



**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE
SUBSTÂNCIAS ADSORVENTES NA
MELHORIA DA QUALIDADE DE CACHAÇA
COM EXCESSO DE COBRE**

ANNETE DE JESUS BOARI LIMA

2005

ANNETE DE JESUS BOARI LIMA

**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE SUBSTÂNCIAS ADSORVENTES
PARA MELHORIA DA QUALIDADE DE CACHAÇA COM
EXCESSO DE COBRE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de "Mestre".

Orientador

Prof. MARIA DAS GRAÇAS CARDOSO

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

2005

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Lima, Annete de Jesus Boari

**Avaliação do emprego de substâncias adsorventes na melhoria da
qualidade de cachaça com excesso de cobre / Annete de Jesus Boari Lima.**

– Lavras : UFLA, 2005.

64 p. : il.

Orientador: Maria das Graças Cardoso.

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

**1. Cachaça. 2. Qualidade. 3. Cobre. 4. Adsorvente. I. Universidade Federal de
Lavras. II. Título.**

CDD-663.52

ANNETE DE JESUS BOARI LIMA

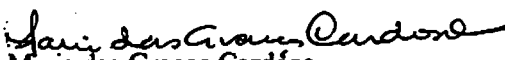
**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE SUBSTÂNCIAS
ADSORVENTES NA MELHORIA DA QUALIDADE DA
CACHAÇA COM EXCESSO DE COBRE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de "Mestre".

APROVADA em 28 janeiro de 2005

Prof. Fernando Carazza

Prof. Walclée de Carvalho Melo


Prof. Maria das Graças Cardoso
DQI / UFLA
(Orientadora)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Célio e Terezinha, que não mediram esforços para que todos os filhos estudassem e sempre demonstraram muita satisfação e contentamento com a realização profissional de todos nós.

Aos meus irmãos, que sempre me apoiaram; aos meus sogros, Clarice e Antônio (in memória) e cunhados pelo incentivo;

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização do curso de mestrado;

À Prof. Maria das Graças Cardoso, pelo incentivo, orientação e sobretudo pela amizade e confiança;

Ao alambique JM, nas pessoas do Sr. João Mendes e Josiane pelo fornecimento da cachaça utilizada no experimento;

Aos professores Fernando Carazza e Walclée Carvalho de Melo pela participação na banca de defesa e importantes contribuições.

Aos colegas e amigos queridos do laboratório, Vanisse, Fernando, Cleuza, Jean, Wellinton, Lidiany, Priscilla e em especial ao Luís Gustavo que tanto me ajudaram nas análises de cachaça;

Ao Flávio Pimentel pela paciência e boa vontade demonstrada no auxílio com o cromatógrafo;

Aos demais colegas, Ana Paula, Fabiana, Daniele Baliza, Alcilene, Stefânia pela amizade e carinho;

A todos os funcionários do Departamento de Química e de Ciências do Solo, pela ajuda e convivência;

Aos professores Rosane Schwan, Celeste, Mário Guerreiro, Luís Carlos e todos os outros que me deram o privilégio da convivência;

Ao meu esposo, Prof. José Maria de Lima, pela paciência, boa vontade e pela ajuda na realização deste trabalho;

A todos enfim, que contribuíram com palavras de estímulo e incentivo nos momentos difíceis e que a memória pode não trazer à lembrança, mas o coração os terá sempre.

MUITO OBRIGADA.

SUMÁRIO

	Página
Resumo Geral	i
Abstract	ii
INTRODUÇÃO GERAL	1
BIBLIOGRAFIA	7
CAPÍTULO 1 – Emprego de carvão ativado para a remoção de cobre em cachaça	
Resumo	9
Abstract	10
1 Introdução	11
2 Referencial Teórico	12
3 Material e Métodos	23
4 Resultados e Discussão	28
5 Conclusões	41
6 Bibliografia	42
CAPÍTULO 2 – Comparação entre uso de carvão ativado, resina de troca iônica e composto de carvão ativado/óxido de ferro na melhoria da qualidade de cachaça	
Resumo	44
Abstract	45
1 Introdução	46
2 Materiais e métodos	49
3 Resultados e Discussão	52
4 Conclusões	58
5 Bibliografia	59
ANEXO	60

INTRODUÇÃO GERAL

Cada povo tem a sua bebida característica, preparada a partir de fontes próprias naturais de açúcares e amiláceos, como frutas, cana-de-açúcar, milho, trigo, arroz, batata, cevada, aveia, centeio, raízes e mesmo folhas.

Esses produtos são originados de processos espontâneos de fermentação e caracterizam a bebida alcoólica. Assim, dependendo do substrato utilizado, novas substâncias são formadas, dando características organolépticas próprias de cada bebida. Daí a importância da matéria-prima, sua origem, produção e armazenamento, bem como a preparação do mosto, o conteúdo de sais minerais da água diluente, a relação entre as quantidades de cereais, a destilação, o tipo de madeira do tonel de envelhecimento e, principalmente, o microorganismo que desencadeia o processo de fermentação, no caso as leveduras, que, às vezes, são acompanhadas de bactérias (Aquarone et al., 2001).

As bebidas alcoólicas são conhecidas desde a antiguidade. Consta que a bebida alcoólica teve início na Grécia com o vinho. Depois a fórmula foi levada para a França. Habitantes do sul da Ásia inventaram os primeiros equipamentos para destilação, semelhantes aos existentes hoje, e fabricavam o “arak”, uma aguardente misturada com licores de anis. Na Itália, o destilado de uva ficou conhecido como “grappa”. Na Alemanha se destilava o “kirsh”, a partir da cereja. Na Escócia, tornou-se popular o uísque, destilado da cevada. Na Rússia, a vodka de centeio; na China e no Japão, o arroz é utilizado para produção do sakê. Em Portugal, o fermentado de uva é destilado, dando origem à bagaceira (Pataro et al., 2002). O rum é o destilado do melaço ou de xaropes produzidos durante a fabricação do açúcar de cana em vários países da América Central. A tequila é produzida pelos mexicanos a partir da fermentação e destilação da seiva de agave (Lima, 2001).

Os índios da América do Sul utilizavam bebidas alcoólicas produzidas a partir da fermentação do caju, mandioca, banana, milho, ananás, dentre outros. Eles praticavam, como até hoje, a técnica da cauinagem, na qual o processo da fermentação tem início na mastigação do substrato, frutos ou raízes utilizadas como matéria-prima (Cascardo, 1983).

Com a vinda da cana-de-açúcar para o Brasil e os primeiros engenhos de açúcar, os escravos perceberam que o caldo de cana, depois de fermentado, proporcionava sensação de bem-estar. O produto da destilação, ao qual deram o nome de cachaça, era oferecido aos escravos pelos senhores de engenho, para que estes tivessem maior produtividade. A cachaça passou então a ser considerada a bebida dos menos favorecidos. Hoje, conhecida por muitos outros nomes, como caninha, pinga, branquinha etc, a cachaça é apreciada por pessoas de todas as classes sociais.

São denominados bebidas alcoólicas os líquidos potáveis que contêm de 0,5% a 75% de etanol em volume, sendo o álcool etílico originado da fermentação, destilação do mosto fermentado ou mesmo adicionado. Pela legislação brasileira, a bebida alcoólica é definida como um produto refrescante, aperitivo ou estimulante destinado à ingestão humana no estado líquido, sem finalidade medicamentosa e contendo mais de meio grau Gay-Lussac de álcool etílico. Assim, a cerveja e a sidra são refrescantes; os amargos são aperitivos; e os vinhos, licores e aguardentes, estimulantes.

As bebidas alcoólicas são classificadas em dois grupos: fermentadas e destiladas, sendo as destiladas aquelas em que o mosto fermentado sofre algum tipo de destilação. As bebidas fermentadas são preparadas por fermentação de frutas como uva, maçã, pêra, de grãos, ou outras partes do vegetal, seiva ou fermentados de mel, seguidas de operações de clarificação e acabamento. Entre elas está o vinho, a sidra e outros fermentados. As bebidas destiladas são obtidas

por destilação de vinhos de frutas, fermentados de grãos, tubérculos, raízes, seiva de agave, mel e substâncias açucaradas como o caldo de cana e subprodutos da indústria do açúcar. Neste grupo estão a cachaça, o rum, a tequila, o pisco, o kirsch, o conhaque, o uísque e outros (Aquarone et al., 2001).

Cada bebida alcoólica apresenta características organolépticas próprias, conferidas pelo substrato utilizado, leveduras, microbiota, qualidade da água, higiene das dornas, pH, temperatura, tipo de solo e mais uma série de fatores que irão influenciar na fermentação, destilação e, conseqüentemente, no produto final.

A cana-de-açúcar é uma “Gramineae”, pertencente à classe das Monocotiledôneas, família *Poaceae*, gênero *Saccharum* e espécie *Saccharum spp.* Todas as variedades de cana cultivadas hoje no mundo são híbridas, resultantes de cruzamentos entre diferentes espécies de cana-de-açúcar. Hoje, são trinta as espécies conhecidas e catalogadas, sendo que as principais têm sua origem na Oceania (Nova Guiné) e na Ásia (Índia e China). No Brasil a cana-de-açúcar foi introduzida em 1532 por Martim Afonso de Souza na capitania de São Vicente, hoje São Paulo, e tem proporcionado grande contribuição econômica e social (Andrade, 2001).

O Brasil tem uma área plantada de aproximadamente 5,0 milhões de hectares, sendo o maior produtor mundial com 330 milhões de t ano⁻¹, 27% da produção mundial. São Paulo é o principal estado produtor, com 200 milhões de t ano⁻¹ e Minas Gerais o quarto, com cerca de 18 milhões de t ano⁻¹ (Andrade, 2001).

O colmo de uma cana-de-açúcar madura, ou seja, em condições de corte, compõe-se em média de 10% de fibras e 90% de caldo, sendo que no caldo 75% a 82% são constituídos por água e 18% a 25% são sólidos totais. Estes, por sua vez, são açúcares (sacarose, glicose e frutose), compostos nitrogenados, ácidos

combinados, pectina, gomas, gorduras, ceras, substâncias corantes (clorofila, antocianinas), vitaminas e minerais (principalmente sílica, potássio e fósforo), com pH ácido (entre 4,8 e 6,0). Essas características fazem do caldo um excelente meio para desenvolvimento de microorganismos (Valsechi, 1960).

Leveduras e bactérias são encontradas normalmente no caldo de cana, sendo as leveduras as responsáveis pela transformação da sacarose em etanol e também pela formação de produtos secundários da cachaça. A fermentação alcoólica é o processo de oxidação parcial da glicose. Através da via glicolítica, a glicose é convertida em duas moléculas de piruvato por meio de reações catalizadas por diferentes enzimas das leveduras. As moléculas de piruvato em condições anaeróbicas são descarboxiladas, formando duas moléculas de acetaldeído e duas de gás carbônico. As moléculas de acetaldeído são reduzidas a duas moléculas de etanol, pela enzima álcool desidrogenase (Campbell, 2000).

Entre os microorganismos mais eficientes estão as leveduras *Saccharomyces cerevisiae*, *Kluyveromyces marxianus* e a bactéria *Zymomonas mobilis*, destacando-se o gênero *Saccharomyces* pela alta produção e tolerância a altas concentrações de etanol (Schwan, 2001).

A fermentação consiste em se colocar o inóculo em uma dorna e completar com o caldo de cana diluído para 16° Brix (quantidade de sólidos solúveis). Inóculo, pé-de-cuba ou pé-de-fermentação é um fermento preparado com cuidados especiais, para uma fermentação regular e de alto rendimento. Entre esses cuidados estão a higiene na preparação e o fornecimento de nutrientes necessários para que a levedura aí se desenvolva.

O processo de fermentação se dá em três etapas distintas: i) a fermentação inicial, quando o mosto contém quantidade de O₂ necessária para que ocorra a multiplicação inicial das leveduras; ii) a fermentação principal ou tumultuosa, que se inicia quando não há mais O₂ no mosto. Nessa fase as

leveduras, por processo enzimático, degradam os açúcares, transformando-os em etanol e CO₂. As bolhas de CO₂ contribuem para a manutenção da anaerobiose. Nessa fase haverá também a formação de compostos secundários, como álcoois superiores, aldeídos e ésteres, que irão contribuir para a formação do sabor e aroma final da cachaça, assim como a formação de outros compostos. Ocorre nesta fase aumento da temperatura, queda no grau Brix e elevação do grau alcoólico do mosto. iii) fermentação final, quando ocorre diminuição da formação de bolhas, desprendimento de gás carbônico e retorno à temperatura ambiente. Ao final dessa etapa, o Brix deve estar em zero e a fermentação concluída (Lima et al., 1983). Durante todo o processo há transformação dos açúcares presentes no mosto, em etanol, metanol, gás carbônico, glicerina, ácido succínico e outros produtos como ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e hidrocarbonetos superiores em quantidades menores (Piggot et al., 1989).

Em geral o processo fermentativo tem a duração de cerca de 24 h. Após esse tempo as leveduras se depositam no fundo da dorna. O sobrenadante, cujo Brix deve ser igual a zero, é então retirado e levado para destilação. As leveduras são recicladas com adição de um novo caldo diluído a uma temperatura em torno de 30° C.

