



## **EFEITO DE ADSORVENTES SOBRE A CONDUTIVIDADE, ACIDEZ E BARBET DE DIFERENTES TIPOS DE BIOETANOL<sup>1</sup>**

**Cristiane Da Cunha Salata<sup>2</sup> & Claudio Cabello<sup>3</sup>**

**RESUMO:** O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de massas de carvão ativado e terra diatomácea sobre as características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet de diferentes tipos de bioetanol originários da hidrólise e fermentação do amido de mandioca. Foram avaliados o etanol neutro, fortificado, de primeira e de segunda, submetidos às massas de 0; 25; 50; 75 e 100 mg de adsorventes. Doses crescentes de carvão ativado aumentaram o valor de Barbet, porém influenciaram negativamente nos resultados de condutividade e acidez, alterando a classificação comercial do etanol. O etanol fortificado e de segunda apresentaram aumentos mais expressivos de Barbet, superior a 460%, quando submetidos a 25 mg de carvão ativado. As massas de terra diatomácea não foram suficientes para alterar a categoria dos tipos de etanol quanto às características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet. Conclui-se que o carvão ativado aumentou o valor do Barbet dos tipos de etanol, devendo ser avaliados os ganhos econômicos. A terra diatomácea não interferiu positivamente no Barbet, porém outros trabalhos devem ser realizados para verificar a interferência sobre outras características do etanol.

**PALAVRAS-CHAVE:** etanol, carvão ativado, terra diatomácea.

### **EFFECT OF ADSORBENTS ON THE CONDUCTIVITY, ACIDITY AND BARBET OF DIFFERENT TYPES OF BIOETHANOL**

**ABSTRACT:** The objective of this study was to evaluate the physicochemical effects caused by activated charcoal and by diatomaceous soil on the conductivity, acidity and Barbet of different bioethanol types from hydrolysis and fermentation of cassava starch. We evaluated neutral, fortified, first and second generation ethanol types submitted to 0, 25, 50, 75 and 100 mg of adsorbent. Increasing doses of activated charcoal increased the value of Barbet, however influenced negatively the results of conductivity and acidity, changing the commercial classification of the ethanol. The doses of diatomaceous soil were not enough to change the category of ethanol types as the physicochemical characteristics of conductivity, acidity and Barbet. Fortified and second generation ethanol showed more significant increases of Barbet, exceeding 460% when subjected to 25 mg of activated charcoal. The activated charcoal increases the value of the different types of ethanol Barbet and its economic gains should be evaluated. The diatomaceous soil does not interfere positively on the Barbet, but other tests should be performed to verify the interference on other ethanol characteristics.

**KEYWORDS:** ethanol, activated charcoal, diatomaceous earth.

---

<sup>1</sup> Parte da tese da primeira autora intitulada: Sistemas de purificação de bioetanol para mini destilarias de mandioca

<sup>2</sup> Doutora em Agronomia - Energia na Agricultura - FCA/UNESP, Botucatu-SP. E-mail: salata.cris@gmail.com

<sup>3</sup> Orientador e Prof<sup>o</sup> Dr. do Departamento de Química - FC/UNESP, Bauru-SP. E-mail: cabello@fc.unesp.br

## 1 INTRODUÇÃO

A biomassa como fonte de energia possui vantagens significativas por diversificar a matriz energética brasileira diminuindo a dependência externa do país com relação aos combustíveis fósseis (petróleo e gás natural); contribuir para o desenvolvimento sustentável, em particular com a utilização de mão de obra local, principalmente na zona rural, podendo colaborar na garantia de suprimento de energia a comunidades isoladas, principalmente nas regiões Norte e Centro-Oeste do país, além de apresentar vantagens ambientais quando comparada aos combustíveis fósseis, principalmente em termos de emissões de gases causadores do efeito estufa (GENOVESE et al., 2006).

Em 2010, a participação da biomassa na matriz energética brasileira foi de 31%, dos quais, 17,7% de produtos da cana, 9,5% de lenha e 3,8% de outros resíduos (SANTI, 2012). A ampliação da participação da biomassa a partir da utilização de fontes amiláceas na matriz energética é, entre outras, uma oportunidade de se executar, de modo sustentável, as políticas de cunho social, ambiental e econômico. Na região amazônica, onde muitas localidades têm difícil acesso às fontes de energia, a mandioca é a matéria-prima de maior disponibilidade para a produção de etanol em pequenas unidades produtoras, aproveitando o produto e a mão de obra local. Seis dos dez maiores municípios produtores da raiz no Brasil estão localizados nessa região, onde a maior parte do cultivo é realizada em pequenas propriedades (COSTA, 2010; CABELLO, 2006).

