello et al. (1972) classificou o etanol retificado que apresentou um valor mínimo de Barbet igual 10 e 15 minutos em fino e extrafino, respectivamente.

Já o uso da resina aniônica, logo após a catiônica, reduziu em aproximadamente 53% o valor da condutividade do etanol fortificado e em 99% o valor da acidez, tanto para a vazão de 160 mL/min como para 20 mL/min (Tabelas 52, 53 e 54).

Tabela 54. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após ser submetido ao processo de purificação por troca iônica em resina catiônica (C-160) e aniônica (A-500) na vazão de 20 mL/min.

Coleta da amostra após (minuto)	Condutividade		Acidez		Barbet	
	(μS/m à 20°C)		(mg/L)		(minutos à 15°C)	
	Catiônica	Aniônica	Catiônica	Aniônica	Catiônica	Aniônica
10	104,18	259,73	955,20	7,20	16	2
20	63,16	67,43	980,80	7,99	16	2
30	54,98	55,47	980,80	7,20	16	2
40	60,78	47,85	986,40	7,20	16	2
50	51,68	48,85	984,00	7,99	16	2
60	54,48	-	977,60	-	16	-

Nas Tabelas 55 e 56 encontram-se as análises das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após ser submetido ao processo de purificação combinando adsorção em 0,05% de carvão ativado (C-117) na temperatura de 30°C durante 90 minutos e troca iônica em resinas catiônica (C-160) e aniônica (A-500) utilizando a vazão de 20 mL/min.

Tabela 55. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após adsorção em 0,05% de carvão ativado (C-117) na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

<b>Características físico-químicas</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
etanol fortificado	334,53	1.060,80	17

Com o uso do carvão ativado o valor da condutividade do etanol fortificado triplicou (de 97,92 para 334,55  $\mu\text{S/m}$  à 20°C), a acidez teve um aumento de 3% (de 1.032,00 para 1.062,80 mg/L) havendo uma melhora apenas no valor do Barbet (de 7 para 17 minutos) conforme mostram as Tabelas 52 e 55.

Após o processo de troca iônica em resina catiônica (C-160), o etanol obtido da adsorção em 0,05% de carvão ativado apresentou redução de aproximadamente 73% no valor da condutividade (de 334,53 para 90,00  $\mu\text{S/m}$  à 20°C) e mais que dobrou o valor do Barbet (de 17 para 38 minutos), conforme as Tabelas 55 e 56. Porém, manteve a acidez a níveis altos como no início do processo, 1.032,00 mg/L (Tabela 52 e 56). No entanto, a resina aniônica melhorou as características de condutividade (36,11  $\mu\text{S/m}$  à 20°C) e acidez (7,20 mg/L) de acordo com a especificação para etanol neutro segundo Zarpelon (2008), mas por outro lado reduziu o Barbet (1 minuto), conforme mostra a Tabela 56.

Tabela 56. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após ser submetido ao processo de purificação combinando adsorção em 0,05% de carvão ativado (C-117) na temperatura de 30°C durante 90 minutos e troca iônica em resinas catiônica (C-160) e aniônica (A-500) na vazão de 20 mL/min.

<b>Coleta da amostra após (minuto)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>		<b>Acidez (mg/L)</b>		<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>	
	<b>Catiônica</b>	<b>Aniônica</b>	<b>Catiônica</b>	<b>Aniônica</b>	<b>Catiônica</b>	<b>Aniônica</b>
10	230,85	62,63	984,00	7,20	22	< 1
20	97,71	50,16	1.048,00	8,40	34	1
30	81,96	41,65	1.046,40	7,20	38	1
40	81,29	36,38	1.041,60	7,99	38	1
50	75,69	36,11	1.032,00	7,20	38	1
60	100,06	-	1.032,00	-	38	-

Tanto no processo de purificação por troca iônica quanto no processo por sistema combinado houve, em média, um redução de aproximadamente 53% no valor da

condutividade e 99% no valor da acidez do etanol fortificado, o que significa que a etapa do processo de adsorção em carvão ativado não influenciou no tratamento por sistema combinado.

#### 4.2.8 Experimento 8

O Experimento 8 teve como objetivo diminuir os valores de condutividade que o carvão ativado (C-117) transfere ao etanol, lavando esse adsorvente com água destilada na temperatura ambiente e observando o comportamento da condutividade e Barbet do etanol produzido no CERAT, antes e após adsorção em diferentes massas de carvão ativado (C-117AF).

A Tabela 57 mostra os valores das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol produzido no CERAT, antes da adsorção em carvão ativado (C-117AF).

Tabela 57. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol produzido no CERAT, antes da adsorção em carvão ativado (C-117AF).

<b>Características físico-químicas</b>	<b>Teor alcoólico (% v/v)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
etanol do CERAT	75,06	402,88	83,40	7

A análise de condutividade e o teste de Barbet realizados no etanol produzido no CERAT, após adsorção em diversas massas (0 mg, 12,5 mg, 25,0 mg, 37,5 mg e 50,0 mg) de carvão ativado (C-117AF) e nos diferentes tempos de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos) na temperatura de 30°C, encontram-se na Tabela 58.

Tabela 58. Análise de condutividade e teste de Barbet, do etanol produzido no CERAT, após vários tempos de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos) e massas (0 mg, 12,5 mg, 25,0 mg, 37,5 mg e 50,0 mg) de carvão ativado (C-117AF), na temperatura de 30°C.

Tratamentos		Análises	
Tempo de contato (minutos)	Carvão (mg)	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$ à 20°C)	Barbet (minutos à 15°C)
30	0,00	398,57	7
	12,50	474,04	7
	25,00	483,31	7
	37,50	527,95	6
	50,00	520,76	6
60	0,00	399,24	7
	12,50	477,71	7
	25,00	539,81	7
	37,50	508,84	7
	50,00	527,09	7
90	0,00	402,18	8
	12,50	491,46	8
	25,00	530,60	9
	37,50	589,01	9
	50,00	556,03	10
120	0,00	392,67	8
	12,50	435,88	8
	25,00	486,47	9
	37,50	520,76	9
	50,00	533,10	10
150	0,00	403,57	8
	12,50	534,33	8
	25,00	554,29	9
	37,50	558,76	9
	50,00	553,13	10

Na Tabela 58 os valores do teste de Barbet indicaram que a qualidade do etanol não melhorou com o uso dessas massas de carvão ativado, sendo assim, um teste empregando maiores quantidades de carvão (C-117AF) foi efetuado (Experimento 9). Como a condutividade do etanol continuou aumentando com a variação da massa de carvão ativado (C-117AF) foi realizado um teste com diversos carvões (Experimento 10).

Novamente observou-se (Tabela 58) que o carvão ativado aumenta a condutividade indicando que provavelmente o etanol efetua uma extração de compostos presentes no carvão que a água destilada, na temperatura ambiente, por sua vez não conseguiu realizar. Talvez, isto explique esta continuidade na contaminação.

#### 4.2.9 Experimento 9

O Experimento 9 teve como objetivo determinar em qual quantidade de carvão ativado (C-117AF) o etanol produzido no CERAT apresentou valores de Barbet para etanol neutro.

Os resultados do teste de Barbet do etanol produzido no CERAT nas diferentes massas de carvão ativado (C-117AF), na temperatura de 30°C durante 90 minutos encontram-se na Tabela 59.

Tabela 59. Teste de Barbet (minutos à 15°C) do etanol produzido no CERAT em diferentes massas de carvão ativado (C-117AF) na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

<b>Carvão (g)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
0,0000	6
0,0500	7
0,1000	6
0,1500	6
0,2000	7
0,2500	7
0,3000	7
0,3500	10
0,4000	10
0,4500	9
0,5000	11
0,5500	12
0,6000	10
0,6500	16
0,7000	16
0,7500	18
0,8000	17
0,8500	21
0,9000	20
0,9500	23
1,0000	27
1,2500	36
1,5000	> 40
1,7500	> 40
2,0000	> 40

**OBS:** Passa de violeta (rosa nítido) para rosa desbotado e incolor (fundo rosinha).

Nos Experimentos 4 e 5 ficou determinado que a melhor concentração de carvão ativado para o etanol fortificado foi de 0,05% na temperatura de 30°C durante 90 minutos. Porém, no Experimento 8, para o etanol produzido no CERAT pode-se verificar que essa concentração proporcionou valores muito baixos (10 minutos) de Barbet.

Portanto, o etanol e o carvão ativado utilizados neste experimento foram os mesmos do Experimento 8, porém, a massa variou de 0,05 em 0,05 g de 0 até 1,00 g e de 0,25 em 0,25 g de 1,00 até 2,00 g de carvão ativado (C-117AF).

A Tabela 59 mostrou que a partir da concentração de 3% (1,50 g) de carvão ativado (C-117AF) foi possível obter etanol produzido no CERAT com valores de Barbet acima de 40 minutos.

Para a realização do próximo experimento, empregando diferentes tipos de carvão ativado, as quantidades escolhidas foram 0 g, 0,50 g, 0,75 g, 1,00 g, 1,50 g e 2,00 g.

#### **4.2.10 Experimento 10**

O Experimento 10 teve como objetivo avaliar a influência de diferentes tipos de carvão ativado sobre a condutividade e o Barbet do etanol produzido no CERAT.

Nas Tabelas 60 e 61 encontram-se, respectivamente, a análise da condutividade e o teste de Barbet para o etanol produzido no CERAT, após adsorção em diferentes tipos e quantidades de carvão ativado, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

A condutividade, independente do tipo de carvão ativado, aumentou conforme a quantidade de carvão empregada (Tabela 60), exceto para o tipo C-177AQ, cuja condutividade permaneceu praticamente constante.

Tabela 60. Análise da condutividade ( $\mu\text{S/m}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) do etanol produzido no CERAT, após adsorção em diferentes tipos e quantidades de carvão ativado, na temperatura de  $30^\circ\text{C}$  durante 90 minutos.

Tipo de carvão	Condutividade ( $\mu\text{S/m}$ à $20^\circ\text{C}$ )					
	Carvão (g)					
	0	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00
C-117	391	1.943	2.351	2.814	3.613	4.435
C-117 AQ	418	569	610	567	582	599
C-117 AA	383	576	659	684	763	852
C $\alpha$ -CARBO	377	2.105	2.654	3.220	4.183	5.226
C-118 CB	429	3.166	4.223	5.169	7.065	8.770
C-118 LA	379	1.451	1.925	2.282	2.842	3.372

No teste de Barbet (Tabela 61), os tipos de carvão ativado que apresentaram melhores resultados para esta característica foram: C-117, acima de 40 minutos; seguido respectivamente dos tipos: C $\alpha$ -CARBO e C-118CB. Sendo que, o tempo de redução do permanganato, para esses dois tipos, aumentou conforme a elevação da quantidade de carvão adicionado.

Os valores do teste de Barbet do etanol produzido no CERAT submetido ao carvão C-117 nas concentrações de 1 a 4% (0,50 g a 2,00 g) e aos tipos C $\alpha$ -CARBO e C-118CB na proporção de 3 e 4% (1,50 g e 2,00 g), encontram-se dentro dos padrões especificados para etanol neutro de cereais e tuberosas segundo Zarpelon (2008), cujo valor mínimo é de 30 minutos.

Os carvões C-117AQ e C-117AA, embora tenham proporcionado os menores índices de condutividade (de 567 a 852  $\mu\text{S/m}$  à  $20^\circ\text{C}$ ), foram os tipos de carvão que obtiveram os piores resultados para o teste de Barbet, variando entre 3,5 e 4,5 minutos (Tabela 60 e 61). Provavelmente, isto ocorreu devido às sucessivas lavagens com água destilada fervente e etanol neutro, o que acabou afetando as características de adsorção dos 2 tipos de carvão. Pois, para lavar 100 g do carvão C-117AQ foram utilizados 63 litros de água destilada fervente e; para 100 g do tipo C-117AA foram empregados 63 litros de água destilada fervente e 2,5 litros de etanol neutro.

Tabela 61. Teste de Barbet (minutos à 15°C) do etanol produzido no CERAT, após adsorção em diferentes tipos e quantidades de carvão ativado, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

Tipo de carvão	Barbet (minutos à 15°C)						Coloração
	Carvão (g)						
	0	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	
C-117	6,5	> 40,0	> 40,0	> 40,0	> 40,0	> 40,0	incolor
C-117 AQ	7,0	4,0	4,0	3,5	4,0	3,5	salmão
C-117 AA	6,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,5	amarelado
C $\alpha$ -CARBO	7,0	19,0	23,0	28,0	34,0	34,0	salmão e amarelado
C-118 CB	7,0	25,0	28,0	28,0	30,0	30,0	salmão
C-118 LA	6,5	6,0	6,0	4,0	4,0	4,0	incolor

Os tipos C-117 e C $\alpha$ -CARBO foram os carvões que mais se destacaram no conjunto de características, condutividade e teste de Barbet (Tabela 60 e 61). Porém, suas condutividades foram elevadas até mesmo para os padrões de etanol carburante (máximo de 500  $\mu$ S/m à 20°C).

Na Tabela 61 observa-se que a coloração do teste de Barbet variou de acordo com o tipo de carvão ativado utilizado. Os carvões C-117 e C-118LA, respectivamente, acidificado e lavado com ácido apresentaram coloração que variou do violeta (rosa) ao incolor enquanto os demais sofreram alteração da cor de violeta (rosa) para salmão (amarelado).

Observou-se que, independente do tipo de carvão empregado, com o aumento da quantidade de carvão ativado houve um incremento nos valores de condutividade provavelmente devido aos íons provenientes do carvão.

Os tratamentos com carvão ativado C-117, C $\alpha$ -CARBO e C-118CB melhoraram o teste de Barbet, parâmetro primordial de demanda do setor.

O carvão que apresentou o melhor conjunto de características (condutividade e teste de Barbet) para o etanol produzido no CERAT, após adsorção em diferentes massas de carvão ativado, na temperatura de 30°C durante 90 minutos foi o tipo C-117, que foi aplicado nos tratamentos dos outros experimentos.

