

**PURIFICAÇÃO DE ETANOL DE MANDIOCA COM CARVÃO ATIVADO<sup>1</sup>**

Purification of cassava ethanol with activated charcoal

Cristiane da Cunha SALATA <sup>2</sup>Cláudio CABELLO <sup>3</sup>Luzia Aparecida TRINCA <sup>4</sup>**RESUMO**

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da variação dos parâmetros de concentração e tempo de contato na purificação do etanol de segunda proveniente da fermentação do amido de mandioca e de resíduos da industrialização de bolachas durante o processo de adsorção em carvão ativado do tipo C-117. O experimento foi realizado em frascos de vidro, adicionando diferentes massas (0 g; 0,40 g; 0,80 g; 1,20 g e 1,60 g) de carvão ativado em etanol de segunda (40 g). Os frascos de vidro foram fechados, colocados em banho-maria com agitação, na temperatura 30°C e variando o tempo de contato em 30, 60, 90, 120 e 150 minutos. Decorrido o tempo de contato, os frascos foram retirados do banho, as amostras foram centrifugadas, filtradas e analisadas para condutividade, acidez e Barbet. Houve 25 tratamentos com 4 blocos resultando em 100 parcelas experimentais. Os resultados das análises físico-químicas do etanol de segunda foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e modelos de regressão linear das respostas de interesse foram ajustados em função da massa de adsorvente. As características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, antes e após o processo de adsorção em carvão ativado, não apresentaram valores médios dentro dos limites máximos de condutividade (500  $\mu\text{S}/\text{m}$  à 20°C) e acidez (30 mg/L) estabelecidos pela ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis para etanol combustível. Porém, o processo de adsorção em carvão ativado reduziu os valores médios de condutividade e acidez em torno de 30 e 40%, respectivamente; além de aumentar em 20 vezes o tempo médio de redução do permanganato de potássio.

**Palavras-chave:** adsorção, biocombustível, álcool, energia.

**SUMMARY**

The present study aimed to assess the influence of the variation in the parameters concentration and contact time on the purification of raw ethanol from the fermentation of cassava starch and residues from the industrialization of biscuits during the process of adsorption in C-117 activated charcoal. The experiment was

<sup>1</sup> Recebido em: 20/08/2012      Aprovado para publicação em: 22/07/2013

<sup>2</sup> Doutoranda da Faculdade de Ciências Agrônômicas (FCA) – UNESP. Rua José Barbosa de Barros nº 1780 (Fazenda Experimental Lageado) – Botucatu, SP – Brasil - Cep: 18.610-307. E-mail: cristiane.salata@yahoo.com.br

<sup>3</sup> Professor Doutor da Faculdade de Ciências (FC) – UNESP - Departamento de Química. Av. Edmundo Carrijo Coube, s/nº – Vargem Limpa - Bauru, SP – Brasil - Cep: 17.033-360 .E-mail: cabello@fc.unesp.br

<sup>4</sup> Professora Doutora do Instituto de Biociências de Botucatu (IBB) – UNESP – Departamento de Bioestatística. Bairro Distrito de Rubião Júnior, s/nº - Botucatu, SP – Brasil - Cep: 18.618-970 – Caixa Postal: 510. E-mail: ltrinca@ibb.unesp.br

carried out in glass flasks by adding different masses (0 g; 0.40 g; 0.80 g; 1.20 g and 1.60 g) of activated charcoal to raw ethanol (40 g). The glass flasks were closed, placed in water bath under agitation, at the temperature of 30°C, and the contact time varied in 30, 60, 90, 120 and 150 minutes. Following the contact time, the flasks were removed from the bath, and the samples were centrifuged, filtered and analyzed for conductivity, acidity and Barbet. There were 25 treatments with 4 blocks resulting in 100 experimental plots. Results of the physicochemical analyses of the raw ethanol were subjected to analysis of variance (ANOVA) and linear regression models of responses of interest were adjusted according to the adsorbent mass. The physicochemical characteristics of conductivity, acidity and Barbet of raw ethanol, before and after the process of adsorption in activated charcoal, did not show mean values within the maximal limits of conductivity (500  $\mu\text{S/m}$  at 20°C) and acidity (30 mg/L) established by ANP - "Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis" [National Agency for Oil, Natural Gas and Biofuels]. However, the process of adsorption in activated charcoal reduced the mean values of conductivity and acidity by around 30 and 40%, respectively; in addition, it led to a 20-fold increase in the mean time of potassium permanganate reduction.