Segundo Coopersucar (1987), sabe-se que a qualidade do etanol é dada pelo processo de fabricação. O etanol de segunda (carburante) é resultado da concentração e purificação do flegma obtido a partir da destilação do vinho ou mosto fermentado utilizando apenas as colunas de destilação e retificação. Já o etanol de primeira (refinado) é obtido acrescentando-se uma coluna de hidrosseleção após o processo de retificação. Na composição do etanol de segunda encontramos grande quantidade de substâncias orgânicas com ponto de ebulição menor que do etanol (78,35°C), como aldeídos e ésteres, no etanol de primeira essas substâncias são praticamente eliminadas com o uso da técnica de hidrosseleção (menor pureza do produto e consumo de vapor na ordem de 0,2 kg.L<sup>-1</sup>) e/ou repasse (alta pureza do produto e consumo de cerca de 1,2 kg.L<sup>-1</sup>).

Porém, a necessidade da adição de mais equipamentos de destilação para a obtenção de etanol refinado encarece o processo tornando-o inviável em pequenas unidades produtoras do produto. Como estas unidades não possuem escala de produção para instalar colunas destiladoras complexas visando obter etanol de melhor qualidade, viabilizar propostas para difusão das denominadas micro destilarias capazes de operar em menor escala (até cinco mil litros por dia), pode ser uma alternativa energética para esses produtores no meio rural.

Não existe uma especificação nacional ou internacional que contemple todos os tipos de etanol em comercialização. Um dos motivos é que a especificação solicitada por um determinado comprador depende diretamente da finalidade ou utilização do material (VIAN, 2009). No Brasil, o etanol foi classificado em combustível, industrial, fino, extra-fino e neutro (Tabela 1).

**Tabela 1:** Classificação de diferentes categorias de etanol.

Parâmetro	Combustível	Industrial	Fino	Extra-Fino	Neutro
Condutividade (µS/m à 20°C) máx.	500 <sup>4,5</sup>	300 <sup>5</sup>	-	-	50 <sup>5</sup>
Acidez (mg/L) máx.	30 <sup>4,5</sup>	30 <sup>5,6</sup>	18 <sup>6</sup>	5 <sup>6</sup>	0 <sup>6</sup> - 10 <sup>5</sup>
Barbet (minutos) mín.	-	2 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	15 <sup>6</sup>	30 <sup>5</sup> - 45 <sup>6</sup>

<sup>4</sup>ANP (2010); <sup>5</sup>Zarpelon (2008); <sup>6</sup>Stupiello et al. (1972)

No intuito de conseguir etanol mais puro e eliminar as sucessivas destilações foram realizados ensaios com processo de adsorção em carvão ativado e em terra diatomácea. Já que a destilação de líquidos com pontos de ebulição muito próximos é difícil e dispendiosa e a adsorção é uma operação muito mais favorável (GOMIDE, 1988).

A adsorção é o fenômeno que envolve a concentração espontânea de um fluido ou um gás sobre a superfície de um sólido, devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do mesmo. O sólido sobre o qual ocorre a adsorção é o denominado adsorvente, enquanto as moléculas retidas pela superfície são os denominados adsorvatos (SNOEYINK, 1990 citado por VERAS, 2006).

Se entre o adsorvato e a superfície do adsorvente agirem apenas forças de Van Der Waals (repulsão e dispersão), a adsorção é denominada física. Nesse caso, o processo encontra-se na faixa de difusão controlada em que não existe energia de ativação, mas as forças eletrostáticas podem interferir, ou seja, as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos. O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida. Ao contrário, quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície, o fenômeno é denominado de adsorção química. Neste caso, as forças predominantes são as eletrostáticas (interações de polarização, dipolo e quadripolo) que formam uma ligação química unindo o adsorvente e o adsorvato, que é capaz de modificar a estrutura molecular existente. O processo químico resulta em uma grande energia de ativação, além de apresentar baixa reversibilidade. Como na adsorção química ligações são rompidas e formadas, o calor de adsorção é da mesma ordem dos calores de reação química (CASTELLAN, 1999; MASSCHELEIN, 1992 citado por VERAS, 2006).

O carvão ativado é um adsorvente comumente utilizado na indústria devido ao baixo custo e sua capacidade de adsorver uma ampla variedade de adsorvatos. Eles atendem ampla e variada gama de aplicações, nos ramos: alimentício, bebidas, farmacêutico, químico entre outros (MUCCIACITO, 2006). O carvão ativado é usado nos processos em que se deseja remover determinadas substâncias de um fluido, através do fenômeno de adsorção. A capacidade de adsorção do carvão depende de vários fatores, tais como: o processo de ativação a que foi submetido, granulometria, área superficial, teor de cinzas, densidade, pH. (MUSSATTO; ROBERTO, 2004; OLIVEIRA; ALMEIDA, 2005). Sendo que, além das características do adsorvente a natureza do adsorvato como pH, viscosidade, temperatura e tempo de contato também podem afetar a adsorção de modo significativo (MUCCIACITO, 2006).