#### 4.2.11 Experimento 11

O Experimento 11 teve como objetivo observar o comportamento de vários tipos de etanol em relação a variação de massa de 2 diferentes tipos de carvão ativado, mantendo temperatura (30°C) e tempo de contato (90 minutos) constantes.

Conforme os resultados obtidos no Experimento 10, os tipos de carvão ativado C-117 e C-118CB foram escolhidos para serem testados com o etanol de primeira, de segunda e do CERAT. Segundo informações da Carbomafra fornecedora do carvão ativado o tipo C-117 possui caráter ácido e o tipo C118CB é alcalino.

Arend et al. (2006) relataram que o carvão ativado pode apresentar caráter ácido ou básico, relacionado com a oxidação na sua superfície. Este caráter é dependente das condições de manufatura do carvão e da temperatura na qual se processa a oxidação. Um carvão ácido apresenta comportamento ácido, ou seja, adsorve quantidades apreciáveis de bases, tendo pouca afinidade por ácidos, enquanto que o carvão básico apresenta comportamento oposto ao carvão ácido.

As características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de primeira, de segunda e do CERAT, após adsorção nos 2 diferentes tipos de carvão ativado, C-117 e C-118CB, na temperatura de 30°C durante 90 minutos, bem como suas respectivas repetições encontram-se nas Tabelas 107, 108, 109, 110, 111, 112 do Anexo 5.

O teste de Tukey mostrou que houve interação entre os fatores tipos de etanol e carvão ativado para as características físico-químicas de condutividade e acidez de acordo com as Tabelas 62 e 63. Apenas para o teste de Barbet não houve interação entre os fatores, permitindo uma análise independente entre os tipos de etanol e carvão, como mostra a Tabela 64 e 65.

A Tabela 62 mostra que o carvão C-117 apresentou os menores valores médios de condutividade em relação ao tipo de carvão ativado, sendo que o etanol de primeira obteve os menores resultados de condutividade média em relação ao tipo de etanol.

Tabela 62. Médias da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) dos diversos tipos de etanol em relação aos diferentes tipos de carvão ativado, na temperatura de  $30^\circ\text{C}$  durante 90 minutos.

Tipo de carvão	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$ à $20^\circ\text{C}$ )		
	de primeira	Tipo de etanol de segunda	do CERAT
C-117	401,41 C b	496,04 B b	2.413,78 A b
C-118CB	1.857,28 B a	1.703,65 C a	4.346,38 A a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Quanto aos valores médios de acidez, em relação ao tipo de etanol, o etanol de primeira apresentou os menores resultados tanto para o C-117 como para o C-118CB. Sendo que, em relação ao tipo de carvão ativado, o C-118CB apresentou os menores valores médios de acidez para todos os tipos de etanol, conforme a Tabela 63.

Tabela 63. Médias da acidez ( $\text{mg}/\text{L}$ ) dos diversos tipos de etanol em relação aos diferentes tipos de carvão ativado, na temperatura de  $30^\circ\text{C}$  durante 90 minutos.

Tipo de carvão	Acidez ( $\text{mg}/\text{L}$ )		
	de primeira	Tipo de etanol de segunda	do CERAT
C-117	21,56 C a	92,75 B a	100,72 A a
C-118CB	14,03 C b	91,45 A a	22,35 B b

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para o teste de Barbet, em relação ao tipo de etanol, o melhor resultado foi do etanol de primeira, de segunda e do CERAT, respectivamente, segundo a Tabela 64.

Tabela 64. Médias do teste de Barbet (minutos à  $15^\circ\text{C}$ ) em relação aos diferentes tipos de etanol na temperatura de  $30^\circ\text{C}$  durante 90 minutos.

Barbet (minutos à $15^\circ\text{C}$ )	
Etanol de primeira	44,96 a
Etanol de segunda	42,51 b
Etanol do CERAT	31,09 c

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Em relação ao tipo de carvão ativado, o C-117 apresentou o maior valor médio de Barbet (> 45 minutos) conforme mostra a Tabela 65.

Tabela 65. Médias do teste de Barbet (minutos à 15°C) em relação aos diferentes tipos de carvão ativado na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

<b>Barbet</b> <b>(minutos à 15°C)</b>	
<b>C-117</b>	47,14 a
<b>C-118CB</b>	31,90 b

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Segundo as Tabelas 66, 67 e 68 houve interação entre os fatores tipo de etanol e massa de carvão ativado para as características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet, respectivamente, conforme o teste de Tukey.

Em relação ao tipo de etanol, apesar do etanol de segunda apresentar o maior valor médio de condutividade (754,16  $\mu\text{S}/\text{m}$  à 20°C), com o emprego do carvão ativado foi o etanol que obteve as menores médias de condutividade conforme o aumento da massa de adsorvente. Em relação a massa de carvão ativado, com o aumento da adição de carvão houve um incremento no valor médio da condutividade em todos os tipos de etanol (Tabela 66).

Tabela 66. Médias da condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$  à 20°C) da interação entre os diferentes tipos de etanol e a massa dos 2 tipos de carvão ativado (C-117 e C-118CB), na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

<b>Carvão</b> <b>(g)</b>	<b>Condutividade</b> <b>(<math>\mu\text{S}/\text{m}</math> à 20°C)</b>		
	<b>de primeira</b>	<b>de segunda</b>	<b>do CERAT</b>
0,00	205,86 C f	754,16 A d	407,91 B f
0,50	770,34 B e	628,10 C e	2.380,38 A e
0,75	1.011,77 B d	844,54 C d	3.075,81 A d
1,00	1.234,60 B c	1.068,76 C c	3.819,25 A c
1,50	1.617,89 B b	1.490,69 C b	4.768,38 A b
2,00	1.935,62 B a	1.812,82 C a	5.828,75 A a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

De acordo com a Tabela 67, em relação ao tipo de etanol, o tipo que apresentou o menor valor médio de acidez foi o etanol de primeira seguido pelo do CERAT e de segunda, respectivamente. Já em relação a massa de carvão ativado, conforme houve um aumento na quantidade de carvão houve um incremento na acidez média do etanol do CERAT e uma diminuição na acidez média do etanol de segunda. Sendo que a partir da adição de 1,00 g de adsorvente a acidez média de todos os tipos de etanol permaneceu constante.

Tabela 67. Médias da acidez (mg/L) dos diferentes tipos de etanol em relação a massa dos 2 tipos de carvão ativado (C-117 e C-118CB), na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

Carvão (g)	Acidez (mg/L)		
	de primeira	de segunda	do CERAT
0,00	14,88 C b	114,45 A a	85,50 B a
0,50	19,03 C a	92,01 A b	51,39 B c
0,75	18,36 C ab	89,94 A bc	51,54 B c
1,00	18,90 C ab	86,70 A cd	59,10 B b
1,50	17,90 C ab	85,56 A d	59,88 B b
2,00	17,70 C ab	83,94 A d	61,80 B b

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para o teste de Barbet, em relação ao tipo de etanol, o etanol de primeira e de segunda apresentaram maior tempo médio de redução do permanganato de potássio em relação ao etanol do CERAT (> 45 minutos). Em relação a massa de carvão ativado, o emprego do carvão melhorou a qualidade de todos os tipos de etanol, como mostra a Tabela 68.

Tabela 68. Médias do teste de Barbet (minutos à 15°C) da acidez (mg/L) dos diferentes tipos de etanol em relação a massa dos 2 tipos de carvão ativado (C-117 e C-118CB), na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

<b>Barbet</b> <b>(minutos à 15°C)</b>			
<b>Carvão</b> <b>(g)</b>	<b>Tipo de etanol</b>		
	<b>de primeira</b>	<b>de segunda</b>	<b>do CERAT</b>
0,00	14,75 A c	1,94 C d	6,56 B c
0,50	48,75 A b	46,88 B c	41,25 C b
0,75	49,38 A b	49,38 A b	43,13 B ab
1,00	51,88 A a	51,88 A a	43,75 B a
1,50	52,50 A a	52,50 A a	44,38 B a
2,00	52,50 A a	52,50 A a	45,00 B a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O teste de Tukey também mostrou que houve interação entre os fatores tipo e massa de carvão ativado para as características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) de acordo com as Tabelas 69, 70 e 71.

Na Tabela 69 pode-se observar que conforme houve um aumento da massa de carvão ativado os valores médios de condutividade para ambos os tipos de carvão, C-117 e C-118CB, também aumentaram. Porém, com relação ao tipo de carvão, o C-117 apresentou valores médios de condutividade menores que o C-118CB.

Tabela 69. Médias da condutividade ( $\mu\text{S/m}$  à 20°C) da interação entre os diferentes tipos de carvão ativado e a massa do mesmo adsorvente, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

<b>Carvão</b> <b>(g)</b>	<b>Condutividade</b> <b>(<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	
	<b>C-117</b>	<b>C-118CB</b>
0,00	453,67 A f	458,28 A f
0,50	847,03 B e	1.672,18 A e
0,75	1.000,75 B d	2.287,33 A d
1,00	1.176,57 B c	2.905,17 A c
1,50	1.450,39 B b	3.800,92 A b
2,00	1.694,05 B a	4.690,75 A a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Quanto ao valor médio da acidez (Tabela 70), em relação ao aumento da massa de adsorvente, notou-se que: para o C-117 as quantidades de 0 g; 0,50 g e 0,75 g apresentaram-se praticamente constantes enquanto as quantias de 1,50 g e 2,00 g sofreram um incremento. Já para o C-118CB houve uma diminuição nos valores médios de acidez. Em relação ao tipo de carvão ativado, a acidez média foi maior quando utilizado o C-117, isto provavelmente deve-se ao processo de produção do carvão.

Segundo informações da Carbomafra, o C-117 sofre um processo de acidificação, sendo assim, este carvão possui pH entre 5 e 7. Já o C-118CB é alcalino, seu pH encontra-se mais próximo de 9.

Tabela 70. Médias da acidez (mg/L) dos diferentes tipos de carvão ativado em relação a massa do mesmo adsorvente, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

Carvão (g)	Acidez (mg/L)	
	C-117	C-118CB
0,00	70,52 A cd	72,70 A a
0,50	67,66 A d	40,63 B b
0,75	68,26 A d	38,30 B bc
1,00	72,90 A bc	36,90 B cd
1,50	74,42 A ab	34,47 B de
2,00	76,30 A a	32,66 B e

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Durante o teste de Barbet (Tabela 71) foi observado que o carvão alcalino C-118CB apresentou uma coloração nítida de rosa (violeta) para salmão segundo descrito no método de redução do permanganato de potássio. Porém, o carvão ácido C-117 não se comportou conforme a descrição do método, proporcionando apenas a perda da intensidade da coloração rosa, a qual foi aproximando-se do incolor com o passar do tempo (em torno de 60 minutos).

Sendo assim, para o C-118CB, com o aumento da massa de carvão ativado houve um acréscimo no tempo de redução do permanganato de potássio de 7 minutos para 40 minutos. Isso não foi observado no C-117, pois sua coloração permaneceu rosa com menor grau de intensidade ao longo do tempo.

Em relação ao tipo de carvão, o C-117 apresentou o melhor tempo médio de redução do permanganato de potássio (> 45 minutos) segundo a tabela 71.

Tabela 71. Médias do teste de Barbet (minutos à 15°C) dos diferentes tipos de carvão ativado em relação a massa do mesmo adsorvente, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

<b>Barbet</b> <b>(minutos à 15°C)</b>		
<b>Carvão</b> <b>(g)</b>	<b>Tipo de carvão</b>	
	<b>C-117</b>	<b>C-118CB</b>
0,00	7,83 A b	7,67 A d
0,50	> 45,00 A a	31,25 B c
0,75	> 45,00 A a	34,58 B b
1,00	> 45,00 A a	38,33 B a
1,50	> 45,00 A a	39,58 B a
2,00	> 45,00 A a	40,00 B a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

As Tabelas 72, 73 e 74 mostram as médias das características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet dos vários tipos de etanol (de primeira, de segunda e do CERAT), dos 2 tipos de carvão ativado (C-117 e C-118CB) e das massas desses adsorventes, respectivamente.

Tabela 72. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) dos diferentes tipos de etanol, após adsorção nos 2 tipos de carvão ativado C-117 e C-118CB, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

<b>Tipo de etanol</b>	<b>Condutividade</b> <b>(<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez</b> <b>(mg/L)</b>	<b>Barbet</b> <b>(minutos à 15°C)</b>
de primeira	1.129,35 b	17,80 c	44,95 a
de segunda	1.099,85 b	92,10 a	42,51 b
do CERAT	3.380,08 a	61,54 b	31,09 c

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para a condutividade, em relação ao tipo de etanol (Tabela 72), não houve diferença entre o etanol de segunda (1.099,85  $\mu\text{S/m}$  à 20°C) e o de primeira (1.129,35  $\mu\text{S/m}$  à 20°C), porém o etanol do CERAT (75,0°GL e 3.380,08  $\mu\text{S/m}$  à 20°C) foi o que apresentou maior condutividade média. Em relação ao tipo de carvão (Tabela 73), o C-117 (1.103,74  $\mu\text{S/m}$  à 20°C) obteve menor valor médio de condutividade do que o C-118CB

(2.635,77  $\mu\text{S/m}$  à 20°C). Em relação a massa de carvão ativado (Tabela 74), conforme aumentou a concentração houve um incremento da condutividade.

Tabela 73. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) dos diferentes tipos de carvão ativado, após adsorção dos vários tipos de etanol (de primeira, de segunda e do CERAT) na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

<b>Tipo de carvão</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
C-117	1.103,74 a	71,68 a	47,14 a
C-118CB	2.635,77 b	42,61 b	31,90 b

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para a acidez, em relação ao tipo de etanol (Tabela 72), o etanol de menor valor médio de acidez foi o etanol de primeira (17,80 mg/L) seguido do etanol do CERAT (61,54 mg/L) e do etanol de segunda (92,10 mg/L). Em relação ao tipo de carvão (Tabela 73), o C-118CB (42,61 mg/L) apresentou o menor resultado para a acidez, enquanto que a acidez média do C-117 foi de 71,68 mg/L. Em relação a massa de carvão ativado (Tabela 74), houve uma redução de 25% na acidez quando foi adicionado 0,50 g, porém, massas superiores de carvão não promoveram alterações significativas na acidez, cujo valor médio permaneceu em torno de 54,00 mg/L.