**Keywords:** adsorption, biofuels, alcohol, energy.

## 1. INTRODUÇÃO

Uma nova forma de aproveitamento da mandioca está ganhando força no norte do país: a produção de etanol. Na região amazônica, onde muitas localidades têm difícil acesso às fontes de energia, a mandioca é a matéria-prima ideal para a produção de etanol em pequenas unidades produtoras e uma alternativa para suprir estas regiões, 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, de acordo com o IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (COSTA, 2010).

Sabe-se que a qualidade do etanol é dada pelo seu processo de fabricação. O etanol de segunda é obtido utilizando apenas as colunas de destilação e retificação. Para a produção do etanol de primeira é necessário acrescentar 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 (78,4°C), como aldeídos e ésteres, sendo que no etanol de primeira essas substâncias são praticamente eliminadas com o uso da técnica de hidrosseleção. Porém, se por ventura a hidrosseleção não se mostrar efetiva na remoção dos produtos leves, uma coluna de repasse pode ser empregada (COOPERSUCAR, 1987).

O etanol refinado denominado industrial, fino, extrafino, neutro é empregado nos diversos segmentos industriais: alcoolquímica, cosmética, bebidas, farmacêutica, tintas e vernizes (VIAN, 2009; STUPIELLO, 1972). O etanol refinado industrial tem uso em uma grande quantidade de produtos industriais que não sejam para a fabricação de produtos que envolvam o consumo humano. O etanol refinado neutro é o de melhor qualidade; mais puro, por ser praticamente isento de impureza, é próprio para qualquer aplicação que envolve o consumo humano ou veterinário. Porém, dependendo da aplicação, pode tolerar a presença de traços de alguma impureza menos agressiva, principalmente se não utilizado em

produtos de consumo humano interno (ZARPELON, 2008).

O etanol refinado é obtido empregando-se uma associação das técnicas de hidrosseleção e repasse. A escolha de uma ou outra técnica fica a critério de cada caso em particular, sendo que a pureza do produto e o consumo de vapor são fatores determinantes na adoção da hidrosseleção (menor pureza do produto e consumo de vapor na ordem de 0,2 kg/litro de etanol) ou do repasse (alta pureza do produto e consumo de cerca de 1,2 kg/litro de etanol), segundo Coopersucar (1987).

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 projetos de menor porte pode ser uma alternativa energética para esses produtores no meio rural. 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). Novas técnicas de separação físico-químicas estão sendo avaliadas com o intuito de adaptá-las técnica e economicamente a produção de etanol.

O carvão ativado é um adsorvente comumente utilizado na indústria devido ao baixo custo e sua capacidade de adsorver uma ampla variedade de substâncias. Eles atendem uma ampla e variada gama de aplicações, tais como: alimentícia, bebidas, farmacêutica, química, tratamento de ar, tratamento de água, adsorção de gases, catálise, tratamento de efluentes 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 adsorção é um fenômeno físico-químico em que compostos em fase líquida ou gasosa (adsorvato) são transferidos para a superfície de uma fase sólida (adsorvente), sendo que 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 entre outros (MUSSATTO; ROBERTO, 2004; OLIVEIRA; ALMEIDA, 2005). 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).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência dos parâmetros de concentração e tempo de contato do carvão ativado (C-117) na purificação do etanol de segunda proveniente da fermentação do amido de mandioca e de resíduos da industrialização de bolachas, utilizando o processo de adsorção.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O etanol empregado neste experimento foi o etanol de segunda proveniente da fermentação do amido de mandioca e de resíduos da industrialização de bolachas, produzido pela Farinheira Ubirajara, localizada no município de Ubirajara-SP.

O carvão ativado utilizado foi o carbono tipo 117 das Indústrias Químicas Carbofra S.A. O carbono tipo 117 é um carvão ativado em pó, produzido a partir de matéria-prima vegetal (madeira de pinus) selecionada, obtido por processo físico de ativação, não apresentando contaminantes prejudiciais aos produtos tratados. É largamente utilizado como agente de

purificação de óleos vegetais, ácidos orgânicos e minerais. Também é usado na purificação de banho de galvanoplastia e produtos químicos diversos.