A terra diatomácea é um sedimento amorfo, originado a partir de carapaças de organismos unicelulares vegetais tais como algas microscópicas aquáticas, marinhas e lacustres, normalmente denominada diatomita (SOUSA et al., 2003). Segundo Aguiar et al. (2002), a terra diatomácea é constituída em sua maior parte por aluminossilicato, possibilitando o emprego da mesma na remoção de metais pesados como, por exemplo, o chumbo presente em efluentes industriais. Algumas das propriedades físicas da diatomita que agregam valor comercial ao produto podem ser exemplificadas, tais como baixa densidade aparente e elevados valores de porosidade e área superficial, especiais para o mercado dos auxiliares de filtragem (BREESE, 1994 citado por FRANÇA et al., 2008).

Devido às várias classificações de etanol e as peculiaridades do carvão ativado e da terra diatomácea, objetivou-se avaliar o efeito de processos adsorvativos sobre as características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet de diferentes tipos de bioetanol (neutro, fortificado, de primeira e de segunda).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Centro de Raízes e Amidos Tropicais (CERAT). Foram utilizados etanol neutro, fortificado, de primeira e de segunda. O etanol neutro proveniente de mandioca, foi produzido pela Ouro Minas Indústria e Comércio de Produtos Alimentícios Ltda. (Grupo Ouro Minas). O etanol fortificado foi preparado em balões volumétricos de 1.000 mL na temperatura de 20°C a partir do etanol neutro, o qual foi contaminado com algumas substâncias orgânicas (Tabela 2) que geralmente são provenientes da fermentação do amido de mandioca.

**Tabela 2:** Composição do etanol fortificado.

	Substância Orgânica (P.A.)	Quantidade (mg/L)
Alcoóis	álcool amílico	403,06
	álcool isoamílico	403,06
	álcool isopropílico	403,06
	álcool propílico	403,06
	álcool isobutílico	403,06
	álcool butílico	403,06
Ácidos	álcool metílico	403,06
	ácido acético	403,06
	ácido butírico	403,06
Cetona	ácido propiônico	403,06
	acetona	403,06
Diol	monoetilenoglicol	403,06
Éster	acetato de etila	403,06
	butiraldeído	403,06
Aldeídos	acetaldeído	403,06
	etanol neutro qsp	1.000 mL

O etanol de primeira e de segunda proveniente da fermentação do amido de mandioca foi produzido pela Farinheira Ubirajara. O etanol de primeira foi obtido acrescentando-se uma coluna de hidrosseleção após o processo de retificação. O etanol de segunda é resultado da concentração e purificação do flegma obtido a partir da destilação do vinho ou mosto fermentado utilizando apenas as colunas de destilação e retificação.

Os adsorventes empregados foram carvão ativado e terra diatomácea. O carvão ativado, carbono tipo 117, foi produzido pela Indústria Química Carbomafra S.A. É um carvão ativado, moído, produzido a partir de madeira de pinus, obtido por processo físico de ativação, não apresentando contaminantes prejudiciais aos produtos tratados. As especificações do carvão ativado segundo boletim técnico da empresa Carbomafra são: número de iodo (mg I<sub>2</sub>/g C.A.) = mínimo 700; pH = 5 a 7; cinzas totais e umidade (%) = máximo 10; granulometria (% passante em 325 mesh) = 50 a 80.

A terra diatomácea ou diatomita CI/150 produzida pela Empresa Cemil é um pó fino, seco, uniforme, leve e isento de materiais estranhos, apresentando a composição química e física que estão especificadas na Tabela 3.

**Tabela 3:** Composição química e física da diatomita CI/150 segundo especificações da empresa Cemil.

Composição química	Porcentagem
SiO <sub>2</sub>	81,0 – 93,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0 – 10,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0 – 1,5
CaO	0,0 – 0,5
MgO	0,0 – 0,5
Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	0,1 – 3,5
Características físicas	Quantidade
Permeabilidade (Darcy)	0,020 – 0,070
Densidade úmida (g.L <sup>-1</sup> )	370 – 440
Densidade livre (g.cm <sup>-3</sup> )	0,140 – 0,200
Retenção 200 (mesh)	1,0 – 9,0
Perda ao fogo + umidade (%)	máximo 2,0

Em cada frasco de vidro transparente, com capacidade de 100 mL, foi pesada 25 mg, 50 mg, 75 mg e 100 mg de cada adsorvente. A seguir foram adicionados 40 g de etanol neutro ou etanol fortificado ou etanol de primeira ou de segunda, incluindo a testemunha (sem adsorvente). Os frascos de vidro foram fechados com tampas de plástico, colocados em "Banho Maria" (Dubnoff) na temperatura 30°C e agitados durante 90 minutos. Decorrido esse tempo os frascos foram retirados do banho. As amostras foram filtradas em papel de filtro (gramatura 80 g.m<sup>-2</sup>, espessura 205 µm, 0,5% de cinzas, maioria de poros 14 µm e permeabilidade ao ar igual a 14 L.sm<sup>-2</sup>) e analisadas quanto à condutividade (ABNT, 2006), acidez (ABNT, 2007 e 2012) e Barbet (ABNT, 1986). Estas análises foram realizadas em triplicata.