Tabela 74. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) das massas dos 2 tipos de carvão ativado C-117 e C-118CB, após adsorção dos vários tipos de etanol (de primeira, de segunda e do CERAT) na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

<b>Carvão (g)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
0,00	455,98 f	71,61 a	7,75 d
0,50	1.259,61 e	54,14 b	43,13 c
0,75	1.644,04 d	53,28 b	44,79 b
1,00	2.040,87 c	54,90 b	46,67 a
1,50	2.625,65 b	54,45 b	47,29 a
2,00	3.192,40 a	54,48 b	47,50 a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para o teste de Barbet, em relação ao tipo de etanol (Tabela 72), o etanol de melhor qualidade foi o etanol de primeira (45 minutos) seguido do etanol de segunda

(43 minutos) e do CERAT (31 minutos). Em relação ao tipo de carvão (Tabela 73), o C-117 apresentou o melhor resultado (> 45 minutos) enquanto o C-118CB proporcionou um tempo médio de redução do permanganato igual à 32 minutos. Em relação a massa de carvão ativado (Tabela 74), com o incremento do carvão ativado houve um aumento no tempo de redução do permanganato de potássio.

Neste experimento observou-se que cada tipo de etanol tem um comportamento específico de acordo com sua composição (teor de água, teor de substâncias orgânicas, íons presentes, etc.) antes e após adsorção em carvão ativado; bem como cada tipo de carvão ativado provoca uma alteração diferente nas características físico-químicas de cada tipo de etanol devido ao caráter ácido ou básico.

#### **4.2.12 Experimento 12**

O Experimento 12 teve como objetivo avaliar a influência da quantidade de carvão ativado (C-117) e do tempo de contato, no processo de purificação por adsorção do etanol de segunda.

As características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após adsorção em diferentes massas (0 g, 0,40 g, 0,80 g, 1,20 g e 1,60 g) de carvão ativado (C-117) e variação do tempo de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos), na temperatura de 30°C, bem como suas respectivas repetições, encontram-se na Tabela 113 do Anexo 6.

O teste de Tukey mostrou que não houve interação entre os fatores massa de carvão ativado e tempo de contato, possibilitando análise independente para cada fator (Tabela 75 e 76).

Na Tabela 75 estão apresentados os valores médios de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda em relação as diferentes massas de carvão ativado (0 g, 0,40 g, 0,80 g, 1,20 g e 1,60 g) e os resultados das análises estatísticas realizadas pelo teste de Tukey. Observou-se o valor médio da condutividade diminuiu com o emprego de 0,40 g de carvão ativado e, que com o aumento da massa (0,80; 1,20 g e 1,60 g) do mesmo adsorvente houve um aumento no valor médio da condutividade, sendo que, apenas nas quantidades de 0,40 g e 0,80 g de carvão ativado os valores médios de condutividade permaneceram dentro do

limite máximo especificado (500  $\mu\text{S/m}$  à 20°C) pela legislação brasileira para etanol combustível (ANP, 2010).

Tabela 75. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol de segunda variando a massa de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C.

<b>Carvão (g)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> a 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
0,00	744,65 a	112,29 a	2,75
0,40	389,42 e	68,23 b	> 45,00
0,80	499,54 d	62,71 bc	> 45,00
1,20	553,45 c	59,43 c	> 45,00
1,60	585,89 b	57,76 c	> 45,00

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para a característica de acidez, com o aumento da massa de carvão ativado houve uma redução da acidez média do etanol de segunda. Com a adição de 1,60 g do adsorvente houve um decréscimo de aproximadamente 50% na acidez média do produto, porém, não foi o suficiente para que o etanol de segunda apresentasse valores médios de acidez compatíveis com a especificação brasileira para etanol combustível cujo limite máximo é de 30 mg/L (ANP, 2010).

Já para o teste de Barbet, com aumento da massa de carvão ativado os valores médios do tempo de redução do permanganato de potássio permaneceram constante (acima de 45 minutos) independente da quantidade de adsorvente (0,40 g; 0,80 g; 1,20 g ou 1,60 g) adicionada ao etanol de segunda. De acordo com a classificação para etanol refinado proposta por Stupiello (1972) o produto com característica de Barbet acima de 45 minutos é considerado neutro, lembrando que apenas essa característica não é suficiente para determinar que mesmo seja de fato um etanol refinado neutro.

Os valores médios de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda em relação aos diversos tempos de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos) e os resultados das análises estatísticas encontram-se na Tabela 76. Observou-se que não houve diferença significativa em relação aos tempos de contato para nenhuma das características analisadas.

Tabela 76. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol de segunda variando o tempo de contato no carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C.

<b>Tempo (minuto)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> a 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
30	553,04 a	73,66 a	36,56
60	548,71 a	71,70 a	36,54
90	553,17 a	71,85 a	36,56
120	557,52 a	72,48 a	36,54
150	560,52 a	70,73 a	36,55

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Porém, em relação ao produto inicial (Tabelas 27 e 76), o uso do processo de adsorção em carvão ativado reduziu em aproximadamente 30% e 40% os valores médios das características de condutividade e acidez, respectivamente. Além disso, o teste de Barbet, obteve um aumento em torno de 18 vezes no valor médio do tempo de redução do permanganato de potássio (de 2 para 36 minutos).

Neste experimento pode-se observar que a concentração de carvão ativado igual a 1% (0,40 g) e o tempo de contato de 30 minutos proporcionaram os melhores resultados para o conjunto de características, condutividade, acidez e Barbet, do etanol de segunda após o processo de adsorção na temperatura de 30°C.

#### 4.2.13 Experimento 13

O Experimento 13 teve como objetivo verificar a influência de cada um dos processos de troca iônica (catiônica ou aniônica), além do número de colunas e da vazão de alimentação nos valores de condutividade do etanol de segunda.

O etanol de segunda utilizado neste experimento apresentou condutividade igual a 786,36  $\mu\text{S/m}$  à 20°C conforme a Tabela 27.

A Tabela 77 apresenta os valores de condutividade do etanol de segunda após o processo de purificação em resinas de troca iônica catiônica (C-160H) ou aniônica (A-500) utilizando uma ou duas colunas e vazões de 20 ou 10 mL/min. Pode-se verificar que o emprego da resina catiônica não alterou a condutividade do etanol de segunda

em nenhuma das situações, porém a resina aniônica conseguiu reduzir em torno de 90% o valor da condutividade independente do número de colunas e da vazão utilizada.

Tabela 77. Análise de condutividade ( $\mu\text{S/m}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) em etanol de segunda, após purificação em colunas de troca iônica em resina catiônica (C-160H) e aniônica (A-500), variando o número de colunas e a vazão (mL/min).

Condutividade ( $\mu\text{S/m}$ à $20^\circ\text{C}$ )						
Coluna de troca iônica						
	Catiônica (C-160H)			Aniônica (A-500)		
n° de coluna	1	1	2	1	1	2
Vazão (mL/min)	20	10	10	20	10	10
<b>Coleta da amostra após (minuto)</b>						
15	763,47	777,13	780,53	79,64	234,45	87,11
30	786,00	781,85	774,63	82,09	150,55	78,08
45	786,00	786,83	770,43	75,64	95,57	74,24
60	781,20	789,75	772,73	77,27	83,22	79,59
75	-	-	770,60	69,36	73,94	81,33
90	-	-	778,98	75,41	78,59	73,38
105	-	-	-	73,08	73,49	81,08
120	-	-	-	71,06	73,44	76,13

Sendo assim, o Experimento 14 foi realizado num sistema combinando troca iônica aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) – troca iônica catiônica (C-160H) utilizando apenas uma coluna de cada resina (aniônica ou catiônica) na vazão de 10 mL/min.

#### 4.2.14 Experimento 14

O Experimento 14 teve como objetivo avaliar o efeito do processo de lavagem da resina de troca iônica (aniônica e catiônica) com água destilada ou com etanol neutro nas características físico-químicas do etanol de segunda em cada uma das etapas do processo de purificação combinando troca iônica aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 90 minutos – troca iônica catiônica (C-160H).

As características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após cada etapa do processo de purificação (troca iônica aniônica – adsorção em carvão ativado – troca iônica catiônica) na vazão de 10 mL/min, bem como suas respectivas repetições encontram-se nas Tabelas 114, 115, 116, 117 e 118 do Anexo 7.

Nas Tabelas 78, 79 e 80 encontram-se as médias das características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet da etapa de troca iônica em resina aniônica (A-500).

De acordo com o teste de Tukey houve interação entre os fatores tipo de substância utilizada durante o processo de lavagem da resina e tempo no qual a amostra foi coletada, para as características físico-químicas de condutividade e Barbet, conforme mostram as Tabelas 78 e 80.

Para a condutividade, em relação a substância utilizada durante o processo de lavagem da resina, não houve diferença significativa entre a lavagem com água destilada e a lavagem com etanol neutro a partir do tempo para a coleta da amostra igual a 30 minutos.

Em relação ao tempo no qual a amostra foi coletada, a condutividade média do etanol de segunda para a resina lavada com etanol neutro permaneceu constante, enquanto que para a resina lavada com água destilada houve uma queda no valor da condutividade a qual permaneceu inalterada a partir de 45 minutos (Tabela 78).

O valor médio da condutividade na etapa de troca iônica em resina aniônica (A-500) ficou em torno de 71,68  $\mu\text{S}/\text{m}$  a 20°C, o que significa uma redução de 90,88% no valor inicial da condutividade (786,36  $\mu\text{S}/\text{m}$  a 20°C) do etanol de segunda (Tabela 27), apresentando-se mais próximo do valor especificado para etanol neutro de cereais e tuberosas (máximo de 50  $\mu\text{S}/\text{m}$  a 20°C) conforme citado por Zarpelon (2008).

Tabela 78. Médias da análise de condutividade ( $\mu\text{S/m}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) do etanol de segunda, após troca iônica em resina aniônica (A-500), na temperatura ambiente e na vazão de 10 mL/min.

Coleta da amostra após (minuto)	Condutividade ( $\mu\text{S/m}$ à $20^\circ\text{C}$ )	
	Processo de lavagem da resina	
	água destilada	etanol neutro
0	640,60 A a	64,21 B a
15	164,64 A b	62,75 B a
30	96,78 A bc	62,54 A a
45	79,35 A c	62,49 A a
60	76,46 A c	60,04 A a
75	75,24 A c	63,06 A a
90	75,95 A c	66,66 A a
105	73,65 A c	68,01 A a
120	78,83 A c	64,39 A a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para a característica físico-química de acidez, o teste de Tukey mostrou que não houve interação entre os fatores avaliados, possibilitando análise independente de cada fator.

Em relação a substância utilizada durante o processo de lavagem da resina, o processo de lavagem com água destilada proporcionou a menor média de acidez (8,00 mg/L) enquanto no processo de lavagem com etanol neutro a acidez média foi de 9,07 mg/L. No entanto, ambos valores médios de acidez encontraram-se dentro dos padrões especificados para etanol neutro de cereais e tuberosas (máximo 10 mg/L) segundo Zarpelon (2008).

Em relação ao tempo para a coleta da amostra não houve diferença significativa entre os valores médios de acidez, os quais permaneceram em torno de 8,50 mg/L, conforme mostra a Tabela 79. Em relação ao valor inicial da acidez (124,80 mg/L) do etanol de segunda houve uma redução de 93,13% na etapa de troca iônica em resina aniônica (A-500).

Tabela 79. Médias da análise de acidez (mg/L) do etanol de segunda, após troca iônica em resina aniônica (A-500), na temperatura ambiente e na vazão de 10 mL/min.

Coleta da amostra após (minuto)	Acidez (mg/L)		
	Processo de lavagem da resina		média
	água destilada	etanol neutro	
0	8,70	9,30	9,00 a
15	8,10	9,00	8,55 a
30	7,20	9,30	8,25 a
45	8,40	9,00	8,70 a
60	8,40	8,70	8,55 a
75	7,80	9,30	8,55 a
90	7,50	8,70	8,10 a
105	7,80	9,30	8,55 a
120	8,10	9,00	8,55 a
<b>média</b>	<b>8,00 B</b>	<b>9,07 A</b>	

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O teste de redução do permanganato de potássio mostrou que em relação a substância utilizada durante o processo de lavagem da resina, a partir do tempo para coleta da amostra igual a 15 minutos, a lavagem com etanol neutro proporcionou os maiores valores de Barbet, igual a 32,50 minutos (Tabela 80). Em relação ao tempo no qual a amostra foi coletada, a partir dos 30 minutos o tempo de redução do permanganato permaneceu inalterado independente da substância utilizada durante o processo de lavagem.

Tabela 80. Médias do teste de Barbet (minutos à 15°C) do etanol de segunda, após troca iônica em resina aniônica (A-500), na temperatura ambiente e na vazão de 10 mL/min.

Coleta da amostra após (minuto)	Barbet (minutos à 15°C)	
	Processo de lavagem da resina	
	água destilada	etanol neutro
0	45,00 A a	32,50 B a
15	16,25 B c	32,50 A a
30	27,50 B b	32,50 A a
45	27,50 B b	32,50 A a
60	27,50 B b	32,50 A a
75	27,50 B b	32,50 A a
90	27,50 B b	32,50 A a
105	27,50 B b	32,50 A a
120	27,50 B b	32,50 A a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O valor médio do Barbet na etapa de troca iônica em resina aniônica (A-500) ficou em torno de 30 minutos, ou seja, 15 vezes o valor inicial do Barbet (2 minutos) do etanol de segunda (Tabela 27).

As médias das características físico-químicas da etapa de adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) na temperatura de 30°C durante 90 minutos, estão na Tabela 81.

Pode-se observar que com o emprego do carvão ativado houve um acréscimo de 587% (de 71,68 para 492,69  $\mu\text{S}/\text{m}$  à 20°C) na condutividade média obtida na etapa de troca iônica em resina aniônica (A-500), a acidez média mais que dobrou (de 8,5 para 19,00 mg/L) e o Barbet médio teve um aumento de 45% (de 30 para 43,5 minutos).