O experimento foi realizado em 25 frascos de vidro transparente com capacidade de 100 mL e tampas de plástico de fechamento. Em cada 5 frascos foi pesada uma massa (0 g; 0,40 g; 0,80 g; 1,20 g e 1,60 g) de carvão ativado (C-117). A seguir foram adicionados 40 g de etanol de segunda. Os frascos de vidro foram fechados, colocados em banho-maria (Dubnoff) com agitação, na temperatura 30°C e variando o tempo de contato (30, 60, 90, 120 e 150 minutos). Decorrido o tempo de contato os frascos foram retirados do banho. As amostras foram centrifugadas por 10 minutos em centrífuga (FANEN) com rotação de 4.000 rpm, filtradas em papel de filtro e analisadas quanto à condutividade (ABNT, 2006), acidez (ABNT, 2007

e 2012) e Barbet (ABNT, 1986). As análises foram realizadas em triplicata.

O Experimento foi conduzido em esquema fatorial (5 x 5) constando de 4 blocos. Os resultados das análises físico-químicas foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e modelos de regressão linear das respostas de interesse foram ajustados em função da massa de adsorvente. Para os cálculos e construção das figuras foi utilizado o Programa R (R CORE TEAM, 2012).

### 3. RESULTADO E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra as características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, antes da adsorção no carvão ativado (C-117).

**Tabela 1.** Características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet do etanol de segunda, antes da adsorção no carvão ativado (C-117).

Condutividade ( $\mu\text{S/m}$ à 20°C)	Acidez (mg/L)	Barbet (minutos à 15°C)
786,36	124,80	2

Segundo a Resolução nº 23 da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2010), o etanol de segunda utilizado neste experimento não se enquadrava nos limites especificados para condutividade (máximo 500  $\mu\text{S/m}$  à 20°C) e acidez (máximo 30 mg/L), permanecendo acima dos valores permitidos pela legislação brasileira para etanol combustível.

Nas análises de variância para a condutividade (Tabela 2) e acidez (Tabela 3) observa-se que os efeitos de interação entre massa de carvão ativado e tempo de contato não foram significativos, o mesmo também ocorreu

com o efeito principal do tempo. Assim, o menor tempo de contato, no caso, igual a 30 minutos, pode ser adotado para a execução do processo de purificação do etanol de segunda. Para explorar melhor os efeitos do carvão ativado sobre o etanol de segunda, ajustaram-se modelos de regressão para a condutividade (Figura 1) e para a acidez (Figura 2) em função da massa de adsorvente.

Observa-se, na Tabela 4 e na Figura 1, que a princípio o valor da condutividade diminuiu com o emprego de 0,40 g de carvão ativado e que com o aumento da massa (0,80 g; 1,20 g e 1,60 g) de carvão ativado houve um aumento no

valor da condutividade. Sendo que nas quantidades de 0,40 g e 0,80 g de carvão ativado os valores de condutividade permaneceram dentro do limite máximo especificado (500  $\mu\text{S}/\text{m}$  à 20°C) pela legislação brasileira para etanol combustível (ANP, 2010).

Para a característica de acidez (Tabela 5 e Figura 2), com o aumento da massa de carvão ativado houve uma redução da acidez do etanol de segunda. Com a adição de 1,60 g de carvão ativado houve um decréscimo de

aproximadamente 50% na acidez do produto, porém, não foi o suficiente para que o etanol de segunda apresentasse valores de acidez compatíveis com a especificação brasileira para etanol combustível cujo limite máximo é de 30 mg/L (ANP, 2010). Conforme mostra a Figura 2, no intervalo de massa entre 0,40 g a 1,60 g a relação pode ser simplificada por uma reta com inclinação negativa e de coeficiente de determinação ajustado ( $R_2$ ) igual a 0,6553.