O experimento foi em esquema fatorial [4 tipos de etanol (neutro, fortificado, de primeira e de segunda com 2 tipos de adsorvente (carvão ativado e diatomácea)] com 4 repetições para cada massa de adsorvente (0, 25, 50, 75 e 100 mg). Os resultados das análises físico-químicas foram submetidos à análise de variância e quando significativa os dados foram comparados pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade para o esquema fatorial e regressão para efeito das massas crescentes de adsorventes.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As médias das interações dos tipos de etanol com os tipos de adsorventes sobre as características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet encontram-se, respectivamente, nas Tabelas 4, 5 e 6.

O etanol de segunda e o etanol neutro apresentaram o maior e menor valor de condutividade, 481,60 e 51,31 µS.m<sup>-1</sup> à 20°C respectivamente, sem a presença de adsorventes. Após a adição dos adsorventes esses tipos de etanol apresentaram valores superiores de condutividade (Tabela 4). Os tipos de etanol

apresentaram comportamentos diferentes perante cada teor de massa de adsorvente, devido a sua origem e composição. A interação que proporcionou maiores valores de condutividade foi carvão ativado com etanol de segunda na adição de 50, 75 e 100 mg de carvão e os menores resultados de condutividade foram promovidos pela terra diatomácea com etanol neutro na adição de 50, 75 e 100 mg de diatomácea, resultando em melhores condições de condutividade (Tabela 4).

**Tabela 4:** Efeito da interação tipos de etanol com os tipos de adsorventes sobre a condutividade (µS.m<sup>-1</sup> à 20°C).

Tipo de etanol	Tipo de adsorvente		CV (%)
	Carvão	Diatomácea	
<b>0 mg</b>			
neutro			
fortificado	51,31 d		
de primeira	122,52 c		6,29
de segunda	293,75 b		
	481,60 a		
<b>25 mg</b>			
neutro	125,23 d	91,70 d	
fortificado	246,93 c	191,28 c	8,08
de primeira	355,31 b	355,91 b	(ns)
de segunda	538,88 a	507,76 a	
CV (%)	8,80	7,07	
<b>50 mg</b>			
neutro	161,68 dA	85,57 dB	
fortificado	283,18 cA	188,03 cB	5,43
de primeira	385,71 bA	336,28 bB	
de segunda	577,35 aA	529,73 aB	
<b>75 mg</b>			
neutro	195,17 dA	93,30 dB	
fortificado	348,34 cA	192,26 cB	5,67
de primeira	424,34 bA	340,34 bB	
de segunda	631,30 aA	530,34 aB	
<b>100 mg</b>			
neutro	225,56 dA	99,88 dB	
fortificado	372,45 cA	200,42 cB	6,10
de primeira	437,26 bA	343,15 bB	
de segunda	667,39 aA	527,99 aB	

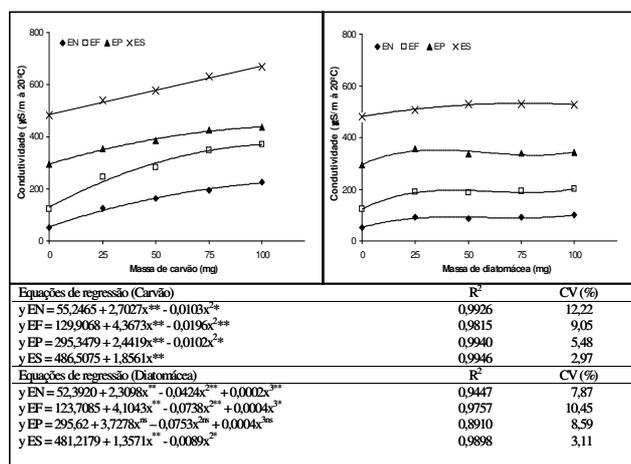
Médias seguidas de letras iguais, minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

A adição de 25 mg de adsorventes não provocou efeito interativo. Entretanto, o carvão proporcionou aumento superior a 100% de condutividade no etanol neutro e fortificado, evidenciando que esses tipos de etanol removeram mais os íons provavelmente presentes no carvão. A adição de 50, 75 e 100 mg de carvão não foram suficientes para resultar em porcentagens

superiores sobre a condutividade, podendo inferir que a remoção de íons do carvão ativado pelo etanol neutro e fortificado são limitantes. Portanto, os íons presentes no carvão possivelmente foram responsáveis pelo aumento da condutividade quando adicionado massas superiores a 25 mg do adsorvente. Por outro lado há evidências de que a terra diatomácea apresentou íons em quantidade inferior àquela do carvão ativado, proporcionando baixa alteração nos valores de condutividade dos diferentes tipos de etanol, resultando na condição mais aceitável para comercialização.

