

**Estudo do processo de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  de cachaça  
artesanal visando adequação à legislação vigente**

**ROMULO CORIOLANO DUTRA**

**2015**

**ROMULO CORIOLANO DUTRA**

**Estudo do processo de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  de cachaça artesanal visando  
adequação à legislação vigente**

Trabalho de Conclusão de curso apresentada à  
Universidade de Brasília, como parte das  
exigências do programa de graduação em  
Química Tecnológica, para obtenção do título  
de Bacharel.

Orientador (a): Prof. Dra. Andressa Regina  
Vasques Mendonça

**BRASÍLIA**  
**DISTRITO FEDERAL - BRASIL**  
**2015**

“Melhorar o mundo é melhorar os seres humanos. A compaixão é a compreensão da igualdade de todos os seres, é o que nos dá força interior. Se só pensarmos em nós mesmos, nossa mente fica restrita. Podemos nos tornar mais felizes e, da mesma forma, comunidades, países, um mundo melhor. A medicina já constatou que quem é mais feliz tem menos problemas de saúde. Quando cultivamos a compaixão temos mais saúde”.

*Dalai Lama*

## AGRACEDIMENTOS

*Agradeço antes de tudo à minha família, pois sem o apoio deles nada seria possível.*

*Agradeço aos meus amigos por toda a compreensão que me ofereceram quando preferi ficar em casa escrevendo a sair e me divertir. Pelo apoio sempre que era necessário repetir alguma análise e pelo auxílio com correções adversas.*

*A minha orientadora de trabalho de conclusão de curso, Professora Andressa Regina Vasques Mendonça pela excelente orientação, sempre sanando dúvidas de última hora.*

*Agradeço ao Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) pelo fornecimento da resina dos reagentes.*

*Ao Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica (LaQuiMeT) pela aparelhagem utilizada e pelo local de realização de boa parte do presente trabalho.*

*Agradeço aos técnicos da central de ensino de analítica: Diego, Yuri e Patrícia pelo apoio e auxílio nas análises.*

*Aos meus colegas de laboratório pelo apoio e discussão acerca de temas relacionados.*

*Aos meus colegas de curso e laboratório por fazerem parte desta jornada tão difícil em nossas vidas.*

*Agradeço a todos que me apoiaram em qualquer parte da concepção do presente projeto.*

## ÍNDICE GERAL

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	VII
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	VIII
<b>LISTA DE EQUAÇÕES</b> .....	IX
<b>SÍMBOLOS E NOMECLATURA</b> .....	XI
<b>RESUMO</b> .....	XIII
<b>ABSTRACT</b> .....	XIV
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	2
2.1. A cachaça .....	2
2.2. Produção da cachaça .....	3
2.3. Impurezas da cachaça .....	4
2.3.1. Carbamato de etila (eretano/uretana) .....	5
2.3.1.1 Rotas de formação do carbamato de etila .....	6
2.3.1.2. Remoção do carbamato de etila .....	7
2.4. Cobre.....	7
2.4.1. Legislação referente ao teor de cobre em cachaças .....	7
2.4.2. Quantificação dos níveis de cobre presentes na cachaça .....	8
2.4.3. Métodos de remoção do cobre .....	8
2.4.3.1. Adsorção em carvão ativado .....	8
2.4.3.2. Adsorção em argilas .....	9
2.4.3.3. Técnica da bidestilação/tridestilação .....	10
2.4.3.4. Resina de troca iônica .....	10
2.4.3.4.1. Tipos de resina de troca iônica.....	11
2.4.3.4.2. Resina de troca iônica catiônica de ácido forte.....	12
2.4.3.4.3. Troca iônica.....	13
2.4.3.4.4. Regeneração da resina .....	15
2.4.3.4.5. Coluna de troca iônica .....	15
2.4.4. Comparação dos métodos de remoção de $\text{Cu}^{2+}$ .....	16
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	18
3.1. Determinação dos teores de $\text{Cu}^{2+}$ .....	18
3.2. Análise quantitativa .....	19
3.3. Estudo de caso: Adequação do pequeno produtor à legislação vigente.....	20

3.3.1. Descrição da resina utilizada .....	26
3.4. Custos .....	28
3.4.1. Custo Fixo .....	28
3.4.2. Custo Variável .....	29
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
4.1. Ensaio quantitativo da concentração de $\text{Cu}^{2+}$ nas amostras de cachaça .....	31
4.2. Curva de ruptura (“Breakthrough”) .....	33
4.3. Capacidade de adsorção da resina de troca iônica .....	33
4.4. Dimensionamento da coluna de troca iônica .....	34
4.5. Custo de implantação.....	35
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>39</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>40</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>46</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Padrão de identidade e qualidade de cachaças.....	2
<b>Tabela 2</b> - Apanhado geral dos principais contaminantes em cachaças.....	5
<b>Tabela 3</b> - Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de íons $\text{Cu}^{2+}$ .....	16
<b>Tabela 4</b> - Valores de absorbância obtidos para construção da curva analítica.....	31
<b>Tabela 5</b> - Dados obtidos pela técnica EAA para amostra de cachaça sem rótulo	32
<b>Tabela 6</b> - Tratamento estatístico dos dados utilizando as equações 17 – 22.....	32
<b>Tabela 7</b> - Dados de dimensionamento de coluna obtidos pela aplicação das equações 24 – 37.....	34
<b>Tabela 8</b> - Características técnicas da bomba selecionada.....	36
<b>Tabela 9</b> - Valores de custo dos principais itens utilizados.....	36
<b>Tabela 10</b> - Custos relativos à implantação da nova etapa de purificação da cachaça artesanal utilizando resina de troca iônica amberlite IR 120 Plus. ....	37

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Fluxograma geral da produção de cachaça de alambique.....	4
<b>Figura 2</b> - Rotas naturais de formação do carbamato de etila.....	6
<b>Figura 3</b> - Estrutura física de um carvão ativado .....	9
<b>Figura 4</b> - Estrutura química de estireno (I) e divinil-benzeno (II).....	11
<b>Figura 5</b> - Estrutura de uma resina de troca iônica catiônica.....	12
<b>Figura 6</b> - Troca iônica binária genérica .....	14
<b>Figura 7</b> - Curva de ruptura (Breakthrough).....	15
<b>Figura 8</b> - Fluxograma metodológico adotado para o presente trabalho .....	18
<b>Figura 9</b> - Processo de emissão da lâmpada de cátodo oco .....	19
<b>Figura 10</b> - Aparelhagem utilizada para a construção da curva de breakthrough.	22
<b>Figura 11</b> - Figura esquemática de uma miçanga de troca iônica.....	27
<b>Figura 12</b> - Gráfico da concentração de íons $\text{Cu}^{2+}$ versus sinal analítico (absorbância).	31
<b>Figura 13</b> - Curva de ruptura construída experimentalmente com ajuste sigmoidal .....	33
<b>Figura 14</b> - Bomba peristáltica selecionada DMC 100-1 .....	35

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b> – Formação do cianeto de cobre .....	6
<b>Equação 2</b> – Decomposição do cianeto de cobre em cianogênio .....	6
<b>Equação 3</b> – Decomposição do cianogênio .....	6
<b>Equação 4</b> – Formação do carbamato de etila .....	6
<b>Equação 5</b> – Mecanismo de troca iônica .....	11
<b>Equação 6</b> – Troca iônica com resina fortemente ácida .....	12
<b>Equação 7</b> – Equação de troca iônica .....	13
<b>Equação 8</b> – Equilíbrio de troca iônica.....	13
<b>Equação 9</b> – Estequiometria sobre o sólido.....	13
<b>Equação 10</b> – Estequiometria na solução .....	13
<b>Equação 11</b> – Rearranjo da estequiometria no sólido.....	13
<b>Equação 12</b> – Rearranjo da estequiometria na solução .....	13
<b>Equação 13</b> – Substituição na equação de equilíbrio.....	13
<b>Equação 14</b> – Fração de íons B na superfície .....	13
<b>Equação 15</b> – Fração de íons B na solução.....	13
<b>Equação 16</b> – Isoterma de troca iônica .....	13
<b>Equação 17</b> – Média .....	19
<b>Equação 18</b> – Desvio padrão dos resíduos da curva ( $s_{y/x}$ ).....	19
<b>Equação 19</b> – Desvio padrão da curva ( $s_{x_0}$ ) .....	19
<b>Equação 20</b> – Intervalo de confiança.....	20
<b>Equação 21</b> – Coeficiente de variação.....	20
<b>Equação 22</b> – Limite de detecção .....	20
<b>Equação 23</b> – Capacidade de troca iônica .....	23
<b>Equação 24</b> – Densidade aparente do leito .....	23
<b>Equação 25</b> – Densidade do líquido de trabalho .....	23
<b>Equação 26</b> – Densidade aparente da resina.....	24
<b>Equação 27</b> – Porosidade do leito.....	24
<b>Equação 28</b> – Vazão de trabalho teórica .....	24
<b>Equação 29</b> – Massa de cobre retida.....	25
<b>Equação 30</b> – Massa de cobre retida por ciclo .....	25
<b>Equação 31</b> – Massa de resina .....	25
<b>Equação 32</b> – Volume de resina .....	25

<b>Equação 33</b> – Área de secção transversal da coluna de troca iônica .....	25
<b>Equação 34</b> – Raio da coluna de troca iônica .....	25
<b>Equação 35</b> – Velocidade superficial de massa .....	25
<b>Equação 36</b> – Número de Reynolds.....	26
<b>Equação 37</b> – Perda de carga (equação de Ergun).....	26
<b>Equação 38</b> – Depreciação mensal .....	28
<b>Equação 39</b> – Manutenção mensal .....	29
<b>Equação 40</b> – Custo variável por unidade .....	29
<b>Equação 41</b> – Rateio de custos fixos .....	29
<b>Equação 42</b> – Incremento de custo unitário.....	30

## SIMBOLOGIA E NOMECLATURA

- $a$  – Coeficiente linear na equação da reta de ajuste da curva analítica.
- $A_{secc\tilde{a}o}$  - Área da secção transversal ( $m^2$ ).
- $b$  - Inclinação da curva analítica.
- $C_{man}$  - Custo de manutenção (R\$).
- $C_v$  - Custos variáveis (R\$).
- $C_{vu}$  - Custo variável por unidade (R\$).
- $[Cu_0^{2+}]$  - Concentração de cobre da solução de entrada ( $g.L^{-1}$ ).
- $[Cu_T^{2+}]$  - Concentração de cobre no ponto de 5 ppm ( $g.L^{-1}$ ).
- $D_l$  - Densidade do líquido de teste ( $g.mL^{-1}$ ).
- $D_R$  - Densidade aparente da resina ( $Kg.m^{-3}$ ).
- $D_{m\tilde{e}s}$  - Depreciação mensal (R\$).
- $D_p$  - Diâmetro do leito (m).
- $g_c$  – Gravidade ( $m^2.s^{-1}$ ).
- $Inc_{uni}$  - Incremento no custo de produção unitário (R\$).
- $L$  - Altura do leito (m).
- $m_a$  – Número de amostras.
- $m$  - Massa de resina utilizada (g).
- $m_r$  - Massa de resina utilizada (g).
- $m_a$  - Massa de água utilizada (g).
- $m_{b+l+r}$  - Massa do balão mais o líquido de teste mais a resina (g).
- $M_{Cu}$  - Massa de cobre (g).
- $M_{Cu}^{ciclo}$  – Massa de cobre por ciclo(g).
- $M_{res}$  - Massa de resina (g).
- $M_{prev}$  - Gasto de manutenção preventiva ao longo da vida útil (R\$).
- $n$  - Número de padrões.
- $q_e$  - Capacidade de adsorção da resina ponto a ponto ( $g_{Cu}.g_{resina}^{-1}$ ).
- $Q_v$  – Quantidade de unidades vendida por mês.
- $R$  - Raio da coluna de troca iônica (m).
- $RC_{fix}$  - Rateio de custos fixos (R\$).
- $Re$  – Numero de Reynolds.
- $s_{y/x}$  - Desvio padrão dos resíduos da curva.

$s_{x0}$  - Desvio padrão da curva.  
 $t$  - Tempo teórico de trabalho (s).  
 $T_{95,2}$  - Valor T de student para dois níveis de confiança.  
 $v$  - Volume do balão volumétrico (mL).  
 $V$  - Volume de solução até o ponto de quebra (L).  
 $V_{res}$  - Volume de resina (m<sup>3</sup>).  
 $v_s$  - Velocidade superficial de massa (m.s<sup>-1</sup>).  
 $V_{sis}$  - Valor do sistema (R\$).  
 $V_t$  - Vazão de trabalho (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>).  
 $Vol_t$  - Volume total (m<sup>3</sup>).  
 $V_u$  - Vida útil (meses).  
 $\bar{x}$  - Concentração média das amostras (mg.L<sup>-1</sup>).  
 $\overline{X_{cu}}$  - Concentração de cobre na solução (mg.L<sup>-1</sup>).  
 $x_m$  - Concentração da amostra (mg.L<sup>-1</sup>).  
 $x_i$  - Concentração do padrão i (mg.L<sup>-1</sup>).  
 $\bar{x}_i$  - Média das concentrações dos padrões (mg.L<sup>-1</sup>).  
 $\bar{y}$  - Média das medias instrumentais dos padrões da curva analítica (u.a.).  
 $y_f$  - Valores instrumentais medidos (u.a.).  
 $\hat{y}_f$  - Valores estimados pela curva analítica (u.a.).  
 $y_0$  - Média do valor das medidas instrumentais da amostra (u.a.).  
 $\Delta P$  - Queda de pressão (Kg.m<sup>-2</sup>).  
 $\rho_b$  - Densidade bulk, ou densidade aparente do leito (Kg.m<sup>-3</sup>).  
 $\varepsilon$  - Porosidade relativa do leito.  
 $\mu$  - Viscosidade dinâmica do fluido de serviço (Kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>).

## RESUMO

DUTRA, Romulo Coriolano. **Estudo do processo de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  de cachaça artesanal visando adequação à legislação vigente.** Universidade de Brasília, Julho de 2015. Orientador(a): Andressa Regina Vasques Mendonça.