**Tabela 2.** Análise de variância (ANOVA) para a condutividade.

Fontes de Variação	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Valor de P
massa	4	1348292	337073	1434,4274	0,000000 **
tempo	4	1654	413	1,7592	0,146522 ns
interação	16	2800	175	0,7447	0,739533 ns
bloco	3	3128	1043	4,4365	0,006436 **
resíduo	72	16919	235		

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade ( $p < 0.01$ )

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $0.01 \leq p < 0.05$ )

ns não significativo ( $p \geq 0.05$ )

**Tabela 3.** Análise de variância (ANOVA) para a acidez.

Fator de Variação	Grau de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Probabilidade do F
massa	4	41691	10422,7	313,9085	0,0000 **
tempo	4	94	23,4	0,7042	0,5917 ns
interação	16	117	7,3	0,2205	0,9992 ns
bloco	3	2017	672,3	20,2470	0,0000 **
resíduo	72	2391	33,2		

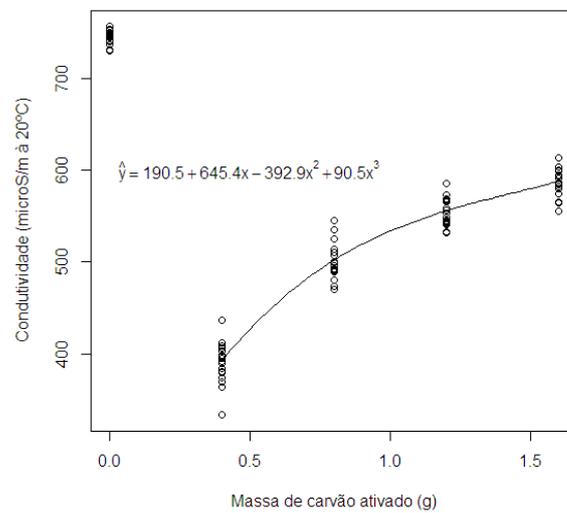
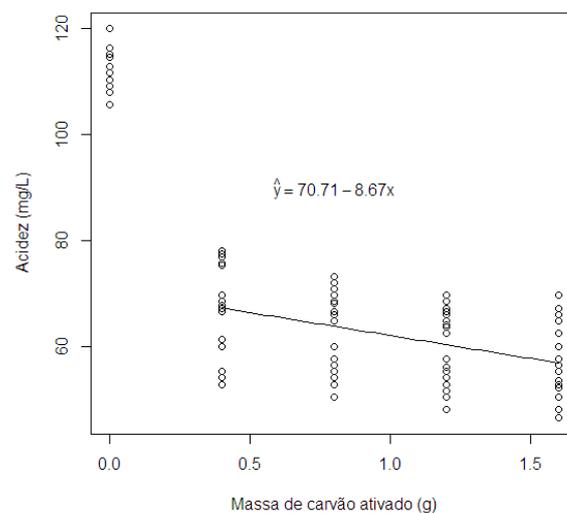
\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade ( $p < 0.01$ )

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $0.01 \leq p < 0.05$ )

ns não significativo ( $p \geq 0.05$ )

**Tabela 4.** Médias dos resultados da análise de condutividade ( $\mu\text{S/m}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) do etanol de segunda.

Massa (g)	Tempo (minuto)				
	30	60	90	120	150
0,00	745,41	742,46	744,74	739,40	751,24
0,40	390,69	372,44	393,46	396,19	394,34
0,80	494,59	490,40	493,25	512,43	507,04
1,20	545,70	552,23	555,91	549,04	564,35
1,60	588,79	586,04	578,48	590,53	585,63


**Figura 1.** Curva de ajuste para os dados de condutividade ( $\mu\text{S/m}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) em função da massa de carvão ativado (g).

**Figura 2.** Reta de ajuste para os dados de acidez (mg/L) em função da massa de carvão ativado (g).

Já para o teste de Barbet (Tabela 6), com aumento da massa de carvão ativado, os valores do tempo de redução do permanganato de potássio permaneceram constante (acima de 45 minutos) independente da quantidade de adsorvente (0,40 g; 0,80 g; 1,20 g ou 1,60 g) adicionada ao etanol de segunda. De acordo com a classificação para etanol refinado proposta por

Stupiello (1972), o produto com características de Barbet acima de 45 minutos é considerado neutro, lembrando que apenas e somente essa característica não é suficiente para determinar que o mesmo seja de fato um etanol refinado neutro.