Bebida obtida por destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, a aguardente de cana, caninha ou cachaça deve seguir alguns padrões de qualidade importantes para o consumo. A cachaça é a segunda bebida mais consumida pelos brasileiros. Estima-se o consumo de 70 milhões de doses diárias, o que representa, em média, aproximadamente 6 litros (habitante ano⁻¹). Dados oficiais apontam uma produção de 1,6 bilhão de litros por ano, sendo 90% de cachaça industrial e 10% de cachaça artesanal.

O governo Federal decidiu considerar a cachaça como bebida genuinamente brasileira desencadeando, com isso, um processo de valorização

da bebida, com o objetivo de estimular, além do aumento de produção, a melhoria de qualidade visando à ampliação do mercado externo. A meta do Brasil é exportar 10 milhões de litros. Minas Gerais tem capacidade para suprir 10% desse montante (SEBRAE, 2002). Além do aumento de produção, o mercado tem feito crescer a preocupação com a qualidade da bebida (Nonato et al., 2001). A cachaça produzida em alambiques de cobre tem grande procura pelo sabor e forma artesanal como é produzida. Entretanto, a quantidade de cobre nesta cachaça tem sido motivo de preocupação. Originado durante o processo de destilação, esse elemento tem seu limite máximo estabelecido em 5 mg L⁻¹, de acordo com o MAPA, (1997). Diferentes artifícios são empregados pelos produtores para a remoção do cobre da aguardente; entre eles o emprego de carvão ativado e resinas de troca iônica.

Este trabalho será dividido em dois capítulos; o primeiro avalia a eficiência do carvão ativado na extração de cobre e compostos secundários da cachaça, empregando diferentes quantidades de carvão ativado e tempos de agitação, para se determinarem a concentração e o tempo mais adequados para a redução da quantidade de cobre sem reduzir significativamente a quantidade dos compostos secundários responsáveis pelo aroma e sabor da bebida; o segundo compara carvão ativado, resina de troca iônica e carvão tratado com óxido de ferro na extração de cobre e outros componentes da cachaça.

BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, L. A. B. Cultura da cana-de-açúcar. In: CARDOSO, M. das G. (Ed.). **Produção artesanal de aguardente**. Lavras: UFLA, 2001.

AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W.; SCHINIDELL, W. **Biotecnologia Industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v. 4, 230 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Decreto n. 2314 de 04 de setembro de 1997**.

CAMPBELL, M. K. **Bioquímica**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2000. 752 p.

CASCUDO, L. C. **História da alimentação no Brasil**. Belo Horizonte: Itatiaia/EDUSP, 1983. v. 1 e 2.

LIMA, U. A. Aguardentes. In: AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. **Alimentos e bebidas produzidos por fermentação**. São Paulo: Blucher, 1983. v. 5, 227 p.

LIMA, U. A. Aguardentes. In: AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. SCHINIDELL, W. **Biotecnologia industrial**. São Paulo: Blucher, 2001. v. 4, 230 p.

NONATO, E. A.; CARAZZA, F. C. S.; CARVALHO, C. R.; CARDEAL, Z. L. A headspace solid-phase microextraction method for the determination of some secondary compounds of Brazilian sugar cane spirits by gas chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 49, n. 8, p. 3533-3529, Aug. 2001.

PATARO, C.; GOMES, F. C. O.; ARAÚJO, R. A. C.; ROSA, C. A.; SCHWAN, R. F.; CAMPOS, C. R.; CLARET, A. S.; CASTRO, H. A. Utilização de leveduras selecionadas na fabricação da cachaça de alambique. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 23, n. 217, p. 37-43, 2002.

PIGGOTT, J. R.; SHARP, R.; DUNCAN, R. E. B. **The science and technology of whiskies**. New York: Longman, 1989.

SCHWAN, R. F. Fermentação. In: CARDOSO, M. G. (Ed.). **Produção de aguardente de cana-de-açúcar**. Lavras: Editora UFLA, 2001. 260 p.

SEBRAE-MG. Reestruturação visa consolidar posição da aguardente de cana mineira. **Estado de Minas-Economia**, Belo Horizonte, v. 48, p. 48-49, abr. 2002.

VALSECHI, O. **Aguardente de cana-de-açúcar**. 4. ed. São Paulo: Livrocere, 1960. 120 p.

CAPÍTULO 1

EMPREGO DE CARVÃO ATIVADO PARA A REMOÇÃO DE COBRE EM CACHAÇA

RESUMO

LIMA, Annete de J. Boari. Emprego do carvão ativado para a remoção de cobre em cachaça. In: **Avaliação do emprego de substâncias adsorventes na melhoria da qualidade de cachaça com excesso de cobre**. 2005. Cap. 1, p. 9-43. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

Um dos freqüentes problemas encontrados pelos produtores de cachaça referentes à qualidade são teores elevados de cobre. Esse metal é proveniente do material de que é feito o alambique, o qual é solubilizado pelos vapores ácidos durante a destilação da cachaça, sendo arrastado para a bebida. A deficiência na limpeza desses alambiques, antes das destilações, levam produtores a empregarem filtros com materiais adsorventes, para remoção de parte deste metal. O carvão ativado é o adsorvente mais barato e mais largamente utilizado. Neste trabalho, testou-se a eficácia de quatro concentrações de carvão ativado (2, 4, 12 e 26 g L⁻¹) e seis tempos de exposição (10, 30, 60, 360, 720, 1440 minutos), para a adsorção de cobre em amostras de cachaça com excesso de cobre, bem como a adsorção dos compostos secundários da cachaça. Os resultados mostraram ser necessária uma concentração mínima de 12 g L⁻¹ e tempo mínimo de 60 min. de contato para que uma amostra contendo aproximadamente 9 mg L⁻¹, tivesse o teor de cobre reduzido a menos de 5 mg L⁻¹, limite este estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, para a padronização de uma cachaça de boa qualidade. Entretanto, as concentrações e tempos mais elevados adsorveram quantidades significantes de compostos orgânicos como os ésteres e álcoois superiores, compostos estes essenciais à formação do “bouquet” da bebida, responsáveis pelo aroma e sabor da cachaça.

ABSTRACT

LIMA, Annete de J. Boari. Using activated carbon to remove copper from sugarcane liqueur. In: **Avaliação do emprego de substâncias adsorventes na melhoria da qualidade de cachaça com excesso de cobre**. 2005. Cap. 1, p. 9-43. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

High copper content is of great concern among sugar cane spirit producers. Copper is released from the copper made distiller, during distillation process. Producers frequently use filters rather than doing intensive cleaning of distillers. Among the substances used to remove copper from the final product, the activated carbon is widely used, because it is cheap and easy of using. However, this procedure can also remove some important component of sugarcane spirit, such as higher alcohols and esters. The objective of this study was to compare different concentrations of activated carbon as well as the duration of reaction that allow removing copper without removing those organic compounds. A sugarcane spirit with 9 mg L^{-1} of copper was shacked with 2, 4, 12, or 26 g L^{-1} of activated carbon, during 10, 30, 60, 360, 720, or 1440 minutes. The amount of copper, higher alcohols, esters, aldehyde, methanol, and volatile acidity, as well as the relationship among the higher alcohols were measured. The results showed the need for at least 12 g L^{-1} and 60 minutes reaction for removing enough copper to bring its amount bellow 5 mg L^{-1} . However, higher concentrations of carbon and duration of reaction also removed considerable amount of organic compounds that are important for good quality of the final product.

1 INTRODUÇÃO

3 O processo fermentativo consiste basicamente no desdobramento
A fermentação alcoólica é um dos principais processos na produção da cachaça, responsável pelo desdobramento dos açúcares do mosto, com formação, principalmente, de álcool etílico e gás carbônico, além dos produtos secundários, que são formados em menores quantidades. Entre os parâmetros de qualidade da bebida, o teor desses produtos secundários tem sido destacado na literatura. Parte desses compostos é formado durante a fermentação, parte durante o processo de destilação e alguns são formados no próprio armazenamento, quando este é feito em tonéis de madeira, sendo, portanto, um efeito da madeira da qual os tonéis são construídos (Maia, 1994).⁴ Entre os compostos secundários estão metanol, aldeídos, ácidos orgânicos, ésteres e álcoois superiores, que são responsáveis pelo aroma e sabor da cachaça. Quando em quantidades relativamente elevadas, alguns desses compostos podem depreciar o produto e até provocar alterações na saúde do consumidor.

O cobre é outro componente da cachaça, sendo proveniente do material empregado na fabricação dos alambiques. Durante o processo de destilação, ou durante o tempo em que o alambique não está em uso, há formação de "azinhavre" (carbonato básico de cobre) nas paredes internas. Essa mistura solúvel [CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$] é dissolvida pelos vapores alcoólicos ácidos, sendo responsável pela contaminação da bebida (Lima Neto et al., 1994). Apesar de possuir odores mais agradáveis do que os verificados em aguardentes destiladas em alambiques de aço inox, a cachaça produzida em alambiques de cobre pode provocar problemas à saúde, principalmente quando este elemento ocorre em concentrações relativamente mais elevadas (Faria, 1989).

O excesso de cobre na aguardente pode ser reduzido com a limpeza apropriada do alambique, bastando-se, para isso, fazer uma primeira destilação

com água ou com água e caldo de limão, cujo vapor arrasta o azinhavre das paredes do alambique de cobre. Entretanto, muitos produtores não atentam para essa medida e preferem fazer uso de filtros de resina de troca iônica ou de carvão ativado, após a destilação, para eliminar o excesso de cobre. Durante o processo de remoção do cobre, outros produtos podem também ser adsorvidos pelo carvão ou resina e serem removidos da cachaça.

Os objetivos deste capítulo foram: avaliar a influência da quantidade de carvão ativado e do tempo de agitação na remoção de cobre e outros componentes da cachaça; determinar a quantidade de carvão ativado e o tempo de agitação que promova a retirada eficiente de cobre sem comprometer a qualidade da cachaça.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O processo de destilação

Após a fermentação, o mosto fermentado ou vinho de caldo-de-cana apresenta em sua composição compostos líquidos, gasosos e sólidos. Este vinho é então levado ao alambique para ser destilado. Esta destilação consiste em aquecer um líquido até a fervura, gerando vapores que, ao serem condensados, constituirão um novo líquido, com teores mais elevados dos componentes mais voláteis, relativamente ao líquido original. No caso do vinho de cana que contém cerca de 8,5% de etanol se obtém um teor alcoólico cinco a seis vezes maior. Assim, a destilação é um processo de separação, total ou parcial, de substâncias com diferentes pontos de ebulição (Maia, 1994).

Durante a destilação, os compostos são separados de acordo com o ponto de ebulição característico de cada um. O destilado da cachaça é recolhido em três frações:

Cabeça: líquido condensado nos primeiros minutos da destilação, correspondendo a 0,7 a 1,0% do volume total do vinho inicial. Esta fração contém produtos como metanol, acetaldeído, acetato de etila, etc., mais voláteis do que o álcool, e grau alcoólico acima de 65°GL, devendo ser desprezada.

Coração: o álcool etílico, que apresenta ponto de ebulição de 78,5°C, sai em grande quantidade. É a fração que será recolhida até que o teor alcoólico no tanque de recolhimento atinja o valor pré-estabelecido. Em geral 1,0 - 1,5°GL acima do valor pretendido para o engarrafamento. Nesta fração concentram-se 80 a 90% do etanol contido no vinho. As moléculas das substâncias oleosas, como os álcoois superiores de três a cinco átomos de carbono presentes no vinho têm maior afinidade pelas moléculas de etanol (azeotrópicos) e saem ao longo de toda a destilação, com um perfil de concentração semelhante ao do próprio etanol. Esta é a fração que será comercializada.

Cauda: também chamada de água fraca, pelo baixo teor alcoólico, apresenta um maior teor de produtos menos voláteis, como os ácidos acético e láctico, que só evaporam na fase final da destilação. Devido ao seu maior ponto de ebulição, esses estabelecem interações mais fortes com a água do que com o etanol, sendo que apenas 1% da acidez volátil do vinho é transferida para a cachaça.

O resíduo remanescente na caldeira do alambique é chamado de vinhoto ou vinhaça e contém compostos sólidos, minerais, açúcares não fermentados, células de leveduras, bagacilho, ácidos não voláteis e a maior parte dos ácidos

voláteis. A precisão com que são efetuados os cortes tem influência na qualidade final da cachaça (Maia, 1994).

Sabe-se que, logo após a destilação, a cachaça ainda não está pronta para o consumo, pois apresenta um buquê irregular. Há necessidade de um período de descanso de dois ou três meses para completar a sua qualidade, sendo guardada em recipientes apropriados, em local fresco protegido, evitando altas temperaturas (Chaves, 1998).

Compostos Secundários: os componentes da cachaça classificados como secundários, constituem um grupo de produtos minoritários oriundos do processo de fermentação e destilação da garapa. Entre estes, têm-se álcoois e outros hidrocarbonetos e compostos carbonilados com três ou mais átomos de carbono. Neste caso, especialmente os ésteres, aldeídos e álcoois superiores, são responsáveis pelo aroma e sabor dos destilados em geral (Valsechi, 1960).

