UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

JOSÉ RIBEIRO DA SILVA

REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DE COBRE EM CACHAÇA

JOSÉ RIBEIRO DA SILVA

REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DE COBRE EM CACHAÇA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química, sob orientação da Prof.^a Dr.^a Márcia Aparecida Zeferino Garcia

Silva, José Ribeiro da

S5864r

Remoção eletroquímica de cobre em cachaça / José Ribeiro da Silva -- 2010. 39f.

Orientador: Prof.ª Dr.ª Márcia Aparecida Zeferino Garcia.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química) - Universidade Sagrado Coração - Bauru - SP.

1. Cachaça. 2. Eletroquímica. 3. Eletrogravimetria. 4. Cobre. 5. Eletrodo. I. Garcia, Márcia Aparecida Zeferino. II. Título.

JOSÉ RIBEIRO DA SILVA

REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DE COBRE EM CACHAÇA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química, sob orientação da Prof.ª Dr.ª Márcia Aparecida Zeferino Garcia.

Banca Examina	adora:
	Prof. ^a Dr. ^a Márcia Aparecida Zeferino Garcia Universidade Sagrado Coração
	Prof. ^a Ms. Setsuko Sato Universidade Sagrado Coração
	Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues Universidade Sagrado Coração

Bauru, 14 de junho de 2010.

Aos meus filhos Tales e Cíntia e à minha querida esposa Maruska que sempre me apoiaram e motivaram em minhas atividades acadêmicas e profissionais.

AGRADECIMENTO

A Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente. Pela sua presença constante na minha vida, pelo auxílio nas minhas escolhas e por me confortar nas horas difíceis.

À minha querida esposa Maruska, pelo apoio, dedicação e companheirismo sempre, em especial nesta conquista.

Agradeço carinhosamente aos meus filhos, pelo amor incondicional e pelo apoio em todos os momentos da minha vida. Amo vocês.

A todos os funcionários e professores da Universidade Sagrado Coração que muito me transmitiram seus conhecimentos e experiência e que, de uma maneira ou outra, contribuíram para este trabalho.

A todos os colegas de curso pelo convívio, rico em relacionamentos, os quais muito nos engrandecem.

Finalmente, agradeço à Prof.^a Dr.^a Márcia Aparecida Zeferino Garcia pelo apoio e, principalmente, por ouvir e respeitar minhas sugestões.

"O rio somente alcança os seus objetivos por que aprendeu a superar os seus obstáculos." (Lenira Poli)

RESUMO

A cachaça, bebida genuinamente brasileira, como outras bebidas destiladas pode conter elementos metálicos devido ao processo de destilação em alambigues de cobre. Durante o tempo em que o alambique não está em uso, ocorre a formação de carbonato de cobre [CuCO₃.Cu(OH)₂] em suas paredes internas. Essa mistura solúvel é dissolvida pelos vapores alcoólicos ácidos, no processo de destilação, contaminando a bebida. O cobre é um nutriente essencial ao funcionamento de importantes sistemas enzimáticos no organismo humano. Entretanto o seu consumo deve ser bem controlado, pois um excesso pode resultar em graves níveis de toxicidade. A legislação brasileira estabelece que a quantidade de cobre presente na cachaça não deve exceder ao limite de 5 mg/l. Em níveis internacionais o teor de cobre deve ser no máximo de 2 mg/l, o que vem sendo uma limitação para expandir o consumo do produto brasileiro no mercado externo. Estudos desenvolveram processos para a remoção de cobre da cachaça, através do emprego do carvão ativado, mas nesse caso, outros produtos que lhe conferem aroma e sabor, como ésteres e alcoóis superiores, são também adsorvidos pelo carvão, resultando em uma baixa qualidade da bebida. Este trabalho propõe uma sugestão metodológica, utilizando os conceitos de eletroquímica, cujo processo de eletrólise não coloca nenhum outro produto em contato com a bebida, removendo apenas íons metálicos presentes. Utilizando eletrodos e uma fonte de energia elétrica externa adequados, o cobre poderá ser removido, em até 100%, por eletrodeposição.

Palavras-chave: Cachaça. Eletroquímica. Eletrogravimetria. Cobre. Eletrodo.

ABSTRACT

Cachaça, a genuinely Brazilian drink, like in other distillated beverages may contain metallic elements that come from its distillation process in copper pot stills. During the time that the pot stills is not working a composite of copper carbonate [CuCO₃,Cu(OH)₂] is formed inside the recipient. This substance is dissolved once in contact with acidified alcoholic vapors in destillation process, contaminating the drink. Copper is an essential nutrient to important enzymatic systems of the human body. Still, its intake must be properly monitored to avoid serious toxicity levels. The Brazilian law define that the amount of copper present in cachaça must not exceed a limit of 5 mg/l. International levels, however, are set at a maximum of 2 mg/L, which limits expansion of the beverage abroad. A way to remove copper from cachaça or other distilled beverage is through activated carbon. However, if used, other substances that give flavor and smell to the drink, such as esters and higher alcohols are also adsorbed by it, resulting in a low quality beverage. This work proposes a methodologic suggestion by using electrochemistry concepts which electrolysis process removes metallic ions on aqueous solutions. Using an adequate electrode and electrical power supply, up to 100% of copper can be removed.

Keywords: Cachaça. Electrochemistry. Electrogravimetry Copper. Electrode

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 – Componentes voláteis "não álcool" da cachaça	14
Quadro 2 – Contaminantes inorgânicos da cachaça	15
Quadro 3 – Contaminantes orgânicos da cachaça	16
Quadro 4 – Potenciais padrão em solução aquosa a 25º C	20
Figura 1 – Potencial de decomposição em solução aquosa	21
Figura 2 – Esquema de uma cél u la eletroquímica	22
Quadro 5 – Unidades elétricas	24
Figura 3 – Esquema de uma célula eletrolítica para uso em eletrogravimetria	26
Quadro 6 - Lista de material do projeto de uma célula eletrolítica	33
Figura 4 – Célula eletrolítica - Conjunto mecânico	35
Figura 5 - Projeto mecânico de uma célula eletrolítica	36