Segundo a classificação comercial estabelecida para condutividade (Tabela 1), todos os tipos de etanol foram classificados como etanol combustível (máximo de 500  $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  à 20°C) na ausência de adsorventes, sendo que o etanol neutro, fortificado e de primeira também podem pertencer à categoria de etanol industrial (máximo de 300  $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  à 20°C). A adição de adsorventes prejudicou a condutividade de todos tipos de etanol, sendo que o etanol de segunda apresentou os piores resultados, não sendo recomendado nem para utilização como etanol combustível. A adição de 25 ou 50 mg de adsorvente no etanol de primeira provocou a alteração da categoria de etanol industrial para etanol combustível. O etanol fortificado na presença de 75 mg de carvão ativado ficou classificado como etanol combustível.

As massas de adsorventes proporcionaram diferentes comportamentos sobre a condutividade dos tipos de etanol (Figura 1). Os tipos de etanol apresentaram aumento da condutividade quando submetidos às massas de carvão ativado, sendo os maiores valores verificados no etanol de segunda, seguido pelo etanol de primeira, etanol fortificado e etanol neutro.



EN = etanol neutro; EF = etanol fortificado; EP = etanol de primeira e ES = etanol de segunda.

\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade, \*significativo ao nível de 5% de probabilidade e ns = não significativo.

**Figura 1:** Efeito de massas (mg) de adsorventes sobre a condutividade de diferentes tipos de etanol.

O etanol de segunda, além de apresentar maior condutividade, foi o único que apresentou

comportamento linear crescente para condutividade quando submetido às massas de carvão ativado. Os demais tipos de etanol apresentaram comportamento quadrático, tendendo a estabilização quando são submetidos a valores maiores de massas de carvão ativado, e que massas superiores a 100 mg de carvão podem promover a diminuição da condutividade. O etanol fortificado, de primeira e neutro quando submetidos a 111,41; 119,70 e 131,20 mg de carvão ativado apresentaram valores máximos de condutividade iguais a 373,19; 441,50 e 232,54  $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  à 20°C, respectivamente.

As massas de terra diatomácea promoveram pouca alteração na condutividade dos tipos de etanol, além de não influenciar significativamente no etanol de primeira, tornando-se um adsorvente que apresentou características positivas quanto à condutividade. As massas de 36,84; 42,47 e 76,24 mg de terra diatomácea promoveram as maiores condutividades do etanol neutro (89,94  $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  à 20°C), etanol fortificado (195,55  $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  à 20°C) e do etanol de segunda (532,95  $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  à 20°C), respectivamente.

O etanol fortificado e o etanol neutro apresentaram maior (1016,40  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e menor (7,80  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) teor de acidez, respectivamente, na ausência de adsorventes. Entretanto, após adição de 25, 50, 75 e 100 mg dos adsorventes, houve pouca alteração na acidez. A adição de 25 mg de carvão ativado no etanol fortificado promoveu efeito interativo com maior teor de acidez (Tabela 5). Com a adição de 100 mg de carvão ativado o etanol neutro, fortificado, de primeira e de segunda apresentaram acidez superior quando comparado com a adição de terra diatomácea. A adição de 25, 50 e 75 mg de diatomácea proporcionaram menor teor de acidez no etanol neutro, indicando o melhor efeito positivo para esse parâmetro.

Segundo a classificação da acidez para etanol (Tabela 1), o etanol neutro apresentou-se compatível (máximo 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) na ausência de adsorventes. O etanol de primeira ficou classificado como etanol fino (máximo 18  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e o etanol de segunda ficou classificado como etanol industrial (máximo 30  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). O etanol fortificado apresentou o pior valor de acidez, ficando fora dos padrões de classificação, além de não ser recomendado como etanol combustível (máximo 30  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) por provocar corrosão em materiais metálicos. A adição de carvão ativado alterou a classificação do etanol neutro para etanol fino e o etanol de primeira passou de etanol fino para etanol industrial, sendo que o mesmo não ocorreu com a adição de terra diatomácea, cuja classificação continuou a mesma.

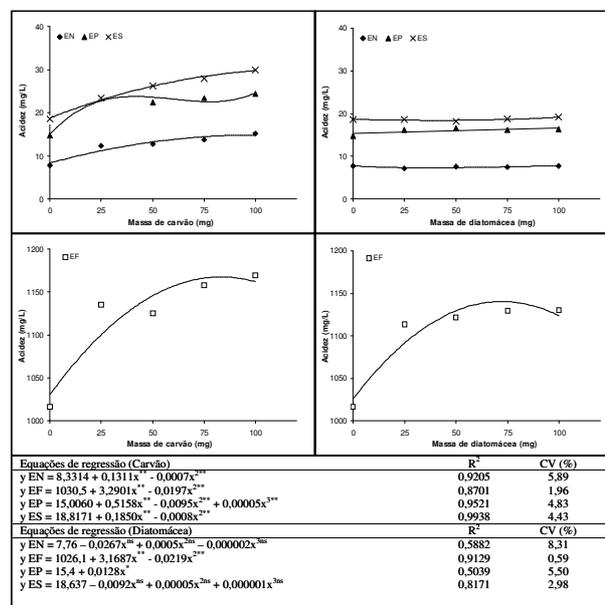
**Tabela 5:** Efeito da interação tipos de etanol com os tipos de adsorventes sobre a acidez (mg/L).