Tabela 81. Médias das características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol obtido na saída da coluna de troca iônica aniônica, após adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

Etanol obtido na saída da coluna de troca iônica aniônica após adsorção em carvão ativado	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{m}$ à 20°C)		Acidez (mg/L)		Barbet (minutos à 15°C)	
	água	etanol	água	etanol	água	etanol
	577,03	408,36	19,20	18,90	43,75	43,25

Nas Tabelas 82, 83 e 84 encontram-se as médias das características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet da etapa de troca iônica em coluna catiônica (C-160H).

Segundo o teste de Tukey houve interação entre os fatores tipo de substância utilizada durante o processo de lavagem da resina e tempo no qual a amostra foi coletada. De acordo com o processo de lavagem da resina, a partir dos 30 minutos, não houve diferença significativa entre os valores médios de condutividade para o processo de lavagem com água destilada ou com etanol neutro (Tabela 82).

Em relação ao tempo para a coleta da amostra, a partir dos 15 minutos, também não houve diferença significativa para os valores médios de condutividade tanto para a resina lavada com água destilada como para a resina lavada com etanol neutro. Sendo que a condutividade média permaneceu em torno de 127,46  $\mu\text{S}/\text{m}$  a 20°C, houve uma redução de 75% em relação a etapa de adsorção em 1% de carvão ativado (492,69  $\mu\text{S}/\text{m}$  a 20°C).

Tabela 82. Médias da análise de condutividade ( $\mu\text{S/m}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) do etanol de segunda, após troca iônica em resina catiônica (C-160H), na temperatura ambiente e na vazão de 10 mL/min.

Coleta da amostra após (minuto)	Condutividade ( $\mu\text{S/m}$ à $20^\circ\text{C}$ )	
	Processo de lavagem da resina	
	água destilada	etanol neutro
0	2.079,81 A a	56,77 B a
15	466,85 A b	79,83 B a
30	197,13 A b	83,70 A a
45	155,79 A b	86,10 A a
60	151,27 A b	90,78 A a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para a acidez não houve interação entre o tipo de substância utilizada durante o processo de lavagem da resina e o tempo para a coleta da amostra, possibilitando análise independente para cada fator (Tabela 83).

Quanto ao processo de lavagem da resina, não houve diferença significativa no valor médio da acidez para a resina lavada com água destilada (23,28 mg/L) e lavada com etanol neutro (22,98 mg/L). No entanto ambos os valores ficaram acima do valor especificado para etanol neutro de cereais e tuberosas (máximo 10 mg/L) conforme Zarpelon (2008).

Tabela 83. Médias da análise de acidez (mg/L) do etanol de segunda, após troca iônica em resina catiônica (C-160H), na temperatura ambiente e na vazão de 10 mL/min.

Coleta da amostra após (minuto)	Acidez (mg/L)		
	Processo de lavagem da resina		Média
	água destilada	etanol neutro	
0	9,00	9,90	9,45 a
15	24,90	25,20	25,05 ab
30	26,10	26,40	26,25 b
45	27,60	25,80	26,70 b
60	27,30	29,10	28,20 c
<b>média</b>	23,28 A	22,98 A	

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Em relação ao tempo para a coleta da amostra, o valor médio de acidez sofreu um aumento de 175,13% (de 0 para 15 minutos), o qual permaneceu inalterado até os

60 minutos quando sofreu um novo acréscimo (6,21%). Em relação a etapa de adsorção em carvão ativado houve um aumento de 37,74% na acidez média do etanol de segunda (de 19 para 26,55 mg/L) durante a etapa de troca iônica catiônica (C-160H).

Em relação ao processo de lavagem da resina, não houve diferença significativa no tempo de redução do permanganato, após 15 minutos de alimentação, entre a resina lavada com água destilada e lavada com etanol neutro. No entanto, ambos valores médios de Barbet ficaram acima do valor especificado para etanol neutro de cereais e tuberosas (mínimo 30 minutos) segundo Zarpelon (2008).

Em relação ao tempo para a coleta da amostra, após 15 minutos, o valor médio do teste de Barbet permaneceu inalterado com o passar do tempo independente do processo de lavagem da resina (Tabela 84).

Tabela 84. Médias do teste de Barbet (minutos à 15°C) do etanol de segunda, após troca iônica em resina catiônica (C-160H), na temperatura ambiente e na vazão de 10 mL/min.

Coleta da amostra após (minuto)	Barbet (minutos à 15°C)	
	Processo de lavagem da resina	
	água destilada	etanol neutro
0	45,00 B a	24,25 A b
15	43,00 A a	43,00 A a
30	43,00 A a	43,00 A a
45	43,00 A a	43,00 A a
60	43,00 A a	43,00 A a

Médias seguidas de letras iguais, maiúsculas nas linhas e minúsculas nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O processo de troca iônica aniônica proporcionou os melhores resultados na característica físico-química de Barbet, quando a resina foi lavada com etanol neutro. Porém, no processo de troca iônica catiônica a substância utilizada na lavagem da resina (água destilada ou etanol neutro) não influenciou nenhuma das características físico-químicas.

Segundo a Tabela 85, comparando as características físico-químicas do etanol de segunda antes e após o processo de purificação que envolveu as seguintes etapas: 1ª) troca iônica aniônica (A-500), 2ª) adsorção em 1% de carvão ativado na temperatura de 30°C por 90 minutos e, 3ª) troca iônica catiônica (C-160H); houve um decréscimo de

aproximadamente 84% na condutividade e de 79% na acidez e o tempo de redução do permanganato de potássio foi 20 vezes maior (43 minutos).

Tabela 85. Comparação entre as características físico-químicas do etanol de segunda, antes e após o processo de purificação combinando troca iônica aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 90 minutos – troca iônica catiônica (C-160H).

<b>Etanol de segunda</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos à 15°C)</b>
antes da purificação	786,36	124,80	2
após a purificação	127,46	26,55	43

O etanol obtido neste processo de purificação não apresentou características de condutividade (máxima de 50  $\mu\text{S/m}$  à 20°C) e acidez (máxima de 10 mg/L) para etanol neutro. Porém, ficou dentro das especificações para etanol industrial, cuja condutividade máxima é de 300  $\mu\text{S/m}$  à 20°C e a acidez máxima é igual a 30 mg/L (ZARPELON, 2008).

O teste de Barbet é característico apenas para etanol neutro. O valor do Barbet obtido com este processo de purificação esta dentro dos padrões de especificação para este tipo de etanol (mínimo de 30 minutos) segundo Zarpelon (2008).

#### 4.2.15 Experimento 15

O Experimento 15 teve como objetivo avaliar as características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda antes e após o processo de purificação combinando troca iônica em resina aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 30 minutos – troca iônica em resina catiônica (C-160H).

As características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após o processo de purificação (troca iônica aniônica – adsorção em carvão ativado – troca iônica catiônica) na vazão de 10 mL/min e as análises de cromatografia gasosa, bem como suas respectivas repetições encontram-se nas Tabelas 119, 120, 121 e 122 do Anexo 8.

A Tabela 86 mostra, respectivamente, as médias das características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após o processo de

purificação. De acordo com o teste de Tukey não houve diferença significativa para as características de condutividade e acidez nos diferentes tempos de coleta da amostra após 60, 90 e 120 minutos, indicando que o sistema de purificação estava estabilizado.

Tabela 86. Médias das características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após processo de purificação combinando troca iônica em resina aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 30 minutos – troca iônica em resina catiônica (C-160H).

<b>Coleta da amostra após (minutos)</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> à 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos a 15°C)</b>
<b>60</b>	90,23 a	25,47 a	> 45
<b>90</b>	88,21 a	26,47 a	> 45
<b>120</b>	85,81 a	27,00 a	> 45
<b>média</b>	<b>88,08</b>	<b>26,31</b>	<b>&gt; 45</b>

Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Segundo a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP nº 23 de 06/07/2010 os valores de condutividade apresentados na Tabela 86 encontram-se dentro dos valores especificados para etanol combustível, cujo limite máximo é de 500  $\mu\text{S/m}$  à 20°C. Ainda com relação à condutividade, também se encontra dentro dos limites para etanol industrial, o qual permite um valor máximo de 300  $\mu\text{S/m}$  à 20°C (ZARPELON, 2008).

Quanto à característica de acidez, os valores apresentados na Tabela 86 encontram-se dentro dos padrões especificados tanto para etanol combustível como para etanol industrial, ambos apresentam limite máximo para o valor de acidez igual a 30 mg/L (ANP, 2010; ZARPELON, 2008; STUPIELLO et al., 1972).

Segundo Zarpelon (2008) os valores das características de condutividade e acidez apresentada na Tabela 86 extrapolam aos valores especificados para etanol neutro de cereais ou tuberosas cujos valores máximos são, respectivamente, 50  $\mu\text{S/m}$  à 20°C e 10 mg/L.

De acordo com Zarpelon (2008) as especificações técnicas típicas para etanol neutro de cereais e tuberosas apresentam um limite mínimo para o teste de Barbet igual à 30 minutos. Segundo Stupiello et al. (1972) o etanol retificado que apresenta valores de

Barbet igual à 45 minutos é classificado como neutro. Os resultados do teste de Barbet observados na Tabela 86 encontram-se dentro dos valores citados por ambos os autores.

Tabela 87. Comparação entre as características físico-químicas do etanol de segunda, antes e após o processo de purificação combinando troca iônica aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) a 30°C por 30 minutos – troca iônica catiônica (C-160H).

<b>Etanol de segunda</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/m}</math> a 20°C)</b>	<b>Acidez (mg/L)</b>	<b>Barbet (minutos a 15°C)</b>
antes da purificação	786,36	124,80	2
após a purificação	88,08	26,31	> 45

Na Tabela 87 pode-se observar que o etanol obtido com este processo de purificação (sistema combinando troca iônica em resina aniônica – adsorção em 1% de carvão ativado – troca iônica em resina catiônica) reduziu os valores de condutividade e de acidez do etanol de segunda em torno de 88,8% e 78,9%, respectivamente; além de aumentar em aproximadamente 20 vezes o valor do tempo de redução do permanganato de potássio durante o teste de Barbet.

As médias dos resultados da análise de cromatografia gasosa, desenvolvida na Faculdade de Ciências – UNESP de Bauru, pelo Departamento de Química, encontram-se na Tabela 88.

A cromatografia é empregada para a identificação de compostos moleculares, por comparação com padrões previamente existentes. Os padrões utilizados foram: o metanol, os alcoóis superiores (isoamílico, propanol, butanol e isobutanol), o ácido orgânico (ácido acético), a cetona (acetona), o éster (acetato de etila) e o aldeído (acetaldeído).

Conforme mostra a Tabela 88 os compostos moleculares que estão presentes no etanol de segunda foram pouco afetados pelo processo de purificação proposto neste experiment. Para atender especificações de clientes mais exigentes é necessário utilizar um dos processos tradicionais e mais complexos, hidroseleção ou repasse.

Tabela 88. Média das análises de cromatografia gasosa do etanol de segunda, após processo de purificação em sistema combinando troca iônica em resina aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) – troca iônica em resina catiônica (C-160H).

Período do processo de purificação	Concentração (mg/L)							
	metanol	propanol	butanol	isobutanol	ácido acético	acetona	acetato de etila	acetaldeído
<b>antes</b>	4.080,39	376,02	57,25	159,16	42,58	573,14	108,14	98,33
<b>após</b>								
<b>(minutos)</b>								
<b>60</b>	4.278,85	346,54	57,64	158,22	0,00	588,91	141,75	96,72
<b>90</b>	5.195,62	318,94	57,55	160,18	36,80	589,09	140,25	95,58
<b>120</b>	3.735,27	313,49	57,53	160,31	0,00	591,85	152,06	95,58
<b>média</b>	<b>4.403,25</b>	<b>326,32</b>	<b>57,57</b>	<b>159,57</b>	<b>12,27</b>	<b>589,95</b>	<b>144,69</b>	<b>95,96</b>

Conclusão, utilizando os parâmetros de adsorção e troca iônica propostos neste experimento e empregando o processo de purificação em sistema combinando troca iônica em resina aniônica (A-500) – adsorção em 1% de carvão ativado (C-117) – troca iônica em resina catiônica (C-160H) pode-se melhorar as características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda.

## 5 CONCLUSÕES

O processo de adsorção em carvão ativado e o processo de troca iônica não propiciaram um produto com padrões satisfatório para atingir qualidades típicas de um etanol neutro segundo as características de condutividade, acidez e Barbet.

O processo de adsorção em carvão ativado aumentou ou reduziu os valores das características físico-químicas de condutividade, acidez e teste de Barbet dependendo do tipo de etanol (padrão, fortificado, do CERAT, de primeira ou de segunda) e do tipo de adsorvente (C-117 ou C-118CB).

O processo de adsorção em terra diatomácea manteve estas características praticamente inalteradas.

Dentre os tipos de etanol purificado pelo processo de adsorção em carvão ativado, o etanol fortificado obteve os melhores valores de condutividade, acidez e Barbet na temperatura de 30°C, tempo de contato de 90 minutos e concentração de adsorvente igual a 0,05%.

O etanol de segunda apresentou os melhores resultados para o conjunto de características analisadas, na concentração de carvão ativado igual a 1% e no tempo de contato de 30 minutos após o processo de adsorção na temperatura de 30°C.

Dentre os tipos de carvões testados, o carvão ativado que obteve os melhores resultados para as características de condutividade, acidez e Barbet foi o tipo C-117.

No processo de troca iônica, a resina aniônica (A-500) melhorou os resultados das características de condutividade e acidez do etanol reduzindo seus valores.

A resina catiônica (C-160) produziu melhores efeitos nas características do etanol anteriormente submetido ao processo de adsorção em carvão ativado, reduzindo o valor da condutividade agravada pelo uso do carvão e mantendo o valor do Barbet.

O processo de purificação por sistema combinando troca iônica aniônica – adsorção em carvão ativado – troca iônica catiônica reduziu aproximadamente 88,8% da condutividade e 78,9% da acidez do etanol de segunda e aumentou 20 vezes o valor do seu tempo de redução do permanganato de potássio no teste de Barbet.