De acordo com as normas do Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA, 1997), a cachaça de boa qualidade deve obedecer a algumas exigências. Excluindo-se o etanol, todos os outros componentes secundários devem estar dentro dos limites de 200mg a 650mg para cada 100mL de cachaça. Os teores máximos permitidos de cada composto são (mg/100mL⁻¹ de etanol anidro): acidez volátil em ácido acético (150); ésteres em acetato de etila (200); aldeídos em aldeído acético (30); furfural (5); álcoois superiores (300); álcool metílico (200) e cobre (5 mg L⁻¹).

O ácido acético é o principal componente da fração ácida das cachaças, e é expresso em acidez volátil (Lima Neto et al., 1964; Nykamen & Nykamen, 1983). O levedo *Saccharomyces cerevisiae* na presença de oxigênio pode converter até 30% do açúcar do mosto em ácido acético. Ácidos graxos são também produzidos durante o período de aeração das leveduras para a formação do mosto fermentativo, sendo estes altamente indesejáveis, pois seu arraste

durante a destilação acarreta turvação e aromas desagradáveis na bebida (Maia, 1994; Faria, 1989).

A alta acidez presente em cachaças pode ser atribuída à contaminação da cana ou do próprio mosto fermentativo por bactérias acéticas e outras, seja no armazenamento da cana ou no próprio caldo de cana, fazendo com que parte do substrato sofra fermentação acética, elevando-se a acidez e diminuindo-se o rendimento na produção de etanol (Cardoso, 2001).

Segundo Cardoso (2001),

Entre os aldeídos, principalmente o furfural e o hidroximetilfurfural, podem estar presentes no caldo de cana quando a colheita é precedida da queima da cana-de-açúcar. A queima provoca desidratação de uma fração dos açúcares presentes. *está aqui tem Masson.* O acetaldeído também pode ser originado, por ação das leveduras, durante o processo de fermentação do mosto. Em altas concentrações, os aldeídos podem provocar intoxicações e causar sérios problemas no sistema nervoso central, sendo um dos principais responsáveis pela ressaca (Cardoso, 2001). Trata-se de compostos muito voláteis, de odores penetrantes, que afetam o aroma das bebidas alcoólicas. São compostos intermediários da formação dos álcoois, sendo formados pela descarboxilação de oxi-ácidos, ou então pela oxidação dos respectivos álcoois, como ocorre com o furfural e o hidroximetilfurfural (Novaes, 1974; Potter, 1980; Piggott et al., 1989).

Os ésteres são formados em reações de esterificação entre álcoois e ácidos carboxílicos. (Piggott, 1989; Rose & Harrison, 1970). O aroma típico, agradável e suave, que a cachaça adquire com o envelhecimento, deve-se principalmente à extração de compostos presentes nos tonéis de madeira em que é armazenada (Chaves & Póvoa, 1992). O principal éster encontrado na cachaça é o acetato de etila que, em pequenas quantidades, incorpora um aroma agradável de frutas. Entretanto, em grandes quantidades, este composto confere à cachaça um sabor enjoativo e desagradável (Windholz, 1976).

Álcoois superiores são compostos formados por três ou mais átomos de carbono e são provenientes da degradação de açúcares durante a fermentação do mosto (Galhiane, 1988). Os álcoois com até cinco átomos de carbono apresentam odores característicos (bouquet), tradicionalmente associados com bebidas destiladas, sendo responsáveis pelo odor da bebida. Destacam-se os álcoois amílico (pentano-1-ol) e propílico (propano-1-ol) e seus respectivos isômeros. Com o aumento do número de átomos de carbono, os álcoois tornam-se oleosos, modificando o aroma da bebida, que passam a lembrar aroma de flores. É chamado “óleo fúsel” e diminui o valor comercial da cachaça. Esses compostos são depressores do sistema nervoso central (Maia, 1994). Dentre os fatores que contribuem para a formação dos álcoois superiores citam-se: fermentação com levedura de baixa atividade; temperaturas elevadas; condições inadequadas de armazenamento da cana; condições inadequadas de pH do mosto e utilização da ponta dos colmos da cana, que contém grande quantidade de aminoácidos que, quando presentes, aumentam a produção de álcoois superiores (Cardoso, 2001).

O metanol é um álcool de presença indesejável na cachaça e que tem origem na degradação da pectina, polissacarídeo presente na cana de açúcar, durante o processo de fermentação do mosto. Deve-se evitar, na fermentação, a presença de sucos ou polpas de frutas ricas em pectina, como laranja, limão, maçã, abacaxi e outras (Potter, 1980; Windholz, 1976). O metanol é altamente tóxico para o homem. Devido à menor velocidade de oxidação, a intoxicação pode ser precedida por um período latente e assintomático que pode durar de 8 a 36 horas. No organismo humano, o metanol é oxidado a ácido fórmico e posteriormente a CO_2 , provocando acidose grave, o que faz com que ocorra a diminuição do pH sanguíneo, afetando o sistema respiratório, podendo levar ao coma e até à morte (Windholz, 1976).

O cobre é outro elemento indesejável na cachaça quando ocorre em altas concentrações. A presença do cobre na bebida se deve ao seu uso na confecção do alambique. Cachaça destilada em alambiques de cobre apresenta sabor mais agradável do que aquela destilada em alambiques de aço inox ou vidro e cujo produto final contém compostos sulfurados e baixa qualidade organoléptica (Faria, 1989; Lima Neto et al., 1994). Os teores elevados de cobre indicam falta de higienização do alambique, principalmente durante as entressafras. Durante o processo de destilação forma-se o azinhavre - carbonato básico de cobre, na superfície do metal. Este carbonato é solubilizado pelos vapores ácidos produzidos durante a destilação e é arrastado para a bebida como íons cobre. Por essa razão, a primeira destilação deve ser feita com água, de modo a eliminar todos os resíduos de cobre e ingredientes usados na limpeza (Lima Neto et al., 1994).

O cobre é um metal essencial à saúde humana, estando presente em todos os fluidos e muitos tecidos humanos. Esse elemento juntamente com aminoácidos, ácidos graxos e vitaminas, são necessários para os processos metabólicos.

O excesso de cobre pode ser tóxico por causa da afinidade do metal com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas, sendo associado a doenças como a epilepsia, melanoma e artrite reumatóide, bem como a perda do paladar (Sargentelli, 1996).

Processos de remoção do cobre: uma das formas mais econômicas de se remover o excesso de cobre da cachaça é o emprego de substâncias como o carvão ativado, que dispõem de sítios de adsorção para o íon. Adsorção consiste no fenômeno de fixação de moléculas ou íons de uma substância na superfície de outra. Denomina-se *adsorbato* a substância que é adsorvida e *adsorvente* a substância que adsorve. O fenômeno inverso da adsorção é a dessorção.

Adsorção é um fenômeno de superfície e representa a formação de uma monocamada do íon na superfície do adsorvente. Outra forma de remoção de íons de uma solução é a precipitação destes na superfície do adsorvente. O termo sorção é empregado quando não se distingue o mecanismo que promove a redução da concentração do íon em solução, se adsorção ou precipitação.

A adsorção pode ocorrer entre diversas substâncias em diferentes estados ou fases de agregação. A mais comum é a adsorção entre um sólido e um gás. Os sólidos adsorventes são da mais diversa natureza química, como carvão, argilas, óxidos metálicos, sílicas, cascas de frutas e cereais, etc. e adsorvem gases como cloro, amoníaco, oxigênio, hidrogênio, hidrocarbonetos gasosos, etc.

A adsorção pode ocorrer também entre líquidos e sólidos. Nesse caso são adsorvidas substâncias orgânicas e inorgânicas em solução. Há também a adsorção de uma substância na fase líquida, por outra também líquida. É o que ocorre com os agentes tensoativos em água, fenômeno que promove grandes alterações na tensão superficial do líquido adsorvente.

A adsorção pode ser resultado de ligações químicas mais fracas, de curto alcance, que não contribuem para a formação de ligações estáveis e permanentes (forças de Van der Waals) que é chamada de adsorção física. Esta é reversível, ocorrendo em temperaturas mais baixas liberando pequena quantidade de energia.

Na adsorção química, as forças são mais intensas, capazes de alterar a estrutura química dos participantes do fenômeno, formando ligações de caráter químico. Essa forma de adsorção pode ser lenta e irreversível, ocorrendo normalmente a temperaturas mais altas e só acontece em superfícies sólidas e em alguns gases, liberando quantidades elevadas de energia.

Em condições favoráveis ambos os processos podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente (Dabrowski, 2001). Diversos fatores

determinam a ocorrência e extensão da adsorção. São eles: a área do adsorvente, a temperatura e a pressão no ambiente da reação ou a concentração do adsorbato. A área é fator determinante da extensão da adsorção, fenômeno exclusivamente de superfície. Mantendo-se constantes os demais fatores, a quantidade de uma substância adsorvida por outra é diretamente proporcional à área livre do adsorvente. Daí usarem os adsorventes na forma de pó. Tratamentos apropriados, como a ativação, conseguem aumentar significativamente a área específica (Jankowska et al., 1991).

A maioria dos adsorventes sólidos utilizados em indústrias possuem uma complexa estrutura porosa de diferentes tamanhos e formas e são classificados em três grupos de acordo com a IUPAC: poros ou microporos, quando apresentam até 2 nm de largura; mesoporos quando têm de 2 a 50 nm de largura e quando acima de 50 nm, macroporos. O termo nanoporo é utilizado tanto para microporos quanto para mesoporos.

Outro importante fator que influencia a adsorção é a temperatura, cujo aumento favorece a dessorção, diminuindo, conseqüentemente, a adsorção. Ainda importante é a pressão ou, no caso de substâncias dissolvidas na fase líquida, a concentração. Isotermas de adsorção são gráficos que mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a pressão ou concentração na fase líquida a temperatura constante.

A adsorção, embora seja objeto moderno de investigação, tem antigas e tradicionais aplicações como, por exemplo, na eliminação de corantes indesejáveis pelos fabricantes de vinho, na clarificação de óleos comestíveis e gorduras, etc. Na indústria, é utilizada para purificação de águas, eliminação de componentes nocivos de gases industriais, máscaras contra gases deletérios entre outros

Aparentemente, a adsorção de uma molécula ou de um radical a um sólido aumenta-lhe a energia e acelera, por isso, a ocorrência das reações químicas. Aí se constroem as teorias da catálise de contato, cujas aplicações são fundamentais na indústria química (hidrogenação, craqueamento, oxidação, etc).

A adsorção é um dos princípios de separação da cromatografia. O procedimento baseia-se numa seqüência de adsorções e dessorções seletivas que se efetuam num fluido (gás ou líquido) em movimento. O processo é passível de grande elaboração técnica e tem papel relevante em investigações químicas e bioquímicas e também em métodos industriais de controle de produção (Dabrowski, 2001).

Entre as substâncias empregadas como adsorventes, o carvão ativado (Figura 1) é o mais largamente utilizado. Sua fabricação e uso vêm desde o século XIX. A eficiência no processo de adsorção se deve principalmente aos tamanhos dos poros, resultando em uma grande área superficial (Jankowska et al., 1991). O processo de fabricação envolve as seguintes etapas: preparação da matéria-prima, carbonização a baixas temperaturas e ativação. As condições são cuidadosamente controladas para se atingir a desejada estrutura porosa e firmeza mecânica.

Pode-se produzir carvão ativado a partir de diversos materiais como madeira, sementes, carvão mineral, coque de petróleo, ossos, cascas de frutas como o coco, etc. Antracita e carvão betuminoso têm sido as principais fontes. A partir dos poros presentes na matéria-prima, mais poros, com o tamanho e a distribuição desejados, são criados durante a ativação que pode ser através de processos físicos e químicos.

Na ativação física, é feita uma carbonização inicial entre 400 e 500 ° C para a eliminação da maior parte de materiais voláteis e depois uma gaseificação

parcial entre 800 e 1000°C, para aumentar a porosidade e área superficial, utilizando-se suaves gases oxidantes como CO₂ e vapor ou fluidos de gás.

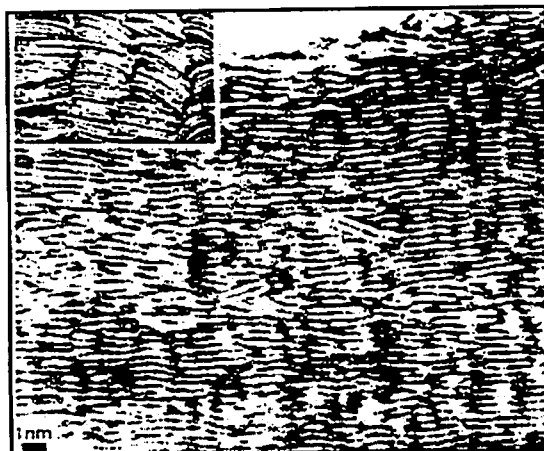


Figura 1. Microestrutura do carvão ativado. Extraído de Oliveira 2003.