Tipo de etanol	Tipo de adsorvente		CV (%)
	Carvão	Diatomácea	
<b>0 mg</b>			
neutro	7,80 c		2,03
fortificado	1016,40 a		
de primeira	14,80 b		
de segunda	18,60 b		
<b>25 mg</b>			
neutro	12,40 cA	7,20 cA	1,22
fortificado	1135,20 aA	1113,60 aB	
de primeira	23,60 bA	16,20 bB	
de segunda	23,40 bA	18,60 bA	
<b>50 mg</b>			
neutro	12,80 bA	7,60 bA	4,29
fortificado	1125,60 aA	1121,40 aA	
de primeira	22,40 bA	16,60 bA	
de segunda	26,20 bA	18,20 bA	
<b>75 mg</b>			
neutro	13,80 ns	7,40 ns	3,46
fortificado	1158,00	1129,20	
de primeira	23,40	16,20	
de segunda	28,00	18,80	
CV (%)	4,69	1,04	(ns)
<b>100 mg</b>			
neutro	15,20 cA	7,80 cB	1,52
fortificado	1169,40 aA	1130,40 aB	
de primeira	24,40 bA	16,40 bcB	
de segunda	30,00 bA	19,20 bB	

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

Houve diferentes comportamentos de acidez quando os tipos de etanol foram submetidos a massas crescentes de adsorventes, com tendência de aumento verificado no etanol neutro e de segunda (Figura 2), que quando submetidos a 93,64 e 115,63 mg de carvão ativado apresentaram valores máximos de acidez igual a 14,47 e 29,51 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. O etanol fortificado apresentou maior teor de acidez inicial (1016,40 mg.L<sup>-1</sup>) e a adição de 83,50 mg de carvão ativado proporcionou maior aumento no valor de acidez (1167,87 mg.L<sup>-1</sup>) de aproximadamente 15% com tendência a estabilização quando submetido a doses superiores. A mesma tendência aconteceu no etanol de primeira, que estabiliza a partir da adição de 39,41 mg de carvão ativado quando atinge a acidez máxima de 23,64 mg.L<sup>-1</sup>. Entretanto, o comportamento da acidez do etanol neutro foi mais aceitável comercialmente porque, além da acidez mais baixa, os aumentos de acidez não foram expressivos após a adição das massas de carvão ativado. Massas crescentes de terra diatomácea proporcionaram pequena alteração no etanol de primeira. O etanol fortificado foi o

único que apresentou considerável incremento na acidez quando submetido às massas crescentes de diatomácea, sendo que a adição de 72,34 mg do adsorvente proporcionou uma acidez máxima de 1140,72 mg.L<sup>-1</sup>. Porém, o aumento de 12% no valor da acidez do etanol fortificado gerado pelas doses de diatomácea foi menor que a do carvão. O etanol neutro e o etanol de segunda não apresentaram tendência significativa influenciada pelas doses de adsorventes (Figura 2).



EN = etanol neutro; EF = etanol fortificado; EP = etanol de primeira e ES = etanol de segunda.

\*significativo ao nível de 1% de probabilidade, \*significativo ao nível de 5% de probabilidade e ns = não significativo.

**Figura 2:** Efeito de massas (mg) de adsorventes sobre a acidez de diferentes tipos de etanol.

Quando ao teste de Barbet, na ausência de adsorventes, o etanol neutro e o etanol de primeira apresentaram o maior (42,75 minutos) e o menor (3,50 minutos) valor, respectivamente (Tabela 6). Embora as massas de 25, 50 e 75 mg de adsorventes reduzirem o teor de acidez, não foram suficientes para aumentos efetivos do Barbet. A adição de 25 mg de carvão ativado proporcionou aumento no valor do Barbet para todos tipos de etanol. Entretanto, massas de 50, 75 e 100 mg de carvão não foram suficientes para alterar o comportamento do Barbet dos tipos de etanol. A interação que proporcionou o maior valor de Barbet foi etanol neutro com 25 mg de carvão ativado. Porém os ganhos efetivos foram adquiridos no etanol fortificado e de segunda, com aumento superior a 460% e no etanol de primeira com aumento superior a 270%, significando que embora o carvão ativado tenha proporcionado incremento de condutividade e acidez, os ganhos foram mais expressivos para o aumento do Barbet.

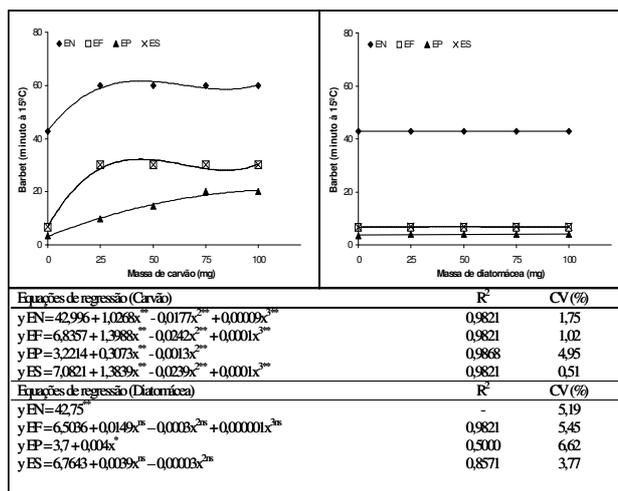
**Tabela 6:** Efeito da interação tipos de etanol com os tipos de adsorventes sobre o Barbet (minutos à 15°C).

Tipo de etanol	Tipo de adsorvente		CV (%)
	Carvão	Diatomácea	
<b>0 mg</b>			
neutro	42,75 a		8,00
fortificado	6,50 b		
de primeira	3,50 c		
de segunda	6,75 b		
<b>25 mg</b>			
neutro	60,00 aA	42,75 aB	3,84
fortificado	30,00 bA	6,75 bB	
de primeira	9,75 cA	4,00 cB	
de segunda	30,00 bA	6,87 bB	
<b>50 mg</b>			
neutro	60,00 aA	42,75 aB	3,37
fortificado	30,00 bA	6,75 bB	
de primeira	14,50 cA	4,00 cB	
de segunda	30,00 bA	6,87 bB	
<b>75 mg</b>			
neutro	60,00 aA	42,75 aB	3,18
fortificado	30,00 bA	6,75 bB	
de primeira	20,00 cA	4,00 cB	
de segunda	30,00 bA	6,87 bB	
<b>100 mg</b>			
neutro	60,00 aA	42,75 aB	3,18
fortificado	30,00 bA	6,75 bB	
de primeira	20,00 cA	4,00 cB	
de segunda	30,00 bA	6,87 bB	

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

Todos os tipos de etanol apresentaram resultados para o teste de Barbet aceitável como etanol industrial (mínimo de 2 minutos) e o etanol neutro, em ambos os tratamentos, apresentou valores de Barbet compatível com a sua classificação (mínimo de 30 – 45 minutos). A adição de carvão ativado influenciou no Barbet que por sua vez provocou alteração na categoria dos tipos de etanol (Tabela 1). O etanol fortificado e o etanol de segunda, tratados com carvão ativado, apresentaram alteração de etanol industrial para etanol neutro, resultando em etanol de melhor. As massas de 75 e 100 mg de carvão ativado alteraram a categoria do etanol de primeira que inicialmente era classificado como etanol industrial para etanol extra-fino (mínimo de 15 minutos). As massas de terra diatomácea não foram suficientes para alterar a categoria dos tipos de etanol.

Doses crescentes de carvão ativado influenciaram no Barbet de todos os tipos de etanol, sendo que a adição de 43,32; 38,03 e 37,72 mg de carvão promoveram maiores incrementos nos valores do Barbet do etanol neutro, de segunda e fortificado, respectivamente (Figura 3).



EN = etanol neutro; EF = etanol fortificado; EP = etanol de primeira e ES = etanol de segunda.

\*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade, \*significativo ao nível de 5% de probabilidade e ns = não significativo.

**Figura 3:** Efeito de massas (mg) de adsorventes sobre o Barbet de diferentes tipos de etanol.

O etanol de primeira apresentou valor máximo de Barbet (21,38 minutos) quando aplicado 118,19 mg de carvão ativado, porém não foi suficiente para aumento expressivo. Por outro lado, a terra diatomácea que não apresentou aumento expressivo de condutividade e acidez, também não proporcionou aumento nos valores de Barbet dos tipos de etanol, exceto do etanol de primeira que apresentou tendência linear crescente, porém, com aumento do Barbet inferior a 1%, não justificando o emprego da diatomácea para melhoria do Barbet.

## 4 CONCLUSÃO

O carvão ativado aumentou o valor de Barbet dos tipos de etanol, principalmente do etanol fortificado e de segunda, devendo ser avaliado os ganhos econômicos.

As massas de carvão ativado pioraram a qualidade dos tipos de etanol, aumentando a condutividade e acidez, alterando a classificação comercial do etanol.

A terra diatomácea não interferiu positivamente no Barbet.

## 5 AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

## 6 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10547:** álcool etílico: determinação da condutividade elétrica. Rio de Janeiro, 2006. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5824:** acetona, álcoois etílico e metílico: determinação do tempo de redução de

permanganato: método de Barbet: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1986. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9866**: etanol combustível: determinação da acidez total por titulação colorimétrica. Rio de Janeiro, 2012. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9866**: álcool etílico - determinação da acidez total. Rio de Janeiro, 2007. 4 p.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 23, de 6 de julho de 2010. Diário Oficial da União, 7 jul. 2010. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2010/julho/ranp%2023%20-%202010.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=>](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/julho/ranp%2023%20-%202010.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=>)>. Acesso em: 17 jun. 2011.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n6b/13130.pdf>>. Acesso em: 27 jun. 2012.

CABELLO, C. Produtos derivados de fécula de mandioca-etanol. In: WORKSHOP SOBRE TECNOLOGIAS EM AGROINDÚSTRIAS DE TUBEROSAS TROPICAIS, 4., 2006, Botucatu. **Anais...** Botucatu: UNESP, 2006. p. 2-6.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A, 1999. 530 p.

COOPERSUCAR. **Destilação**. São Paulo: Centro de Tecnologia Coopersucar, 1987. 507 p.

COSTA, J. Etanol de mandioca: combustível produzido a partir do tubérculo é opção de negócio para produtores da região norte do país. **Revista Globo Rural On Line**, Rio de Janeiro: Editora Globo S.A., n. 291, jan. 2010. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC1707629-5809,00.html>>. Acesso em: 11 jun. 2011.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B.; INFORÇATI, P. F. Diatomita. In: \_\_\_\_\_ **Rochas e minerais industriais**: usos e especificações. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2008, v. 2, cap. 20, p. 451-465.

GENOVESE, A. L.; UDAETA, M. E. M.; GALVÃO, L. C. R. Aspectos energéticos da biomassa como recurso no Brasil e no mundo. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6. Campinas: **SciELO Proceedings**, 2006, v.1, n.6, p.1-10. Disponível em: <<http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n6v1/021.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2012.

GOMIDE, R. **Operações unitárias**: operações de transferência de massa. São Paulo: Reinaldo Gomide, 1988. 442 p.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Revista e Portal Meio Filtrante**, Santo André: Rogéria Sene Cortez Moura, v.5, n.22, set.-out. 2006. Disponível em:

<<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=254>>. Acesso em: 16 nov. 2009.

MUSSATO, S. I.; ROBERTO, I. C. Avaliação de diferentes tipos de carvão ativado na destoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 94-100, 2004.

OLIVEIRA, P. S.; ALMEIDA, R. M. R. G. Adsorção de glicose e frutose em carvão ativo e resina de troca iônica. In: **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Campinas: UNICAMP, Faculdade de Engenharia Química, p. 1-6, 2005. Disponível em: <<http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/tBT37.pdf>>. Acesso em: 22 jul. 2010.

SANTI, T. A corrida da bioeconomia - Brasil e Finlândia unem esforços para vencer a competição do século 21 na área de Pesquisa & Desenvolvimento, principalmente em busca da geração de negócios no novo mercado da bioeconomia com base em projetos de energias mais limpas e otimização do potencial dos recursos naturais renováveis. **Revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel - O Papel**. São Paulo, v. LXXIII, n.3, p.36-40, mar. 2012. Disponível em: <[http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1331810198\\_5364ea1df5dcbd0f2c7ccc84ff23b2e\\_e\\_866804956.pdf](http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1331810198_5364ea1df5dcbd0f2c7ccc84ff23b2e_e_866804956.pdf)>. Acesso em: 16 de jun. de 2012.

SOUZA, G. P.; FILGUEIRA M.; ROSENTHAL, R.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de material composto diatomáceo natural. **Cerâmica**, São Paulo, v. 49, n. 309, p. 40-43, 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v49n309/15747.pdf>>. Acesso em: 18 jun. de 2012.

STUPIELLO, J. P.; BALBO, W.; MARINO, E. A. **Curso de destilação**: nível operacional. Piracicaba: ESALQ/USP, 1972. 162 p.  
VERAS, D. F. **Remoção dos perturbadores endócrinos 17 $\beta$ -estradiol e P-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada**. 2006. 135 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Faculdade de Tecnologia de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2006.

VIAN, C. E. F. **Neutro**. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. Agência de Informação Embrapa, 2009. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01\\_121\\_22122006154842.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_121_22122006154842.html)>. Acesso em: 13 maio 2009.

ZARPELON, F. **As especificações do etanol focadas para o mercado mundial**. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. Agência de Informação Embrapa, 2008. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Espacificacoes\\_do-Alcool\\_Focado\\_para\\_Mercado\\_Mundial\\_000fxgfrtu02wyiv80soht9hal6t8qx.pdf](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Espacificacoes_do-Alcool_Focado_para_Mercado_Mundial_000fxgfrtu02wyiv80soht9hal6t8qx.pdf)>. Acesso em: 15 nov. 2008.