## 6 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS ANP. Resolução ANP nº23, de 6.7.2010 – DOU 7.7.2010. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2010/julho/ranp%2023%20-%202010.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=>](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/julho/ranp%2023%20-%202010.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=>)>. Acesso em: 17 jun. 2011.

AGRIANUAL. **Anuário de agricultura brasileira**. São Paulo: Instituto FNP, 2008. p. 374 .

AGRIANUAL. **Anuário de agricultura brasileira**. São Paulo: Instituto FNP, 2010. p. 378.

AGRIANUAL. **Anuário de agricultura brasileira**. São Paulo: Instituto FNP, 2011. p.336.

ALBUQUERQUE, A. R. L.; POLICASTRO, C. A. Automação e controle em aparelhos de destilação de etanol: uma visão crítica. Revista Ciência e Tecnologia, p. 21-29, 2007.

Disponível em:

<<http://ww4.unianhanguera.edu.br/programasinst/Revistas/revistas2008/cienciaetecnologia/Automa%C3%A7%C3%A3o%20e%20controle%20em%20aparelhos.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2008.

ALMEIDA, A. M. **A resina de troca iônica como extrator multielementar em análise de solos para fins de fertilidade**. 1999. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

ANSELMÍ, R. Consumo de vapor determina tendência tecnológica: otimização torna-se um conceito para as novas plantas industriais e para a modernização das antigas. *Jornal Cana, Tecnologia Industrial*, Campinas, p. 76. out. 2007a. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/revistas.php>>. Acesso em: 03 nov. 2008.

ANSELMÍ, R. Membrana molecular é “tropicalizada”. *Jornal Cana, Tecnologia Industrial*, Campinas, p. 29. jul. 2007b. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/revistas.php>>. Acesso em: 03 nov. 2008.

ANSELMÍ, R. Pervaporação é a tecnologia do futuro na desidratação alcoólica. *Jornal Cana, Tecnologia Industrial*, Campinas, p. 80, out. 2007c. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/revistas.php>>. Acesso em: 03 nov. 2008.

AQUINO, V. A importância da resina de troca iônica seletiva no reuso da água industrial. *Revista e Portal Meio Filtrante*, v. 8, set./out. 2009. Disponível em: <[http://www.meiofiltrante.com.br/materias\\_ver.asp?action=detalhe&id=519&revista=n40](http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?action=detalhe&id=519&revista=n40)>. Acesso em: 21 jun. 2011.

AREND, L. G. et al. Estudo da dissolução de plástico proveniente de resíduos sólidos urbano para obtenção de material adsorvente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Resumos...** 8 p. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17Cbecimat-412-020.pdf>>. Acesso em: 24 mar. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10547**: álcool etílico: determinação da condutividade elétrica. Rio de Janeiro, 2006. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5824**: acetona, álcoois etílico e metílico: determinação do tempo de redução de permanganato: método de Barbet: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1986. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9866**: etanol combustível: determinação da acidez total por titulação colorimétrica. Rio de Janeiro, 2012. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9866**: álcool etílico - determinação da acidez total. Rio de Janeiro, 2007. 4 p.

BAESSO, E. J. et al. Produção de etanol a partir da mandioca pode ser mais barata. TecnoAgro Consultoria Agroambiental, maio, 2010. Disponível em: <<http://www.tecnoagro.com.br/?pagina=conteudo-descricao&id=300>>. Acesso em: 11 jun. 2011.

BRINGHENTI, L. **Qualidade do etanol produzido a partir de resíduos amiláceos da agroindustrialização da mandioca.** 2004. 72 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2004.

CABELLO, C. **Identificação de parâmetros para monitoramento de processo contínuo de hidrólise enzimática, na produção de glicose a partir de fécula de mandioca.** 1995. 208 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1995.

CAMACHO, I. A. O. **Caracterização dos resíduos do processamento de mandioca para a produção de bio-etanol e sua utilização na alimentação de aves.** 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.

CAMILI, E. A. **Parâmetros operacionais do processo de produção de etanol a partir de polpa de mandioca.** 2010. 148 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2010.

CARVALHO, A. G. Produção de etanol neutro. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT). USP/DT (Agência USP de Inovação / Disque-Tecnologia), 2007. Disponível em: <<http://sbrtv1.ibict.br/upload/sbrt4277.pdf?PHPSESSID=f73e7cc2fac3cfa94363fea42bb2aba7>>. Acesso em: 12 nov. 2008.

CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA. **Manual de métodos de análises para álcool etílico.** Piracicaba, 2002.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. Farinhas e derivados. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas.** São Paulo: Fundação Cargill, 2003. v. 3, cap.20, p. 576-621. (Série Cultura de tuberosas amiláceas Latino Americanas).

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Ficha de informação de produto químico. In: \_\_\_\_\_. **Manual de produtos químicos.** São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/emergencias-quimicas/258-manual-de-produtos-quimicos>>. Acesso em: 18 jun. 2009.

COPERSUCAR. **Destilação.** São Paulo: Centro de Tecnologia Copersucar, 1987a. v. 2. 507 p.

COPERSUCAR. **Fermentação.** São Paulo: Centro de Tecnologia Copersucar, 1987b. v. 1. cap.10. p. 311-388.

COSTA, J. Etanol de mandioca: combustível produzido a partir do tubérculo é opção de negócio para produtores da região norte do país. **Revista Globo Rural on-line**, n. 291, jan. 2010. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC1707629-5809,00.html>>. Acesso em: 11 jun. 2011.

DIAS, J. C. **Adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado: comparação das isotermas de Freundlich e Freundlich estendida.** 1998. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciências/Materiais e Processos de Fabricação)-Faculdade de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.

EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA TROPICAL. Mandioca mundo 2009. Disponível em: [http://www.cnpmf.embrapa.br/planilhas/Mandioca\\_Mundo\\_2009.pdf](http://www.cnpmf.embrapa.br/planilhas/Mandioca_Mundo_2009.pdf)>. Acesso em: 13 mar. 2012.

EQUIPE ECOVIAGEM. Etanol poderá ser extraído da mandioca. EcoViagem Turismo fácil e interativo, fev. 2009. Disponível em: <<http://ecoviagem.uol.com.br/noticias/ambiente/desenvolvimento-sustentavel/etanol-podera-ser-extraido-da-mandioca-8535.asp>>. Acesso em: 11 jun. 2011.

FERMENTEC. Métodos analíticos: setor de fermentação. In: \_\_\_\_\_. **Curso de fermentação de alta eficiência.** Piracicaba, 2004.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERREIRA, L. O. **Avaliação de diferentes adsorventes na recuperação de metanol utilizado em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências/Química)-Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FRAIFE FILHO, G. A.; BAHIA, J. J. S. Mandioca. [s.d.]. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/mandioca.htm>>. Acesso em: 10 jun. 2011.

FRANCO, C. M. et al. Propriedades do amido. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. v. 1. cap. 8. p. 141-185. (Série - Cultura de tuberosas amiláceas Latino Americanas).

FRANÇA, R. 70 questões para entender o etanol. **Revista Veja**, São Paulo, n. 2052, mar. 2008. Disponível em: <[http://veja.abril.com.br/190308/p\\_104.shtml](http://veja.abril.com.br/190308/p_104.shtml)>. Acesso em: 23 jun. 2011.

FUKUDA, C.; OTSUBO, A. A. Cultivo da mandioca na região centro sul do Brasil. EMBRAPA Mandioca e Fruticultura, Sistemas de Produção, 7. 2003. p. 1-8. Disponível em: <[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca\\_centrosul/importancia.htm](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_centrosul/importancia.htm)>. Acesso em: 10 jun. 2011.

GLOBO RURAL. Produção de etanol a partir da mandioca pode ser mais barato do que com a cana. **Revista Globo Rural on-line**. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC1696839-1935,00.html>>. Acesso em: 11 jun. 2011.

GOMIDE, R. **Operações unitárias**: operações de transferência de massa. São Paulo: Edição do autor, 1988. v. 4. 442 p.

GROXKO, M. Mandioca. Paraná: Secretaria da Agricultura e do Abastecimento, Departamento de Economia Rural, Análise da Conjuntura Agropecuária, Safra 2010/2011. 2010. p. 1-16. Disponível em: <[http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandioca\\_2010\\_11.pdf](http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandioca_2010_11.pdf)>. Acesso em: 10 jun. 2011.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. 2001. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

LEÃO, L. Brasil participa de Conferência sobre energia renovável nos Estados Unidos. Brasília: Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, 2008. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/noticia.php?area=1&noticia=8061>>. Acesso em: 23 jun. 2011.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger: princípios de bioquímica**. 3. ed. São Paulo: Sarvier, 2002. 975 p.

LEONEL, M. **Uso de enzimas complementares na produção de etanol a partir de farelo de mandioca**. 1998. 118 f. Tese (Doutorado em Agronomia /Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1998.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. Produção de etanol. In: LIMA, U. A. et al. (Coord.). **Biotecnologia industrial: processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v. 3. p. 1-43.

LIMA, A. J. B. et al. Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 845-848, 2009.

LIMA, A. J. B. et al. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 247-250, 2006.

LOPES, C. H.; BORGES, M. T. M. R. **Controle na fabricação de etanol**. São Carlos: EdUFSCar, 2010. 95 p. (Série Apontamentos).

MEIRELLES, A. J. A. Expansão da produção de etanol e melhoria tecnológica da produção alcoólica. EEL/USP: Workshop - Produção de etanol. 2006. p. 1-12. Disponível em: <[http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/PPaper\\_sessao\\_4\\_Antonio\\_Meirelles.pdf](http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/PPaper_sessao_4_Antonio_Meirelles.pdf)>. Acesso em: 09 nov. 2008.

MENEZES, T. J. B. Fermentação alcoólica: processos e sistemas de fabricação de etanol. In:\_\_\_\_\_. **Etanol, o combustível do Brasil**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. cap. 4. p. 141-169.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Secretaria de Produção e Agroenergia, Departamento de e Agroenergia, 2011. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/Desenvolvimento\\_Sustentavel/Agroenergia/estatisticas/producao/ATUALIZACAO\\_06\\_2011/06\\_%20prod\\_etanol\\_tipo.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/estatisticas/producao/ATUALIZACAO_06_2011/06_%20prod_etanol_tipo.pdf)>. Acesso em: 23 jun. 2011.

MOTTA, J. S. **Mandioca, a raiz do Brasil**. Portal do Agronegócio, 2001. Disponível em: <<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=23625>>. Acesso em: 24 jun. 2011.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. Revista e Portal Meio Filtrante. Ano V, set./out., 2006. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=254>>. Acesso em: 16 nov. 2009.

MUCCIACITO, J. C. Tratamento com resinas trocadoras de íons. Revista e Portal Meio Filtrante. Ano V, mar./abr., 2007. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=290>>. Acesso em: 19 jun. 2011.

MUSSATO, S. I.; ROBERTO, I. C. Avaliação de diferentes tipos de carvão ativado na destoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 94-100, 2004.

NAEGELE, E.; CRESPO, L. S.; DENTI FILHO, J. Fabricação de etanol através de uma torre de destilação de uso didático. Campos: Essência. CEFET. **Revista Vértices**, Ano 3, n. 1, p. 21-26, mar. 2000. Disponível em: <<http://www.cefetcampos.br/essentiaeditora/vertices/numeros-publicados/2000/artigos/>>. Acesso em: 15 nov. 2008.

NEVES, V. J. M. **Uso do resíduo da produção de farinha de mandioca (crueira) na produção de etanol fino**. 2004. 64 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia /Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2004.

OLIVEIRA, A. J. **Contribuição ao estudo da remoção do cobre da aguardente de com resinas catiônicas**. 1970. 28 f. Tese (Doutorado em Agronomia)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1970.

OLIVEIRA, P. S.; ALMEIDA, R. M. R. G. Adsorção de glicose e frutose em carvão ativo e resina de troca iônica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA UNICAMP, 6., 2005. 6 p. Disponível em: <<http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/tBT37.pdf>>. Acesso em: 22 jul. 2010.

OURO MINAS. Especificações técnicas do etanol neutro de cereais e tuberosas. São Pedro do Turvo: Ouro Minas Indústria e Comércio de Produtos Alimentícios Ltda, 2008. Disponível em: <[http://www.grupoourominas.com.br/alcool/especificacoes\\_tecnicas.pdf](http://www.grupoourominas.com.br/alcool/especificacoes_tecnicas.pdf)>. Acesso em: 15 nov. 2008.

PEDUZZI, P. Etanol de mandioca pode ser mais barato do que etanol de cana. Inovação Tecnológica. 2009. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=etanol-de-mandioca-pode-ser-mais-barato-do-que-etanol-de-cana>>. Acesso em: 11 jun. 2011.

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA. Adsorção em carvão ativado e outros materiais. Rio de Janeiro: PUC, c. 3, p. 34-52. Disponível em: <[http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0511121\\_07\\_cap\\_03.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0511121_07_cap_03.pdf)>. Acesso em: 22 jul. 2010.

PORTO, S. Etanol de mandioca é opção para o mercado. Paraná: Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca (ABAM), 2007. Disponível em: <[http://www.abam.com.br/includes/menu3/noticias\\_imp.php?id=263](http://www.abam.com.br/includes/menu3/noticias_imp.php?id=263)>. Acesso em: 15 maio 2010.

RASOVSKY, E. M. **Etanol**: destilarias. Rio de Janeiro: Instituto do Açúcar e do Etanol, 1973. (Coleção Canavieira, n.2).

SALLA, D. A. **Análise energética de sistemas de produção de etanol de mandioca, e milho**. 2008. 185 f. Tese (Doutorado em Agronomia / Energia na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.

SANTOS, M. C. R. **Quantificação e remoção de íons de cobre em aguardente**. 2009. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Escola de Engenharia Mauá - Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2009.

SANTOS, N. C. B.; NACHILUK, K. Potencial da mandioca continua inexplorado. In: AGRIANUAL. **Anuário da agricultura brasileira**. São Paulo: Instituto FNP, 2009. p. 357-358.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química /Desenvolvimento de Processos)-Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO AS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. Estudo de mercado sobre a mandioca: farinha e fécula. Estudos de mercado SEBRAE/ESPM. 2008. 81p. Disponível em:  
<[http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/BDS.nsf/2AA42520A9A66B5783257405004FCB94/\\$File/01.relatorio\\_MANDIOCA.pdf](http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/BDS.nsf/2AA42520A9A66B5783257405004FCB94/$File/01.relatorio_MANDIOCA.pdf)>. Acesso em 13 mar. 2012.