Outro processo de ativação também utilizado comercialmente faz uso de aditivos inorgânicos como ácido fosfórico, cloreto de zinco, sulfato de potássio ou tiocianato de potássio, para degradar e desidratar o material celulósico e prevenir o encolhimento do material durante a carbonização que ocorre em temperaturas entre 500 e 900°C. Os resíduos químicos são removidos por lavagem com ácidos ou água. O carvão ativado é normalmente utilizado na forma de pó e para adsorção em fases aquosas ou gasosas. O material inorgânico encontrado é dado como conteúdo de cinzas em torno de 2 a 10%.

A escolha da matéria-prima, assim como o cuidadoso controle da carbonização e ativação, possibilitam a formação de uma estrutura porosa específica para determinada aplicação. Por exemplo: mesoporosidade (próximo ou maior que 3,0 nm) é ideal para aplicação em fases líquidas, enquanto a

presença de poros menores (entre 1,0 e 2,5 nm) é ideal para a fase gasosa (Yang & Benton, 2003).

Uma característica do carvão ativado é que sua superfície é considerada não-polar ou ligeiramente polar, resultado da presença de grupos óxidos e impurezas inorgânicas. Esta propriedade confere ao carvão ativado as seguintes vantagens:

- a) ser um dos únicos sorventes comerciais utilizados para realização de processos de separação e purificação que não requer uma difícil recuperação, como é necessário na purificação do ar. Pela mesma razão é amplamente usado como sorvente em processos de tratamento de soluções aquosas;
- b) adsorver maior quantidade de moléculas orgânicas não-polares e fracamente polares que outros sorventes;
- c) devido a serem apenas as ligações de London as principais forças da adsorção, as cargas elétricas no carvão ativado (ou carvões modificados) são muito fracas comparadas a outros adsorventes, ou as cargas positivas e negativas estão muito próximas para exercer um significativo campo elétrico ou um campo gradiente na superfície. Conseqüentemente, a retirada de moléculas adsorvidas é relativamente fácil, requerendo baixa energia para a regeneração do sorvente (Yang & Benton, 2003).

A quantidade de carvão empregada para a remoção do cobre da cachaça e o tempo da reação são parâmetros importantes a serem definidos. Em função do poder adsorvente do carvão, este pode remover da cachaça, além do cobre, substâncias importantes que são necessárias para dar o sabor à cachaça de boa

qualidade. A quantidade de álcoois superiores e a relação entre estes podem ser alteradas pela presença do carvão, tornando seu uso indiscriminado uma causa de depreciação da qualidade do produto.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para simulação de níveis elevados de cobre, 9 litros de cachaça contendo cerca de 1 mg L^{-1} de cobre foram armazenados em um pequeno alambique de cobre por um tempo aproximado de 30h, fortificando-se a cachaça com cobre. Posteriormente, o volume foi completado a 40 litros com a cachaça original. O teor final de cobre foi de cerca de 9 mg L^{-1} .

Para o ensaio de sorção, empregou-se o carvão nas concentrações de 2, 4, 12 e 26 g.L^{-1} e tempos de agitação de 10, 30, 60, 360, 720 e 1440 minutos. Foi utilizado carvão ativado em pó comercial (Chemco, lote 10698). Após agitação, foi feita a filtração a vácuo com papel de filtro para eliminação do carvão. Uma fração de cada amostra foi submetida a análise de cobre e acidez volátil e o restante foi submetido à destilação para dosagem de ésteres, álcoois superiores, aldeídos, grau alcoólico e metanol. As determinações foram feitas seguindo as especificações estabelecidas pelo Decreto 2314 de 04/09/1997, artigo 91 (MAPA), como seguem e as respectivas reações encontram-se no anexo I:

- a) Metanol: foi quantificado através de medidas espectrofotométricas, realizadas na região visível (575nm) e comparadas com valores de absorbâncias estabelecidos através de uma curva de calibração construída com soluções padrão etanol/metanol, contendo quantidades conhecidas de metanol;

- b) Teor alcoólico: foi determinado destilando-se, inicialmente, 220 mL de uma mistura 1:10 água/aguardente. Após destilação, diluíram-se 150mL do produto da destilação com 50 mL de água. O teor alcoólico foi obtido a partir de medidas obtidas a 20°C, com o auxílio de um alcoômetro e os resultados expressos, em % v/v de etanol;
- c) Álcoois Superiores: a quantidade total foi determinada através de medidas espectrofotométricas efetuadas na região visível do espectro (540 nm). Essa quantificação foi realizada através da comparação com uma curva de calibração construída utilizando-se uma mistura de álcoois superiores solubilizada em solvente água/etanol;
- d) Acidez volátil: foi determinada através da extração dos ácidos voláteis utilizando-se técnicas de arraste a vapor d'água. O extrato obtido foi titulado através de métodos de titulação ordinários. Os resultados dessas análises foram expressos em gramas de ácido acético para 100 mL da amostra ou para 100 mL de álcool anidro;
- e) Aldeídos: foram dosados através de métodos iodimétricos, titulando-se o SO₂ produzido durante a seqüência de reações do processo analítico. A quantidade de aldeídos presentes nas amostras é expressa em gramas de aldeído acético para 100 mL de álcool anidro.
- f) Ésteres: foram determinados através de titulação dos ácidos carboxílicos obtidos por trans-esterificação dos ésteres, sendo os resultados expressos em gramas de acetato de etila para 100 mL de álcool anidro.

- g) Cobre: foi realizada por meio de medidas espectrofotométricas, em 546 nm na região do visível. As quantidades de cobre foram determinadas por comparação das absorvâncias observadas na amostra de cachaça, com valores de absorvâncias referentes a uma curva de calibração previamente construída, utilizando-se sulfato de cobre pentahidratado como padrão primário.

Os teores dos álcoois superiores propanol, butanol, isobutanol, amílico e isoamílico, para obtenção da relação entre os mesmos, foram obtidos por cromatografia em um cromatógrafo a gás, Hewlett-Packard 6890, equipado com injetor automático split-splitless, detector de ionização de chama (FID), coluna HP-Innonwax (25 m x 0,20 mm x 0,2 μ m). As temperaturas foram de 160°C e 180°C para o injetor e detector, respectivamente. O forno foi programado da seguinte maneira: 40°C (2,5min.) subindo 5°C min⁻¹ até 120°C (15 min.). O volume de amostra injetado foi de 1 μ L; a taxa de split foi de 1:100; gás de arraste foi o nitrogênio sob 1.322 bar de pressão, fluxo de 1,1 mL min⁻¹. As áreas de picos das amostras foram comparadas a áreas de reagentes PA da marca Merck, empregados como padrão de comparação. Uma curva padrão (Figura 2) foi traçada, utilizando-se propanol, butanol, álcool isobutílico, álcool amílico e isoamílico, cujos cromatogramas podem ser observados na Figura 3.

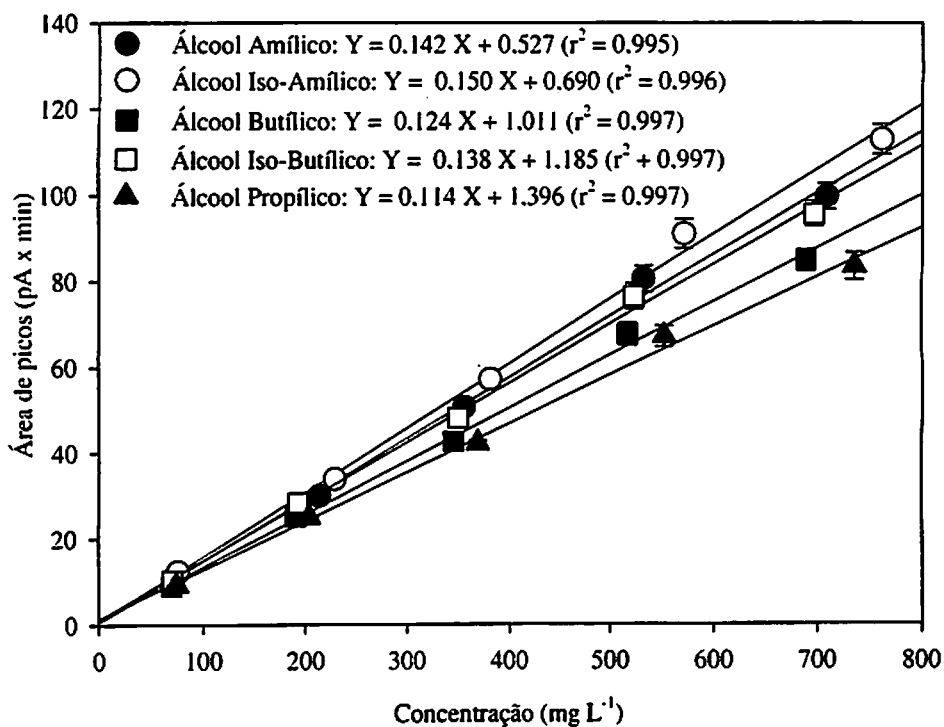


Figura 2. Curva padrão empregada para determinação das proporções de álcoois superiores. Barras de erro representam o desvio padrão empregando-se quatro repetições.

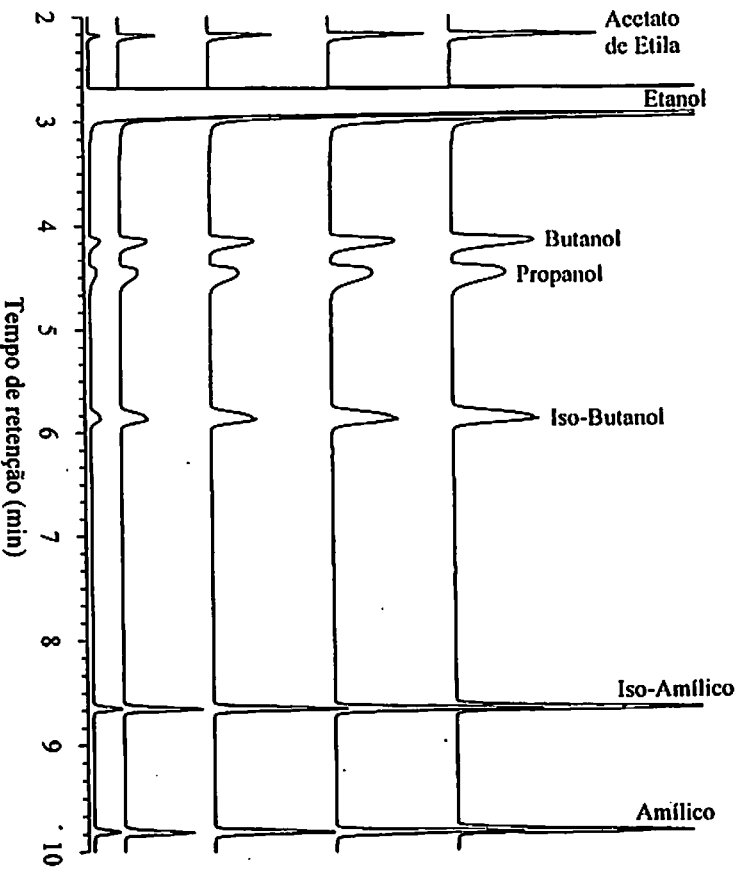


Figura 3. Cromatogramas dos padrões, empregados para obtenção da relação entre álcoois em cachaca.

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, com quatro repetições. Os tratamentos foram dispostos em um esquema fatorial (4 x 6), sendo constituídos pelas combinações entre quantidades de carvão (2, 4, 12 e 26 g L⁻¹ de cachaca) e os tempos de agitação (10, 30, 60, 360, 720, 1440 minutos). A análise estatística foi feita empregando-se o programa SISVAR (Ferreira, 2003), sendo as médias de 4 repetições comparadas pelo teste de Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo em vista que, geralmente amostras de cachaça contendo cobre em excesso, apresentam teores entre 8 e 10 mg.L⁻¹, os experimentos foram conduzidos com amostra de cachaça contendo cerca de 9 mg.L⁻¹ do metal. Tanto a concentração de carvão quanto o tempo de agitação influenciaram os resultados dos parâmetros físico-químicos. Esses resultados com o teste estatístico para comparação das médias serão apresentados na forma de Tabelas e discutidos separadamente. A Tabela 1 mostra resultados referentes à análise de cobre nas amostras. O tempo zero refere-se à amostra na condição inicial e será empregada como sendo o controle.

Tabela 1. Concentração de cobre (mg.L⁻¹) em cachaça de alambique após tratamento com carvão em diferentes tempos de contato.

Tempo (min)	Concentração de Carvão (g L ⁻¹)			
	2	4	12	26
0	8,99 f A	8,99 f A	8,99 g A	8,99 f A
10	7,39 c C	7,33 e C	5,71 f B	1,96 e A
30	8,01 e D	6,09 a C	4,83 d B	1,49 d A
60	7,42 c D	7,08 d C	5,23 e B	1,26 c A
360	7,67 d D	6,86 c C	4,29 c B	0,21 a A
720	7,16 b D	6,57 b C	3,47 b B	0,35 b A
1440	6,95 a D	6,00 a C	2,89 a B	0,08 a A

Letras minúsculas comparam médias de tempo dentro de cada concentração de carvão e letras maiúsculas comparam concentração de carvão dentro de cada tempo de contato. Médias de quatro repetições.