LISTA DE ABREVIATURAS

Α	Ampere
Ag	Prata
AI	Alumínio
As	Arsênico
Au	Ouro
С	Coulomb
Ca	Cadmio
cm	centímetro
Со	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
E	Tensão
f.e.m.	Força eletromotriz
Fe	Ferro
GL	Gay Lussac
Н	hidrogênio
Hg	Mercúrio
I	Corrente
К	Potásio
Kwh	Kilowathora
I	litro
M ⁺	Cation

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA18
2.1	ELETROQUÍMICA18
2.1.1	Voltagem padrão19
2.1.2	Potencial de Decomposição2
2.1.3	Células eletrolíticas22
2.2	ELETROANALÍTICA24
2.2.1	Eletrogravimetria24
2.2.1.1	Aparelhagem25
2.2.1.2	Separação eletrolítica de metais20
2.2.1.3	Eletrogravimetria convencional27
2.3	SÉRIE ELETROQUÍMICA29
3	MATERIAIS E MÉTODOS32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO34
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS
REFER	ÊNCIAS38

1 INTRODUÇÃO

O Brasil vem tentando, nos últimos anos, se consolidar como produtor de cachaça no mercado mundial, tal como ocorre na França com o champanhe, em Cuba com o run e no México com a tequila.

O principal problema enfrentado na conquista do mercado externo está relacionado ao teor de cobre existente no produto produzido artesanalmente em equipamentos de destilação construídos em cobre.

No Brasil este limite é 5 mg/l (BRASIL, 2005), mas, na união européia o limite cai para 2 mg/l, o que dificulta a entrada do produto nesse mercado.

No processo de destilação do caldo de cana fermentado em alambiques de cobre obtêm-se frações de álcool etílico e também compostos secundários, dentre eles o metanol, aldeídos, ácidos orgânicos, ésteres e alcoóis superiores. Alem desses, também ocorre o arraste de cobre diluído na fase gasosa a níveis acima dos limites exigidos. Por questões de qualidade sensorial do produto, a substituição do material do alambique não é uma opção para a resolução do problema. (CARDOSO, 2006).

Durante o tempo em que o alambique não está em uso, ocorre a formação de carbonato de cobre [CuCO₃.Cu(OH)₂] em suas paredes internas. Essa mistura solúvel é dissolvida pelos vapores alcoólicos ácidos, sendo responsável pela contaminação da bebida (LIMA NETO, et al.1994).

O cobre em ar úmido lentamente adquire uma cobertura verde. O material verde é uma mistura de proporção 1:1 em mol de Cu(OH)₂ e CuCO₃ (MASTERSON; HURLEY, 2009).

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, quando este elemento ocorre em concentrações elevadas (SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996).

O produto alcoólico obtido a partir da destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado ou cachaça é a bebida mais popular do Brasil, sendo definida pela legislação brasileira como devendo apresentar teor alcoólico entre 38° e 48°GL (BRASIL, 2005). Devido às diferentes formas de trabalho nos engenhos, que variam de uma região produtora para outra, algumas das propriedades da bebida como sabor, aroma e coloração geralmente sofrem modificações (LABANCA, et al.2006).

De acordo com Vasconcelos (2003), a produção anual de cachaça encontrase em torno de 1,6 bilhões de litros, mostrando a grande importância social e econômica deste produto para o Brasil, sendo reconhecido como o maior produtor da bebida em todo o mundo, seguido por Índia e Cuba. Entretanto, menos de 1% do volume nacional produzido é exportado.

A fim de reverter esse quadro, grandes esforços têm sido feitos no intuito de aumentar o volume de exportação e qualificação da cachaça como uma bebida típica brasileira, reconhecida internacionalmente. Consequentemente, o controle de qualidade da cachaça vem se tornando cada vez mais rígido em relação à sua composição química e também ao seu perfil sensorial. A especificação completa do Coeficiente de Congêneres (componentes voláteis "não álcool" do produto cachaça encontra-se no quadro 1.

Coeficiente de Congêneres	Máximo	Mínimo
Acidez volátil, expressa em ácido acético em mg/100 ml de álcool anidro	150	-
Ésteres totais, expressos em acetato de etila, em mg/100 ml de álcool anidro	200	-
Aldeídos totais, em acetaldeído, em mg/100 ml de álcool anidro	30	-
Soma de Furfural e Hidroximetilfurfural, em mg/100 ml de álcool anidro	5	-
Soma dos álcoois isobutílico (2-metil propanol), isoamílicos (2-metil -1-butanol +3 metil-1-butanol) e n-propílico (1- propanol),em mg /100 ml de álcool anidro	360	-
Total em mg/100ml de álcool anidro	650	200

Quadro 1 - Componentes voláteis "não álcool" da cachaça Fonte: (BRASIL, 2005).

Sabe-se que traços de metais, incluindo cobre, podem modificar a coloração, o sabor e o aroma das bebidas alcoólicas. Os efeitos tóxicos do cobre foram inicialmente investigados por vários pesquisadores (BEINERT, 1980; COMAR, 1968;

WILKINSON, 1987 apud SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996) assim como a determinação deste elemento em bebidas (PIGGOT; SHARP; DUNCAN, 1989).

O cobre é um nutriente essencial ao funcionamento de importantes sistemas enzimáticos no organismo humano. Esse elemento, juntamente com aminoácidos, ácidos graxos e vitaminas, é de suma importância para os processos metabólicos. Entretanto, o seu consumo deve ser controlado, pois o excesso pode resultar em graves níveis de toxicidade. Alta concentração de cobre no organismo pode causar a doença de Wilson ou outros efeitos maléficos. Devido à afinidade desse metal com muitas proteínas e enzimas, está associado a doenças como epilepsia, melanona e artrite reumatóide, bem como à perda de paladar (SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996).

Outra característica do cobre é catalisar a formação de uma substância chamada de etilcarbamato, ainda que lentamente, durante o armazenamento da bebida. Essa substancia possui propriedades cancerígenas (NASCIMENTO, 1998).

Especula-se que isso possa ocorrer mesmo em níveis aceitáveis de cobre na cachaça o que justifica dispor-se de um método eficiente de remoção, antes de passar pelo processo de envelhecimento em tonéis. No quadro 2 temos os contaminantes inorgânicos especificados para a cachaça (BRASIL, 2005).

Contaminantes Inorgânicos	Limite Máximo
Cobre (Cu)	5mg/l
Chumbo (Pb)	200µg/l
Arsênio (As)	100µg/l

Quadro 2 - Contaminantes inorgânicos da cachaça

Fonte: (BRASIL, 2005).

Assim, considerando-se que o cobre pode estar associado à graves doenças, o Ministério da Agricultura e Abastecimento estabeleceu que a quantidade de cobre presente na cachaça não deve exceder ao limite máximo de 5 mg/l. Em níveis internacionais as exigências são maiores e variáveis. De qualquer forma, o teor de cobre para exportação é no máximo de 2 mg/l, o que vem sendo uma limitação para expandir o consumo dessa bebida no mercado exterior. Entretanto, algumas cachaças produzidas por pequenos produtores apresentam níveis de cobre muito

superiores ao estabelecido, chegando-se a 14,30 mg/l ou mais (LIMA NETO et al. 1994).

Apesar se vários métodos terem sido propostos para a determinação de cobre em bebidas alcoólicas, na literatura encontram-se poucos estudos relacionados à remoção de íons cobre em bebidas baseados na formação de agentes quelantes insolúveis (LIMA, et al. 2006; 2009). Alem do mais, os métodos propostos são relativamente complicados, aumentam o custo de produção e dependem de algumas variáveis químicas como pH, tempo de contato da solução com a resina, temperatura, área superficial da resina, entre outras.

Uma outra forma de que os produtores dispõem para a remoção de cobre da cachaça, ou outra bebida destilada, é através do emprego do carvão ativado. Nesse caso, um cuidado ainda maior deve ser tomado, pois outros produtos que lhe conferem aroma e sabor, como ésteres, álcoois superiores (propanol, butanol, isobutanol, amílico e isoamílico), entre outros, são também adsorvidos pelo carvão, obtendo-se uma bebida de baixa qualidade ou não agradável ao paladar. No quadro 3 são apresentados contaminantes orgânicos da cachaça.

Contaminantes Orgânicos	Limite Máximo (mg/100ml álcool anidro)
Alcool Metílico	20
Acroleína (2-propenal)	5
Álcool sec-butílico (2-butanol)	10
Álcool n-butílico (1-butanol)	3
Carbamato de Etila	150(μg/l)

Quadro 3 - Contaminantes orgânicos da cachaça

Fonte: (BRASIL, 2005).

Utilizando eletrodos e uma fonte de energia elétrica externa adequados, o cobre poderá ser removido, em até 100%, por eletrodeposição (MENDHAM, et al. 2008).

Nesse contexto, um processo simples e eficiente para a remoção de cobre (II) de bebidas alcoólicas colabora para o processo de expansão de mercado para esse produto.

Diante do exposto, o presente projeto tem como objetivos fazer uma revisão da literatura sobre células eletrolíticas e o contexto atual da cachaça fabricada em alambiques de cobre no Brasil, abrir a discussão sobre o uso desta célula como recurso para a separação de cobre existente em cachaça e propor um projeto mecânico de uma célula eletrolítica.

2. FUNDAMANTAÇAO TEÓRICA

2.1 ELETROQUÍMICA

Eletroquímica é o estudo da conversão da energia elétrica nas reações químicas. Esta conversão ocorre em células eletroquímicas que podem ser: (a) uma célula voltaica, na qual uma reação espontânea gera energia elétrica; (b) uma célula eletrolítica, na qual a energia elétrica produz uma reação química não espontânea (MASTERTON; HURLEY, 2009).

Todas as reações envolvidas em processos eletroquímicos são de oxidação e redução. Uma semi-reação de redução recebe elétrons e uma semi-reação de oxidação fornece elétrons. O número de elétrons igual em ambas as semi-reações garante o equilíbrio químico da reação total.

Em uma célula eletroquímica as duas semi-reações ocorrem em dois diferentes eletrodos metálicos. A redução ocorre no cátodo com a semi-reação típica:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$$

A oxidação ocorre no ânodo, do qual as espécies envolvidas fornecem elétrons e ocorre a seguinte semi-reação:

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$

Desta forma em uma célula eletroquímica, ânions circulam para o ânodo e cátions para o cátodo.

Uma das mais importantes características de uma célula é sua voltagem a qual dimensiona a reação espontânea. Esta voltagem depende da natureza da semireação que ocorre nos eletrodos e nas concentrações das espécies envolvidas. Pela voltagem medida em concentrações padrão é possível calcular as variações de energia padrão liberada e a constante de equilíbrio da reação envolvida (MASTERTON; HURLEY, 2009).

Os conceitos de eletroquímica estão presentes na maioria das nossas atividades diárias, seja através de célula voltaica em um telefone celular, em um controle remoto ou ainda em uma célula eletrolítica que produz cloro ou hidrogênio.

2.1.1 Voltagem padrão

A força de uma reação espontânea de uma célula voltaica é medida pelo valor em volts cuja intensidade não depende propriamente do número de elétrons que passam através da célula, mas, da natureza da reação de redução e da concentração das espécies envolvidas.

O quadro 4 mostra lista de potenciais padrão (E⁰) que são voltagens padrão para semi-reações de redução. Para se obter a voltagem padrão de uma semi-reação de oxidação basta inverter o sinal do valor listado. Como exemplo temos:

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Zn_{(s)}$$
 $E^{0}_{red} = -0.762 \text{ V}$

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$
 $E^{0}_{ox} = +0.762 \text{ V}$

ou

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$$
 $E^{0}_{red} = +0.339 \text{ V}$

$$Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$
 $E^{0}_{ox} = -0.339 \text{ V}$

Em outras palavras a voltagem padrão para semi-reações diretas e reversas, são iguais em magnitude e opostas em sinal.

Semi-reação de redução			E° (V)
F ₂ (g) + 2e ⁻	→	2 F ⁻ (aq)	+2.870 (1)
$H_2O_2(aq) + 2H_3O^+(aq) + 2e^-$	→	4H ₂ O(I)	+1.770
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H_3O+(aq) + 2e^{-}$	→	$PbSO_4(s) + 6H_2O(l)$	+1.685
Au ³⁺ (aq) + 3e ⁻	→	Au(s)	+1.500
Cl ₂ (g) + 2e ⁻	\rightarrow	2Cl ⁻ (aq)	+1.360
$O_2(g) + 4H_3O^+(aq) + 4e^-$	\rightarrow	6H ₂ O(I)	+1.229
Br ₂ (I) + 2e ⁻	>	2Br ⁻ (aq)	+1.080
Hg ²⁺ (aq) + 2e ⁻	\rightarrow	Hg(I)	+0.855
Ag ⁺ (aq) + e ⁻	→	Ag(s)	+0.800
Hg ₂ ²⁺ (aq) + 2e ⁻	\rightarrow	2Hg(I)	+0.789
Fe ³⁺ (aq) + e ⁻	\rightarrow	Fe ²⁺ (aq)	+0.771
$I_2(s) + 2e^{-s}$	\rightarrow	2l ⁻ (aq)	+0.535
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^{-l}$	>	4OH ⁻ (aq)	+0.400
Cu ²⁺ (aq) + 2e ⁻	\rightarrow	Cu(s)	+0.337
Sn ⁴⁺ (aq) + 2e ⁻	\rightarrow	Sn ²⁺ (aq)	+0.150
2H ₃ O ⁺ (aq) + 2e ⁻	→	$H_2(g) + 2H_2O(I)$	0.000
Sn ²⁺ (aq) + 2e ⁻	→	Sn(s)	- 0.140
Ni ²⁺ (aq) + 2e ⁻	\rightarrow	Ni(s)	- 0.250
PbSO ₄ (s) + 2e	\rightarrow	Pb(s) + SO ₄ ² -(aq)	- 0.356
Cd ²⁺ (aq) + 2e ⁻	\rightarrow	Cd(s)	- 0.400
Fe ²⁺ (aq) + 2e ⁻	→	Fe(s)	- 0.440
Zn ²⁺ (aq) + 2e ⁻	\rightarrow	Zn(s)	- 0.763
2H ₂ O(I) + 2e ⁻	→	$H_2(g) + 2OH^{-}(aq)$	- 0.827
Al ³⁺ (aq) + 3e ⁻	→	Al(s)	- 1.660
Mg ²⁺ (aq) + 2e ⁻	→	Mg(s)	- 2.370
Na ⁺ (aq) + e ⁻	→	Na(s)	- 2.714
K ⁺ (aq) + e ⁻	→	K(s)	- 2.925
Li ⁺ (aq) + e ⁻	→	Li(s)	- 3.045 (2)

Quadro 4 – Potenciais Padrão em solução aquosa a 25° C – Soluções ácidas [H $^{+}$] = 1 M Fonte: MASTERSON (2009).

2.1.2 Potencial de decomposição

A decomposição de uma solução de um eletrólito mediante a passagem de corrente elétrica somente pode ter lugar de uma maneira contínua quando a f.e.m. externa aplicada sobrepassa um certo valor mínimo chamado potencial de decomposição (GONÇALVES, 2001; MENDHAM, et al. 2008).

O potencial de decomposição pode ser determinado medindo a corrente que flui através da solução para valores crescentes da f.e.m. aplicada entre os eletrodos.

Ele compreende dois componentes: a f.e.m. de retorno e a sobrevoltagem. Os eletrodos ativos formados com os produtos da eletrólise originam uma célula galvânica cuja força eletromotriz se opõe à f.e.m. aplicada a célula eletrolítica; ela é, por isso, denominada f.e.m. de retorno. Quando os eletrodos ativos se comportam reversivelmente, o potencial de decomposição é dado simplesmente pela f.e.m. de retorno, que pode ser calculada a partir dos potenciais dos eletrodos da célula galvânica formada com os produtos da eletrólise. Entretanto, quando as condições de reversibilidade não são satisfeitas, o potencial de decomposição observado experimentalmente é apreciavelmente maior do que a f.e.m. de retorno. A voltagem adicional, que deve ser acrescida à f.e.m. de retorno para ser alcançado o potencial de decomposição é chamada sobrevoltagem.

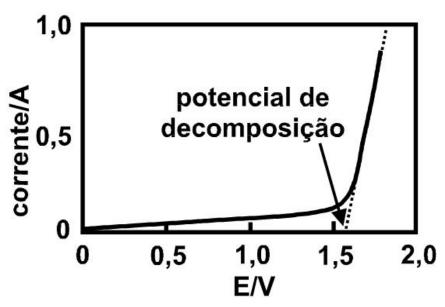


Figura 1- Potencial de decomposição em soluções aquosas

Fonte: (MASTERTON; HURLEY, 2009).

2.1.3 – Células eletrolíticas

Em uma célula eletrolítica como na figura 2 uma reação não espontânea ocorre pela circulação de energia elétrica no sistema. Uma fonte de corrente contínua (bateria) conectada aos dois eletrodos A e C que estão mergulhados em uma solução contendo íons M⁺ e X⁻.

A bateria funciona como uma bomba, injetando elétrons pelo catodo e removendo-os pelo anodo. Esta reação de oxidação e redução quando realizada em uma célula eletrolítica chama-se eletrólise. No catodo um íon ou molécula sofre redução recebendo elétrons e no anodo elétrons são produzidos pela oxidação de um íon ou molécula.

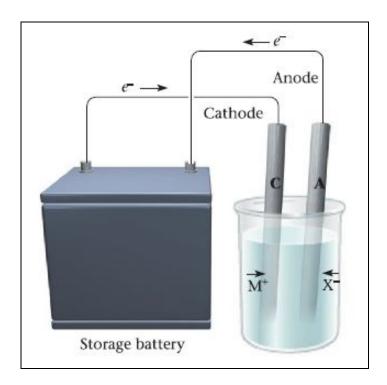


Figura 2 – Esquema de uma célula eletroquímica.

Fonte: (MASTERTON; HURLEY, 2009)

O processo de eletrólise é governado pela lei de Ohm e pelas duas leis de Faraday da eletrólise. As últimas estabelecem o seguinte (JEFFERY, 1988; MENDHAM, et al. 2008):

- 1. As quantidades de substâncias liberadas nos eletrodos de uma célula são diretamente proporcionais à quantidade de eletricidade que passa através da solução.
- 2. As quantidades de diferentes substâncias que são liberadas ou depositadas, pela mesma quantidade de eletricidade são proporcionais aos seus equivalentes químicos.

Da Segunda lei resulta que quando uma dada quantidade de corrente é passada em série através de soluções que contenham, digamos, sulfato de cobre e nitrato de prata, os pesos de cobre e prata depositados estarão na razão dos seus equivalentes.

A lei de Ohm exprime e relação entre as três quantidades fundamentais: corrente, força eletromotriz e resistência.

A corrente I é diretamente proporcional à força eletromotriz E é inversamente proporcional à resistência R.

$$I = E/R$$

Em que I é a corrente, E, a f.e.m. aplicada ao condutor e R, a resistência oferecida à passagem da corrente. A corrente que flui através do condutor é diretamente proporcional à f.e.m. aplicada e inversamente proporcional à resistência.

Existe uma relação simples entre a quantidade de eletricidade que passa por uma célula eletrolítica e a quantidade de substâncias produzidas por oxidação ou redução nos eletrodos. Das semi-reações:

podemos deduzir:

```
1 mol de e<sup>-</sup> → 1 mol de Ag (107,9 g de Ag)
2 mol de e<sup>-</sup> → 1 mol de Cu (63,55 g de Cu)
1 mol de e<sup>-</sup> → 1 mol de Au (197,0 g de Au)
```

O quadro 5 resume as principais unidades elétricas aplicáveis a cálculos de células eletroquímicas.

Quantidade	Unidade	Relação	Fatores de conversão
Carga	coulomb ©	1 C = 1A.s = 1J/V	1 mol e = 9.648 X 10 ⁴ C
Corrente	ampere (A)	1 A = 1 C/s	
Potencial	volt (V)	1 V = 1 J/C	
Potencia	watt (W)	1 W = 1 J/s	
Energia	joule (J)	1 J = 1 V.C	1 kwh = 3600 X 10 ⁶ J

Quadro 5 - Unidades elétricas.

Fonte: (MASTERTON; HURLEY, 2009).

2.2 ELETROANALÍTICA

A química eletroanalítica compreende um conjunto de métodos analíticos quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução do analito quando ele está tomando parte de uma célula eletroquímica. Os métodos analíticos usam técnicas de determinação direta de íons ou moléculas.

Os principais métodos eletroquímicos com os quais se pode fazer medidas diretas são: eletrogravimetria, coulometria, potenciometria e voltametria (MENDHAM, et al. 2008).

Trataremos de entender específicamente da eletrogravimetria que utiliza todos os conceitos necessários à aplicação objeto deste estudo.

2.2.1 Eletrogravimetria

A análise eletrogravimétrica envolve a deposição eletrolítica de um elemento a ser analisado sobre um eletrodo adequado.

Segundo Mendham, et al. (2008) o uso de eletrodos seletivos tornou esta metodologia ultrapassada, especialmente no caso de análise ambiental de substâncias em solução. É realizada em uma célula eletrolítica, que consiste essencialmente de dois eletrodos metálicos imersos na solução. Na célula eletrolítica uma f.e.m. (força eletromotriz) externa aplicada entre dois eletrodos provoca uma redução em um dos eletrodos, chamado cátodo, e uma oxidação no

outro eletrodo, chamado ânodo. A eletrodeposição ou eletrogravimetria serve de base para a determinação de metais. A maioria de suas aplicações envolve a deposição do metal sobre um cátodo de platina; o incremento do peso do cátodo corresponde à quantidade do metal depositado.

A possibilidade de eletrodepositar completamente um dado metal depende freqüentemente do pH da solução. Os metais mais nobres do que o hidrogênio podem ser, em princípio, eletrodepositados de soluções ácidas. O mesmo não ocorre, entretanto, com os metais menos nobres do que o hidrogênio, devido à evolução preferencial ou simultânea de hidrogênio; então é preciso efetuar a eletrodeposição fracamente ácida, neutra ou alcalina (GONÇALVES, 2001).

Os processos de análise eletrogravimétrica são relativamente simples e a exatidão dos mesmos corresponde a erros relativos da ordem de 0,1% ou até menores.

2.2.1.1 Aparelhagem

A célula eletrolítica usada para eletrogravimetria é composta por dois eletrodos de platina, uma fonte de energia elétrica externa e um recipiente. O catodo é o eletrodo no qual ocorre a deposição do metal decorrente da redução dos íons e, por isso, deve ser ligado ao terminal positivo da fonte de energia externa (HARRIS, 2008). A figura 3 mostra um esquema da célula eletrolítica.

Os eletrodos são feitos de tecido de platina no catodo e fio de platina no anodo. A agitação é feita com um agitador magnético, podendo também ser com o próprio anodo que, neste caso, deverá ter uma configuração especial que permita a conexão elétrica e o acoplamento de um dispositivo de acionamento.

A fonte de energia externa é uma fonte de tensão e corrente cc (corrente contínua) cujos valores máximos são respectivamente 15 V e 5 A. O controle dos valores de corrente e tensão é feito por recursos como potenciômetros ou em equipamentos mais modernos por controles eletrônicos digitais.

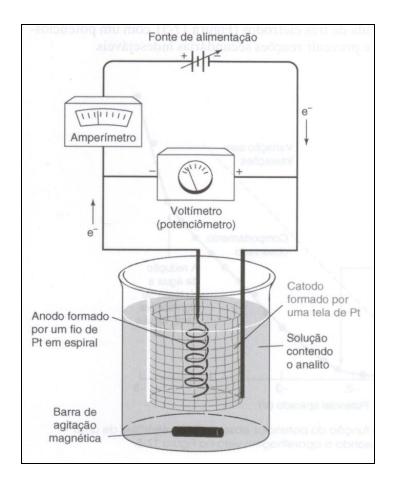


Figura 3 – Esquema de uma célula eletrolítica para uso em eletrogravimetria. Fonte: (HARRIS, 2008).

2.2.1.2 Separação eletrolítica dos metais.

Quando se processa uma corrente constante através de uma solução que contenha dois ou mais eletrólitos, ocorrerá, no catodo, em primeiro lugar o processo eletroquímico que envolve a substância eletroativa cujo potencial de redução é o mais positivo; em segundo lugar, vem o processo eletroquímico do seguinte mais positivo e assim por diante (CRHISTIAN, et al. 1994).

O depósito ideal para finalidades analíticas é aderente, denso e liso; nesta forma, é facilmente lavado sem perda. Os depósitos escamosos, pulverulentos ou granulares aderem fracamente ao eletrodo e, por esta razão devem ser evitados.

Por regra geral, os depósitos obtidos a partir de soluções em que o metal esteja sob a forma de íons complexos são mais satisfatórios do que os obtidos a partir de íons simples.

O aumento da densidade de corrente até um certo valor crítico conduz a uma diminuição do tamanho do grão do depósito.

2.2.1.3 Eletrogravimetria convencional

São duas as técnicas eletrogravimétricas convencionais: a eletrólise com f.e.m. constante e a eletrólise com corrente constante. Qualquer uma destas técnicas se ressente da falta de especificidade. Em geral, a espécie a determinar deve ser a única presente na solução mais facilmente redutível do que o íon hidrogênio.

A eletrólise de soluções ácidas permite realizar a deposição de metais mais nobres do que o hidrogênio separando-os assim de outros menos nobres (MASTERTON; HURLEY, 2009).

A ação freadora exercida pela descarga do íon hidrogênio estabiliza o potencial catódico e assegura a permanência dos últimos na solução. Ocasionalmente, é possível separar metais, que ordinariamente depositariam juntos, efetuando a eletrólise com soluções contendo agentes complexantes. O potencial de descarga de um íon metálico complexado é muito mais negativo do que o íon simples; a magnitude do desvio depende da constante de formação do íon complexo.

As técnicas eletrogravimétricas convencionais requerem aparelhagem relativamente simples, cujos componentes são mostrados na figura 3 (HARRIS, 2008).

Ordinariamente, a eletrogravimetria trabalha com depósitos catódicos e, por isso, o cátodo apresenta uma superfície maior do que o anodo (MENDHAM, et al 2008; MASTERTON; HURLEY, 2009).

A forma usual do cátodo de platina é a rede cilíndrica, com 3 a 5 cm de altura e 3 a 4 cm de diâmetro, presa a uma haste também de platina, através da qual é feita a ligação ao circuito. Já o ânodo pode ter forma de um fio de platina enrolado em hélice ou de uma pequena rede cilíndrica. As dimensões do ânodo devem ser tais que ele possa ser facilmente colocado no espaço interno do cátodo.

Jeffery, (1988) assim descreve o procedimento de uma análise eletrogravimétrica convencional:

Antes de uma determinação eletrogravimétrica, o eletrodo de trabalho, geralmente o cátodo, perfeitamente limpo e dessecado a 100 - 110°C e pesado. Completada a deposição do metal, o eletrodo é removido da solução e intensamente lavado. A operação é conduzida sem interrupção da corrente, a fim de evitar qualquer dissolução do depósito. A melhor maneira de proceder consiste em baixar lentamente a célula eletrolítica e, ao mesmo tempo, lavar os eletrodos com um jato de água. O eletrodo de trabalho é então lavado com etanol ou acetona e dessecado a 100 - 110°C. A dessecação não deve ser desnecessariamente prolongada, pois pode haver perigo de que o depósito sofra oxidação pelo ar. O eletrodo esfriado à temperatura ambiente é, finalmente, pesado com o depósito e a diferença entre as duas pesagens corresponde ao peso do depósito.

A maneira de livrar um eletrodo de platina do material sobre ele depositado depende da natureza do depósito. Os depósitos de cobre, prata, cádmio e outros metais podem ser removidos facilmente por imersão em ácido nítrico diluído (1:1), seguido de lavagem com água, reimersão em ácido nítrico diluído (1:1) e lavagem final com água. Eletrodos com depósitos de níquel são tratados primeiramente com ácido nítrico concentrado. Depósitos de dióxido de chumbo são removidos mediante colocação do cátodo em ácido nítrico diluído (1:4) contendo peróxido de hidrogênio; em lugar de peróxido de hidrogênio pode-se empregar etanol ou ácido oxálico.

Com f.e.m. constante ou com corrente constante a técnica requer uma atenção especial do operador quanto aos valores desta variáveis, pois, o nível da f.e.m. aplicada está relacionado com o potencial de decomposição das espécies envolvidas e os valores de corrente estão relacionados com as características físicas da eletrodeposição (MASTERTON; HURLEY, 2009).

Segundo Gonçalves, (2001) a técnica com f.e.m. constante é mais aplicada para separação em soluções que contenham mais de uma espécie a ser separada, por permitir selecionar pelo potencial de decomposição cada uma destas espécies. No caso de uma solução com apenas uma substância a ser separada a técnica com corrente constante atende satisfatoriamente e tem custo mais baixo.

2.3 SÉRIE ELETROQUÍMICA

A série eletroquímica é uma lista em ordem crescente de reatividade de diversas espécies químicas, entre elas metais (SILVA, (1990). Esta série é, organizada com base no potencial padrões de redução de cada espécie, e indica uma tendência crescente de cada uma a se oxidarem. No caso específico dos metais, na esquerda da lista estão os com menor tendência a se oxidar e na direita os com maior tendência a se oxidar.

Na presença de uma solução aquosa, a reação de oxidação desses metais pode ser representada pela seguinte equação química (BROWN, et al. 2005; ROCHA, 1992; RUSSELL, 1994; KOTZ; TREICHEL, 2007):

$$Me_{(s)} \rightarrow Me^{n+}_{(aq)} + ne^{-}$$

Os metais da extremidade direita da lista são extremamente reativos, ou seja, a reação de oxidação acima tem grande tendência a ocorrer. Já os metais da extremidade esquerda da lista não são reativos e os metais no meio da lista são moderadamente reativos. O hidrogênio foi incluído nesta lista, apesar de não ser um metal, pois sua posição na lista separa os metais que reagem com ácido liberando hidrogênio gasoso (metais à direita do hidrogênio, na lista) daqueles que não reagem com ácido liberando hidrogênio (metais à esquerda do hidrogênio, na lista):

$$2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(q)}$$

Os vários metais que reagem com ácido (ou mesmo com água) para liberar hidrogênio gasoso apresentam diferentes velocidades de reação.

A série eletroquímica também provê informação sobre a capacidade de um metal deslocar o outro em solução, dependendo das suas tendências a se oxidar. Aquele que tiver maior tendência a se oxidar deslocará da solução qualquer metal que tiver menor tendência a se oxidar. Assim, um dado metal deslocará da solução qualquer outro metal que esteja acima dele na fila eletroquímica.

A seguir encontra-se a fila Eletroquímica que consiste na lista de alguns metais, mais o hidrogênio, classificados pela ordem crescente de suas tendências a se oxidarem.

Au<Pt<Ag<Hg< Cu<H<Pb<Sn<Ni<Co<Fe<Cr<Zn<Mn<Al<Mg<Na<Ca<K

Ao colocar os metais da parte direita da lista em contato com uma solução de sulfato de cobre, observar-se-á que os metais deslocarão os íons cobre da solução, pois todos eles têm tendência maior a se oxidar que o cobre. Isto é, quando estes metais são colocados em contato com a solução de sulfato de cobre II, as diferenças em atividade são facilmente observáveis. A cor verde-azulada da solução de sulfato de cobre II desaparece à medida que é formado o cobre sólido de cor marrom-avermelhada. As velocidades de deslocamento em soluções de sulfato de cobre II variam de muito rápida para o magnésio a moderada para o estanho. A reação com alumínio é mais uma vez atrasada pelo tempo necessário para a remoção da capa de óxido, mas ela acontece rapidamente daí em diante. As reações do alumínio e do magnésio são acompanhadas pela formação de bolhas. Isto ocorre porque a solução de sulfato de cobre II é levemente ácida e estes metais são suficientemente reativos para reagirem mesmo em soluções levemente ácidas.

No caso específico do zinco, a reação que ocorrerá é a seguinte:

$$Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \rightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)}$$

Isto é, o zinco desloca os íons cobre da solução; o cobre está acima do zinco na fila eletroquímica. Esta reação entre o zinco e os íons cobres também pode ser escrita na forma de uma reação iônica líquida, deixando-se de lado os íons espectadores (os íons que permanecem imutáveis em ambos os lados da equação, pois não participam da reação):

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

O cobre, por sua vez, não deslocará íons zinco de solução (nem os íons de quaisquer outros metais que estejam à direita do próprio cobre na fila eletroquímica):

$$Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)} \rightarrow nenhuma reação$$

O cobre somente deslocará os íons de metais que estejam acima dele na série eletroquímica, tais como o mercúrio ou o ouro.

Por outro lado, ao colocar os metais em contato com a solução de sulfato de ferro II, observar-se-á que nem todos os metais deslocarão os íons ferro II da solução, pois somente alguns deles têm tendência maior a se oxidar que o ferro: zinco, alumínio e magnésio. No caso do magnésio, a reação que ocorrerá é a seguinte:

$$Mg_{(s)} + FeSO_{4(aq)} \rightarrow MgSO_{4(aq)} + Fe_{(s)}$$

Ou, na forma de uma reação iônica líquida:

$$Mg_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)}$$

O ferro, por sua vez, não deslocará íons magnésio de solução (nem os íons de quaisquer outros metais que estejam à sua direita na fila eletroquímica):

O ferro somente deslocará os íons de metais que estejam acima dele na série eletroquímica, tais como os íons de níquel, estanho, cobre etc.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Com base na fundamentação teórica, foi proposta a continuação deste estudo, buscando, através de experiências e testes definir as características mais adequadas para a fonte externa de energia e para o material dos eletrodos. Na figura 4 consta o projeto de uma célula eletrolítica que poderá ser usada como ponto de partida para novos estudos.

Assim como na célula eletrolítica usada para eletrogravimetria, a célula proposta é composta por um recipiente e dois eletrodos, os quais deverão ser alimentados por uma fonte de energia elétrica externa. O diferencial é que esta poderá ser instalada diretamente em um processo de produção em linha com a descarga do produto final ou ao lado de um tanque de armazenamento do qual poderá promover o bombeamento da cachaça passando pela eletrólise e retornando ao próprio tanque ou sendo direcionada para outro tanque, dependendo da disponibilidade.

No Quadro 6 encontramos a lista do material utilizado no projeto, com especificação e quantidade de cada item.

Posição	Especificação	Quantidade	Função
01	Flange em teflon	02	Conexão ao processo
02	Tirantes em aço inox 316L	04	Montagem
03	Porca sextavada em aço inox 316 L	08	Montagem
04	Arruela lisa em aço inox 316 L	08	Montagem
05	Tubo de Vidro Temperado	01	Recipiente
06	Tela em aço inox 316 L	01	Catodo
07	Eixo Batedor	01	Anodo
08	Ferro Chato 1/8" x 3/8" x 882mm	04	Anodo
09	Oring 5 mm	02	Vedação
10	Retentor Sabó 00790	02	Vedação
11	Bucha Cônica em aço inox 316 L	02	Montagem

Quadro 6 – Lista de material do projeto de uma célula eletrolítica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vários estudos demonstram esforços na busca de uma melhor qualidade da cachaça do Brasil, principalmente no quesito concentração de cobre no produto fabricado em alambiques de cobre.

Uma avaliação destes estudos permitiu observar desvantagens latentes nos métodos desenvolvidos até hoje para este fim.

Quando visto pela ótica da química e da eletricidade, o cobre possui características que o torna coadjuvante em muitos processos nestas áreas das ciências exatas, com destaque para sua solubilidade em soluções aquosas e sua condutibilidade elétrica.

Um ponto comum entre a química e a engenharia elétrica cria uma área de estudo que poderá vir a ser um caminho para a remoção do cobre contaminante da cachaça do Brasil.

A eletroquímica estuda justamente a conversão da energia elétrica em reações químicas e seus conceitos são amplamente empregados em nosso dia a dia, principalmente em separação e/ou remoção de íons presentes em soluções aquosas.

Sempre que metais de reatividades diferentes são imersos em soluções que contêm íons, é possível observar que no sistema se estabelece um circuito elétrico e o sentido da movimentação dos elétrons é do metal mais reativo – o redutor - para o menos reativo - o oxidante. Esta reação pode ocorrer de forma espontânea ou não espontânea. No primeiro caso temos uma célula voltaica e no segundo temos uma célula eletrolítica.

Na célula eletrolítica o processo ocorre com o auxilio de uma fonte externa de energia elétrica, o que confere ao conjunto, características adicionais às da célula voltaica como a possibilidade do controle dos valores de corrente elétrica e tensão aplicadas ao sistema. Este controle permite tornar seletiva a eletrodeposição de uma

célula eletrolítica. Esta seletividade pode ainda ser aumentada com o uso de eletrodos adequados ao fim desejado.

Como parte do objetivo específico e como contribuição para estudos posteriores na figura 5 encontramos o projeto mecânico do que poderá ser uma célula eletrolítica para separação e remoção de cobre em cachaça. Na figura 4 temos conjunto mecânico (montagem parcial) do equipamento projetado. Os itens faltantes são a fonte de energia elétrica e o acionamento do eletrodo central (anodo) que fará a agitação da solução no interior da célula.



Figura 4 - Célula eletrolítica - Conjunto mecânico

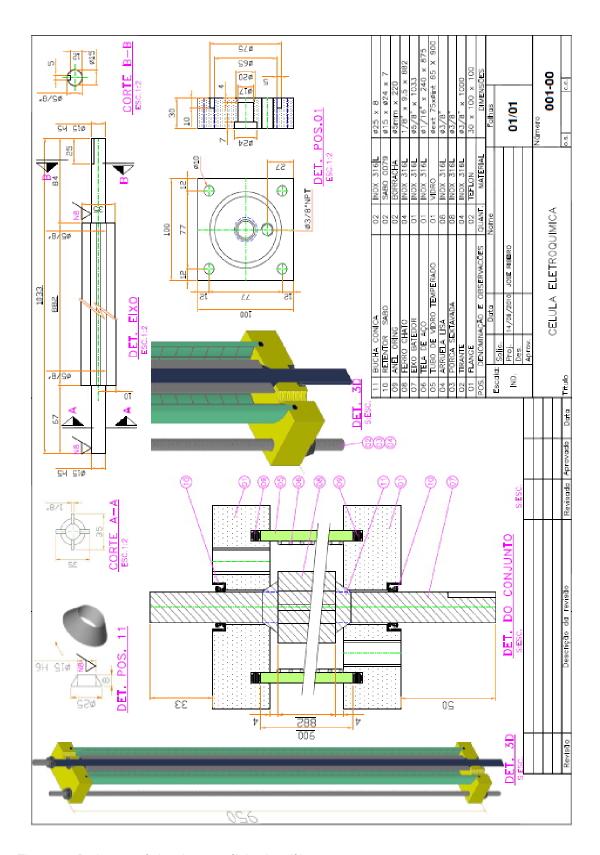


Figura 5 – Projeto mecânico de uma célula eletrolítica

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Em eletrogravimetria o conceito de eletrodeposição de metais é utilizado para quantificar a concentração de íons metálicos em soluções aquosas utilizando de uma célula eletroquímica. A Pesagem do eletrodo antes e depois do processo de eletrodeposição define a concentração do íon metálico naquela solução.

Este estudo permitiu propor uma discussão sobre a aplicabilidade dos conceitos de eletroquímica para, por eletrodeposição, remover o cobre contaminante de bebidas destiladas em alambique de cobre.

Uma célula eletrolítica cujo material dos eletrodos (anodo e catodo) deve ser desenvolvido com base no rendimento desejado, quanto ao tempo de deposição, que é função da tensão e corrente elétrica circulante na eletrólise, bem como das espécies que participam da reação.

Finalmente, os fatores mais importantes a serem considerados para um bom resultado final são a especificação do material dos eletrodos e o tempo em que a deposição de do cobre ocorrerá.

Quanto ao consumo de energia elétrica (KWh) para este fim pode-se afirmar que será muito pequeno, visto que os valores de tensão e correntes envolvidos nesta técnica são muito pequenos. Como continuidade deste estudo, pretende-se testar a célula proposta.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. **Diário Oficial** [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 30 jun. 2005. Disponível em: http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/servlet/VisualizarAnexo?id=14175. Acesso em: 10 maio 2010.

BROWN, T. L. et al. **Química a ciência central**, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

CARDOSO, M. G. Produção de aguardente de cana. Minas Gerais: UFLA, 2006.

CRHISTIAN, G. D. et al. **Analytical Chemistry**, 5 ed. United States: Wiley & Sons, 1994.

GONÇALVES, M. L. S. **Métodos instrumentais para análise de soluções**: análise quantitativa. 4 ed. Lisboa: Fundação Caloute Gulbenkian, 2001.

HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

JEFFERY, G. H. et al. **Análise Química Quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1988.

KOTZ, J. C.; TREICHEL JR., P. M. Química Geral e Reações Químicas. 5 ed. São Paulo: Thomson, 2007.

LABANCA, R. A. et al. Determinação dos teores de cobre e grau alcoólico em aguardentes de cana produzidas no estado de Minas Gerais. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, v. 5, set./out. 2006. Disponível em:

http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2006/vol29n5/35-NT05330.pdf. Acesso em: 10 mar. 2010.

LIMA, A. J. B. et al. Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, jan./fev. 2009. Disponível em:

http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2009/vol32n4/03-AR08065.pdf. Acesso em: 16 mar. 2010.

LIMA, A. J. B. et al. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, mar./abr. 2006. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2006/vol29n2/13-AR05095.pdf>. Acesso em: 10 maio 2010.

LIMA NETO, B. S. et al. O cobre em aguardentes brasileiras: sua quantificação e controle. **Química Nova**, São Paulo, v. 17, n. 3, maio/jun. 1994. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1994/vol17n3/v17_n3_%20(6).pdf>. Acesso em: 23 maio 2010.

MASTERSON, W. L.; HURLEY, C. N. **Chemistry:** principles and reactions. 6 ed. Canada: Brooks/Cole-Cengage, 2009.

MENDHAM, et al. Análise química quantitativa. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

NASCIMENTO, F. R. et al. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v.21, n.6, nov./dez. 1998. Disponível em:

http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1998/vol21n6/v21_n6_%20(12).pdf. Acesso em: 15 abr. 2010.

PIGGOT, J.R.; SHARP, R.; DUNCAN, R. E. B. The sciense and technology of whiskies. New York: Longman, 1989.

ROCHA FILHO, R. C.; SILVA, R. R. Introdução aos Cálculos da Química. São Paulo: Makron Books, 1992.

RUSSELL, J. B. Química Geral. 2 ed. São Paulo: Makron Books, 1994. v. 1.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, maio/jun. 1996. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1996/vol19n3/v19_n3_11.pdf. Acesso em: 15 maio 2010.

SILVA, R. R. DA, BOCCHI, N., ROCHA-FILHO, R. C. Introdução à Química Experimental. São Paulo: McGraw-Hill, 1990.

VASCONCELOS, Y. Cachaça sem mistério. **Pesquisa FAPESP On Line**, São Paulo, maio 2003. Disponível em:

">. Acesso em: 26 jun. 2010.