SILVEIRA, A. M. Produção de aguardente. 2001. Disponível em:  
<<http://analgesi.co.cc/html/t6747.html>>. Acesso em: 16 jun. 2011.

SOUZA, L. S.; FIALHO, J. F. Cultivo da mandioca para a região do Cerrado. EMBRAPA Mandioca e Fruticultura, Sistemas de Produção, 8. 2003. p. 1-3. Disponível em:  
<[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca\\_cerrados/importancia.htm](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_cerrados/importancia.htm)>. Acesso em: 10 jun. 2011.

STELLA, F. M. **Efeito da filtração com resinas iônicas sobre a qualidade da cachaça**. 2010. 95 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)-Setor de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

STUPIELLO, J. P.; BALBO, W.; MARINO, E. A. **Curso de destilação: nível operacional**. Piracicaba: ESALQ/USP, 1972. 162 p.

SURMELY, R. et al. Hidrólise do amido. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. v. 3, cap.15, p. 377-448. (Série - Cultura de tuberosas amiláceas Latino Americanas).

UCHIMURA, M. S. Processo de produção de etanol anidro. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Curitiba: TECPAR, 2006. Disponível em: <<http://sbrt.ibict.br/acesoRT/2099>>. Acesso em: 19 jun. 2011.

VALLE, T. L.; FELTRAN, J. C.; CARVALHO, C. R. L. Mandioca para a produção de etanol. Campinas: IAC. p. 1-16. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/Tecnologias/Rtanolmandioca/mandioca.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2011.

VENTURINI FILHO, W. G.; MENDES, B. P. Fermentação alcoólica de raízes tropicais. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. v. 3. cap. 19. p. 530-575. (Série Cultura de tuberosas amiláceas Latino Americanas).

VIAFARMA. Etanol do milho para uso dermatológico, cosmético e farmacêutico. ALPURE 96. Disponível em: <[http://www.viafarmanet.com.br/conteudo/pdf/fol\\_alpure.pdf](http://www.viafarmanet.com.br/conteudo/pdf/fol_alpure.pdf)>. Acesso em: 22 jul. 2010.

VIAN, C. E. F. Neutro. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. Agência de Informação Embrapa . 2009. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01\\_121\\_22122006154842.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_121_22122006154842.html)>. Acesso em: 13 maio 2009.

VILPOUX, O. Processos de produção de fécula de mandioca: comparação Brasil, Tailândia e China. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. v. 3. cap.7. p. 143-175. (Série Cultura de tuberosas amiláceas Latino Americanas).

VOGEL, A. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002. 462 p.

ZARPELON, F. As especificações do etanol focadas para o mercado mundial. Agência de informação Embrapa , 2008. p. 1-9. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Especificacoes\\_do-Alcool\\_Focado\\_para\\_Mercado\\_Mundial\\_000fxgfcrtu02wyiv80soht9hal6t8qx.pdf](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Especificacoes_do-Alcool_Focado_para_Mercado_Mundial_000fxgfcrtu02wyiv80soht9hal6t8qx.pdf)>. Acesso em: 15 nov. 2008.

**ANEXOS**

## ANEXO 1

Tabela 89. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 1 (álcool metílico e alcoóis superiores) para o experimento 2, antes da adsorção com 2% de carvão ativado (C-117).

REPETIÇÕES	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C	ACIDEZ mg/L	BARBET minutos à 15°C	COLORAÇÃO Barbet
R1	72,99	55,20	37	SALMÃO
R2	71,63	62,40	35	SALMÃO
R3	71,63	61,60	40	SALMÃO
R4	66,19	58,40	38	SALMÃO
<b>MÉDIA</b>	<b>70,61</b>	<b>59,40</b>	<b>38</b>	<b>SALMÃO</b>

Tabela 90. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 1, após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117), na temperatura de 20°C.

TEMPO minuto	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
30	357,26	381,74	367,23	345,47	362,92	79,80	85,60	85,20	89,60	85,05	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR
60	379,02	330,96	346,37	339,12	348,87	75,60	81,60	86,40	98,40	85,50	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR
90	337,31	329,15	311,01	341,84	329,83	80,40	77,60	84,80	91,20	83,50	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR
120	322,80	311,92	312,83	390,80	334,59	88,00	84,80	92,00	98,40	90,80	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR
150	363,60	312,83	315,55	320,99	328,24	82,08	81,60	91,20	92,00	86,72	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR

**Observação:** Acima de 60 minutos fica difícil a visualização da cor da solução de Barbet (salmão), pois a cor violeta (rosa nítido) proveniente do permanganato de potássio torna-se desbotada, sendo assim, a cor foi adotada como incolor.

Tabela 91. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 1, após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C.

TEMPO minuto	TEMPERATURA DE 30°C												COR Barbet		
	CONDUTIVIDADE				ACIDEZ				BARBET						
	μS/m à 20°C				mg/L				minutos à 15°C						
R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	
30	386,27	375,39	391,71	415,29	<b>392,16</b>	90,40	105,60	103,80	97,20	<b>99,25</b>	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR
60	347,28	348,19	367,23	360,88	<b>355,90</b>	97,60	100,80	99,20	100,00	<b>99,40</b>	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR
90	344,56	346,37	351,81	389,90	<b>358,16</b>	105,60	101,60	104,00	104,00	<b>103,80</b>	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR
120	338,21	327,33	367,23	350,00	<b>345,69</b>	104,00	100,00	106,40	106,80	<b>104,30</b>	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR
150	342,75	379,92	374,48	372,67	<b>367,46</b>	101,76	101,60	102,40	108,80	<b>103,64</b>	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR

**Observação:** Acima de 60 minutos fica difícil a visualização da cor da solução de Barbet (salmão), pois a cor violeta (rosa nítido) proveniente do permanganato de potássio torna-se desbotada, sendo assim, a cor foi adotada como incolor.

Tabela 92. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) da solução 1, após adsorção em diferentes tempos de contato com 2% de carvão ativado (C-117), na temperatura de 40°C.

TEMPO minuto	TEMPERATURA DE 40°C												COR Barbet		
	CONDUTIVIDADE				ACIDEZ				BARBET						
	μS/m à 20°C				mg/L				minutos à 15°C						
R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	
30	424,35	485,11	422,54	467,88	<b>449,97</b>	111,00	106,80	107,52	119,20	<b>111,13</b>	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR
60	446,12	469,69	486,92	418,01	<b>455,18</b>	115,20	106,80	107,40	119,20	<b>112,15</b>	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR
90	397,15	399,87	398,97	402,59	<b>399,65</b>	111,60	103,20	114,40	114,40	<b>110,90</b>	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR
120	398,06	402,59	411,66	414,38	<b>406,67</b>	109,60	110,40	113,60	118,80	<b>113,10</b>	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR
150	498,71	460,62	404,41	401,69	<b>441,36</b>	116,00	108,60	114,40	122,40	<b>115,35</b>	> 60	> 60	> 60	> 60	INCOLOR

**Observação:** Acima de 60 minutos fica difícil a visualização da cor da solução de Barbet (salmão), pois a cor violeta (rosa nítido) proveniente do permanganato de potássio torna-se desbotada, sendo assim, a cor foi adotada como incolor.

## ANEXO 2

Tabela 93. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado para o experimento 4, antes de adsorção em carvão ativado (C-117).

REPETIÇÕES	CONDUTIVIDADE $\mu\text{S/m}$ à 20°C		ACIDEZ mg/L	BARBET min à 15°C				COLORAÇÃO Barbet
R1	88,86		996,00	10,00				SALMÃO
R2	116,97		991,20	11,00				SALMÃO
R3	92,49		1.000,80	10,00				SALMÃO
R4	143,26		984,00	15,00				SALMÃO
<b>MÉDIA</b>	<b>110,40</b>		<b>993,00</b>	<b>11,50</b>				

Tabela 94. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 20°C por 30 minutos.

CARVÃO mg	CONDUTIVIDADE $\mu\text{S/m}$ à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
4	154,15	140,54	141,45	153,24	147,35	1.000,80	1.041,60	1.044,00	1.044,00	1.032,60	13,00	12,00	12,00	10,00	11,75	SALMÃO
8	143,26	139,64	143,26	163,21	147,35	993,60	1.027,20	1.029,60	1.027,20	1.019,40	16,00	15,00	14,00	12,00	14,25	AMARELADO
12	201,30	179,53	157,77	223,96	190,64	1.000,80	1.017,60	1.029,60	1.022,40	1.017,60	20,00	19,00	23,00	21,00	20,75	AMARELADO
16	167,75	159,59	160,49	177,72	166,39	1.010,40	1.017,60	1.024,80	1.010,40	1.015,80	25,00	23,00	26,00	24,00	24,50	AMARELINHO
20	184,97	179,53	182,25	201,30	187,01	981,60	1.032,00	1.048,80	1.024,80	1.021,80	30,00	29,00	29,00	27,00	28,75	AMARELINHO

**Observação:** Os resultados do teste de Barbet acima de 20 minutos apresentaram difícil visualização da cor da solução de Barbet (salmão), pois a cor torna-se desbotada. Porém, com um fundo mais para o amarelado do que para o rosa.

Tabela 95. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C por 30 minutos.

CARVÃO mg	TEMPERATURA 30°C												COLORAÇÃO Barbet			
	CONDUTIVIDADE				ACIDEZ				BARBET							
	μS/m à 20°C				mg/L				minutos à 15°C							
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	
4	175,91	165,03	167,75	157,77	166,62	1.008,00	1.024,80	981,60	998,40	1.003,20	14,00	13,00	13,00	12,00	13,00	SALMÃO
8	184,07	163,21	167,75	189,51	176,14	1.012,80	1.022,40	984,00	979,20	999,60	17,00	16,00	16,00	15,00	16,00	AMARELADO
12	163,21	173,19	182,25	204,92	180,89	1.015,20	1.022,40	1.000,80	986,40	1.006,20	21,00	19,00	20,00	18,00	20,00	AMARELADO
16	190,42	203,11	183,16	219,43	199,03	1.020,00	1.022,40	993,60	986,40	1.005,60	24,00	23,00	25,00	24,00	24,00	AMARELINHO
20	246,63	197,67	203,11	246,63	223,51	1.017,60	1.020,00	974,40	993,60	1.001,40	27,00	26,00	29,00	30,00	28,00	AMARELINHO

**Observação:** Os resultados do teste de Barbet acima de 20 minutos apresentaram difícil visualização da cor da solução de Barbet (salmão), pois a cor torna-se desbotada. Porém, com um fundo mais para o amarelado do que para o rosa.

Tabela 96. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 40°C por 30 minutos.

CARVÃO mg	TEMPERATURA 40°C												COLORAÇÃO Barbet			
	CONDUTIVIDADE				ACIDEZ				BARBET							
	μS/m à 20°C				mg/L				minutos à 15°C							
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	
4	178,63	165,93	194,04	195,86	183,62	993,60	1.017,60	1.005,60	960,00	994,20	11,00	10,00	12,00	11,00	11,00	SALMÃO
8	163,21	168,65	388,08	188,60	227,14	998,40	1.017,60	1.022,40	1.003,20	1.010,40	13,00	14,00	15,00	15,00	14,25	AMARELADO
12	228,50	192,23	276,56	251,17	237,12	1.024,80	1.012,80	1.027,20	1.010,40	1.018,80	18,00	16,00	20,00	22,00	19,00	AMARELADO
16	230,31	208,55	198,58	255,70	223,29	1.008,00	1.027,20	1.032,00	1.008,00	1.018,80	23,00	23,00	24,00	23,00	23,25	AMARELINHO
20	277,46	253,89	248,45	250,26	257,52	1.005,60	1.020,00	1.029,60	988,80	1.011,00	24,00	24,00	29,00	28,00	26,25	AMARELINHO

**Observação:** Os resultados do teste de Barbet acima de 20 minutos apresentaram difícil visualização da cor da solução de Barbet (salmão), pois a cor torna-se desbotada. Porém, com um fundo mais para o amarelado do que para o rosa.

## ANEXO 3

Tabela 97. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado para o experimento 5, antes da adsorção em 0,05% de carvão ativado (C-117).

REPETIÇÕES	CONDUTIVIDADE				ACIDEZ		BARBET				COLORAÇÃO	
	µS/m à 20°C				mg/L		minutos à 15°C				Barbet	
R1	101,55				1.046,40		10,00					SALMÃO
R2	94,30				1.060,80		9,00					SALMÃO
R3	97,93				1.060,80		9,00					SALMÃO
R4	100,65				1.070,40		10,00					SALMÃO
<b>MÉDIA</b>					<b>1.059,60</b>		<b>9,50</b>					

Tabela 98. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após diferentes tempos de contato com 0,05% de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C.

TEMPO minuto	CONDUTIVIDADE				ACIDEZ		BARBET				COLORAÇÃO					
	µS/m à 20°C				mg/L		minutos à 15°C				Barbet					
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>MÉDIA</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>MÉDIA</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>MÉDIA</b>	
<b>30</b>	213,99	170,47	183,16	189,51	<b>189,28</b>	1.166,40	1.195,20	1.243,20	1.195,20	<b>1.200,00</b>	16,00	15,00	15,00	14,00	<b>15,00</b>	SALMÃO
<b>60</b>	248,45	196,76	236,66	192,23	<b>218,52</b>	1.164,00	1.176,00	1.236,00	1.161,60	<b>1.184,40</b>	21,00	18,00	21,00	19,00	<b>19,75</b>	AMARELADO
<b>90</b>	227,59	196,76	237,57	188,60	<b>212,63</b>	1.156,80	1.212,00	1.245,60	1.204,80	<b>1.204,80</b>	30,00	30,00	32,00	28,00	<b>30,00</b>	INCOLOR
<b>120</b>	195,86	238,47	178,63	194,04	<b>201,75</b>	1.192,80	1.176,00	1.238,40	1.214,40	<b>1.205,40</b>	30,00	30,00	31,00	30,00	<b>30,25</b>	INCOLOR
<b>150</b>	229,41	216,71	223,06	201,30	<b>217,62</b>	1.171,20	1.128,00	1.248,00	1.236,00	<b>1.195,80</b>	30,00	30,00	33,00	30,00	<b>30,75</b>	INCOLOR

**Observação:** Os resultados do teste de Barbet acima de 20 minutos apresentaram difícil visualização da cor da solução de Barbet (salmão), pois a cor torna-se desbotada. Porém, com um fundo mais para o amarelado do que para o rosa.