Houve variação da concentração de cobre nos tempos testados seguindo uma tendência de diminuição da concentração de cobre com o aumento do

tempo de exposição. Esse efeito de tempo de agitação foi mais pronunciado para as maiores concentrações de carvão. As quantidades de 12 e 26 g. L⁻¹, parecem ter sido mais eficientes na remoção de cobre. Assim, uma cachaça com níveis de cobre em torno de 9 mg.L⁻¹, conforme a empregada neste experimento, após exposição a 12 g.L⁻¹ de carvão ativado, por 360min., estaria dentro dos padrões estabelecidos pelo MAPA quanto à dosagem de cobre (máximo 5 mg.L⁻¹), o mesmo ocorrendo com a concentração de 26 g.L⁻¹ já no tempo de agitação de 10 minutos, com maior eficiência de extração de cobre, que na forma solúvel favorece a adsorção pelo carvão ativado.

Os dados da Tabela 1 são mostrados também na Figura 4, que permite comparação mais fácil deste efeito, com melhor visualização do aumento da adsorção do cobre à medida que ocorre aumento do tempo de exposição e das concentrações de carvão ativado.

As concentrações de 2 g e 4 g de carvão ativado também promoveram remoção do cobre da cachaça. Entretanto, a quantidade extraída não foi suficiente para que a concentração na cachaça ficasse abaixo do nível aceitável para a bebida. O efeito do tempo na quantidade de cobre adsorvida se deve, provavelmente, ao fato da adsorção no carvão se dar, em grande parte, em superfícies dos poros não prontamente acessíveis, sendo, portanto, controlado por processos de difusão (transporte de massa).

A adsorção deve ocorrer em duas etapas: uma primeira, rápida, nos sítios mais disponíveis e uma segunda, lenta, controlada por processos difusionais, como pode ser observado na Figura 4.

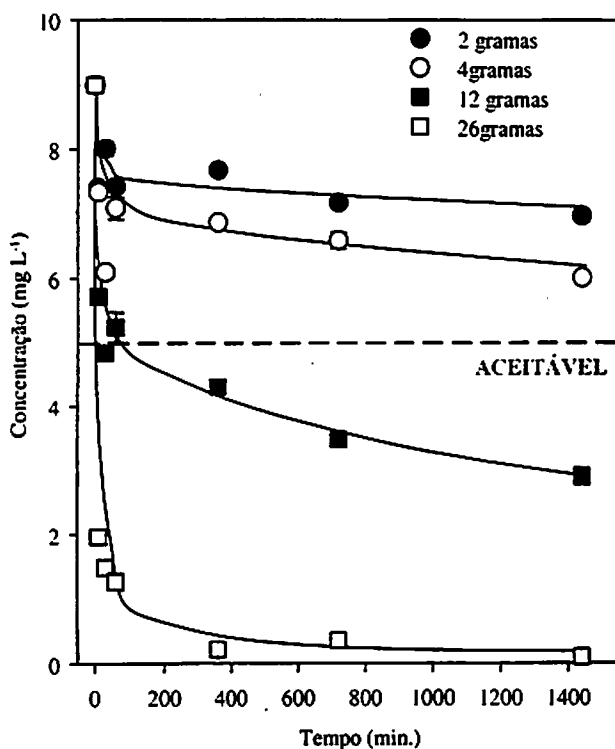


Figura 4. Influência da concentração de carvão ativado e do tempo de agitação na extração de cobre de cachaça.

Diferentemente da quantidade de cobre, o grau alcoólico não foi afetado pela quantidade ou tempo de agitação, conforme pode ser observado na Tabela 2. Isso se deve ao fato do carvão ativado estar em quantidade pequena em relação ao etanol. As variações encontradas estão dentro do erro experimental, pois para a maior quantidade de carvão ativado utilizado espera-se adsorver cerca de 0,5% de etanol, considerando-se que a adsorção máxima para o carvão ativado está em cerca de 60 mg de etanol por grama de carvão ativado.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2. O tempo zero refere-se à amostra na condição inicial e será empregada como sendo o controle.

Tabela 2. Grau alcoólico (° GL) em cachaça de alambique após tratamento com carvão em diferentes concentrações e tempos de agitação.

Tempo (min)	Concentração de Carvão (g.L ⁻¹)			
	2	4	12	26
0	38,0 a A	38,0 a A	38,0 a A	38,0 a A
10	37,2 a A	38,0 a A	38,5 a A	38,0 a A
30	38,0 a B	37,0 a A	38,0 a B	36,5 a A
60	38,0 a A	37,5 a A	37,5 a A	37,5 a A
360	38,0 a A	37,0 a A	38,0 a A	37,0 a A
720	37,5 a A	38,0 a A	38,5 a A	38,0 a A
1440	38,0 a A	38,0 a A	38,0 a A	38,0 a A

Letras minúsculas comparam médias entre tempos dentro de cada concentração de carvão e letras maiúsculas médias entre concentrações de carvão dentro de cada tempo de agitação. Médias de quatro repetições.

A acidez volátil da cachaça, originada do ácido acético, é mostrada na Tabela 3. Neste caso, pode ser observado um significativo efeito da concentração, reduzindo a acidez da cachaça. O efeito de tempo de contato não foi tão pronunciado quanto o da quantidade de carvão ativado, mostrando que a reação de remoção da acidez ocorre rapidamente, sendo dependente somente da disponibilidade de superfície para adsorção. O tempo zero refere-se à amostra na condição inicial e será empregada como sendo o controle.

Tabela 3. Acidez volátil (mg.100 mL^{-1}) em cachaça de alambique após tratamento com carvão em diferentes tempos de contato.

Tempo (min)	Concentração de Carvão (g L^{-1})			
	2	4	12	26
0	43,30 a A	43,30 b A	43,30 c A	43,30 d A
10	48,38 b C	37,22 a B	35,85 b B	18,15 c A
30	45,39 a C	42,88 b C	33,59 b B	18,78 c A
60	44,40 a C	43,27 b C	31,27 a B	18,29 c A
360	45,39 a C	43,83 b C	29,05 a B	14,92 b A
720	46,07 a D	41,76 b C	28,68 a B	18,15 c A
1440	47,36 b D	39,94 a C	28,86 a B	10,89 a A

Letras minúsculas comparam médias de tempo dentro de cada concentração de carvão e letras maiúsculas comparam concentração de carvão dentro de cada tempo de contato. Médias de quatro repetições.

O principal aldeído encontrado na cachaça é o acetaldeído. Os dados encontrados para aldeídos estão mostrados na Tabela 4. A exemplo do que ocorreu com grau alcoólico, praticamente não houve variação na quantidade de aldeídos da cachaça. Algumas diferenças observadas entre as médias da Tabela 4 não apontam para tendência de efeito da concentração e tempo de agitação sobre este parâmetro. Os aldeídos, tendo características polares, competem pelos sítios com os mais polares como a água, etanol e ácidos em maior quantidade não sendo desta maneira, preferencialmente adsorvido. O tempo zero refere-se à amostra na condição inicial e será empregada como sendo o controle.

Tabela 4. Concentração de aldeídos (mg.100 mL⁻¹) em cachaça de alambique após tratamento com carvão em diferentes tempos de contato.

Tempo (min)	Concentração de Carvão (g L ⁻¹)			
	2	4	12	26
0	15,07 a A	15,07 a A	15,07 a A	15,07 a A
10	16,29 a B	16,17 b B	16,63 b B	13,26 a A
30	15,78 a B	16,70 b B	15,65 b B	14,14 a A
60	17,10 a B	15,21 a A	17,46 b B	14,04 a A
360	15,93 a C	15,17 a C	14,31 a B	13,03 a A
720	17,04 a B	13,86 a A	13,75 a A	13,01 a A
1440	16,81 a B	13,11 a A	13,99 a A	13,19 a A

Letras minúsculas comparam médias de tempo dentro de cada concentração de carvão e letras maiúsculas comparam concentração de carvão dentro de cada tempo de contato. Médias de quatro repetições.

Os ésteres, responsáveis pelo aroma típico, agradável e suave que a cachaça adquire com o envelhecimento, têm como principal representante o acetato de etila que, em pequenas quantidades, incorpora um aroma agradável de frutas, mas, em grandes quantidades, confere à cachaça um sabor enjoativo desagradável (Windholz, 1976). A concentração de carvão teve influência significativa na quantidade de ésteres, conforme mostrado na Tabela 5. Não houve efeito significativo do tempo de agitação na quantidade de éster da cachaça, dentro de uma mesma concentração de carvão. O tempo zero refere-se à amostra na condição inicial e será empregada como sendo o controle.

Tabela 5. Concentração de ésteres (mg.100 mL⁻¹) em cachaça de alambique após tratamento com carvão em diferentes tempos de contato.

Tempo (min)	Concentração de Carvão (g L ⁻¹)			
	2	4	12	26
0	46,45 b A	46,45 b A	46,45 c A	46,45 b A
10	42,44 a C	42,61 b c	21,03 a B	8,70 aA
30	45,85 b D	42,72 b C	21,30 a B	9,00 a A
60	41,26 a C	44,74 b D	21,60 a B	8,77 a A
360	42,41 a C	43,43 b C	27,69 b B	9,03 a A
720	42,70 a D	37,28 a C	24,17 a B	9,79 a A
1440	39,74 a C	38,88 a C	27,51 b B	9,25 a A

Letras minúsculas comparam médias de tempo dentro de cada concentração de carvão e letras maiúsculas comparam concentração de carvão dentro de cada tempo de contato. Médias de quatro repetições.

Observa-se que os ésteres são bastante adsorvidos pelo carvão ativado, havendo uma boa correlação linear entre a adsorção de ésteres e a quantidade de carvão ativado empregado, sendo a adsorção na taxa de 1,47 mg de ésteres por grama de carvão ativado adicionado ($r^2 = 0,98$). Esta adsorção provavelmente se deve à característica apolar dos ésteres, que os torna susceptíveis à adsorção. Como estes são importantes na formação do aroma e sabor da cachaça, pode-se dizer que a qualidade desta sofrerá uma depreciação se forem utilizadas quantidades superiores a 4 g. L⁻¹ de carvão ativado.

Estando a concentração de metanol na amostra inicial muito baixa, não foi possível discutir a interferência do carvão ativado sobre o mesmo, uma vez que as leituras em absorbâncias ficaram abaixo do limite de detecção do aparelho.

Os álcoois superiores mais comumente encontrados em cachaça são o propanol, butanol, isobutanol, amílico e o isoamílico. Conforme se verifica na Tabela 6, tanto a concentração de carvão ativado quanto o tempo de agitação proporcionaram diferenças significativas nos teores de álcoois superiores totais.

O tempo zero refere-se à amostra na condição inicial e será empregada como sendo o controle.

Tabela 6. Concentração de álcoois superiores (mg.100 mL⁻¹) em cachaça de alambique após tratamento com carvão em diferentes tempos de agitação.

Tempo (min)	Concentração de Carvão (g. L ⁻¹)			
	2	4	12	26
0	224,12 c A	224,12 c A	224,12 c A	224,12 c A
10	171,41 b B	146,46 a A	192,94 c C	163,91 a B
30	154,58 a A	146,98 a A	184,65 c B	189,59 b B
60	151,71 a A	135,93 a A	168,01 b B	144,75 a A
360	173,79 b B	144,39 a A	129,03 a A	166,64 a B
720	172,59 b C	149,30 a B	131,46 a A	161,87 a C
1440	186,94 b C	150,21 a B	124,67 a A	154,80 a B

Letras minúsculas comparam médias de tempo dentro de cada concentração de carvão e letras maiúsculas comparam concentração de carvão dentro de cada tempo de contato. Médias de quatro repetições.

Houve forte adsorção dos álcoois superiores logo nos 10 minutos e na concentração de 2 g.L⁻¹. A partir desse tempo e concentração, não houve consistência nos valores suficientes para apontar uma tendência na adsorção em resposta a concentração e tempo, podendo ter ocorrido um equilíbrio ou saturação do carvão ativado.

A soma dos compostos secundários (Tabela 7) não pode ultrapassar 650 mg.100 mL⁻¹ nem ficar aquém de 200 mg.100 mL⁻¹. Valores muito altos ou muito baixos representam cachaça de qualidade inferior.

Tabela 7. Soma dos compostos secundários em cachaça de alambique após tratamento com carvão em diferentes tempos de contato.

Tempo (min)	Concentração de Carvão (g. L ⁻¹)			
	2	4	12	26
0	328,94 c A	328,94 b A	328,94 d A	328,94 d A
10	278,55 b C	253,57 a B	266,46 c C	204,05 b A
30	261,62 a B	249,30 a B	255,20 c B	231,53 c A
60	254,49 a B	239,15 a B	238,35 b B	185,86 a A
360	277,53 b C	246,84 a B	200,10 a A	203,64 b A
720	278,42 b C	242,21 a B	198,08 a A	202,84 b A
1440	290,86 b C	242,16 a B	195,05 a A	188,15 a A

Letras minúsculas comparam médias de tempo dentro de cada concentração de carvão e letras maiúsculas comparam concentrações de carvão dentro de cada tempo de contato. Médias de quatro repetições.