A cachaça é um dos produtos nacionais mais valorizados mundialmente, com uma produção anual de 800 milhões de litros. O processo de produção, em si, pouco evoluiu desde o período colonial, no qual as cachaças mais valorizadas continuam sendo as destiladas em alambique de cobre. O cobre liberado pela oxidação natural do alambique é nocivo ao organismo e, por essa razão, atualmente existem legislações que limitam a quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  a ser encontrada em destilados ( $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ). A maior parte dos produtos artesanais não se adequa à legislação, o que impede que sejam legalmente comercializados. Seguindo esse escopo, o presente trabalho teve como objetivo, primeiramente, realizar um estudo da viabilidade técnico-econômica dos processos de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  de cachaça artesanal visando adequação à legislação vigente. Após o estudo, o melhor processo em termos de eficiência na capacidade de remoção dos íons de cobre foi aplicado em escala de bancada. Para isto, uma amostra de cachaça artesanal foi caracterizada e o processo de remoção de íons de cobre por resina de troca iônica foi utilizado para adequar esta à legislação vigente. Assim, o pequeno produtor, poderá, por meio dos dados obtidos em “scale-up”, implementar uma nova etapa de processo, garantindo a qualidade de seu produto. Por meio dos dados obtidos foi possível concluir que o processo é viável, chegando a remover  $8,011 \text{ mg de cobre.g}^{-1}$  de resina até o ponto de ruptura de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de cobre. O valor de venda final da cachaça após processo de troca iônica, aumentou somente 3% em relação ao seu valor de venda inicial.

**Palavras-chave:** Cachaça artesanal, resina de troca iônica, íons cobre.

## ABSTRACT

DUTRA, Romulo Coriolano. **Study of Cu<sup>2+</sup> removing processes in crafted cachaça (sugar spirit) aiming the adaptation to the current legislation.** University of Brasilia, July 2015. Advisor: Andressa Regina Vasques de Mendonça.

The cachaça (sugar spirit) is one of the most valued national products worldwide, with annual production of 800 million liters. The process itself has barely evolved since the colonial period, in which the most valued cachaças remain as the distilled in cooper alembics ones. The released cooper from the alembic natural oxidation is harmful to the organism and, for this reason there is a limiting legislation over the amount of Cu<sup>2+</sup> found in this spirits (5 mg.L<sup>-1</sup>). The large part of crafts doesn't fit the legislation, which prevents them from being legally sold. Following this scope, the present work had as first objective, the study over the technical and economic viability of Cu<sup>2+</sup> removing processes on crafted cachaças aiming the adaptation to the current legislation. After the study, the best process in terms of efficiency over the removal of cooper ions was applied on bench scale. For this, a crafted cachaça sample was characterized and the ion exchange process on ionic exchanger resins was applied to match it with the current legislation. So, the small producer can, by scale-up data, implement a new process step, ensuring his product quality. By the obtained data was concluded that the implemented process is viable, removing 8,011 mg of cooper.g<sup>-1</sup> resin until the breaking point of 5mg.L<sup>-1</sup> of cooper. The selling value after the ionic exchange process only increased 3% compared to its original price.

**Key words:** Crafted cachaça, Ionic exchange resin, cooper ions.

## 1. INTRODUÇÃO

O termo cachaça é utilizado para designar o destilado da cana de açúcar produzido exclusivamente no Brasil segundo o Decreto nº 4.062 de 2001<sup>1</sup>, cujo teor alcoólico varia de 38 a 48 % (v/v).<sup>2</sup> De forma similar, existe também a água ardente, cuja definição de acordo com a instrução normativa nº 13 de 29 de junho de 2005 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), corresponde ao destilado com teor alcoólico de 38 a 54% (v/v).<sup>2</sup>

O Brasil produz em média 800 milhões de litros de cachaça ao ano sendo que os maiores produtores são os estados de: São Paulo, Minas Gerais, Pernambuco, Ceará e Rio de Janeiro.<sup>3</sup> É um produto extremamente valorizado desde o período do Brasil colônia e isso se deve pelo seu sabor e aroma característicos (bouquet) atribuídos à presença de diversos compostos orgânicos. A problemática surge nas propriedades de alguns desses compostos, que lhes permite mimetizar as bases nitrogenadas do DNA, e por essa razão recebem o título de carcinogênicos.

Visando a produção de destilados com potencial carcinogênico reduzido, surgiram produtos de menor aceitação, como as cachaças bidestiladas e tridestiladas, que em nada lembram a tradicional cachaça artesanal, assemelhando-se mais a vodcas.<sup>4</sup>

Uma das impurezas mais problemáticas encontradas nas cachaças é sem dúvida o carbamato de etila, cuja formação pode ser catalisada por: choques mecânicos, luz solar, calor e íons  $\text{Cu}^{2+}$  provenientes do próprio alambique.<sup>5</sup>

Seguindo os princípios de Le Chatelier, “quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, este tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação”<sup>6</sup>. Portanto, se o objetivo é evitar que se forme carbamato de etila, algumas alternativas passíveis de utilização envolvem a remoção dos reagentes ou a remoção dos catalisadores ativos no processo de modo a diminuir a velocidade da reação. Pela remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  é possível diminuir a velocidade de formação do carbamato de etila o que resulta em uma diminuição menos drástica os componentes do “bouquet” característico da cachaça.<sup>5</sup>

Assim, esse trabalho tem como principal objetivo, estudar o método de remoção de cobre de cachaça artesanal por meio do processo de troca iônica em um sistema contínuo (coluna de troca iônica), o qual foi definido como sendo o melhor processo baseado em estudos de viabilidade técnico econômica de outras técnicas de remoção e por comparação com a aparelhagem utilizada no caso de batelada.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. A cachaça

A cachaça é uma bebida nacional fermentada e destilada obtida da destilação alcoólica simples da cana de açúcar, com graduação alcoólica que varia de 38 a 48 % (V/V).<sup>2</sup> A quase totalidade dos componentes voláteis presentes na cachaça é representada pelo etanol, enquanto os demais componentes são os principais responsáveis pelo sabor (“bouquet”) e características finais da cachaça.<sup>7</sup>

A avaliação da cachaça é feita utilizando como base a Instrução Normativa nº 13 de 29/06/2005<sup>2</sup>, que especifica as quantidades limite dos compostos voláteis totais presentes na cachaça.

Cachaças consideradas ideais apresentam um padrão de identidade que pode ser facilmente quantificado e cujos limites estão especificados na Tabela 1.<sup>8</sup>

**Tabela 1** - Padrão de identidade e qualidade de cachaças.<sup>8</sup>

Parâmetro	Limite
Graduação alcoólica (% v/v)	38-48
Acidez volátil em ácido acético (mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro)	≤ 150
Ésteres em acetato de etila (mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro)	≤ 200
Aldeídos em acetaldeído (mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro)	≤ 30
Alcoóis superiores (mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro)	≤ 300
Furfural (mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro)	≤ 5
Coefficiente de congêneres (mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro)	≥ 200
Açúcar em sacarose (g.L <sup>-1</sup> )	≤ 6

É, portanto considerada uma cachaça de boa qualidade aquela que além de atender as exigências legais com relação à sua composição apresenta ainda qualidade sensorial capaz de satisfazer as expectativas de seus consumidores.

O SEBRAE (Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas) define diferentes termos para a cachaça brasileira<sup>9</sup>:

- Cachaça de alambique: É a bebida com graduação alcoólica de 38% a 48% (v/v) obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, em alambique de

cobre, sem adição de açúcar, corante ou outro ingrediente qualquer. Corresponde à fração denominada coração, (aproximadamente 80% do volume total).

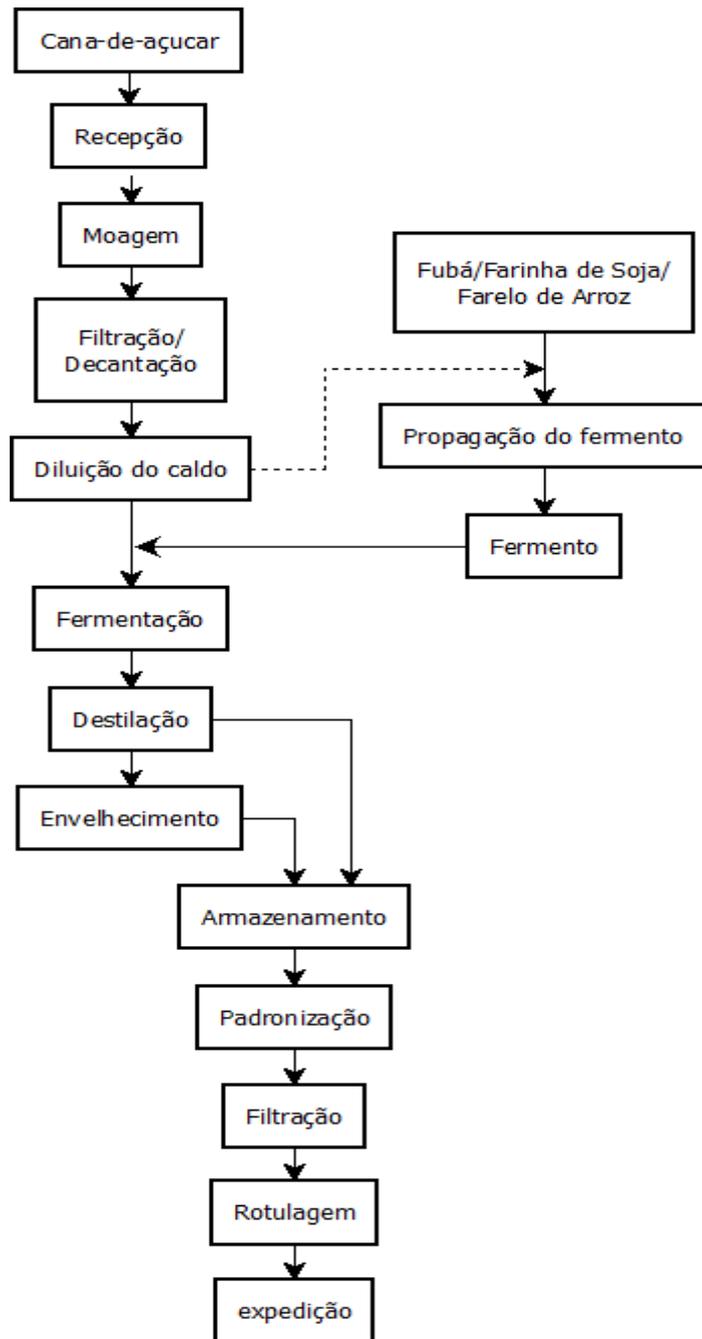
- Caninha industrial: É a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% (v/v), obtida do destilado alcoólico simples da cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até seis gramas por litro e adicionada de caramelo para a correção da cor.
- Aguardente de cana: Termo usado para denominar, genericamente, os destilados brasileiros obtidos de cana-de-açúcar com graduação alcoólica de 38 a 54% (v/v).

## **2.2. Produção da cachaça**

As etapas de produção da cachaça são basicamente: moagem, filtragem do caldo da cana de açúcar, preparo do mosto, fermentação, destilação, armazenamento, envelhecimento e engarrafamento. <sup>7</sup> Na produção de cachaça, assim como em outras bebidas alcoólicas, um processo de destilação é utilizado para isolar, selecionar e concentrar compostos voláteis específicos presentes no mosto. O processo de destilação pode então ser classificado em sistemas contínuos (as chamadas cachaças de coluna) ou em batelada (alambiques). <sup>10</sup>

O processo de destilação promove reações químicas que resultam na síntese de acroleína, carbamato de etila e compostos aromáticos heterocíclicos, como furanos, pirazinas e piridinas. Além disso, o processo de destilação extrai alguns ésteres de cadeia longa provenientes das células de levedura no final do processo de destilação, transferindo-os ao destilado. <sup>10</sup>

As alíquotas obtidas pela destilação do mosto são naturalmente divididas em: cachaça cabeça, que seguindo as teorias de destilação engloba todas as substâncias voláteis presentes no mosto, como o metanol; cachaça de coração que é a cachaça propriamente dita, correspondendo a 80% do volume do destilado final e cuja composição varia de acordo com o mosto; e por fim a cachaça de pé, que acumula todos os compostos pesados presentes no mosto, como íons metálicos e moléculas orgânicas de alta densidade, como esteróis, ésteres e hidrocarbonetos de cadeia longa. A Figura 1 apresenta o fluxograma geral da produção de cachaça de alambique.



**Figura 1** - Fluxograma geral da produção de cachaça de alambique. <sup>8</sup>

### 2.3. Impurezas da cachaça

Os principais contaminantes observados em cachaças podem ser verificados na Tabela 2, assim como aqueles que não são nocivos à saúde, mas que podem depreciar a qualidade sensorial da bebida. <sup>8</sup> As legislações vigentes demonstram a preocupação com a inocuidade da cachaça, no entanto, diversos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e micotoxinas não têm sequer propostas de regulamentação. Por outro lado, a adequação do produto às

especificações internacionais está gradativamente substituindo as barreiras tarifárias e ganhando mercado externo.<sup>8</sup>

Entre os contaminantes mais perigosos a serem encontrados em cachaças, estão o metanol, formado pela hidrólise de pectina por enzimas microbianas ou ácidos do mosto. A baixa concentração de etanol em cachaças se deve à eliminação da fração cabeça na destilação, que normalmente contém uma maior proporção de metanol.

Há ainda a presença de metais pesados, dentre o qual se encontra o cobre que será abordado no presente trabalho, e o carbamato de etila, que será abordado de forma secundária.

**Tabela 2** - Apanhado geral dos principais contaminantes em cachaças.<sup>8</sup>

<b>Contaminante</b>	<b>Limite máximo</b>
<b>Orgânicos</b>	
Acroleína	1 mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro
Metanol	50 mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro
Carbamato de etila	150 µg.L <sup>-1</sup> de cachaça
Diacetil	2 mg.100 mL <sup>-1</sup> de álcool anidro
<b>Inorgânicos</b>	
Cobre	5 mg.L <sup>-1</sup> de cachaça
Chumbo	200 µg.L <sup>-1</sup> de cachaça
Arsênio	100 µg.L <sup>-1</sup> de cachaça

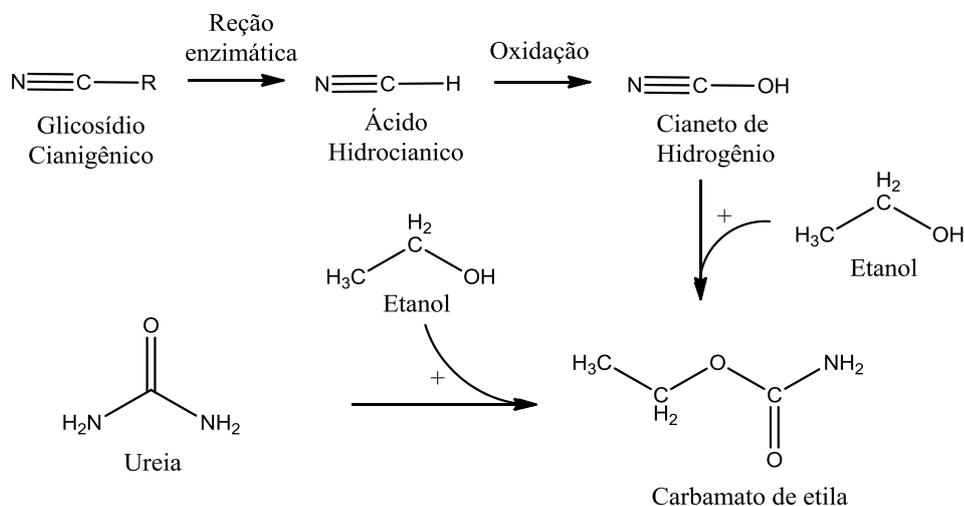
### **2.3.1. Carbamato de etila (uretano/uretana)**

O carbamato de etila (uretano/uretana) é um composto potencialmente carcinogênico<sup>11</sup> que se forma naturalmente em alimentos como pães, iogurtes, vinhos, cervejas, saquês<sup>12; 13</sup> e principalmente em bebidas fermento-destiladas tais como uísque, rum, vodca, grapa e cachaça.<sup>12; 14</sup>

Sua formação se dá por várias substâncias derivadas de alimentos e bebidas, que incluem cianeto de hidrogênio<sup>15</sup>, ureia<sup>16</sup>, fosfato de carbamila<sup>14</sup> e outros carbamatos. No entanto, o cianeto é provavelmente o precursor na maior parte dos casos, reagindo com o etanol para formar o carbamato de etila após o processo de destilação<sup>15</sup>.