## ANEXO 4

Tabela 99. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol padrão, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

CARVÃO mg	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
0	57,54	44,78	56,98	45,96	51,32	8,80	7,20	8,00	7,20	7,80	45,00	40,00	44,00	42,00	42,75	SALMÃO
25	81,32	122,63	142,57	154,42	125,24	12,80	12,00	12,80	12,00	12,40	> 60	> 60	> 60	> 60	60,00	ROSA NÍTIDO
50	153,60	145,10	169,25	178,80	161,69	13,60	12,80	12,80	12,00	12,80	> 60	> 60	> 60	> 60	60,00	ROSA NÍTIDO
75	189,18	190,15	217,73	183,64	195,18	13,60	13,60	14,40	13,60	13,80	> 60	> 60	> 60	> 60	60,00	ROSA NÍTIDO
100	215,86	212,22	236,29	237,88	225,56	13,60	16,00	15,20	16,00	15,20	> 60	> 60	> 60	> 60	60,00	ROSA NÍTIDO

Tabela 100. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol padrão, após adsorção em diferentes concentrações de terra diatomácea, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

TERRA mg	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
0	57,54	44,78	56,98	45,96	51,32	8,80	7,20	8,00	7,20	7,80	45,00	40,00	44,00	42,00	42,75	SALMÃO
25	87,69	95,05	92,37	91,70	91,70	7,20	8,00	7,20	6,40	7,20	45,00	40,00	44,00	42,00	42,75	SALMÃO
50	83,65	88,22	80,21	90,21	85,57	8,00	8,00	7,20	7,20	7,60	45,00	40,00	44,00	42,00	42,75	SALMÃO
75	86,86	89,03	109,31	88,01	93,30	8,00	6,40	7,20	8,00	7,40	45,00	40,00	44,00	42,00	42,75	SALMÃO
100	107,23	94,73	99,88	97,68	99,88	8,00	7,20	8,00	8,00	7,80	45,00	40,00	44,00	42,00	42,75	SALMÃO

Tabela 101. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

CARVÃO mg	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
0	112,53	121,94	145,43	110,19	<b>122,52</b>	1.005,60	1.010,40	1.029,60	1.020,00	<b>1.016,40</b>	6,00	7,00	7,00	6,00	<b>6,50</b>	SALMÃO
25	306,74	230,56	229,01	221,44	<b>246,94</b>	1.123,20	1.132,80	1.142,40	1.142,40	<b>1.135,20</b>	30,00	30,00	30,00	30,00	<b>30,00</b>	INCOLOR
50	296,19	297,28	277,80	261,46	<b>283,18</b>	1.072,80	1.140,00	1.140,00	1.149,60	<b>1.125,60</b>	30,00	30,00	30,00	30,00	<b>30,00</b>	INCOLOR
75	330,90	320,24	358,58	383,64	<b>348,34</b>	1.116,00	1.173,60	1.164,00	1.178,40	<b>1.158,00</b>	30,00	30,00	30,00	30,00	<b>30,00</b>	INCOLOR
100	366,28	386,14	361,52	375,86	<b>372,45</b>	1.161,60	1.173,60	1.159,20	1.183,20	<b>1.169,40</b>	30,00	30,00	30,00	30,00	<b>30,00</b>	INCOLOR

Tabela 102. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol fortificado, após adsorção em diferentes concentrações de terra diatomácea, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

TERRA mg	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
0	112,53	121,94	145,43	110,19	<b>122,52</b>	1.005,60	1.010,40	1.029,60	1.020,00	<b>1.016,40</b>	6,00	7,00	7,00	6,00	<b>6,50</b>	SALMÃO
25	236,75	179,98	171,27	177,15	<b>191,29</b>	1.116,00	1.108,80	1.116,00	1.113,60	<b>1.113,60</b>	6,50	7,00	6,50	7,00	<b>6,75</b>	SALMÃO
50	200,97	192,47	180,35	178,36	<b>188,04</b>	1.120,80	1.118,40	1.125,60	1.120,80	<b>1.121,40</b>	6,50	7,00	6,50	7,00	<b>6,75</b>	SALMÃO
75	186,80	183,40	195,37	203,47	<b>192,26</b>	1.130,40	1.120,80	1.130,40	1.135,20	<b>1.129,20</b>	6,50	7,00	6,50	7,00	<b>6,75</b>	SALMÃO
100	207,93	220,05	198,75	174,97	<b>200,43</b>	1.123,20	1.128,00	1.137,60	1.132,80	<b>1.130,40</b>	6,50	7,00	6,50	7,00	<b>6,75</b>	SALMÃO



Tabela 105. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol de segunda, após adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

CARVÃO mg	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
0	474,39	478,38	481,03	492,61	481,60	18,40	18,40	19,20	18,40	18,60	6,50	7,00	7,00	6,50	6,75	SALMÃO
25	509,74	553,89	551,01	540,90	538,89	22,40	23,20	24,80	23,20	23,40	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	INCOLOR
50	592,79	571,70	574,30	570,64	577,36	24,80	25,60	28,00	26,40	26,20	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	INCOLOR
75	641,99	661,49	602,89	618,86	631,31	26,40	27,20	28,80	29,60	28,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	INCOLOR
100	684,93	671,72	664,90	648,04	667,40	29,60	28,80	31,20	30,40	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	INCOLOR

Tabela 106. Características físico-químicas (condutividade, acidez e Barbet) do etanol de segunda, após adsorção em diferentes concentrações de terra diatomácea, na temperatura de 30°C durante 90 minutos.

TERRA mg	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
0	474,39	478,38	481,03	492,61	481,60	18,40	18,40	19,20	18,40	18,60	6,50	7,00	7,00	6,50	6,75	SALMÃO
25	498,32	500,87	508,66	523,20	507,76	18,40	18,40	19,20	18,40	18,60	7,00	7,00	7,00	6,50	6,88	SALMÃO
50	523,80	545,74	531,44	517,95	529,73	17,60	17,60	18,40	19,20	18,20	7,00	7,00	7,00	6,50	6,88	SALMÃO
75	522,03	551,42	524,68	523,23	530,34	19,20	19,20	18,40	18,40	18,80	7,00	7,00	7,00	6,50	6,88	SALMÃO
100	567,60	522,35	504,20	517,83	528,00	18,40	20,00	19,20	19,20	19,20	7,00	7,00	7,00	6,50	6,88	SALMÃO

## ANEXO 5

Tabela 107. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de primeira, após adsorção em diferentes concentrações (0 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,50 g e 2,00 g) carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C por 90 minutos.

CARVÃO g	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
0,00	200,70	197,10	209,00	198,26	201,27	14,40	15,60	14,40	13,44	14,46	14,00	15,00	15,00	16,00	15,00	SALMÃO
0,50	406,10	397,95	347,30	319,40	367,69	22,80	24,00	21,60	22,80	22,80	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	ROSA
0,75	414,40	432,67	403,10	416,00	416,54	22,80	24,00	22,80	21,60	22,80	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	ROSA
1,00	448,80	437,90	437,00	418,10	435,45	24,00	22,80	22,80	22,80	23,10	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	ROSA
1,50	486,70	487,40	474,10	470,97	479,79	22,80	21,60	22,80	24,00	22,80	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	ROSA
2,00	531,70	501,60	490,20	507,45	507,74	24,00	22,80	24,00	22,80	23,40	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	ROSA

**Observação:** O teste de Barbet para o processo de adsorção do etanol no carvão ativado (C-177) apresentou coloração que variou de violeta (rosa nítido) para rosa desbotado à incolor (fundo rosinha).

Tabela 108. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de primeira, após adsorção em diferentes concentrações (0 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,50 g e 2,00 g) de carvão ativado (C-118CB), na temperatura de 30°C por 90 minutos.

CARVÃO g	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
0,00	217,00	216,00	201,20	207,60	210,45	14,40	16,80	15,60	14,40	15,30	14,00	15,00	15,00	14,00	14,50	SALMÃO
0,50	1.116,00	1.082,00	1.160,00	1.334,00	1.173,00	17,52	15,12	13,20	15,19	15,26	35,00	35,00	40,00	40,00	37,50	SALMÃO
0,75	1.578,00	1.447,00	1.681,00	1.722,00	1.607,00	16,08	12,00	12,00	15,60	13,92	35,00	35,00	40,00	45,00	38,75	SALMÃO
1,00	1.988,00	2.034,00	2.138,00	1.975,00	2.033,75	14,40	14,40	13,20	16,80	14,70	45,00	40,00	45,00	45,00	43,75	SALMÃO
1,50	2.853,00	2.632,00	2.819,00	2.720,00	2.756,00	14,40	12,00	13,61	12,00	13,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	SALMÃO
2,00	3.333,00	3.459,00	3.351,00	3.311,00	3.363,50	12,00	13,20	10,80	12,00	12,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	SALMÃO

**Observação:** O teste de Barbet para o processo de adsorção do etanol no carvão ativado (C-118CB) apresentou coloração que variou de violeta (rosa nítido) para rosa avermelhado à salmão.

Tabela 109. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após adsorção em diferentes concentrações (0 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,50 g e 2,00 g) de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C por 90 minutos.

CARVÃO g	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet				
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA	
	0,00	743,20	756,60	760,50	767,50	756,95	112,80	108,00	110,40	112,80	111,00	2,00		2,50	2,00	1,50	2,00
0,50	372,50	396,40	365,10	338,60	368,15	87,60	93,60	90,00	87,60	89,70	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	ROSA DESBOTADO
0,75	441,40	428,40	413,70	390,85	418,59	92,40	87,60	90,00	90,00	90,00	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	ROSA DESBOTADO
1,00	451,90	459,40	453,95	450,80	454,01	85,20	86,40	92,40	88,80	88,20	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	ROSA DESBOTADO
1,50	474,00	489,50	462,80	471,20	474,38	87,60	88,80	86,40	91,20	88,50	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	ROSA DESBOTADO
2,00	513,00	504,15	500,00	499,44	504,15	87,60	90,00	91,20	87,60	89,10	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45	ROSA DESBOTADO

**Observação:** O teste de Barbet para o processo de adsorção do etanol no carvão ativado (C-177) apresentou coloração que variou de violeta (rosa nítido) para rosa desbotado à incolor (fundo rosinha).

Tabela 110. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após adsorção em diferentes concentrações (0 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,50 g e 2,00 g) de carvão ativado (C-118CB), na temperatura de 30°C por 90 minutos.

CARVÃO g	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet				
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA	
	0,00	756,10	748,70	749,60	751,10	751,38	117,60	115,20	116,40	122,40	117,90	1,50		2,00	2,00	2,00	1,88
0,50	916,30	836,50	916,00	883,40	888,05	94,08	96,00	92,40	94,80	94,32	35,00	30,00	35,00	35,00	33,75	SALMÃO	
0,75	1.362,00	1.129,00	1.266,00	1.325,00	1.270,50	93,60	93,60	90,00	82,32	89,88	40,00	35,00	40,00	40,00	38,75	SALMÃO	
1,00	1.734,00	1.584,00	1.731,00	1.685,00	1.683,50	90,48	86,40	79,92	84,00	85,20	45,00	40,00	45,00	45,00	43,75	SALMÃO	
1,50	2.511,00	2.516,00	2.580,00	2.421,00	2.507,00	84,00	85,68	79,20	81,60	82,62	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	SALMÃO
2,00	3.169,00	3.017,00	3.323,00	2.977,00	3.121,50	77,52	81,60	84,00	72,00	78,78	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	SALMÃO

**Observação:** O teste de Barbet para o processo de adsorção do etanol no carvão ativado (C-118CB) apresentou coloração que variou de violeta (rosa nítido) para rosa avermelhado à salmão.

Tabela 111. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol do CERAT, após adsorção em diferentes concentrações (0 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,50 g e 2,00 g) de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C por 90 minutos.

CARVÃO g	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C					ACIDEZ mg/L					BARBET minutos à 15°C					COLORAÇÃO Barbet	
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA		
	0,00	396,60	387,85	400,53	426,25	402,81	90,00	81,60	84,00	88,80	86,10	6,50	6,00	6,50	7,00		6,50
0,50	1.721,00	1.792,00	1.913,00	1.795,00	1.805,25	87,12	91,20	90,00	93,60	90,48	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	INCOLOR
0,75	2.089,50	2.173,00	2.222,00	2.184,00	2.167,13	89,52	88,80	93,60	96,00	91,98	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	INCOLOR
1,00	2.546,00	2.673,00	2.734,00	2.608,00	2.640,25	108,00	103,20	108,00	110,40	107,40	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	INCOLOR
1,50	3.306,00	3.537,00	3.458,00	3.287,00	3.397,00	108,00	112,80	114,24	112,80	111,96	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	INCOLOR
2,00	4.105,00	3.966,00	4.193,00	4.017,00	4.070,25	105,60	117,60	120,00	122,40	116,40	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	INCOLOR

**Observação:** O teste de Barbet para o processo de adsorção do etanol no carvão ativado (C-177) apresentou coloração que variou de violeta (rosa nítido) para rosa desbotado à incolor (fundo rosinha).

Tabela 112. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol do CERAT, após adsorção em diferentes concentrações (0 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,50 g e 2,00 g) de utilizando carvão ativado (C-118CB), na temperatura de 30°C por 90 minutos.