Observa-se que os valores das somas dos compostos secundários sofrem diminuição significativa a partir de 4 g.L⁻¹ de carvão ativado. Tal diminuição é progressiva com o aumento do tempo de exposição e aumento da quantidade de carvão, sendo que, na concentração de 12 g de carvão ativado, após 360 min. os resultados já não mostram diferença estatística. Lembrando que valores abaixo de 200 mg. 100mL⁻¹ são considerados fora dos padrões (MAPA, 2003), o emprego dessas concentrações de carvão ativado em exposição por mais de 720 min, na concentração de 12 g. L⁻¹ e tempo de 1440 min, para 26 g.L⁻¹, situariam a cachaça fora dos padrões de qualidade.

Razão entre álcoois superiores:

A solubilidade dos álcoois diminui com o aumento da cadeia carbônica (número de átomos de carbono) e a adsorção pelo carvão ativado aumenta à medida que a solubilidade em água diminui. Por essa razão, análises cromatográficas foram realizadas para avaliação da proporção entre os álcoois propanol, butílico, isobutílico e isoamílico. Nas amostras foram encontradas

apenas 3 álcoois em quantidades suficientes para quantificação: propanol, álcool isobutílico e o álcool isoamílico, sendo o último encontrado em maior quantidade, como pode ser observado na Figura 5 (tempo de retenção 8,64 min.), onde são mostrados os cromatogramas (feito a partir da média das quatro repetições) das amostras submetidas ao tratamento com 26 g .L⁻¹ e 24 horas de agitação e a amostra controle.

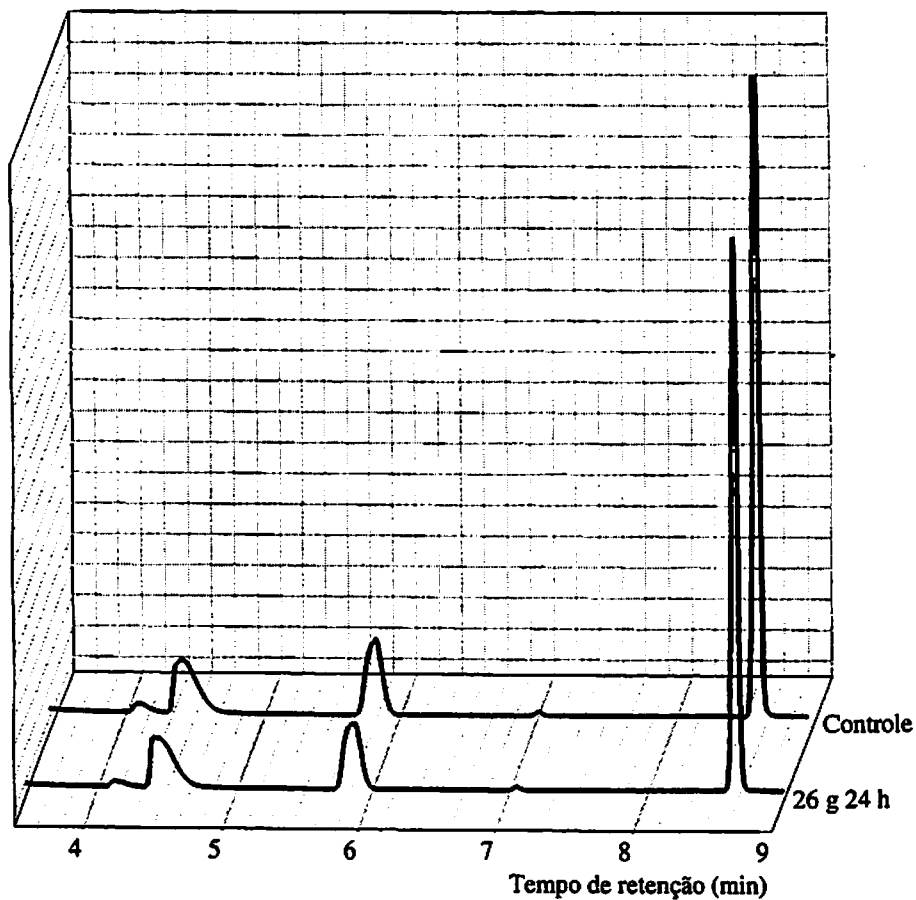


Figura 5. Cromatogramas das amostras submetidas a 26 g.L⁻¹ de carvão ativado e 24 horas de agitação e da amostra controle (dados para a geração dos cromatogramas representam a média de quatro repetições). Butanol: 4,12 min.; Propanol: 4,43 min.; Isobutanol: 5,83 min.; e Álcool Isoamílico: 8,64 min.

O álcool isoamílico foi relativamente mais adsorvido do que o propanol (Tabela 8). Observou-se que houve aumento da relação propanol/álcool isoamílico em função da concentração e do tempo de agitação. Para as concentrações de 12 e 26 g, a diferença na relação é significativa a partir dos 10 min. Este fato se deve a cadeia maior e relativamente menos polar do álcool isoamílico, o que confere ao mesmo maior afinidade com a superfície do carvão ativado. Não há diferença significativa para as concentrações 2 e 4 g.L⁻¹ de carvão ativado.

Tabela 8. Relação entre propanol e álcool isoamílico em cachaça de alambique após tratamento com carvão em diferentes concentrações e tempos de agitação.

Tempo (min)	Concentração de Carvão (g. L ⁻¹)			
	2	4	12	26
0	0,345 a A	0,345 a A	0,345 a A	0,345 a A
10	0,361 b A	0,351 a A	0,373 b B	0,440 b C
30	0,357 b A	0,357 a A	0,373 b A	0,442 b C
60	0,339 a A	0,350 a B	0,385 c C	0,445 b D
360	0,351 b A	0,357 a A	0,394 d B	0,447 b C
720	0,335 a A	0,353 a B	0,395 d C	0,459 c D
1440	0,333 a A	0,353 a B	0,399 d C	0,479 d D

Letras minúsculas comparam médias de tempo dentro de cada concentração de carvão e letras maiúsculas comparam concentração de carvão dentro de cada tempo de contato. Médias de quatro repetições.

Por se tratar de uma cadeia carbônica menor do que a cadeia do álcool isoamílico, o álcool isobutílico foi relativamente menos adsorvido. Os resultados na Tabela 9 mostram menor alteração na proporção de propanol/isobutílico do que propanol/isoamílico mostrado na Tabela 8. Entretanto, o álcool isobutílico ainda foi relativamente mais adsorvido do que o propanol, o que causou elevação da relação entre estes dois álcoois quando as amostras receberam 26g de carvão.

Tabela 9. Relação entre a concentração de propanol e álcool isobutanol em cachaça de alambique após tratamento com carvão em diferentes tempos de contato.

Tempo (min)	Concentração de Carvão (g.L ⁻¹)			
	2	4	12	26
0	1,156 a A	1,156 a A	1,156 a A	1,156 a A
10	1,194 b A	1,199 a A	1,183 a A	1,228 b A
30	1,180 b A	1,156 a A	1,186 a A	1,249 b B
60	1,201 b B	1,155 a A	1,197 a B	1,235 b B
360	1,185 b A	1,186 a A	1,208 a A	1,189 a A
720	1,117 a A	1,171 a B	1,201 a B	1,215 b B
1440	1,137 a A	1,167 a A	1,200 a B	1,261 b C

Letras minúsculas comparam médias de tempo dentro de cada concentração de carvão e letras maiúsculas comparam concentrações de carvão dentro de cada tempo de contato. Médias de quatro repetições.

A maior adsorção do álcool isoamílico relativamente ao álcool isobutílico pode também ser observada na Tabela 10, através da relação entre os dois álcoois. As diferenças foram maiores nesta relação isobutílico/isoamílico do que na relação propanol/isobutílico. A maior adsorção do álcool isoamílico foi observada a partir da concentração de 12 g.L⁻¹ e 10 min de exposição, indicando que o álcool isoamílico, por apresentar menor polaridade (cadeia maior e ramificada), é adsorvido preferencialmente.

Tabela 10. Relação entre a concentração de álcool isobutílico e álcool isoamílico, em cachaça de alambique após tratamento com carvão em diferentes tempos de contato.

Tempo (min)	Concentração de Carvão (g.L ⁻¹)			
	2	4	12	26
0	0,299 b A	0,299 a A	0,299 a A	0,299 a A
10	0,302 b A	0,293 a A	0,316 b B	0,359 b C
30	0,302 b A	0,309 a A	0,315 b A	0,354 b B
60	0,283 a A	0,303 a B	0,322 c C	0,360 b D
360	0,296 b A	0,301 a B	0,326 c B	0,376 c C
720	0,300 b A	0,301 a A	0,329 c B	0,377 c C
1440	0,294 b A	0,302 a A	0,333 c B	0,380 c C

Letras minúsculas comparam medias de tempo dentro de cada concentração de carvão e letras maiúsculas comparam concentrações de carvão dentro de cada tempo de contato. Médias de quatro repetições.

5 CONCLUSÕES

O carvão ativado mostrou-se eficiente na remoção do cobre, sendo 12 g. L⁻¹ por um tempo de 360 min. a concentração mais recomendada para uma cachaça cujos teores de cobre estejam próximos a 9 mg. L⁻¹.

As concentrações de 12 e 26 g.L⁻¹ promoveram alterações nas proporções dos álcoois propanol, isobutílico e isoamílico em cachaça.

Tanto a concentração quanto o tempo de agitação promoveram redução significativa na acidez volátil, álcoois superiores e teores de ésteres a partir de 4 g.L⁻¹ e 10 minutos de agitação.

A redução nos teores de aldeídos foi menos acentuada do que a redução na concentração de ésteres, sendo os aldeídos afetados somente nas concentrações 12 e 26 g.L⁻¹.

BIBLIOGRAFIA

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Decreto n. 2314 de 04 de setembro de 1997.**

CARDOSO, M. G. (Ed) **Produção de aguardente de cana-de-açúcar.** Lavras: Editora UFLA, 2001. 264 p.

CHAVES, J. B. P. **Cachaça- Produção Artesanal de Qualidade.** Viçosa: CPT. 1998. (Manual técnico).

CHAVES, J. B. P.; POVOA, M. E. B. 1992. A qualidade da aguardente de cana-de-açúcar. In: MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. (Ed.) **“Aguardente de cana: produção e qualidade”.** Jaboticabal- SP: UNESP, 1992. p. 93-132.

DABROWSKI, A. Adsorption- from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, n. 93, p. 135-224, 2001.

FARIA, J. B. A. **Influência do cobre na qualidade das aguardentes de cana.** 1989. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de São Paulo. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Carlos.

FERREIRA, D. F. SISVAR. Versão 4. 6 (Build 61) Software. Lavras: DEX/UFLA, 2003.

GALHIANE, M. S. **Análise de aroma em bebidas por cromatografia gasosa de alta resolução.** 1988. 99 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de São Paulo. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Carlos.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKIA,.;CHOMA, J. **Active carbon.** Ellis Harwood. New York, NY. 1991

LIMA NETO, B. S.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D. W. O cobre em aguardentes brasileiras: sua quantificação e controle. **Química Nova**, São Paulo. v. 17, n. 3, p. 220-223, maio/jun. 1994.

MAIA, A. B. R. A.; PEREIRA, A. J. G.; SCHWABE, W. K. **Segundo curso de tecnologia para produção de aguardente de qualidade.** Belo Horizonte: UFMG, 1994. 74 p.

NOVAES, F. V. **Curso de extensão em aguardente de cana.** Piracicaba: ESALQ, 1974.

NYKAMEN, L.; NYKAMEN, I. **Rum flavour of distilled beverages: Origin and development.** Piggott Chichester: Society of chemical Industry/Elis Harwood, 1983. p. 49-63.

PIGOTT, J. R. (Ed.). **Distilled beverage flavour.** Weinheim: VCA. 1989.

PIGOTT, J. R.; SHARP, R.; DUNCAN, R. E. B. **The science and technology of whiskies.** New York: Longman, 1989.

POTTER, N. N. **Food science.** Westport: Avi, 1980. 653 p

ROSE, A. H.; HARRISON, J. S. (Ed.) **The yeast.** London: Academic Press, 1970.

SARGENTELLI, V. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290-293, maio/jun. 1996.

VALSECHI, O. **Aguardente de cana-de-açúcar.** 4. ed. São Paulo: Livrocere, 1960. 120 p.

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

YANG, R. T.; BENTON, D. F. **Adsorbents: fundamentals and applications.** Michigan: University of Michigan/Wiles-Intercience, 2003. p. 79-273.