**Tabela 5.** Médias dos resultados da análise de acidez (mg/L) do etanol de segunda.

Massa (g)	Tempo (minuto)				
	30	60	90	120	150
0,00	113,40	111,30	112,05	111,60	113,10
0,40	68,85	69,90	66,90	68,70	66,80
0,80	64,85	62,10	60,90	63,60	62,10
1,20	62,25	58,30	60,30	59,10	57,20
1,60	58,95	56,90	59,10	59,40	54,45

**Tabela 6.** Médias dos resultados da análise de Barbet (minutos à 15°C) do etanol de segunda.

Massa (g)	Tempo (minuto)				
	30	60	90	120	150
0,00	2,81	2,69	2,81	2,69	2,75
0,40	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45
0,80	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45
1,20	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45
1,60	> 45	> 45	> 45	> 45	> 45

Atualmente, não existe uma especificação nacional, ou mesmo internacional que contemple todos os tipos de etanol em comercialização. Um dos motivos para isto é que as especificações variam de lugar para lugar e não são fixadas oficialmente, mas sim parecem depender de entendimentos entre fabricantes e potenciais compradores de etanol e, principalmente, do uso específico que o comprador destinará ao produto,

ou ainda, se o mesmo irá reprocessar o material adquirido (VIAN, 2009; COPERSUCAR, 1987).

Com o emprego do processo de adsorção em carvão ativado houve uma redução de aproximadamente 30% e 40% nos valores das características de condutividade e acidez, em relação ao produto inicial (Tabela 4 e 5), respectivamente. E, em relação ao teste de Barbet, houve um aumento em torno de 20 vezes no valor médio do tempo de redução do

permanganato de potássio (de 2 para > 45 minutos).

#### 4. CONCLUSÃO

Com o aumento da concentração de carvão ativado no etanol de segunda, houve acréscimo no valor da condutividade, decréscimo na acidez e aumento no tempo de redução do permanganato.

As características físico-químicas de condutividade, acidez e Barbet não foram afetadas pelo tempo de contato entre o carvão ativado e o etanol de segunda.

O processo de adsorção em carvão ativado reduziu os valores de condutividade e acidez em torno de 30 e 40%, e aumentou em 20 vezes o tempo de redução do permanganato de potássio (teste de Barbet).

#### 5. REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10547**: álcool etílico: determinação da condutividade elétrica. Rio de Janeiro, 2006. 3 p.
- ABNT - 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.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9866**: etanol combustível: determinação da acidez total por titulação colorimétrica. Rio de Janeiro, 2012. 4 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9866**: álcool etílico - determinação da acidez total. Rio de Janeiro, 2007. 4 p.
- ANP. Resolução ANP nº23, de 6.7.2010 – DOU 7.7.2010. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 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.
- COPERSUCAR. **Destilação**. São Paulo: Centro de Tecnologia Copersucar, 1987, v. 2, 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**, jan., 2010, n. 291. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC1707629-5809,00.html>>. Acesso em: 11 jun. 2011.
- GOMIDE, R. **Operações unitárias**: operações de transferência de massa. São Paulo: R. Gomide, 1988. v.4, 442 p.
- MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. 22. ed. **Revista e portal meio filtrante**. Ano V, set./out., 2006. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=254>>. Acesso em: 16 nov. 2009.
- 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: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA UNICAMP, 6., 2005. 6 p. Disponível em: <<http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/tBT37.pdf>>. Acesso em: 22 jul. 2010.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing.** R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2012. Disponível em: <<http://www.R-project.org/>>. Acesso em: 18 jun. 2013. ISBN 3-900051-07-0.

STUPIELLO, J. P.; BALDO, W.; MARINO, E. A. **Curso de destilação – nível operacional.** Piracicaba: Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. 1972. 162 p.

VIAN, C. E. F. Neutro. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. Agência de Informação Embrapa Cana de Açúcar. 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. Agência de informação Embrapa Cana de Açúcar, 2008. p. 1-9. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Especificacoes\\_do-Alcool\\_Focado\\_para\\_Mercado\\_Mundial\\_000fxgfcrtu02wyiv80soht9hal6t8qx.pdf](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Especificacoes_do-Alcool_Focado_para_Mercado_Mundial_000fxgfcrtu02wyiv80soht9hal6t8qx.pdf)>. Acesso em: 15 nov. 2008.