CARVÃO g	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C					ACIDEZ mg/L					BARBET minutos à 15°C					COLORAÇÃO Barbet	
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA		
	0,00	377,00	417,65	427,87	429,53	413,01	84,00	81,60	82,80	91,20	84,90	7,00	6,00	6,50	7,00		6,63
0,50	2.921,00	2.920,00	2.986,00	2.995,00	2.955,50	13,20	12,00	12,00	12,00	12,30	25,00	20,00	20,00	25,00	22,50	22,50	SALMÃO
0,75	3.870,00	4.161,00	3.884,00	4.023,00	3.984,50	13,20	10,80	9,60	10,80	11,10	25,00	25,00	25,00	30,00	26,25	26,25	SALMÃO
1,00	4.865,00	5.114,00	5.060,00	4.954,00	4.998,25	14,40	9,60	8,40	10,80	10,80	30,00	25,00	25,00	30,00	27,50	27,50	SALMÃO
1,50	6.362,00	6.087,00	6.032,00	6.078,00	6.139,75	9,60	7,20	7,20	7,20	7,80	30,00	25,00	30,00	30,00	28,75	28,75	SALMÃO
2,00	7.604,00	7.452,00	7.805,00	7.488,00	7.587,25	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	SALMÃO

**Observação:** O teste de Barbet para o processo de adsorção do etanol no carvão ativado (C-118CB) apresentou coloração que variou de violeta (rosa nítido) para rosa avermelhado à salmão.

## ANEXO 6

Tabela 113. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após adsorção em diferentes tempos de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos) e concentrações (0 g; 0,40 g; 0,80 g; 1,20 g e 1,60 g) de carvão ativado (C-117), na temperatura de 30°C.

TEMPO minuto	CARVÃO g	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
		R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
30	0,00	730,60	748,65	752,15	750,25	<b>745,41</b>	115,20	120,00	110,40	108,00	<b>113,40</b>	3,00	2,50	3,00	2,75	<b>2,81</b>	SALMÃO
	0,40	379,05	373,30	373,60	436,80	<b>390,69</b>	77,40	68,40	68,40	61,20	<b>68,85</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	0,80	491,80	489,55	500,65	496,35	<b>494,59</b>	52,80	66,60	68,00	72,00	<b>64,85</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	1,20	543,80	532,15	566,65	540,20	<b>545,70</b>	52,80	66,60	66,00	63,60	<b>62,25</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	1,60	599,60	582,40	587,05	586,10	<b>588,79</b>	48,00	69,60	64,80	53,40	<b>58,95</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
60	0,00	741,80	746,50	750,15	731,40	<b>742,46</b>	111,60	120,00	105,60	108,00	<b>111,30</b>	2,50	2,50	3,00	2,75	<b>2,69</b>	SALMÃO
	0,40	332,80	363,05	398,85	395,05	<b>372,44</b>	75,60	66,60	69,60	67,80	<b>69,90</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	0,80	492,05	489,75	506,90	472,90	<b>490,40</b>	60,00	68,40	69,60	50,40	<b>62,10</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	1,20	548,60	542,30	572,80	545,20	<b>552,23</b>	48,00	67,20	64,00	54,00	<b>58,30</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	1,60	563,90	586,40	594,10	599,75	<b>586,04</b>	46,40	60,00	64,80	56,40	<b>56,90</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
90	0,00	740,70	741,30	748,35	748,60	<b>744,74</b>	114,60	110,40	110,40	112,80	<b>112,05</b>	3,00	2,50	3,00	2,75	<b>2,81</b>	SALMÃO
	0,40	408,50	397,60	398,55	369,20	<b>393,46</b>	55,20	75,60	69,60	67,20	<b>66,90</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	0,80	492,20	510,45	500,10	470,25	<b>493,25</b>	54,00	66,00	69,60	54,00	<b>60,90</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	1,20	552,80	556,30	568,85	545,70	<b>555,91</b>	51,60	69,60	64,80	55,20	<b>60,30</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	1,60	555,60	579,80	593,40	585,10	<b>578,48</b>	52,80	62,40	66,00	55,20	<b>59,10</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
120	0,00	731,00	736,80	745,50	744,30	<b>739,40</b>	112,80	108,00	120,00	105,60	<b>111,60</b>	2,50	2,50	3,00	2,75	<b>2,69</b>	SALMÃO
	0,40	389,20	380,10	403,30	412,15	<b>396,19</b>	52,80	76,80	78,00	67,20	<b>68,70</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	0,80	499,15	480,65	524,55	545,35	<b>512,43</b>	56,40	73,20	69,60	55,20	<b>63,60</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	1,20	542,90	567,10	532,75	553,40	<b>549,04</b>	50,40	68,40	67,20	50,40	<b>59,10</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	1,60	598,50	584,90	565,60	613,10	<b>590,53</b>	48,00	67,20	64,80	57,60	<b>59,40</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
150	0,00	747,00	753,20	756,60	748,15	<b>751,24</b>	116,40	109,20	111,60	115,20	<b>113,10</b>	2,75	2,50	3,00	2,75	<b>2,75</b>	SALMÃO
	0,40	395,20	391,45	406,55	384,15	<b>394,34</b>	54,00	75,20	78,00	60,00	<b>66,80</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	0,80	489,60	489,65	513,50	535,40	<b>507,04</b>	57,60	70,80	64,80	55,20	<b>62,10</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	1,20	565,15	548,80	558,20	585,25	<b>564,35</b>	56,00	57,60	62,40	52,80	<b>57,20</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO
	1,60	574,05	573,75	591,25	603,45	<b>585,63</b>	52,20	57,60	57,60	50,40	<b>54,45</b>	>45	>45	>45	>45	>45	ROSA DESBOTADO

**Observação:** O teste de Barbet apresentou coloração que variou de violeta (rosa nítido) para rosa desbotado à incolor. Acima de 60 minutos fica difícil a visualização da cor da solução de Barbet (salmão), pois a cor violeta proveniente do permanganato de potássio aproxima-se do incolor (fundo rosinha).

## ANEXO 7

Tabela 114. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após troca iônica em resina aniônica (A-500), na temperatura ambiente, na vazão de 10 mL/min e processo de lavagem da resina com água destilada.

TEMPO minuto	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
0	498,43	709,38	680,40	674,20	<b>640,60</b>	7,20	7,20	9,60	10,80	<b>8,70</b>	45,00	45,00	45,00	45,00	<b>45,00</b>	SALMÃO
15	112,30	284,73	103,84	157,67	<b>164,64</b>	7,20	8,40	8,40	8,40	<b>8,10</b>	16,00	16,00	15,00	18,00	<b>16,25</b>	SALMÃO
30	89,60	132,50	67,49	97,53	<b>96,78</b>	7,20	7,20	7,20	7,20	<b>7,20</b>	27,00	28,00	30,00	25,00	<b>27,50</b>	SALMÃO
45	73,90	104,66	60,81	78,02	<b>79,35</b>	9,60	7,20	7,20	9,60	<b>8,40</b>	27,00	28,00	30,00	25,00	<b>27,50</b>	SALMÃO
60	83,36	91,14	59,04	72,28	<b>76,45</b>	8,40	8,40	8,40	8,40	<b>8,40</b>	27,00	28,00	30,00	25,00	<b>27,50</b>	SALMÃO
75	75,12	86,16	61,70	77,97	<b>75,24</b>	7,20	7,20	7,20	9,60	<b>7,80</b>	27,00	28,00	30,00	25,00	<b>27,50</b>	SALMÃO
90	70,43	88,66	68,50	76,20	<b>75,95</b>	7,20	7,20	7,20	8,40	<b>7,50</b>	27,00	28,00	30,00	25,00	<b>27,50</b>	SALMÃO
105	59,53	85,82	74,90	74,35	<b>73,65</b>	7,20	7,20	7,20	9,60	<b>7,80</b>	27,00	28,00	30,00	25,00	<b>27,50</b>	SALMÃO
120	73,72	90,38	71,21	80,01	<b>78,83</b>	7,20	7,20	8,40	9,60	<b>8,10</b>	27,00	28,00	30,00	25,00	<b>27,50</b>	SALMÃO

Observação: No processo de troca iônica aniônica, o teste de Barbet apresentou coloração que variou de violeta (rosa nítido) para rosa avermelhado à salmão.

Tabela 115. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, após troca iônica em resina aniônica (A-500), na temperatura ambiente, na vazão de 10 mL/min e processo de lavagem da resina com etanol neutro.

TEMPO minuto	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
0	54,49	81,69	54,21	66,43	<b>64,20</b>	8,40	8,40	10,80	9,60	<b>9,30</b>	32,00	35	30	33	<b>32,50</b>	SALMÃO
15	62,37	67,55	63,28	57,78	<b>62,74</b>	7,20	9,60	10,80	8,40	<b>9,00</b>	32,00	35	30	33	<b>32,50</b>	SALMÃO
30	62,85	69,86	59,80	57,64	<b>62,54</b>	8,40	8,40	9,60	10,80	<b>9,30</b>	32,00	35	30	33	<b>32,50</b>	SALMÃO
45	60,11	67,98	65,13	56,73	<b>62,49</b>	8,40	8,40	10,80	8,40	<b>9,00</b>	32,00	35	30	33	<b>32,50</b>	SALMÃO
60	61,55	61,64	58,53	58,43	<b>60,04</b>	8,40	8,40	9,60	8,40	<b>8,70</b>	32,00	35	30	33	<b>32,50</b>	SALMÃO
75	61,12	60,68	69,85	60,60	<b>63,06</b>	8,40	8,40	9,60	10,80	<b>9,30</b>	32,00	35	30	33	<b>32,50</b>	SALMÃO
90	61,95	67,93	70,43	66,34	<b>66,66</b>	8,40	8,40	9,60	8,40	<b>8,70</b>	32,00	35	30	33	<b>32,50</b>	SALMÃO
105	62,46	70,92	74,44	64,23	<b>68,02</b>	8,40	8,40	9,60	10,80	<b>9,30</b>	32,00	35	30	33	<b>32,50</b>	SALMÃO
120	60,52	59,82	68,53	68,72	<b>64,39</b>	8,40	8,40	9,60	9,60	<b>9,00</b>	32,00	35	30	33	<b>32,50</b>	SALMÃO

Observação: No processo de troca iônica aniônica, o teste de Barbet apresentou coloração que variou de violeta (rosa nítido) para rosa avermelhado à salmão.

Tabela 116. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol produto da coluna de troca iônica aniônica (A-500), lavada com água destilada ou com etanol neutro, após adsorção em 1% de carvão ativado na temperatura de 30°C por 90 minutos.

LAVAGEM DA COLUNA	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
água	604,03	620,70	493,93	589,43	577,03	19,20	16,80	21,60	19,20	19,20	42,00	45,00	43,00	45,00	43,75	ROSA DESBOTADO
etanol	385,00	433,20	406,55	408,68	408,36	21,60	16,80	19,20	18,00	18,90	43,00	45,00	40,00	45,00	43,25	ROSA DESBOTADO

**Observação:** No processo de adsorção em carvão, o teste de Barbet apresentou coloração que variou de violeta (rosa nítido) para rosa desbotado à incolor (fundo rosinha).

Tabela 117. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol produto da adsorção em carvão ativado (C-117), após troca iônica em resina catiônica (C-160H), na temperatura ambiente, na vazão de 10 mL/min e processo de lavagem da resina catiônica com água destilada.

TEMPO minuto	CONDUTIVIDADE µS/m à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
0	1.424,75	2.686,25	1.818,00	2.390,25	2.079,81	8,40	9,60	8,40	9,60	9,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	INCOLOR
15	520,40	447,70	451,40	447,90	466,85	26,40	24,00	22,80	26,40	24,90	40,00	45,00	42,00	45,00	43,00	INCOLOR
30	222,20	182,67	186,07	197,57	197,13	25,20	26,40	25,20	27,60	26,10	40,00	45,00	42,00	45,00	43,00	INCOLOR
45	175,23	148,03	145,13	154,78	155,79	26,40	28,80	28,80	26,40	27,60	40,00	45,00	42,00	45,00	43,00	INCOLOR
60	169,90	148,00	139,40	147,77	151,27	27,60	28,80	26,40	26,40	27,30	40,00	45,00	42,00	45,00	43,00	INCOLOR

**Observação:** No processo de troca iônica catiônica, o teste de Barbet apresentou coloração que variou de violeta (rosa nítido) para rosa desbotado à incolor (fundo rosinha).

Tabela 118. Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol produto da adsorção em carvão ativado (C-117), após troca iônica em resina catiônica (C-160H), na temperatura ambiente, na vazão de 10 mL/min e processo de lavagem da resina catiônica com etanol neutro.

TEMPO minuto	CONDUTIVIDADE $\mu\text{S/m}$ à 20°C				ACIDEZ mg/L				BARBET minutos à 15°C				COLORAÇÃO Barbet			
	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2	R3	R4	MÉDIA	R1	R2		R3	R4	MÉDIA
0	53,15	58,00	62,11	53,80	56,77	8,40	9,60	10,80	10,80	9,90	25,00	25,00	25,00	22,00	24,25	INCOLOR
15	75,22	85,30	80,52	78,29	79,83	24,00	25,20	26,40	25,20	25,20	42,00	45,00	40,00	45,00	43,00	INCOLOR
30	77,61	89,66	85,83	81,68	83,70	26,40	25,20	28,80	25,20	26,40	42,00	45,00	40,00	45,00	43,00	INCOLOR
45	80,81	91,29	88,68	83,63	86,10	25,20	25,20	26,40	26,40	25,80	42,00	45,00	40,00	45,00	43,00	INCOLOR
60	84,97	104,00	89,85	84,28	90,78	27,60	28,80	28,80	31,20	29,10	42,00	45,00	40,00	45,00	43,00	INCOLOR

**Observação:** No processo de troca iônica catiônica, o teste de Barbet apresentou coloração que variou de violeta (rosa nítido) para rosa desbotado à incolor (fundo rosinha).









CONCENTRAÇÃO DE ACETALDEÍDO (mg/L)						
PROCESSO DE PURIFICAÇÃO	REPETIÇÕES					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
MÉDIA						
antes	101,11	96,67	97,57	97,98		98,33
após (minutos)						
60	/	96,72	/	/	/	/
90	/	95,58	/	/	/	/
120	95,58	/	/	/	/	/
<b>MÉDIA</b>						<b>95,96</b>