CAPÍTULO 2

COMPARAÇÃO ENTRE O USO DE CARVÃO ATIVADO, RESINA DE TROCA IÔNICA E CARVÃO ATIVADO/ÓXIDO DE FERRO NA MELHORIA DA QUALIDADE DA CACHAÇA

RESUMO

LIMA, Annete de J. Boari. Comparação entre uso de carvão ativado, resina de troca iônica e compósito carvão ativado/óxido de ferro na melhoria da qualidade da cachaça. In: **Avaliação do emprego de substâncias adsorventes na melhoria da qualidade de cachaça com excesso de cobre**. 2005. Cap. 2, p. 44-59. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

Cachaça contendo elevados teores de cobre pode ser tratada com substâncias adsorventes para a remoção deste elemento. Entretanto, este procedimento pode também remover consideráveis conteúdos de componentes orgânicos que são importantes para a qualidade da cachaça. O objetivo deste estudo foi comparar entre carvão ativado, resina de troca iônica e carvão ativado tratado com óxido de ferro magnético – compósito, qual substância adsorvente é mais apropriada para remover cobre sem remover aquelas substâncias orgânicas desejáveis na cachaça. Os resultados mostraram que o carvão ativado foi eficiente em reduzir os teores de cobre de 9 g L^{-1} para menos de 5 g L^{-1} . Entretanto, o carvão ativado também removeu consideráveis quantidades dos componentes orgânicos desejáveis, principalmente álcoois superiores e ésteres. A resina foi mais eficiente em remover cobre, removendo menores quantidades daqueles componentes orgânicos. O carvão ativado tratado com ferro - compósito removeu cobre, mas este tratamento também removeu quantidades elevadas dos componentes orgânicos indispensáveis à qualidade da cachaça. Portanto, a escolha do tratamento depende da cachaça a ser tratada. Naqueles casos onde se deseja remover, além do cobre, componentes orgânicos como álcoois superiores, ésteres ou aldeídos que estejam em elevadas quantidades, tanto o carvão ativado quanto o carvão tratado com óxido de ferro seriam apropriados, enquanto, para aquela cachaça em que somente o teor de cobre esteja elevado, a resina é o tratamento mais recomendado.

ABSTRACT

LIMA, Annete de J. Boari. Comparing activated carbon, resin and magnetic-Fe-activated carbon to improve quality of sugar cane spirit In: **Avaliação do emprego de substâncias adsorventes na melhoria da qualidade de cachaça com excesso de cobre**. 2005. Cap. 2, p. 44-59. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

High copper-content sugarcane spirit can be treated with adsorbent substances in order to remove copper. However, this procedure can also remove organic compounds that are important for the quality of the product. The objective of this study was to compare, among activated carbon, resin, and activated carbon/iron oxide magnetic composite (Fe-carbon), which adsorbent better removes copper without removing too much of the organic compounds. The results showed that activated carbon reduced the amount of copper from 9 mg L^{-1} to less than 5 mg L^{-1} . However, it also removed high amounts of organic compounds, mainly the higher alcohols and esters. Resin was more efficient for removing copper without removing those organic compounds. The Fe-carbon removed copper, but it also removed large amounts of organic compounds. Therefore, the appropriate treatment depends on what is to be removed from sugarcane spirit. Those products with high content of copper and other organic components, both activated carbon and the activated carbon-iron oxide composite can be used. However, if only copper is to be removed, resin is the most appropriate treatment.

I INTRODUÇÃO

O cobre é um elemento indesejável na cachaça quando em altas concentrações. A presença do cobre na bebida se deve ao cobre utilizado na confecção do alambique. Odores desagradáveis, geralmente observados em cachaças destiladas em alambiques confeccionados com outros materiais, como o aço inox e vidro, contêm compostos sulfurados e a bebida resultante apresenta baixa qualidade organoléptica o que não ocorre na cachaça artesanal, produzida em alambiques de cobre (Faria, 1989). Os teores elevados de cobre indicam falta de higienização do alambique, principalmente durante as entressafras. Durante o processo de destilação forma-se o azinhavre (carbonato básico de cobre), na superfície do metal. Esse carbonato é solubilizado pelos vapores ácidos produzidos durante a destilação e, por arraste, conduz à contaminação da bebida por íons cobre. Como medida de limpeza, a primeira destilação deve ser feita com água, de modo a eliminar todos os resíduos de cobre e ingredientes usados na limpeza (Lima Neto et al., 1994).

O excesso de cobre pode ser tóxico por causa da afinidade do metal com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas, sendo associado a doenças como epilepsia, melanoma (tipo de câncer maligno que aparece na forma de mancha preta, que pode levar à cegueira e à morte), artrite reumatóide (doença de origem imunológica, que atinge as articulações e órgãos como o coração, pulmões e rins), bem como a perda do paladar. A doença de Wilson é a mais conhecida enfermidade decorrente de distúrbios do metabolismo de cobre, onde ocorre o aumento do fígado, dores ao correr e andar (alterações musculares), a pele se torna amarelada, por ocorrerem alterações das funções bioquímicas do fígado e tremores dos dedos, provocadas por alterações nervosas (Sargentelli, 1996).

Diferentes compostos podem ser empregados para a remoção de cobre da cachaça. Entre estes se destacam: carvão ativado, resinas de troca iônica e derivados do carvão ativado, como o carvão tratado com óxidos de ferro.

Carvão ativado: o carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado. Sua fabricação e uso vêm desde o século XIX. A utilização se deve principalmente pelos tamanhos dos poros, resultando em uma grande área superficial (Jankowska et al., 1991). O processo de fabricação envolve as seguintes etapas: preparação da matéria-prima, carbonização a temperaturas controladas e ativação. As condições de fabricação devem ser cuidadosamente controladas para se atingir a desejada estrutura porosa e estabilidade mecânica.

Pode-se produzir carvão ativado a partir de diversos materiais como madeira, sementes, carvão mineral, coque de petróleo, ossos, cascas de frutas como o coco, etc. Antracita e carvão betuminoso têm sido fontes preferenciais. A partir dos poros presentes na matéria-prima mais poros, com os tamanhos e distribuição desejada, são criados no processo de ativação, que é geralmente feita através de gás e químico.

Na ativação gasosa, é feita uma carbonização inicial com temperatura entre 400 e 500° C, para a eliminação da maior parte de materiais voláteis e, depois, uma gaseificação parcial de 800 a 1000° C para desenvolver a porosidade e a área superficial, utilizando-se suaves gases oxidantes como CO₂ e vapor ou fluidos de gás. Aditivos inorgânicos são também empregados comercialmente, como é o caso do ácido fosfórico, cloreto de zinco, sulfato de potássio e tiocianato de potássio, para degradar e desidratar o material celulósico e prevenir o encolhimento do material durante a carbonização. A carbonização ocorre em temperaturas entre 500 e 900° C. Os resíduos químicos são removidos por lavagem com ácidos ou água. O carvão ativado é normalmente utilizado na forma de pó e para adsorção em fase aquosa ou gasosa. O material inorgânico

encontrado é dado como conteúdo de cinzas em torno de 2% e 10% (Yang, 2003).

Tratamento do carvão ativado com óxido de ferro: embora o carvão ativado possa ser regenerado por dessorção ou combustão térmica, parte deste carvão é perdida. O desenvolvimento de adsorventes magnéticos recicláveis tem despertado interesse crescente. Os adsorventes magnéticos, chamados compósitos, foram desenvolvidos à base de carvão ativado e óxido de ferro e combinam as propriedades de adsorção do carvão ativado com as propriedades magnéticas de óxidos de ferro, tais como magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), chamados compósitos. Estes compósitos podem ser usados como adsorventes de contaminantes de água e, posteriormente, serem removidos por um processo magnético de separação. Os compósitos magnéticos são preparados a partir de uma suspensão de carvão ativado e uma solução de FeCl_3 e FeSO_4 a $70\text{ }^\circ\text{C}$ em meio básico. Estes materiais apresentam elevada capacidade de adsorção para compostos orgânicos (Oliveira, 2003).

Resinas poliméricas: grande número de polímeros sintéticos não-iônicos são usados como adsorventes. A tecnologia para a produção e construção da porosidade dentro dos polímeros já é conhecida desde o final de 1950. Estes polímeros, chamados de polímeros macroreticulares, são acrilatos e metacrilatos, sendo as matrizes de estireno-divinilbenzeno (estireno-DVB), de maior uso comercial. Algumas resinas poliméricas apresentam propriedade de troca iônica devido aos anéis de benzeno. Por exemplo: poliestireno pode ser sulfonado por ácido sulfúrico, resultando em $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$, ligados ao anel de benzeno, e o próton pode ser facilmente trocado por outro cátion. Do mesmo modo, quando tratadas com grupos amônio ou amina, a resina apresenta propriedade de troca aniônica. Estas resinas têm sido largamente utilizadas no tratamento de água, entre outras

aplicações, como na indústria farmacêutica. A principal vantagem no uso de resinas está na facilidade de regeneração.

Algumas resinas de troca iônica apresentam forma esférica, consistindo de uma aglomeração de grande quantidade de pequenas microesferas de gel com tamanho variando entre $0,01\mu\text{m}$ e $15\mu\text{m}$, dependendo da quantidade de DVB ligada. A maioria das resinas contém de 5% a 20% de DVB, embora existam resinas com maior quantidade. Esta ligação estireno-DVB proporciona grande área superficial, rigidez e força mecânica.

A superfície da resina é altamente aromática e, portanto, hidrofóbica, o que as torna excelente sorvente para a remoção de compostos orgânicos em soluções aquosas, principalmente naquelas de baixa solubilidade. A regeneração da resina pode ser feita com solventes não aquosos ou com soluções aquosas de ácidos, bases ou sais. Os solventes não aquosos podem ser regenerados para reuso e os adsorvatos, recuperados.

Resinas seletivas e de alta pureza estão sendo usadas para a purificação de água potável, assim como para indústria alimentícia (purificação de açúcar, glicose, ácido cítrico, suco de frutas, laticínios e amino-ácidos) e farmacêutica, por exemplo, para a purificação de antibióticos, vitaminas e recuperação de produtos de fermentações (Yang, 2003).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para simulação de níveis elevados de cobre, 9 litros de cachaça contendo cerca de $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cobre foram armazenados em um pequeno alambique de cobre por um tempo aproximado de 30h, fortificando-se a cachaça com cobre. Posteriormente, o volume foi completado a 40 litros com a cachaça original. O teor final de cobre foi de cerca de $9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Os testes com carvão ativado e com carvão ativado impregnado com óxido de ferro (compósito), foram realizados, comparando-se uma mesma concentração (12 g.L^{-1}) em cachaça mantida sob agitação por uma hora. Após esse tempo realizou-se filtração a vácuo utilizando-se papel de filtro e as amostras foram armazenadas para análises físico-químicas e cromatográficas. O compósito carvão ativado/ óxido de ferro foi preparado pelo Prof. Luís Carlos Oliveira, do Departamento de Química da Ufla.

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

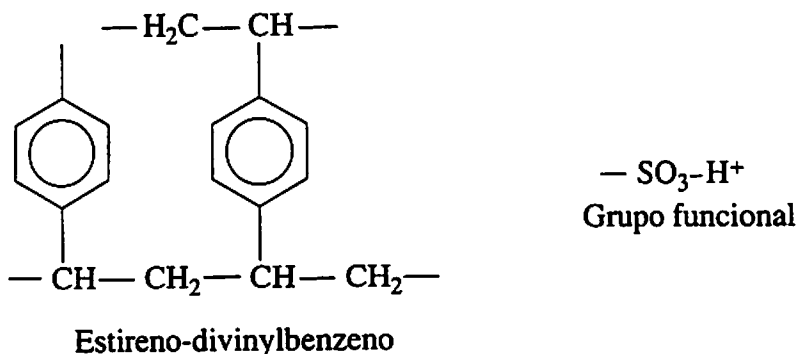


Figura 1. Fórmula estrutural da resina polimérica e grupo funcional (sulfonato) ligado ao anel de benzeno.

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

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

As amostras foram submetidas a análises físico-químicas, determinadas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, para a quantificação de aldeídos, álcoois superiores, ésteres, cobre e metanol, para bebidas destiladas. Análises cromatográficas das amostras submetidas à resina de troca iônica e ao carvão ativado foram feitas para avaliação das proporções entre os álcoois propanol, isobutílico e isoamílico. As análises de cromatografia foram feitas em cromatógrafo gasoso, Hewlett-Packard 6890, equipado com injetor automático split-splitless, detector de ionização de chama (FID), coluna HP-Innonwax (25 m x 0,20 mm x 0,2 μ m). As temperaturas foram de 160°C e 180°C para o injetor e detector, respectivamente. O forno foi programado da seguinte maneira: 40°C (2,5min.); subindo 5°C. min⁻¹ até 120°C. (15 min.). O volume injetado foi de 1 μ L; taxa de split 1:100; foi empregado N₂ como gás de arraste, sob 1.322 bar de pressão, fluxo de 1,1 mL.min⁻¹. A curva de calibração foi feita através de reagentes PA da marca Merck.

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

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises físico-químicas são mostrados na Tabela 1 e Figura 2 e 3. Resina 1 refere-se a amostra de cachaça passada a primeira vez na coluna de resina e a Resina 2 refere-se a segunda amostra passada. Média de quatro repetições.

Tabela 1. Concentração dos compostos secundários de cachaça após passagem por coluna de resina, carvão ativado/óxido de ferro e carvão ativado. Letras minúsculas comparam médias entre os tratamentos empregados.

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

Obs: médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade. Carvão-óx. = composto carvão ativado/óxido de ferro.

Observa-se que a resina foi a mais eficiente na remoção do cobre. O processo de adsorção se dá por troca iônica entre o sódio da resina pelo cobre da amostra de cachaça. Ao contrário da adsorção de cobre, a adsorção de álcoois superiores, aldeídos e ésteres foi menor, relativamente aos demais tratamentos. Essa é uma característica interessante, uma vez que estes compostos orgânicos são responsáveis pelo aroma e sabor da cachaça. Pode-se observar pelos dados da Tabela 2, que a reutilização da coluna promoveu maior adsorção de álcoois superiores e aldeídos. Isto se deve, provavelmente, pela diminuição da polaridade da resina, após a primeira passagem da amostra, aumentando a

adsorção de moléculas menos polares como os álcoois superiores, não havendo distinção entre estes álcoois, como mostrado nos resultados da cromatografia (Figura 3), o que não ocorreu com os ésteres que tiveram seus teores iguais nas duas amostras.