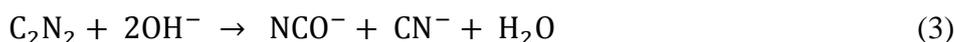
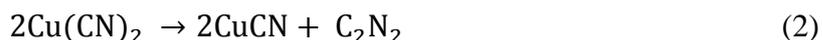
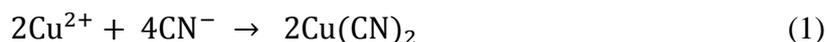
### 2.3.1.1. Rotas de formação do carbamato de etila

A Figura 2 apresenta as rotas naturais de formação do carbamato de etila.



**Figura 2** - Rotas naturais de formação do carbamato de etila, adaptado de Cravedi, 2007. <sup>17</sup>

No período pós-destilação, no entanto, as quantidades de ureia no meio são mínimas, mas devido ao material de construção do destilador ser geralmente todo de cobre ou com algumas peças neste material, passa a ser observado o seguinte mecanismo de formação do carbamato de etila<sup>18</sup>, onde se observa a ação catalítica do  $\text{Cu}^{2+}$ :



Outra possibilidade é o mecanismo de formação radicalar catalisado pela luz, onde pode ocorrer a oxidação radicalar do cianeto a cianato e assim, a formação do carbamato de etila. Considerando que a parede da garrafa seria como filtro para a radiação luminosa, permitindo a passagem de apenas determinados comprimentos de onda de acordo com a coloração, é de se esperar que a formação do carbamato de etila dependa da coloração da garrafa. No entanto, em diversos estudos não foi comprovada qualquer ligação entre a coloração da garrafa e a formação do carbamato de etila. <sup>18</sup>

### **2.3.1.2. Remoção do carbamato de etila**

Pela remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  da cachaça antes do período de envelhecimento é possível evitar a formação do carbamato de etila<sup>5</sup>, e com essa finalidade o emprego de substâncias adsorventes constitui uma excelente opção. Porém, as substâncias geralmente empregadas para a remoção do cobre em bebidas alcoólicas removem também grande parte do “bouquet” da cachaça. Nesse contexto as melhores soluções são as resinas de troca iônica<sup>5</sup> e as argilas, uma vez que ambas apresentam alta seletividade e retiram pouco da identidade da cachaça.<sup>19</sup>

## **2.4. Cobre**

O cobre encontrado na cachaça é proveniente do próprio alambique, que quando exposto à umidade e gás carbônico se oxida dando origem à espécie  $[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ . Com o decorrer do processo de destilação, os vapores alcoólicos ácidos arrastam o complexo cúprico, e dessa forma, contaminam o produto final.<sup>20</sup>

Em um ser humano adulto, a níveis de traço (1,5 a 3,0 mg por dia)<sup>21</sup>, o cobre é considerado um metal essencial, participando como cofator de diversas enzimas, como a catalase, a citocromoxidase, a dopamina- $\beta$ -hidroxilase e peroxidases. Sua deficiência (hipocupremia) acarreta disfunções cardíacas, aumento do colesterol HDL e LDL, diminuição da metionina, diminuição da depuração de glicose dentre outros.<sup>22</sup>

Já em casos onde os níveis de cobre no organismo estão acima do considerável aceitável (hipercupremia) surge a doença de Wilson (degeneração hepato-lenticular), epilepsia, melanoma, esclerose, aceruloplasminemia (neurodegeneração da retina e dos gânglios basais), doença de Alzheimer e artrite reumática.<sup>23</sup>

### **2.4.1. Legislação referente ao teor de cobre em cachaças**

Pelo Decreto N° 6.871 de 4 de Julho de 2009<sup>24</sup>, fica estabelecido que os níveis máximos de cobre a serem encontrados em cachaças não podem ser superiores a  $5\text{mg.L}^{-1}$ . Embora o limite seja consideravelmente alto comparado aos padrões internacionais ( $2\text{mg.L}^{-1}$ ), o que se observa na prática é que os valores médios estão quase sempre acima do permitido<sup>25</sup>, o que evidencia a necessidade de uma melhor fiscalização, além de impedir o escoamento da produção nacional ao exterior de forma mais efetiva.<sup>26</sup>

## **2.4.2. Quantificação dos níveis de cobre presentes na cachaça**

Há na literatura diferentes técnicas para a determinação dos teores de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução. O método mais popular é a espectrometria de absorção atômica em chama (EAA)<sup>25</sup>, seguido pela potenciometria (titulação potenciométrica).<sup>27</sup>

## **2.4.3. Métodos de remoção do cobre**

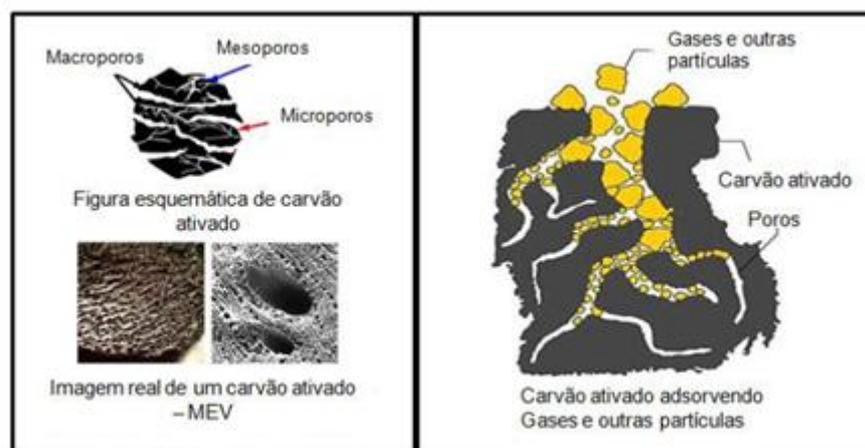
Atualmente existem diversos métodos muito bem fundamentados na literatura focados na remoção de contaminantes iônicos e orgânicos. Tais contaminantes estão presentes em resíduos pluviais, de indústrias, residenciais, assim como em processos industriais.

Especificamente para a remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  de cachaça as principais técnicas a serem citadas são a remoção por adsorção em carvão ativado<sup>28</sup>, adsorção em argilas e zeólitas<sup>29</sup>, bidestilação e tridestilação em alambiques de cobre e alumínio<sup>4</sup>, adsorção em biomassas como casca de coco<sup>30</sup>, adsorção em carbonatos de cálcio e magnésio<sup>31</sup> e por fim a troca iônica com resinas de troca iônica baseadas em sítios fortemente ácidos de ácido sulfônico.<sup>5; 28; 32; 33</sup>

### **2.4.3.1. Adsorção em carvão ativado**

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreu processamento para aumentar sua porosidade interna. O processo de adsorção em carvão ativado se dá principalmente no interior de seus poros, que podem ser classificados como macroporos (diâmetro acima de 50nm), mesoporos (diâmetro entre 50 e 2 nm) e microporos (diâmetro inferior a 2 nm).<sup>34</sup>

O carvão ativado possui propriedades adsorptivas que variam de acordo com a matéria prima utilizada em sua fabricação e do processo utilizado em sua ativação (tratamento com  $\text{HNO}_3$ , por exemplo). Podem ser produzidos de matéria prima de baixo custo tal como o bagaço de cana, serragem, casca de coco e resíduos de osso bovino.<sup>34</sup>



**Figura 3** - Estrutura física de um carvão ativado. <sup>34</sup>

Apesar dos diversos tipos de materiais adsorventes atualmente utilizados, o carvão ativado é ainda o mais utilizado<sup>28</sup>, dado o seu baixo custo e área superficial elevada, que o tornam um excelente adsorvente.<sup>35</sup> Porém, o carvão ativado remove indiscriminadamente íon e molécula orgânica do meio, característica bastante indesejável no caso de destilados, uma vez que o bouquet da cachaça pode ser removido<sup>36</sup> sem que ocorra uma diminuição considerável no teor de cobre.

A capacidade de adsorção total para carvão ativado comercial pode ser calculada utilizando os dados da literatura, onde para uma concentração de entrada de  $9 \text{ mg.L}^{-1}$  e massa de carvão igual a 26 g o valor da capacidade de adsorção total calculado foi de  $0,3461 \text{ mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{carvão}}^{-1}$ .<sup>36</sup> Outros valores descritos na literatura posicionam a capacidade de remoção total do carvão ainda mais abaixo, para a mesma concentração de entrada ( $9 \text{ mg.L}^{-1}$ ) o valor encontrado foi de  $0,0122 \text{ mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{carvão}}^{-1}$ .<sup>28</sup>

#### 2.4.3.2. Adsorção em argilas

Argila é o nome dado a um sedimento formado por partículas com diâmetro inferior a  $4 \mu\text{m}$ . O que diferencia os diversos materiais argilominerais existentes é basicamente as substituições que ocorrem dentro da estrutura (alumínio por magnésio ou ferro, silício por alumínio ou ferro), que conseqüentemente anulam as cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons.<sup>19</sup> O processo de adsorção em argilas ocorre em sua superfície, poros e dependendo da espécie adsorvida até mesmo no interior dos interstícios das células unitárias (dependendo da cristalinidade do material).<sup>37</sup>

A introdução de argila como adsorvente para extrair metais pesados como cobre na cachaça é uma alternativa bastante viável devido à sua capacidade de não causar alterações drásticas no “bouquet”, além de apresentar baixo custo e possuir um caráter ambientalmente amigável.<sup>19; 38</sup>

O valor da capacidade de adsorção máxima de íons  $\text{Cu}^{2+}$  para bentonita pode ser encontrado na literatura<sup>29</sup> e equivale a  $90 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{g}_{\text{res}}^{-1}$ . Um ponto negativo da adsorção por argila está na ausência de trabalhos relacionado ao reciclo da argila, que por conter íons  $\text{Cu}^{2+}$  não pode ser simplesmente descartada.

#### **2.4.3.3. Técnica da bidestilação/tridestilação**

É possível destacar entre as alternativas para a remoção de cobre as técnicas da bidestilação e tridestilação. Comumente realizadas primeiro em alambique de cobre e em seguida em alambique de aço inox, tais técnicas proporcionam uma redução drástica nas concentrações de cobre, aldeídos, ésteres, metanol e alcoóis superiores.<sup>35</sup>

No entanto, a remoção brusca dos principais componentes do “bouquet” da cachaça resulta em uma menor aceitação perante o consumidor final. De forma certamente ambígua, as cachaças bi e tridestiladas de melhor aceitação são aquelas onde todo o processo é feito em alambique de cobre, o que resulta em uma diminuição não tão drástica na concentração de íons cúpricos.<sup>4</sup>

#### **2.4.3.4. Resina de troca iônica**

Um material de troca iônica pode ser geralmente definido como uma matriz insolúvel contendo íons que são passíveis de troca com os íons do meio, sem que ocorram grandes mudanças físicas na estrutura do material. As resinas mais comuns possuem sítios de ácido sulfônico e podem ser encontradas na forma hidrogel, e nas formas sódicas e íon de amônio quaternário.<sup>39</sup>

Resinas de troca iônica são simples polieletrólitos baseados em polímeros insolúveis contendo grupos ionizáveis ao longo de sua estrutura. O tipos mais comuns de polímeros utilizados na confecção dessas resinas são os poliestireno cruzado e o polimetacrilato.<sup>40</sup> Quando as resinas são misturadas com fluidos como água, íons no fluido podem ser trocados com o conteúdo do polieletrólito e assim fica fisicamente retido não retornando de forma espontânea ao fluido.<sup>39</sup>

Portanto, uma resina de troca iônica é um polímero com sítios carregados onde um íon pode ser trocado por outro. Existem numerosos grupos funcionais com carga, porém apenas alguns são comumente usados, dentre os quais se encontram<sup>39</sup>:

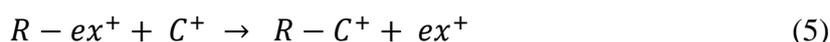
- -COOH, que é fracamente ionizado para -COO<sup>-</sup>,
- -SO<sub>3</sub>H, que é fortemente ionizado para -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,
- -NH<sub>2</sub>, que atrai prótons para formar -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,
- -aminas terciárias e secundárias, que também atraem prótons fracamente,
- -NR<sub>3</sub><sup>+</sup>, que tem uma carga forte e permanente (R representa algum grupo orgânico).

#### 2.4.3.4.1. Tipos de resina de troca iônica

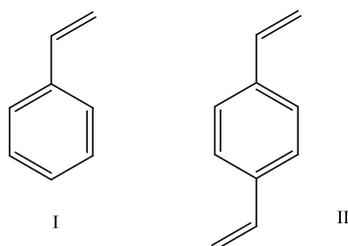
Existem dois tipos principais de polímeros de troca iônica de acordo com o caráter eletrolítico dos sítios: a) Resinas catiônicas e b) Resinas aniônicas.<sup>41</sup>

##### a) Resinas catiônicas

Resinas catiônicas são aquelas que possuem grupos negativamente carregados ligados de forma covalente à sua estrutura. São preparadas pela copolimerização do estireno com divinil-benzeno (figura 4) e possuem grupos ácido sulfônico (-SO<sub>3</sub>H) inseridos na maior parte dos anéis benzênicos. O mecanismo de troca pode ser representado pela equação 5:



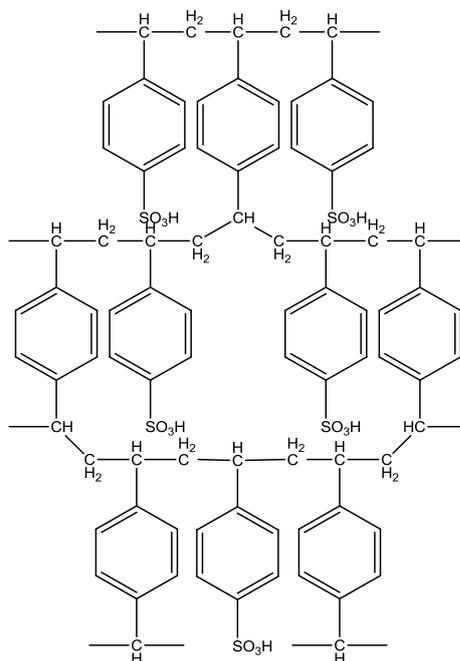
Onde R representa a resina com sítios SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ligado a um cátion trocável (ex<sup>+</sup>) e C<sup>+</sup> representa um cátion no meio sendo trocado.



**Figura 4** – Estrutura química de estireno (I) e divinil-benzeno (II).

O mecanismo de polimerização é a polimerização por adição utilizando como iniciador o peróxido de benzoíla. Após a polimerização, é então executada uma etapa de

sulfonação, onde o polímero é tratado com ácido sulfúrico, que no final da reação deixa sobre a sua superfície sítios de ácido sulfônico ( $\text{SO}_3^-$ )

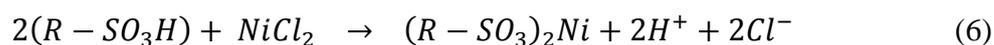


**Figura 5** - Estrutura de uma resina de troca iônica catiônica

Resinas catiônicas podem ainda ser classificadas de acordo com a força ácida se seu sítio catiônico:

#### 2.4.3.4.2. Resina de troca iônica catiônica de ácido forte

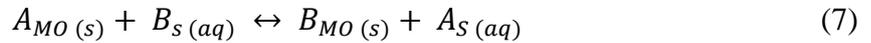
O comportamento químico dessas resinas é similar a de ácidos fortes. Essas resinas são altamente ionizadas tanto na forma ácida, ou hidrogel, ( $\text{R-SO}_3\text{H}$ ) quanto na forma de sal, ou sódica, ( $\text{R-SO}_3\text{Na}$ ) do grupo ácido sulfônico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Tais resinas podem converter um sal de metal em seu ácido correspondente pela seguinte reação (equação 6)



As formas ácida (hidrogel) e sódicas de resinas de ácido forte estão altamente dissociadas, e portanto os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  estão facilmente disponíveis para troca em toda a escala de pH, o que torna a capacidade de troca em resinas catiônicas de ácido forte independentes do pH da solução.<sup>42</sup>

### 2.4.3.4.3. Troca iônica

A troca iônica é feita entre um íon  $A$  do sólido  $MO$  com o íon  $B$  da solução  $S$ . A reação se procede conforme:<sup>43; 44; 45</sup>



No equilíbrio, tem-se:

$$K = \frac{[B_{MO}][A_S]}{[A_{MO}][B_S]} \quad (8)$$

Mas, pela estequiometria, vem:

- Sobre o sólido:

$$[B_{MO}] + [A_{MO}] = [MO] \quad (9)$$

- Na solução:

$$[B_S] + [A_S] = [S] \quad (10)$$

Das expressões 9 e 10 tem-se:

$$[A_{MO}] = [MO] - [B_{MO}] \quad (11)$$

$$[A_S] = [S] - [B_S] \quad (12)$$

Substituindo as equações 11 e 12 na equação do equilíbrio 8:

$$[B_{MO}] = \frac{K([MO][B_S])}{[S] + [B_S](K-1)} \quad (13)$$

Em função da fração molar, tem-se:

$$y_{B_{MO}} = \frac{[B_{MO}]}{[MO]} \quad (14)$$

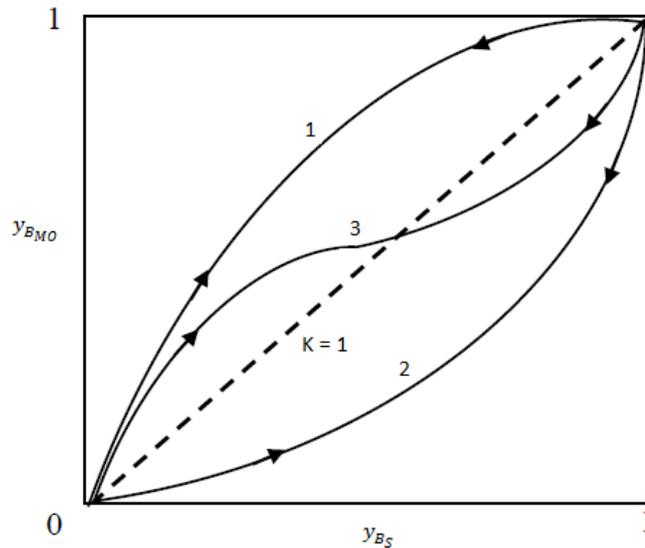
$$y_{B_S} = \frac{[B_S]}{[S]} \quad (15)$$

Substituindo 14 e 15 na equação 13  $[B_{MO}]$ :

$$y_{B_{MO}} = \frac{K(y_{B_S})}{1 + (K-1)y_{B_S}} \quad (16)$$

A representação das isotermas de troca iônica é feita por diagramas de  $y_{B_{MO}} \times y_{B_S}$ , como pode ser visualizado na Figura 6. Há basicamente três tipos mais frequentes. A curva completamente acima da diagonal (curva 1) representa que o trocador iônico é seletivo para a espécie  $B$ . A curva completamente abaixo da diagonal (curva 2) indica que o trocador iônico é não seletivo à espécie  $B$ . E por fim, a sigmoide que cruza a diagonal (curva 3) indica uma

seletividade reversa do trocador iônico em função de  $y_{B_S}$ , ou seja, a partir de certo volume trocado a seletividade é perdida e começa a ocorrer competição entre os íons B e os íons A liberados pela resina.<sup>46</sup>



**Figura 6** - Troca iônica binária genérica.<sup>46</sup>

Vale resaltar semelhanças entre a expressão de adsorção e o modelo de isoterma para adsorção simples monocamada proposto por Langmuir, que toma como considerações<sup>47;48</sup>:

- A superfície de um sólido contém um número definido de sítios para a adsorção.
- Cada sítio pode adsorver somente uma molécula
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes, i.e., todos possuem a mesma entalpia de adsorção.
- A adsorção independe da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança, i.e., a entalpia da adsorção independe do grau de cobertura.
- No equilíbrio, a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção.

Tal semelhança se analisada a fundo indica que o processo de troca iônica é basicamente um processo de adsorção química específico de íons A sobre uma superfície polimérica com a subsequente liberação de outro íon (contra-íon).

#### 2.4.3.4.4. Regeneração da resina

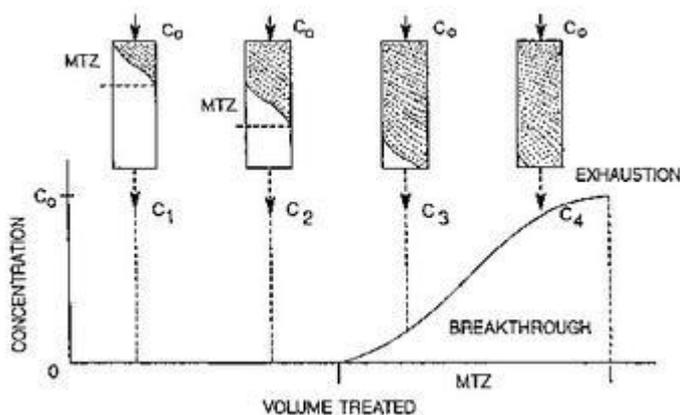
As resinas de troca iônica podem ser facilmente regeneradas, bastando que se sigam as recomendações do fabricante. Para o caso das resinas de troca iônica catiônicas é aconselhável a regeneração utilizando Soluções de HCl ( $50-150 \text{ g.L}^{-1}$ ) ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $60-240 \text{ g.L}^{-1}$ ).<sup>49</sup> No entanto, tal tratamento é válido apenas para adsorção e saturação com Na e Ca. Para a regeneração de uma resina saturada com Cu é descrito na literatura que o método mais apropriado seria utilizando solução de NaCl (16 Wt%).<sup>50</sup>

Apesar de caracterizar uma parte importante do processo de utilização da resina de troca iônica, o estudo de regeneração não será abordado no presente trabalho.

#### 2.4.3.4.5. Coluna de troca iônica

Processos com contraescoamento em contracorrente (processo em batelada) são dispendiosos pela necessidade de agitação constante, que podem causar erosão do equipamento ou ainda a quebra das partículas que exigiriam filtrações elaboradas. Por essa razão, o uso de leitos fixos continua encontrando boa aceitação.<sup>51</sup>

O funcionamento é simples, a solução com o adsorbato é vertida no topo da coluna de troca iônica e enquanto escoar vai sendo lentamente filtrado (troca-iônica). A medida que a solução continua atravessando o leito, a zona de adsorção vai descendo e com isso a concentração de saída vai aumentando lentamente, até que a zona de adsorção atinge o fundo do leito, ponto que caracteriza o ponto de quebra. A partir do ponto de quebra a concentração de saída aumenta abruptamente até encontrar um valor constante (ponto de exaustão), onde não mais ocorre adsorção conforme se pode visualizar na Figura 7.<sup>51</sup>



**Figura 7** - Curva de ruptura (Breakthrough).<sup>52</sup>

#### 2.4.4. Comparação dos métodos de remoção de $\text{Cu}^{2+}$

Na Tabela 3 estão listadas as vantagens e desvantagens das técnicas citadas no item 2.4.3. para remoção de íons de cobre.

**Tabela 3** - Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

Método	Vantagens	Desvantagens
Adsorção em carvão ativado	Baixo custo	Baixa seletividade
	Fácil aquisição	Baixa capacidade de remoção de íons $\text{Cu}^{2+}$
	Fácil descarte	Remove grande parte do “Bouquet”
	Processo muito bem descrito	Difícil regeneração
Adsorção em argila	Baixo custo	Processo não tão bem descrito (para cachaça)
	Alta capacidade de remoção de íons $\text{Cu}^{2+}$	Falta de informações acerca da regeneração no caso de íons $\text{Cu}^{2+}$
	Alta seletividade	
	Remove pouco do “Bouquet”	
Troca iônica com resina catiônica	Alta capacidade de remoção de íons $\text{Cu}^{2+}$	Custo médio
	Alta seletividade	Fácil regeneração
	Fácil regeneração	
	Processo bem descrito na literatura	
	Remove pouco do “Bouquet”	

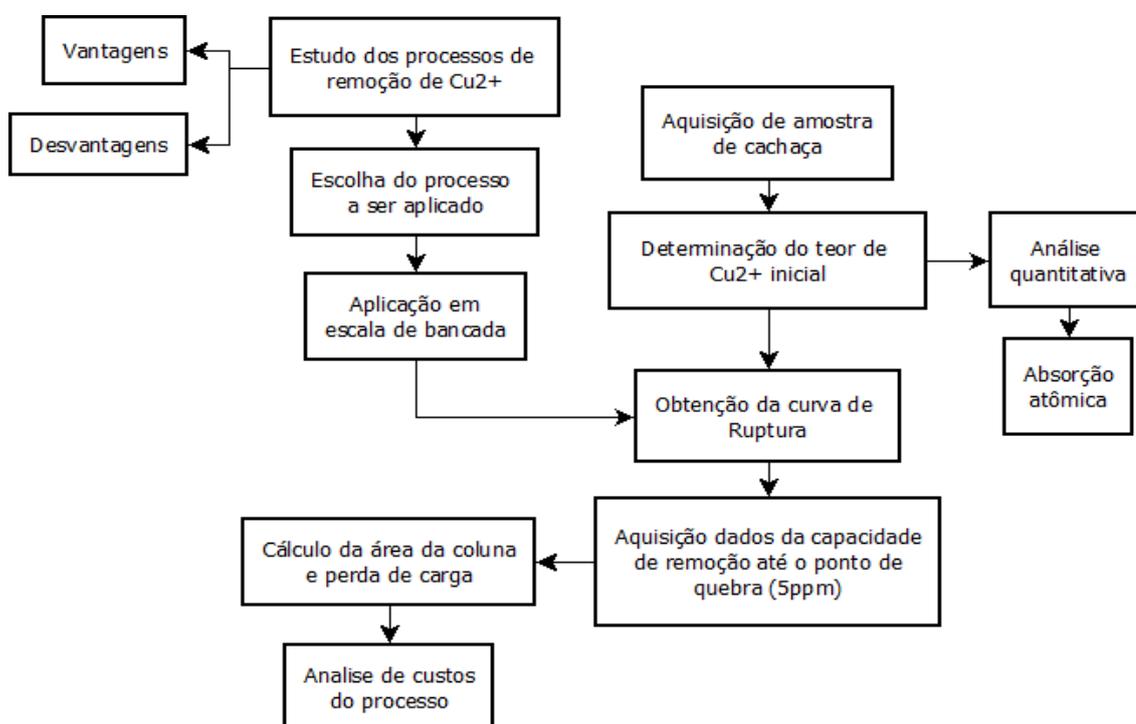
Fazendo uma comparação ponderada entre os métodos passíveis de utilização, tem-se que a opção com o maior número de desvantagens seria o carvão ativado (que é a mais

utilizada atualmente para a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  em cachaças de alambique devido ao seu baixo custo), técnica que, portanto não será utilizada. Já as opções interessantes para o caso específico da cachaça (por baixa interferência nas qualidades finais do produto) seriam a troca iônica e a adsorção em argila que apresentam mais vantagens que desvantagens. No entanto, para o caso da remoção de íons cobre de cachaça utilizando argilas, a quantidade de estudos é muito pequena e sequer foi encontrada qualquer informação relacionada à regeneração (ou dessorção) da argila saturada com  $\text{Cu}^{2+}$ .

Por outro lado, temos a troca iônica que é muito bem fundamentada, bastante seletiva e cujo único ponto negativo seria o preço. No entanto, o volume utilizado de resina num processo pode ser facilmente regenerado com solução de HCl ou de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por essas razões, a técnica de remoção de íons cobre a ser utilizada no presente trabalho será a troca iônica utilizando uma resina catiônica.

### 3. METODOLOGIA

No presente trabalho, por questões de praticidade, houve de forma simultânea o estudo das possíveis metodologias aplicáveis ao caso, seguida pela aquisição de amostras de cachaça, as quais foram quantificadas (em relação ao teor de  $\text{Cu}^{2+}$ ) e, apenas uma das amostras de cachaça artesanal, foi aplicada ao ensaio de troca iônica em contínuo, visando ao final realizar a análise de custos do processo como fica exemplificado no fluxograma apresentado na Figura 8.



**Figura 8** - Fluxograma metodológico adotado para o presente trabalho.

#### 3.1. Determinação dos teores de $\text{Cu}^{2+}$

Definido o melhor método para remoção de cobre, conforme apresentação das vantagens e desvantagens do uso de cada técnica, inicialmente fez-se um estudo das quantidades de cobre em cachaças artesanais. Foi adquirida uma amostra de cachaça, sem rótulo, em uma feira no interior do estado de Goiás. Como a quantidade de cachaça sem rótulo foi insuficiente para a realização dos ensaios em contínuo, adquiriu-se uma maior quantidade de cachaça proveniente do mesmo produtor, mas de lotes diferentes, a qual foi caracterizada e o teor de  $\text{Cu}^{2+}$  inicial se aproximou ao da cachaça sem rótulo original.

### 3.2. Análise quantitativa

Para a quantificação dos teores de íons  $\text{Cu}^{2+}$  de forma quantitativa, foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica (EAA) pelo método do padrão externo. Nessa técnica o ânodo e o cátodo são selados em uma cápsula de vidro preenchida com um gás inerte à baixa pressão dispendo de uma janela de quartzo para a passagem do feixe de elétrons. Dentro da lâmpada ocorre a ionização do gás argônio que colide com o metal que compõe a lâmpada, que após excitação libera um feixe de elétrons em um comprimento de onda característico. A Figura 9 apresenta o processo de emissão de elétrons da lâmpada de cátodo oco.



**Figura 9** - Processo de emissão de elétrons da lâmpada de cátodo oco. <sup>53</sup>

O feixe de elétrons emitido atravessa a amostra previamente atomizada na chama e por meio da atenuação da intensidade do feixe nesse comprimento de onda característico é obtido um sinal de absorbância (u.a.).

Para a quantificação dos teores de  $\text{Cu}^{2+}$  presente nas amostras foi construída uma curva de calibração pelo método do padrão externo com soluções diluídas de uma solução mãe ( $226 \text{ mg.L}^{-1}$ ) com concentrações que variam de 0 a  $22 \text{ mg.L}^{-1}$  de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) em balões de 10 mL. Foi utilizado um espectrofotômetro BUCK Scientific Model 200A com chama oxidante (ar-acetileno) e lâmpada de cátodo oco e as leituras foram feitas em  $324,75 \text{ nm}$ . <sup>25</sup>

As equações 17 – 22 foram utilizadas no tratamento estatístico. <sup>54</sup>

$$\text{Média } (\bar{x}) = \sum_{i=1}^n x_m / m \quad (17)$$

$$\text{Desvio padrão dos resíduos da curva } (s_{y/x}) = \sqrt{\frac{\sum (y_f - \hat{y}_f)^2}{n-2}} \quad (18)$$

$$\text{Desvio padrão da curva } (s_{x0}) = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m_a} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (19)$$

$$\text{Intervalo de confiança} = \bar{x} \pm t_{95, (n-1)} \times s_{x0} \quad (20)$$

$$\text{Coeficiente de variação} = \frac{s_{x0}}{\bar{x}} \times 100 \quad (21)$$

$$\text{Limite de detecção}^{55} = a + 2 \times t_{95,2} \times \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m_a} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (22)$$

Onde:

$b$  - sensibilidade.

\* $T_{95,2}$  - T de student (p/2 graus de liberdade).

$\bar{x}$  - Concentração média das amostras (mg.L<sup>-1</sup>).

$x_m$  - Concentração da amostra (mg.L<sup>-1</sup>).

$m_a$  - Número de amostras.

$s_{y/x}$  - Desvio padrão dos resíduos da curva.

$y_f$  - Valores instrumentais medidos (u.a.).

$\hat{y}_f$  - Valores estimados pela curva analítica (u.a.).

$n$  - Número de padrões.

$s_{x0}$  - Desvio padrão da curva.

$b$  - Inclinação da curva analítica.

$y_0$  - média do valor das medidas instrumentais da amostra (u.a.).

$\bar{y}$  - média das medias instrumentais dos padrões da curva analítica(u.a.).

$x_i$  - Concentração do padrão  $i$  (mg.L<sup>-1</sup>).

$\bar{x}_i$  - Média das concentrações dos padrões (mg.L<sup>-1</sup>).

$T_{95,2}$  - Valor T de student para dois níveis de confiança.

$a$  - Coeficiente linear na equação da reta de ajuste.

### 3.3. Estudo de caso: Adequação do pequeno produtor à legislação vigente

No presente estudo de caso foi adquirida uma amostra de cachaça artesanal num estande da feira fixa de produtos agrícolas da cidade de Iporá-GO. O vendedor em questão disponibilizou diversos dados acerca de como é a rotina de produção, e esclareceu algumas dúvidas quanto a procedência do produto. As informações obtidas foram listadas abaixo:

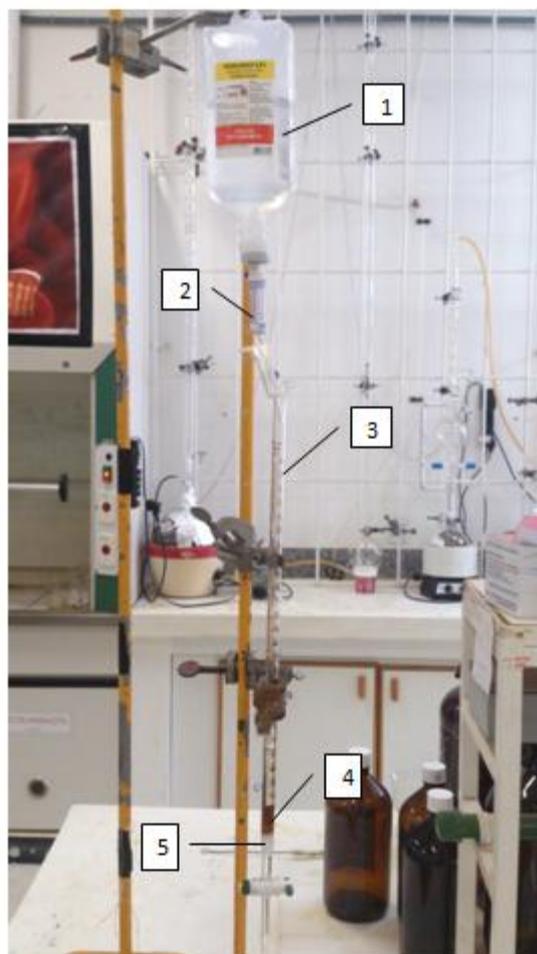
- Produção em batelada de 7 galões (1 galão = 20 L) duas vezes por mês em alambique de cobre, destilando uma só vez o produto.
- Metade da produção era separada para envelhecimento, e a outra metade é vendida “branca”.
- A cachaça vendida era da alíquota coração.
- O tempo consumido para a produção de 140 L de cachaça corresponde ao trabalho de um dia e meio.

De posse dos dados obtidos com o feirante foi possível propor a adição de mais uma etapa no processo de produção da cachaça de modo a enquadrar o produto final dentro das especificações previstas na lei. O método de purificação selecionado para reduzir os teores de Íons  $\text{Cu}^{2+}$  presentes na cachaça foi a remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  por troca iônica utilizando a resina amberlite IR 120 Plus.

Após o levantamento de dados bibliográficos, decidiu-se que o método de separação seria a troca iônica em sistema contínuo, uma vez que não exige menos aparelhagem que o caso de um sistema em batelada (agitador, decantador e filtro). De fato, no caso do sistema contínuo a aparelhagem necessária se resume a uma bomba de alimentação e uma coluna onde se deposita o leito fixo (resina de troca iônica).

Para o cálculo da quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  que fica retida na resina de troca iônica em questão (Amberlite IR 120), fez-se necessária a construção experimental de uma curva de “breakthrough” (curva de ruptura), utilizando uma cachaça com concentração inicial de  $\text{Cu}^{2+}$   $11,48 \text{ mg.L}^{-1}$  semelhante a concentração de Cu inicial da cachaça sem rótulo. Na literatura são comumente encontrados valores de capacidade de remoção de íons de cobre por grama de resina que, no entanto, não podem ser utilizados por serem em sistemas com vazões extremamente baixas e utilizando concentrações altíssimas de íons  $\text{Cu}^{2+}$  <sup>56</sup>, ou ainda sendo dados obtidos em sistemas em batelada.

Para a obtenção da curva de “breakthrough” foram utilizados os materiais apresentados na Figura 10, onde a resina de troca iônica foi empacotada evitando a formação de bolhas e lavada com água destilada até que o pH se mantivesse constante (pH = 6).



**Figura 10** - Aparelhagem utilizada para a construção da curva de “breakthrough”. 1) Bolsa de soro para alimentação; 2) Válvula para controle de vazão; 3) Bureta de 25 mL; 4) 1,003 g de resina amberlite IR 120; 5) Chumaço de lã de vidro.

A aquisição de pontos para a construção de curva de breakthrough foi feita manualmente de 3 em 3 minutos sempre ajustando a vazão no controlador e completando o volume da bolsa de soro com a cachaça em estudo. O controle da vazão foi feito utilizando a marcação da própria bureta, de modo que as alíquotas recolhidas tivessem o mesmo volume de 16,5 mL com uma variação de +/- 1.

As alíquotas foram colhidas em tubos de ensaio e armazenadas na geladeira para posterior análise utilizando o Espectrômetro de absorção atômica, BUCK Scientific Model 200A localizado no Laboratório de Ensino de Química Analítica da Universidade de Brasília. Após as análises, os valores obtidos foram ajustados por uma curva de calibração e os dados em seguida foram plotados como  $C/C_0$  (concentração no tempo  $t$  pela concentração de entrada) versus o volume (mL), resultando na curva de ruptura.

Por meio da curva de ruptura obtida, é possível definir a capacidade de remoção da resina para o ponto de quebra, e com este valor é possível fazer o cálculo da área de seção de uma coluna de troca iônica a ser utilizada pelo pequeno produtor, conforme equacionamento apresentado por Gomide<sup>51</sup>.

As Equações 23 – 37 foram utilizadas para o cálculo do valor da capacidade da resina de troca iônica, densidade aparente do leito, densidade do líquido de trabalho, densidade aparente da resina, porosidade do leito, vazão de trabalho teórica, quantidade de resina, área de secção transversal da coluna de troca iônica, raio da coluna de troca iônica, velocidade superficial de massa, número de Reynolds e perda de carga respectivamente.

#### **Cálculo do valor da capacidade de troca iônica<sup>57</sup>:**

$$q_e = \frac{([Cu_0^{2+}] - [Cu_T^{2+}]) \times V}{m} \quad (23)$$

Onde:

$q_e$  - capacidade de adsorção da resina ponto a ponto ( $g_{Cu} \cdot g_{resina}^{-1}$ ).

$[Cu_0^{2+}]$  - concentração de cobre da solução de entrada ( $g \cdot L^{-1}$ ).

$[Cu_T^{2+}]$  - concentração de cobre no ponto de 5 ppm ( $g \cdot L^{-1}$ ).

$V$  - Volume de solução até o ponto de quebra (L).

$m$  - massa de resina utilizada (g).

#### **Cálculo da densidade aparente do leito<sup>58</sup>:**

$$\rho_b = \frac{m_r}{v} \quad (24)$$

Onde:

$\rho_b$  - densidade bulk, ou densidade aparente do leito.

$m_r$  - massa de resina utilizada.

$v$  - volume do balão volumétrico.

#### **Cálculo da densidade do líquido de trabalho (água)<sup>58</sup>:**

$$D_l = \frac{m_a}{v} \quad (25)$$

Onde:

$D_l$  - densidade do líquido de teste.

$m_a$  - massa de água utilizada.

$v$  - volume do balão volumétrico.

#### **Cálculo da densidade aparente da resina<sup>58</sup>:**

$$D_R = \frac{m_r}{v - \frac{(m_{b+l+r} - m_b - m_r)}{D_l}} \quad (26)$$

Onde:

$D_R$  - densidade aparente da resina.

$m_r$  - massa de resina utilizada.

$v$  - volume do balão volumétrico.

$m_{b+l+r}$  - massa do balão mais o líquido de teste mais a resina.

$m_b$  - massa do balão volumétrico.

$D_l$  - densidade do líquido de teste (H<sub>2</sub>O).

#### **Cálculo da porosidade do leito<sup>51</sup>:**

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{D_R} \quad (27)$$

Onde:

$\varepsilon$  - Porosidade relativa do leito (adimensional).

$\rho_b$  - densidade bulk, ou densidade aparente do leito ( $Kg \cdot m^{-3}$ ).

$D_R$  - densidade aparente da resina ( $Kg \cdot m^{-3}$ ).

#### **Cálculo da vazão de trabalho teórica<sup>51</sup>:**

$$V_t = \frac{Vol_t}{t} \quad (28)$$

Onde:

$V_t$  - Vazão de trabalho ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ).

$Vol_t$  - Volume total ( $m^3$ ).

$t$  - tempo teórico de trabalho (s).

#### **Cálculo da quantidade de resina utilizada<sup>51</sup>:**

$$M_{Cu} = \overline{X}_{Cu} V_t \quad (29)$$

Onde:

$M_{Cu}$  - massa de cobre (g).

$\overline{X}_{Cu}$  - concentração de cobre na solução (mg.L<sup>-1</sup>).

$$M_{Cu}^{ciclo} = M_{Cu} T \quad (30)$$

Onde:

$M_{Cu}^{ciclo}$  – Massa de cobre por ciclo (g).

$$M_{res} = \frac{M_{Cu}^{ciclo}}{q_e} \quad (31)$$

Onde:

$M_{res}$  - Massa de resina (g).

$$V_{res} = \frac{M_{res}}{\rho_b} \quad (32)$$

Onde:

$V_{res}$  - Volume de resina (m<sup>3</sup>).

**Cálculo da área de secção transversal da coluna de troca iônica<sup>51</sup>:**

$$A_{secção} = \frac{V_{res}}{L} \quad (33)$$

Onde:

$A_{secção}$  - Área da secção transversal (m<sup>2</sup>).

L - Altura do leito (m).

**Cálculo do raio da coluna de troca iônica<sup>51</sup>:**

$$A_{secção} = \pi R^2 \quad (34)$$

Onde:

R - Raio da coluna de troca iônica (m).

**Cálculo da velocidade superficial de massa<sup>51</sup>:**

$$v_s = \frac{V_t}{A_{secção}} \quad (35)$$

Onde:

$v_s$  - Velocidade superficial de massa ( $m.s^{-1}$ ).

$V_t$  - Vazão de trabalho ( $m^3.s^{-1}$ ).

$A_{secção}$  - Área da secção transversal ( $m^2$ ).

**Cálculo do numero de Reynolds<sup>51</sup>:**

$$Re = \frac{D_p v_s \rho'}{\mu} \quad (36)$$

Onde:

Re – Numero de Reynolds (adimensional).

$D_p$  - Diâmetro do leito (2. R) (m).

$v_s$  - Velocidade superficial de massa ( $m.s^{-1}$ ).

$\rho'$  - Densidade do fluido de serviço ( $Kg.m^{-3}$ ).

$\mu$  - Viscosidade dinâmica do fluido de serviço ( $Kg.m^{-1}.s^{-1}$ ).

**Cálculo da perda de carga (equação de Ergun)<sup>51</sup>:**

$$\Delta P = \left( 1,75 + 150 \frac{1-\varepsilon}{Re} \right) \frac{(1-\varepsilon)v_s^2 L \rho'}{D_p g_c \varepsilon^3} \quad (37)$$

Onde:

$\Delta P$  - Queda de pressão ( $Kg.m^{-2}$ ).

$\varepsilon$  - Porosidade do leito (adimensional).

$v_s$  - Velocidade superficial de massa ( $m.s^{-1}$ ).

$L$  - Profundidade do leito (m).

$\rho'$  - Densidade do fluido de serviço ( $Kg.m^{-3}$ ).

$D_p$  - Diâmetro do leito (m).

$g_c$  - Gravidade ( $m^2.s^{-1}$ ).

Re – Numero de Reynolds (adimensional).

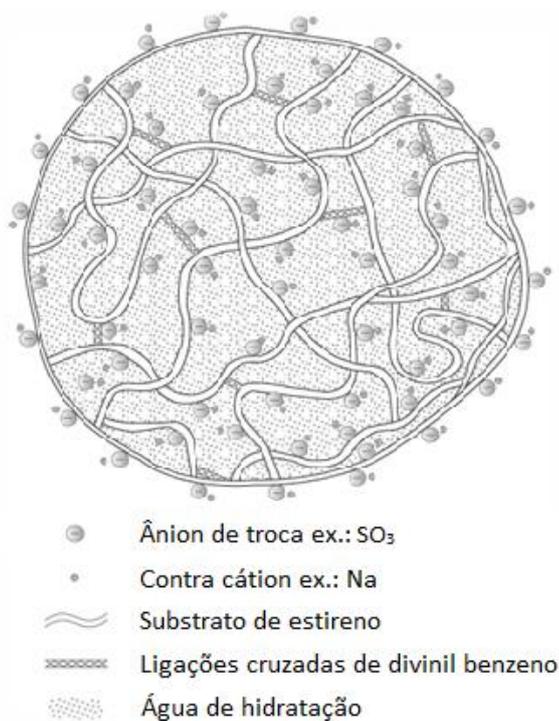
$\mu$  - Viscosidade dinâmica do fluido de serviço ( $Kg.m^{-1}.s^{-1}$ ).

### 3.3.1. Descrição da resina utilizada

As características da resina de troca iônica Amberlite IR 120 são fornecidas pelo fabricante<sup>49</sup>:

- Forma física – Miçangas esféricas de coloração âmbar.
- Matriz – Copolímero de estireno e divinilbenzeno.
- Grupo funcional – Ácido sulfônico.
- Forma iônica de envio –  $H^+$ .
- pH de serviço – 0 -14.
- Capacidade de troca total -  $\geq 1.80$  eq/L (forma  $H^+$ ).
- Capacidade de retenção de umidade – 53 – 58% (Forma  $H^+$ ).
- Tamanho das partículas:
  1. Coeficiente de uniformidade -  $\leq 1.8$ .
  2. Faixa de tamanho – 0.620 – 0.830 mm.
  3.  $< 0.300$  mm – 2 % máx.
- Máxima temperatura de operação – 135 °C.
- Mínima profundidade da cama – 700 mm.
- Fluxo de serviço – 5 – 40 BV/h.

A Figura 11 apresenta uma representação esquemática de uma miçanga de troca iônica, com suas estruturas devidamente exageradas para fins didáticos:



**Figura 11** - Figura esquemática de uma miçanga de troca iônica. <sup>59</sup>

### 3.4. Custos

Custo é a soma dos gastos incorridos e necessários para a aquisição, conversão ou outros procedimentos necessários para trazer os estoques à sua condição e localização atuais, e compreende todos os gastos incorridos na sua aquisição ou produção, de modo a coloca-los em condições de serem vendidos, transformados, utilizados na elaboração de produtos ou na prestação de serviços que façam parte do objetivo social da entidade, ou realizados de qualquer outra forma.<sup>60</sup>

Considerações a cerca dos custos:

- Não serão considerados custos referentes a seguros.
- Não serão adicionados funcionários.
- O valor agregado pela nova etapa de purificação será inteiramente repassado ao cliente.
- A carga tributária já está inclusa no valor da cachaça original (R\$ 15).
- Investimentos imobilizados (Bomba) não serão levados em conta no calculo do incremento do custo de produção unitário.

#### 2.4.1. Custo Fixo

É a soma de todas as despesas mensais de uma empresa que esteja funcionando, mesmo que não venda ou não preste nenhum serviço.<sup>61</sup> No presente estudo os custos fixos serão caracterizados como custo de depreciação mensal da bomba e bureta, e custos de manutenção da bomba (lubrificantes e trocas de mangueira).

As equações 38 e 39 apresentam os cálculos para depreciação mensal e custos de manutenção mensal.

**Cálculo de depreciação mensal<sup>62</sup>:**

$$D_{mês} = \frac{V_{sis}}{V_u} \quad (38)$$

Onde:

$D_{mês}$  - Depreciação mensal (R\$).

$V_{sis}$  - Valor do sistema (R\$).

$V_u$  - Vida útil (meses).

### **Cálculo de custo de manutenção mensal<sup>62</sup>:**

$$C_{man} = \frac{M_{prev}}{V_u} \quad (39)$$

Onde:

$C_{man}$  - Custo de manutenção (R\$).

$M_{prev}$  - Gasto de manutenção preventiva ao longo da vida útil (R\$).

### **2.4.2. Custo Variável**

São todos aqueles que variam conforme a quantidade de produção ou venda. Por exemplo, os custos das matérias primas em indústrias, e os custos das mercadorias em um comércio. <sup>61</sup> No presente estudo os custos variáveis serão os custos devido ao consumo da resina de troca iônica, da lã de vidro utilizada para evitar o escoamento da resina e o consumo energético da bomba.

As equações 40 - 42 foram utilizadas para o cálculo do Custo variável por unidade, rateio de custos fixos e incremento de custo unitário respectivamente.

### **Cálculo do custo variável por unidade<sup>62</sup>:**

$$C_{vu} = \frac{C_v}{Q_v} \quad (40)$$

Onde:

$C_{vu}$  - Custo variável por unidade (R\$).

$C_v$  - Custos variáveis (R\$).

$Q_v$  - Quantidade de unidades vendida por mês.

### **Cálculo do rateio de custos fixos<sup>62</sup>:**

$$RC_{fix} = \frac{C_{man} + D_{mês}}{Q_v} \quad (41)$$

Onde:

$RC_{fix}$  - Rateio de custos fixos (R\$)

$Q_v$  - Quantidade de unidades vendida por mês.

**Cálculo do incremento de custo unitário<sup>62</sup>:**

$$Inc_{uni} = RC_{fix} + C_{vu} \quad (42)$$

Onde:

$Inc_{uni}$  - Incremento no custo de produção unitário (R\$).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos pela aplicação das equações descritas nos itens 3.2 – 3.4 resultam nos dados apresentados a seguir.

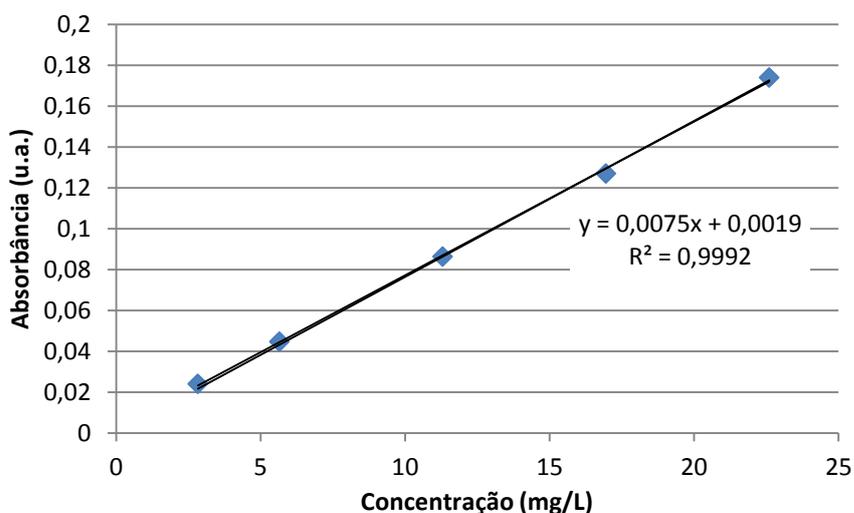
### 4.1. Ensaio quantitativo da concentração de $\text{Cu}^{2+}$ nas amostras de cachaça

A Tabela 4 apresenta os valores de absorvância obtidos para cada um dos padrões determinados três vezes para diminuição da flutuação natural do equipamento, onde as médias das absorvâncias foram utilizadas para a obtenção de uma curva de calibração.

**Tabela 4** – Valores de absorvância obtidos para construção da curva analítica.

Balão	Concentração [ $\text{Cu}^{2+}$ ] (mg/L)	Absorvância I (u.a.)	Absorvância II (u.a.)	Absorvância III (u.a.)	Absorvância média (u.a.)
1	0	0,009	0,008	0,009	0,009
2	2,82	0,023	0,024	0,025	0,024
3	5,65	0,045	0,045	0,044	0,045
4	11,30	0,086	0,087	0,086	0,086
5	16,95	0,128	0,127	0,126	0,127
6	22,60	0,174	0,173	0,175	0,174

Aplicando uma regressão linear nos valores médios dos dados obtidos é possível obter o gráfico apresentado na Figura 12.



**Figura 12** – Curva de calibração: concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  versus sinal analítico (absorvância).

As amostras de cachaça foram diluídas pipetando 2,5 mL da amostra para balões de 10 mL em três balões volumétricos cada qual analisado em triplicata, de onde se obtêm os dados apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Dados obtidos pela técnica EAA para amostra de cachaça sem rótulo.

Cachaça Sem rótulo			
Balão	Absorbância I (u.a.)	Absorbância II (u.a.)	Absorbância III (u.a.)
1	0,03	0,032	0,031
2	0,028	0,029	0,028
3	0,029	0,03	0,028
Média	0,029	0,030333	0,029

Aplicando o valor médio das médias das absorbâncias de cada uma das amostras à curva de calibração, cuja regressão linear é ( $y = 0,0075x + 0,0019$ ) e em seguida multiplicando pelo fator de diluição das amostras (10 mL/2,5 mL) tem-se os resultados apresentados na Tabela 6, que sumariza o valor médio das concentrações com os demais tratamentos estatísticos comuns.

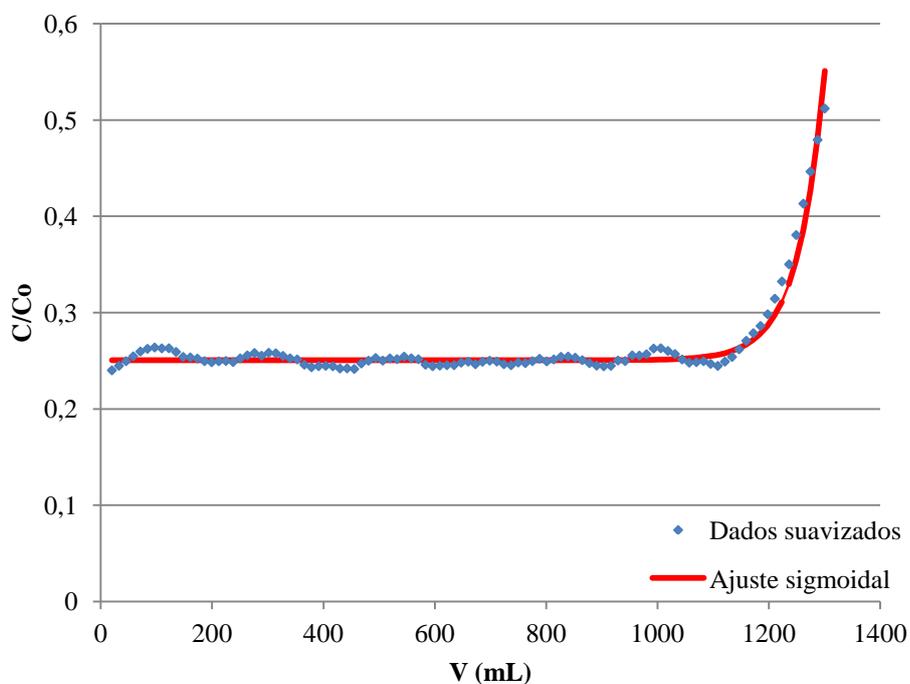
**Tabela 6** - Tratamento estatístico dos dados utilizando as equações 17 – 22.

Tratamento estatístico	
Média	14,690 mg.L <sup>-1</sup>
Desvio padrão dos resíduos da curva	0,003799
Desvio padrão pela curva	0,395
Intervalo de confiança (95%)	14,690 ± 1,70 mg.L <sup>-1</sup>
Sensibilidade	0,0075
Precisão relativa (C.V.)	2,69%
Limite de detecção	3,855 mg.L <sup>-1</sup>

Os valores de concentração encontrados para todas as amostras estudadas mostraram-se acima do permitido pela legislação (5 mg.L<sup>-1</sup>). Seguindo a proposta do presente trabalho, apenas a amostra de cachaça sem rótulo proveniente de um pequeno produtor artesanal foi utilizada para os cálculos subsequentes.

## 4.2. Curva de ruptura (“breakthrough”)

O ponto de interesse na curva de “breakthrough”, que caracteriza um dos parâmetros de projeto na construção de colunas de troca iônica é o ponto de quebra, que nesse caso será o especificado pela legislação em 5 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 13** - Curva de ruptura obtida experimentalmente com ajuste sigmoidal com  $C_0 = 11,48 \text{ mL.L}^{-1}$  e vazão =  $6,67 \text{ mL.min}^{-1}$ .

Em função de diversas limitações experimentais (longo tempo de aquisição de pontos, alimentação ineficiente com bolsa de soro, e falta de cachaça), não foi possível a construção da curva de ruptura até completa saturação. No entanto, com os pontos experimentais obtidos é possível determinar o valor da capacidade de adsorção até o ponto de quebra de 5ppm.

## 4.3. Capacidade de adsorção da resina de troca iônica

O cálculo do valor de capacidade de adsorção até o ponto de quebra (5ppm) é feito utilizando-se a equação 23.<sup>46</sup>

Aplicando os valores, obtém-se o valor de  $q_e$  conforme equação 18.

$$q_e = \frac{([11,48 \times 10^{-3} \text{ g.L}] - [5 \times 10^{-3} \text{ g.L}]) \times 1,240 \text{ L}}{1,00 \text{ g}}$$

$$q_e = 8,011 \text{ mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{resina}}^{-1}$$

Comparando o valor obtido com dados da literatura ( $19,71 \text{ mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{g}_{\text{resina}}^{-1}$ )<sup>56</sup>, observa-se que o erro se aproxima de 60%, porém foram utilizadas metodologias diferentes. No estudo realizado por Lee (2008), antes da construção da curva de ruptura foi feita inicialmente um tratamento ácido e em seguida foi feito o cálculo da capacidade de troca total utilizando solução 0,1 M de NaOH até a completa saturação.

É sabido que a troca do cobre por sódio é um processo mais eficiente que a troca do cobre por íons  $\text{H}^+$ . A razão da não adoção desse procedimento está na dificuldade de reprodução em escala de bancada para construção da curva de ruptura e pelo simples fato de ser uma etapa a mais a ser executada pelo pequeno produtor, que não necessariamente saberia interpretar o ponto de saturação com íons Na, e que, provavelmente, utilizaria a resina como vem de fábrica.

#### 4.4. Dimensionamento da coluna de troca iônica

A tabela 7 sumariza os dados obtidos pela aplicação das equações 24 – 37, para o dimensionamento da coluna de troca iônica a ser adotada pelo pequeno produtor. O memorial dos cálculos aplicados pode ser verificado no Anexo I.

**Tabela 7** - Dados de dimensionamento de coluna obtidos pela aplicação das equações 24 – 37, respectivamente:

Cálculos de dimensionamento	
Densidade aparente do leito	$724,28 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Densidade do líquido de trabalho	$0,9963 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$
Densidade aparente da resina	$1183 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Porosidade do leito	0,39
Vazão de trabalho teórica	$7,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Quantidade de resina utilizada	$0,000277653 \text{ m}^3$
Área de secção transversal da coluna	$0,0018 \text{ m}^2$
Raio da coluna	0,024 m

Velocidade superficial de massa	$0,00433 \text{ m. s}^{-1}$
Número de Reynolds	$2,5 \times 10^5$
Perda de carga ( $\Delta P$ )	$0,1354 \text{ kg. m}^{-2}$

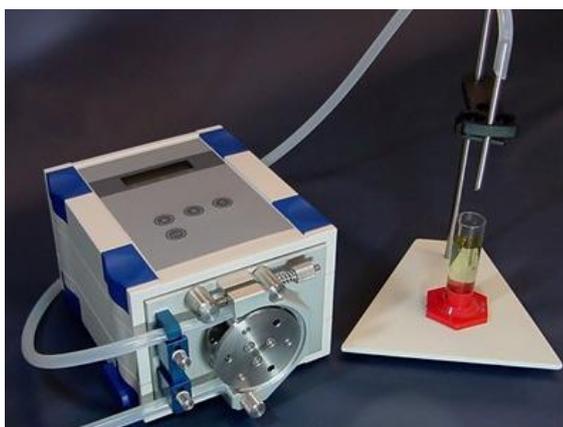
Utilizando os valores calculados foi possível a seleção da coluna e sistema de bombeamento a serem utilizados pelo pequeno produtor, e com isso a sua análise de custos.

### 3.5. Custo de implantação

Para a execução da nova etapa no processo de produção se faz necessária a adição de uma bomba para o controle da vazão da cachaça que é alimentada na coluna de troca iônica. A bomba selecionada deve atender a algumas exigências básicas, como ser capaz de operar a baixas vazões, ser construída em aço inox, não oferecer contato entre o líquido bombeado e qualquer fluido lubrificante e por fim apresentar um bom custo-benefício no sentido de consumo energético e manutenção.

O tipo de bomba que melhor atende às especificações desejadas são as peristálticas. As melhores opções de tubulação aplicáveis ao presente caso são as que apresentam alta resistência química (devido ao caráter abrasivo da cachaça). Portanto, o material de construção da tubulação a ser utilizada será o teflon (PTFE).<sup>63</sup>

Bomba escolhida: Bomba Peristáltica Monocanal /Dosador (1,2 L.min<sup>-1</sup>) 220V - DMC 100-1 da TECNOPON.



**Figura 14** - Bomba peristáltica selecionada DMC 100-1.

As características gerais da bomba peristáltica selecionada podem ser verificadas na tabela 8.

**Tabela 8** – Características técnicas da bomba selecionada.

<b>Características técnicas</b>	
Modelo	DMC 100
Numero de Roletes	3 a 6
Vazão máxima	Até 1200 mL.min <sup>-1</sup>
Controle	Microprocessador gerenciando todas as funções
Volume de dosagem	0,01 a 999,9 mL
Número de dosagens	1 a 1000
Alimentação	110/220 (pré-definida)
Garantia	12 meses
Tipo de tubo	Qualquer tipo de tubo, tais como Silicone, Látex, Viton, Tygon entre outros
Espessura de parede	Entre 1 e 1,2 mm
Diâmetro	Até 19 mm
Vazão mL.min <sup>-1</sup>	
Tubo para Alta Vazão	Diâmetro interno aproximadamente 6 mm
Tubo para Baixa Vazão	Diâmetro interno aproximadamente 3 mm

Na tabela 9 estão os preços dos principais componentes de aparelhagem e reagentes utilizados:

**Tabela 9** – Preço dos principais itens utilizados.

<b>Item</b>	<b>Preço</b>
Bomba DMC 100-1 (unidade)	R\$ 4.883,94
Tubulação PTFE Teflon 3mm (10 m)	R\$ 21,08
Resina Amberlite IR 120 Plus (1 kg)	R\$ 371,00
Bureta 25 mL válvula de teflon Vidrol	R\$ 53,83

**Custo com energia elétrica:**

Como não foi possível a obtenção de dados relativos ao consumo energético para a bomba peristáltica em questão, o valor utilizado foi obtido como uma média dos consumos energéticos da bomba de permeação e da bomba de recirculação descritos na literatura.<sup>64</sup>

Consumo energético bomba de permeação: 0,15 kWh

Consumo energético bomba de recirculação: 0,18 kWh

Consumo energético bomba peristáltica: 0,165 kWh

Tarifa praticada pela CELG (companhia elétrica goiana) para kWh<sup>65</sup>: R\$ 0,43831

Custo com energia elétrica = R\$ 0,75 (operando 10 h por mês)

### **Custos relativos à implantação:**

A tabela 10 sumariza os custos relativos à implantação desprezando investimentos imobilizados (custo da bomba e da bureta) que foram calculados por meio das equações 38 – 42. O memorial dos cálculos pode ser verificado no anexo II.

**Tabela 10** - Custos relativos à implantação da nova etapa de purificação da cachaça artesanal utilizando resina de troca iônica amberlite IR 120 Plus.

<b>Cálculos dos custos de implantação</b>	
Depreciação mensal da bomba	R\$ 40,70
Depreciação mensal da coluna	R\$ 2,25
Manutenção mensal	R\$ 0,065
Custo variável por unidade	R\$ 0,30
Rateio de custos fixos	R\$ 0,15
<b>Incremento de custo unitário</b>	<b>R\$ 0,45</b>
<b>Custo final da cachaça com regeneração</b>	<b>R\$ 15,45</b>
<b>Custo final da cachaça sem regeneração</b>	<b>R\$ 15,70</b>

Custo original da cachaça: R\$ 15,00.

Se o preço original da cachaça é de R\$ 15,00 e o preço final após a adição de uma nova etapa no processo de produção foi para R\$ 15,45, então o processo apresentado pode ser caracterizado como adequado e consideravelmente barato, ou seja, economicamente viável.

Certamente os valores de custo para adsorção de cobre utilizando carvão ativado seriam bem inferiores, no entanto devido aos pontos positivos da resina de troca iônica, o processo acaba se tornando tão vantajoso quanto apesar da diferença de custos. Já partindo para a hipótese da não regeneração da resina o valor final da cachaça seria R\$ 15,70, o que ainda continua sendo um valor bastante aceitável.

## 5. CONCLUSÃO

Por meio das análises quantitativas verificou-se que os níveis de cobre presentes na cachaça estavam muito acima do estipulado pela legislação, o que é muito bem descrito na literatura como uma espécie de contaminação generalizada de cobre nas cachaças de alambique, algo que muitas vezes pode ser melhorado com uma simples limpeza apropriada do sistema antes do processo de destilação (destilação prévia com vinagre), que os produtores preferem não fazer.

A utilização da resina de troca iônica Amberlite IR 120 Plus para a remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  mostrou-se não só eficiente, como também, apresentou um incremento de custo consideravelmente bom ao valor final da cachaça, o que tornaria a aceitação por parte do pequeno produtor ainda maior.

Como perspectivas para trabalhos futuros, seria interessante a realização dos cálculos dos custos relativos à adição de funcionários, possível criação de um rótulo para o produto obtido, os estudos relacionados à regeneração da resina, a reconstrução da curva de ruptura completa e por fim, um possível estudo comparativo utilizando a argila bentonítica.

## 6. REFERÊNCIAS

- 1 BRASIL. **Decreto nº 4.062, de 21 de dezembro de 2001**. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. M. Brasil: Presidencia da Republica - Casa Civil. Decreto nº 4.062 2001.
- 2 BRASIL. **INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 13, DE 29 DE JUNHO DE 2005. Nº 13**. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. M. Brasil: MAPA 2005.
- 3 MAPA, A. D. C. D. Camara quer regulamentação da lei de uso do termo cachaça. **Noticia Aberta**, Brasil, 2014. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2014/02/camara-quer-regulamentacao-da-lei-de-uso-do-termo-cachaca> >. Aceso em 06/04/2015
- 4 ROTA, M. B.; FARIA, J. B. Efeito do processo de bidestilação na qualidade sensorial da cachaça. **Alim. Nutr. Araraquara**, v. 20, n. 1, p. 121-127, 2009. ISSN 0103-4235.
- 5 BRUNO, S. **Adequação dos processos de destilação e de troca iônica na redução dos teores de carbamato de etila em Cachaças produzidas no estado do Rio de Janeiro**. 2006. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos)–Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Rio de Janeiro
- 6 PETER ATKINS; JONES, L. Equilíbrios químicos. In: (Ed.). **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, v.1, 2006. cap. 9, p.444 - 451. ISBN 85-363-0668-8.
- 7 JERÔNIMO, E. M.; SILVA, M. A. Cachaça: uma bebida brasileira. **Persuisa & Tecnologia**, v. 2, n. 2, p. 3, 2005. ISSN 3216-5146.
- 8 VILELA, A. F. Estudo da adequação de critérios de boas práticas de fabricação na avaliação de fábricas de cachaça de Alambique. **Belo Horizonte: UFMG**, 2005.
- 9 RODAS, F. G. Inovação na produção de cachaça de qualidade: Estudo de caso Armazém Vieira–Florianópolis/SC. 2014.
- 10 BRUNO, S. Distillation - Advances from Modeling to Applications. In: ZERESHKI (Ed.): InTech, v.1, 2012. cap. 7, p.282. ISBN 978-953-51-0428-5.
- 11 SCHLATTER, J.; LUTZ, W. K. The carcinogenic potential of ethyl carbamate (urethane): risk assessment at human dietary exposure levels. **Food and chemical toxicology**, v. 28, n. 3, p. 205-211, 1990. ISSN 0278-6915.

- 12 OUGH, C. S. Ethyl carbamate in fermented beverages and foods. I. Naturally occurring ethylcarbamate. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 24, n. 2, p. 323-328, 1976. ISSN 0021-8561.
- 13 BATTAGLIA, R.; CONACHER, H.; PAGE, B. Ethyl carbamate (urethane) in alcoholic beverages and foods: a review. **Food Additives & Contaminants**, v. 7, n. 4, p. 477-496, 1990. ISSN 0265-203X.
- 14 LAWRENCE, J. F.; PAGE, B. D.; CONACHER, H. B. The formation and determination of ethyl carbamate in alcoholic beverages. **Advances in environmental science and technology (USA)**, 1990. ISSN 0072-4637.
- 15 COOK, R. et al. ETHYL CARBAMATE FORMATION IN GRAIN-BASED SPIRITS: PART III. THE PRIMARY SOURCE. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 96, n. 4, p. 233-244, 1990. ISSN 2050-0416.
- 16 ZIMMERLI, B.; SCHLATTER, J. Ethyl carbamate: analytical methodology, occurrence, formation, biological activity and risk assessment. **Mutation Research/Genetic Toxicology**, v. 259, n. 3, p. 325-350, 1991. ISSN 0165-1218.
- 17 CRAVEDI, E. D. et al. Ethyl carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages Scientific Opinion of the Panel on Contaminants.
- 18 ANDRADE-SOBRINHO, L. G. D. et al. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira, uísque e grapa). **Química Nova**, v. 25, p. 1074-1077, 2002. ISSN 0100-4042.
- 19 DUARTE, F. C. Argilas como adsorvente para remoção de cobre em cachaças. 2013.
- 20 BOZA, Y. H. J. Influência do grau alcoólico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 20, n. 3, p. 85-94, 2000. ISSN 1678-457X.
- 21 COUNCIL, N. R. **Recommended Dietary Allowances: 10th Edition**. Washington, DC: The National Academies Press, 1989. 302 ISBN 978-0-309-04633-6. Disponível em: <  
<http://www.nap.edu/catalog/1349/recommended-dietary-allowances-10th-edition> >.
- 22 PEDROSO, M. F. M. L. I. V. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos**. Ba - Brasil: Centro de Recursos Ambientais - CRA, 2001. 128 ISBN 85-88595-05-2.
- 23 AZEVEDO, S. M. D. et al. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, p. 618-624, 2003. ISSN 1413-7054.

- 24 BRASIL. **Decreto N° 6.871 de 4 de Julho de 2009**. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. M. Brasil: Presidencia da Republica - Casa Civil. Decreto N° 6.871 2009.
- 25 MARCO, R. G. S. B. J.; MONTANO, A. Níveis de cobre em amostras de cachaça produzidas na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, v. 35, n. 6, 2005.
- 26 MAPA, B. **Agenda Estratégica - Cachaça**. Brasília - DF: Mapa/ACS, 2011.
- 27 KÜCHLER, I. L.; SILVA, F. A. M. Método potenciométrico para determinação de cobre em cachaça. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 339-341, 1999. ISSN 0100-4042.
- 28 KUNIGK, L.; DOS SANTOS, M. C. R.; JURKIEWICZ, C. Remoção de íons de cobre de aguardente utilizando carvão ativo e resinas de troca iônica-doi: 10.4025/actascitechnol. v33i1. 7751. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 33, n. 1, p. 101-106, 2011. ISSN 1807-8664.
- 29 CANTÃO, F. D. O. Análise físico-química e avaliação da presença do cobre em aguardente de cana por aluminossilicatos. 2006.
- 30 ISECKE, B. G. **ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE Cu<sup>2+</sup> EM SUPERFÍCIE DE CASCA DE COCO DO DENDÊ**. 2012. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
- 31 NEVES, E. A. et al. Simple and efficient elimination of copper(II) in sugar-cane spirits. **Food Chemistry**, v. 101, n. 1, p. 33-36, // 2007. ISSN 0308-8146.
- 32 DEMIRBAS, A. et al. Adsorption of Cu (II), Zn (II), Ni (II), Pb (II), and Cd (II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 282, n. 1, p. 20-25, 2005. ISSN 0021-9797.
- 33 MARIA DE LIMA, J. Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça. **Quim. Nova**, v. 32, n. 4, p. 845-848, 2009.
- 34 SOUZA, J. P. D. Produção e modificação de carvões ativados a partir de matérias-primas de baixo custo: osso bovino e cascas de sementes de moringa. 2010.
- 35 ALCARDE, A. R. et al. Perfil físico-químico de aguardente de cana-de-açúcar produzida por metodologias de dupla destilação em alambiques simples. **Alim. Nutr. Araraquara**, v. 20, n. 3, p. 499-506, 2009. ISSN 0103-4235.
- 36 LIMA, A. D. J. B. et al. Using activated carbon to remove copper from sugar cane spirit. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 247-250, 2006. ISSN 0100-4042.

- 37 VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. D. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, v. 62, n. 1, p. 111-118, 2003. ISSN 0006-8705.
- 38 DE OLIVEIRA CANTÃO, F. et al. AVALIAÇÃO E REMOÇÃO DE COBRE EM AGUARDENTES DE CANA PELA UTILIZAÇÃO DOS ALUMINOSSILICATOS: ZEÓLITA E BENTONITA1.
- 39 SRIKANTH, M. et al. Ion-exchange resins as controlled drug delivery carriers. **Journal of Scientific Research**, v. 2, n. 3, p. 597, 2010. ISSN 2070-0245.
- 40 HUGHES, L. Ion Exchange Resinates - The Technology Behind the Mystery. **Pharmaceutical Technology Europe**, v. 14, n. 4, p. 38 - 42, 2005. Disponível em: <
- 41 JAIN, N. K. **Advanced drug delivery system**. 1. USA: CBS Publication, 2005.
- 42 BHALEKAR, M.; AVARI, J. G.; JAISWAL, S. B. Cation-exchanger in pharmaceutical formulation. **Indian J. Pharm. Sci**, v. 38, p. 184 - 187, 2004.
- 43 CARDOSO, D. **Introdução a Catálise Heterogênea**. São Carlos: Editora USP, 1987.
- 44 FIGEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, 1987.
- 45 MOULIJN, J. A.; VAN LEEUWEN, P. W.; VAN SANTEN, R. A. **Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis**. Elsevier, 1993. ISBN 0080886981.
- 46 BORBA, C. E. **Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite IR 120**. 2009. 179 (Doutor em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas,, Campinas.
- 47 LANGMUIR, I. Part II.-"Heterogeneous reactions". Chemical reactions on surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 17, n. 0, p. 607-620, 1922. ISSN 0014-7672. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/TF9221700607> >.
- 48 SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. ISBN 978-85-61325-53-4.
- 49 ALDRICH, S. Amberlite® IR120 hydrogen form. 2015. Disponível em: < <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/216534?lang=pt&region=BR> >.
- 50 VALVERDE, J. L. et al. Minimizing the environmental impact of the regeneration process of an ion exchange bed charged with transition metals. **Separation and purification technology**, v. 49, n. 2, p. 167-173, 2006. ISSN 1383-5866.

- 51 GOMIDE, R. Operações Unitárias: Transferência de Massa, vol. 4. **São Paulo, Brasil**, p. 311, 1988.
- 52 VALENCIA RÍOS, J.; GC, C. O. Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada Prediction of breakthrough curves for the removal of lead (II) in aqueous solution onto. 2013.
- 53 JUNIOR, A. I. D. S.; BIDART, A. M. F.; CASELLA, R. J. Absorção atômica. Rio de Janeiro, Disponível em: < [http://www.ifrj.edu.br/webfm\\_send/545](http://www.ifrj.edu.br/webfm_send/545) >. Acesso em: 21/06.
- 54 SKOOG, D. et al. Fundamentos de Química Analítica, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006. **Skoog, DA**, p. 0-50,
- 55 **ISO 11843-2**. International Organization for Standardization, 2000. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=3dKGBwAACAAJ> >.
- 56 LEE, I.-H.; KUAN, Y.-C.; CHERN, J.-M. Prediction of ion-exchange column breakthrough curves by constant-pattern wave approach. **Journal of hazardous materials**, v. 152, n. 1, p. 241-249, 2008. ISSN 0304-3894.
- 57 CARREON-ALVAREZ, A. et al. Cu (II) removal from tequila using an ion-exchange resin. **Food Chemistry**, v. 127, n. 4, p. 1503-1509, 2011. ISSN 0308-8146.
- 58 BARRETO, M. Caracterização de materiais para garantir a condutividade de fraturas hidráulicamente induzidas em poços de petróleo e gás. **Rio de Janeiro**, 2010.
- 59 COIMBRA, F. D. D. E. Q.-U. D. adsorção fund 2. Lisboa, 2015. Disponível em: < <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/images/stories/adsorcaofund2.png> >. Acesso em: 20/05/2015.
- 60 DE FREITAS, R. A. TEORIA DA CONTABILIDADE.
- 61 JUNIOR, P. José Hernandez; OLIVEIRA, Luís Martins de. **Contabilidade avançada**, v. 2, 2012.
- 62 BERTI, A. **Contabilidade e análise de custos: teoria e prática**. Jurua, 2009. ISBN 8536225858.
- 63 LTDA, H.-F. D. B. Mangueiras de PTFE. Disponível em: < [https://br.hansa-flex.com/solutions/mangueiras\\_de\\_ptfe.html](https://br.hansa-flex.com/solutions/mangueiras_de_ptfe.html) >. Acesso em: 21/06.

- <sup>64</sup> GIL, J. et al. Monitoring and analysis of the energy cost of an MBR. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 997-1001, 2010. ISSN 0011-9164.
- <sup>65</sup> ANEEL. Tarifas residenciais de consumo elétrico. 2015. Disponível em: < <http://www.aneel.gov.br/area.cfm?idArea=493> >. Acesso em: 19/06.
- <sup>66</sup> BRAGA, A. M. **Caracterização de materiais para garantir a condutividade de fraturas hidráulicamente induzidas em poços de petróleo e gás**. 2010. PUC-Rio
- <sup>67</sup> INMETRO. **Material de referência certificado (MRC) de cachaça – contaminantes orgânicos (butanol, 2-butanol, isobutanol, metanol e propanol)**. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, Q. E. T. I. Brasil 2012.
- <sup>68</sup> LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2004. ISBN 0849304857.

# **Anexos**

## Anexo I – Memorial dos cálculos de dimensionamento da coluna de troca iônica

### Densidade aparente e densidade de leito

Para o cálculo da densidade do leito, utiliza-se a equação 24, de tal forma que<sup>66</sup>:

$$\rho_b = \frac{72,428}{100} = 0,72428 \text{ g.mL}^{-1} = 724,28 \text{ kg.m}^{-3}$$

Já para o cálculo da densidade aparente do sólido foi utilizada a equação 25, tal que<sup>66</sup>:

$$D_l = \frac{99,639 \text{ g}}{100 \text{ ml}} = 0,9963 \text{ g.mL}^{-1}$$

Para o cálculo da densidade da resina foi utilizada a equação 26<sup>66</sup>:

$$D_R = \frac{20 \text{ g}}{100 \text{ mL} - \frac{(177,077 - 74,289 - 20) \text{ g}}{0,9963 \text{ g.mL}^{-1}}} = 1,183 \text{ g.mL} = 1183 \text{ kg.m}^{-3}$$

### Cálculo da porosidade relativa do leito

A porosidade do leito foi calculada de acordo com a equação 27<sup>51</sup>:

$$\varepsilon = 1 - \frac{724,28 \text{ Kg.m}^{-3}}{1183 \text{ Kg.m}^{-3}} = 0,39$$

### Cálculo da vazão de trabalho teórica

De posse das informações fornecidas pelo vendedor, acerca da produção, têm-se que o volume de cachaça artesanal total a ser tratada é de 140 L e foi escolhido arbitrariamente um tempo de trabalho de 5 h. Seguindo a equação 28, tem-se que:

$$V_t = \frac{140 \text{ L}}{5 \text{ h}} = 28 \frac{\text{L}}{\text{h}} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \times \frac{0,001 \text{ m}^3}{1 \text{ L}} = 7,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

## Quantidade de resina a ser utilizada

Massa de cobre a ser adsorvida (equação 29):

$$M_{Cu} = \frac{11,48 \text{ mg}}{L} \times \frac{1 L}{0,001 \text{ m}^3} \times \frac{7,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{s} = 0,0895 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$$

Massa de cobre a ser adsorvida por ciclo (equação 30):

$$M_{Cu}^{ciclo} = 0,0895 \frac{\text{mg}}{s} \times 5 \text{ h} \times 3600 \text{ s} = 1,611 \text{ g de Cu}^{2+}$$

Massa de resina Amberlite IR 120 plus (equação 31):

$$M_{res} = \frac{1,611 \text{ g}}{0,008011 \text{ g} \cdot \text{g}_{resina}^{-1}} = 201,1 \text{ g de resina}$$

Volume de resina a ser utilizado (equação 32):

$$V_{res} = \frac{0,2011 \text{ kg de resina}}{724,28 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 0,000277653 \text{ m}^3 \text{ de resina}$$

## Dimensionamento do leito

De acordo com as especificações do fabricante da resina<sup>49</sup>, a profundidade mínima do leito equivale a 700 mm, ou 70 cm de resina. No entanto, como a vazão de trabalho é baixa, assim como o volume de resina, se optou por trabalhar com 20 cm de coluna. Utilizando a equação 33, obtêm-se:

$$A_{seção} = \frac{0,00027763 \text{ m}^3}{0,2 \text{ m}} = 0,0014 \text{ m}^2$$

Por questões de segurança é comum a utilização de uma área maior que o especificado nos cálculos. Essa margem de erro utilizada será de 30%<sup>51</sup>:

$$0,0014 \text{ m}^2 \times 1,30 = 0,0018 \text{ m}^2$$

A área de seção transversal é calculada pela equação 34:

$$\sqrt{(0,0018 \text{ m}^2)/\pi} = R$$

$$R = 0,024 \text{ m}$$

### Perda de carga

Propriedades do líquido:

$$\rho' (\text{cachaça})^{67} = 944,45 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\mu (\text{cachaça})^{68} = 2,829 \text{ mPa.s} = 0,002829 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

No cálculo da velocidade superficial de massa (equação 35) tem-se:

$$v_s = \frac{7,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{0,0018 \text{ m}^2} = 0,00433 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Aplicando os valores à equação de Reynolds (equação 36), obtêm-se:

$$Re = \frac{2 \times (0,024) \times 0,00433 \times 944,45 \times (3600)}{2,83 \times 10^{-3}} = 2,5 \times 10^5$$

Aplicando os valores obtidos à equação de Ergun (equação 37)<sup>51</sup>:

$$\Delta P = \left(1,75 + 150 \frac{1 - 0,39}{2,5 \times 10^5}\right) \frac{(1 - 0,39) \times (0,00433)^2 \times 0,20 \times 944,45}{2 \times (0,024) \times 9,81 \times (0,39)^3}$$

$$= 0,1354 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} = 0,1354 \text{ mm C. A.}$$

## Anexo II – Memorial dos cálculos relativos aos custos de implantação da etapa de troca iônica para purificação da cachaça artesanal.

### Cálculo do custo fixo:

Considerações:

$V_u$  (Bomba) = 120 meses

$V_u$  (Bureta) = 24 meses

Utilizando a equação 38 é possível encontrar o custo de depreciação mensal para a bomba e para a bureta de tal forma que:

$$D_{\text{mês}}(\text{bomba}) = \frac{R\$4.883,94}{120 \text{ meses}} = R\$ 40,6995/\text{mês}$$

$$D_{\text{mês}}(\text{bureta}) = \frac{R\$ 53,83}{24 \text{ meses}} = R\$ 2,25/\text{mês}$$

Utilizando a equação 39 é possível realizar o cálculo dos custos de manutenção (apenas para a bomba):

Considerações:

- Despesa com Lubrificação (R\$ 19,90/300 mL) 2 vezes por ano utilizando 10 mL = R\$ 1,35
- Despesa com troca de mangueiras (R\$ 21,08/10 m) 2 vezes por ano trocando 1,5 m = R\$6,324

$$C_{\text{man}} = \frac{R\$ 1,35 + R\$6,35}{120} = R\$ 0,065/\text{mês}$$

### Cálculo dos Custos variáveis:

Considerações:

- Despesa com Resina Amberlite IR 120 (R\$ 371,00/ 1 kg) utilizando 201,1 g 2x ao mês e com hipótese de reciclo = R\$ 74,60
- Despesa com lã de vidro (R\$ 16/ 100 g) utilizando 1 g 2x ao mês = R\$ 0,32
- Despesa com energia elétrica (10 h mensais) = R\$ 0,75

- 1 L produzido = 1 L de cachaça vendida

Para o cálculo dos custos variáveis por mês utiliza-se a equação 40:

$$C_{vu} = \frac{R\$ 74,60 + R\$ 0,32 + R\$ 0,75}{280 \text{ unidades}} = R\$ 0,30$$

Utilizando a equação 41 calculam-se os custos de rateio fixos, considerando:

- Produção de 140 L (2x ao mês) = 280 L.
- 1L produzido = 1L de cachaça vendida.

$$RC_{fix} = \frac{R\$ 40,6995 + R\$ 2,25 + R\$ 0,065}{280 \text{ unidades}} = R\$ 0,15$$

### **Cálculo do incremento de custo unitário**

Por fim, para o cálculo do incremento de custo unitário utiliza-se a equação 42, de tal forma que:

$$Inc_{uni} = R\$ 0,15 + R\$ 0,30 = R\$ 0,45$$