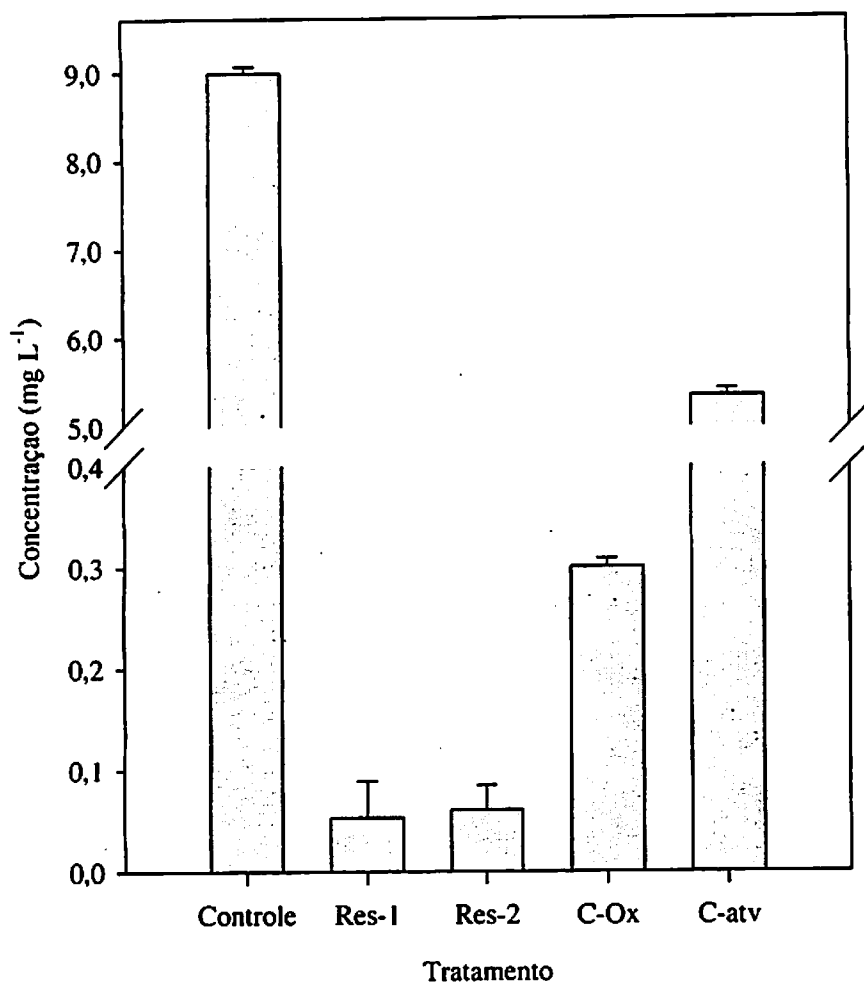


Figura 2. Efeito do tratamento com carvão ativado, carvão ativado-óxido de ferro e resina de troca iônica na concentração de cobre em cachaça. Barras de erro representam o desvio padrão de média de quatro repetições.

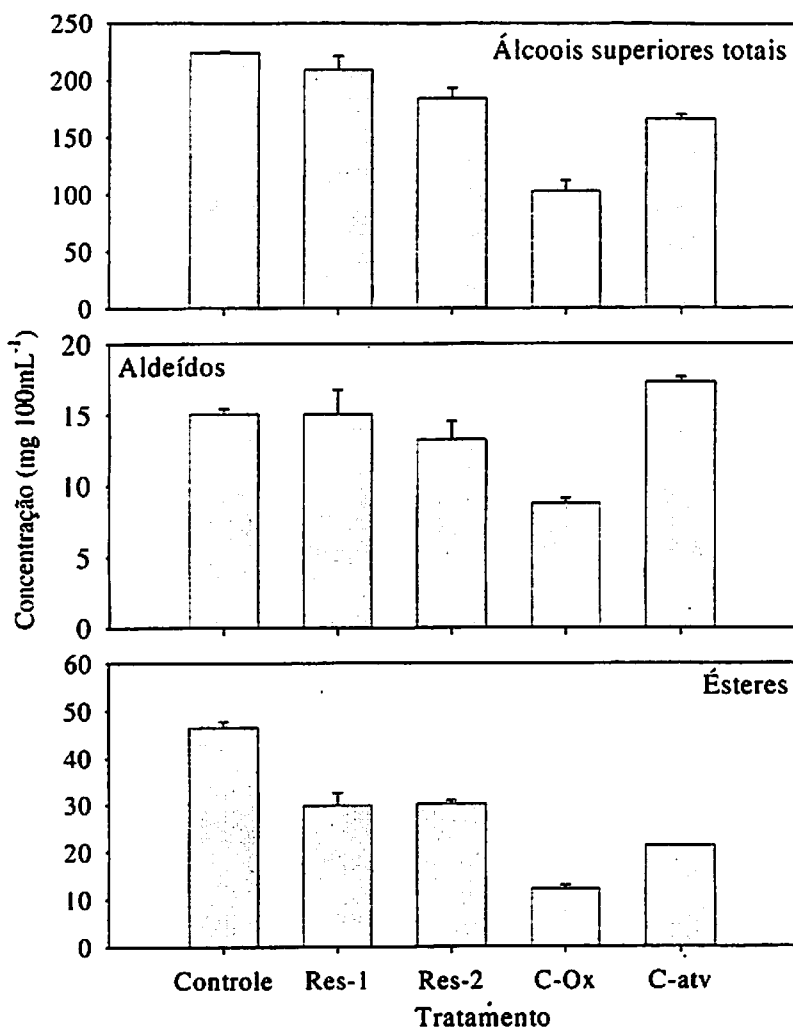


Figura 3. Efeito do tratamento com carvão ativado, carvão ativado-óxido de ferro e resina de troca iônica na concentração de álcoois superiores, aldeídos e ésteres em cachaça. Barras de erro representam o desvio padrão de média de quatro repetições.

Com relação ao metanol, os teores também foram diminuídos. Entretanto, como os valores apresentaram-se muito reduzidos dificultaram uma análise mais detalhada.

O composto carvão ativado/ óxido de ferro também adsorveu quase todo o cobre da amostra, mas foi o que mais adsorveu os compostos orgânicos, o que certamente depreciou a qualidade da cachaça. Isto se deveu, provavelmente, por ser o composto formado por duas substâncias com grande capacidade de adsorção de compostos orgânicos e também inorgânicos, como o cobre.

O carvão ativado na quantidade empregada foi o adsorvente que menos adsorveu o cobre. Entretanto os teores de álcoois superiores foram significativamente reduzidos, assim como os ésteres, o que provavelmente compromete a qualidade da cachaça. Os aldeídos tiveram seus teores um pouco aumentados, o que poderia ser resultado de oxidação dos álcoois, o que levanta a possibilidade de parte dos álcoois ter sido transformada em aldeídos. Quanto ao metanol, substância que não é apreciada numa bebida, este teve seus teores bastante diminuídos, o que é interessante, mas, como dito anteriormente, já se encontrava em concentrações bastante baixas.

Foram encontrados três álcoois superiores nas amostras de cachaça em análise de cromatografia gasosa, sendo eles o propanol, o álcool isobutílico e o álcool isoamílico. As proporções entre os álcoois superiores são mostradas na Tabela 2 e Figura 4, através das proporções entre eles.

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

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

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

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

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

adsorção dos dois álcoois serem equivalentes, por apresentarem estruturas semelhantes.

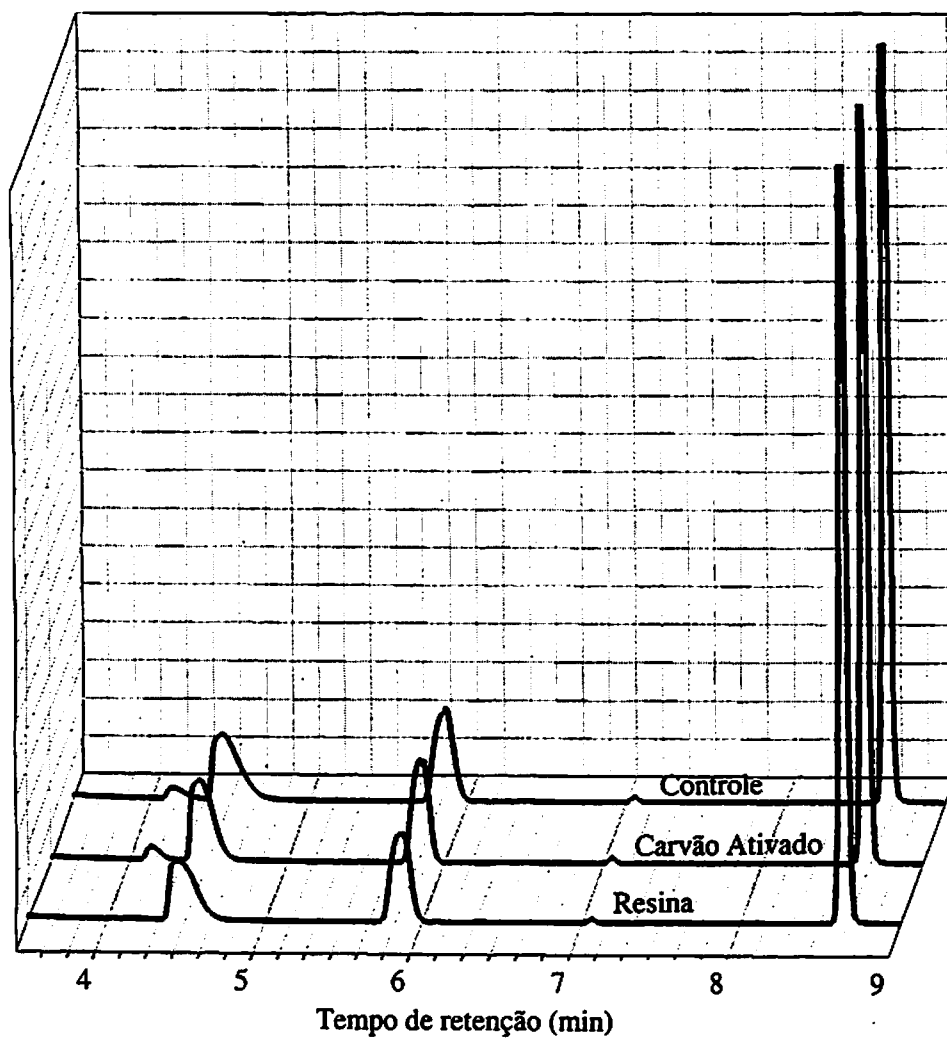


Figura 4. Cromatogramas de amostras de cachaça controle, tratadas com carvão ativado e resina de troca iônica.

CONCLUSÕES

A resina de troca iônica mostrou-se melhor para o tratamento de cachaça com excesso de cobre, por ser mais específica na troca de íons como o cobre e não adsorver tanto os compostos orgânicos, essenciais à cachaça. Porém altera a proporção dos álcoois superiores. À medida que a resina é utilizada, há aumento na adsorção de álcoois superiores.

O carvão ativado e o carvão tratado com óxido de ferro (compósito) extraíram, além do cobre, quantidades significativas de compostos indispensáveis à qualidade da cachaça, sendo necessário um bom controle da quantidade de adsorvente a ser empregado.

A escolha do tratamento depende da cachaça a ser tratada. Naqueles casos em que se deseja remover, além do cobre, componentes orgânicos como álcoois superiores, ésteres ou aldeídos que estejam em elevadas quantidades, tanto o carvão ativado quanto o carvão tratado com óxido de ferro seriam apropriados, enquanto, para aquela cachaça em que somente o teor de cobre esteja elevado, a resina é o tratamento mais recomendado.

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

BIBLIOGRAFIA

FARIA, J. B. A. **Influência do cobre na qualidade das aguardentes de cana.** 1989. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de São Paulo. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Carlos.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active carbon.** New York: Ellis Harwood, 1991.

LIMA NETO, B. S.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D. W. O cobre em aguardentes brasileiras: sua quantificação e controle. **Química Nova**, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 220-223, maio/jun. 1994.

OLIVEIRA, L. C. A. **Desenvolvimento de novos materiais baseados em argilas e carvões para aplicações como catalizadores e adsorventes em processos de remediação ambiental.** 2003. 183 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SARGENTELLI, V. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290-293, 1996.

YANG, R. T. (Ed.). **Adsorbents: fundamentals and applications.** University of Michigan. Ed. John Wiley, 2003, p. 79-273.

Metanol:

O método baseia-se na separação do metanol dos constituintes não voláteis por simples destilação. Este é então oxidado a formaldeído, o qual reage com o ácido cromotrópico, em presença do ácido sulfúrico concentrado formando um composto colorido. A leitura é feita em espectrofotômetro a 575nm.

Reações:

