



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA - UFPB
CENTRO DE TECNOLOGIA - CT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DENNYS MAGGI VIEIRA DA COSTA

PRODUÇÃO DE ÁCOOL EM GEL PARA QUEIMA A PARTIR DO ESPESSANTE
HIDROXETIL-METILCELULOSE

JOÃO PESSOA – PB

2018

DENNYS MAGGI VIEIRA DA COSTA

**PRODUÇÃO DE ÁCOOL EM GEL PARA QUEIMA A PARTIR DO ESPESANTE
HIDROXETIL-METILCELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Engenharia Química,
como requisito necessário para obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Vital de Souza Queiroz

JOÃO PESSOA – PB

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

Costap Costa, Dennys Maggi Vieira da.

PRODUÇÃO DE ÁCOOL EM GEL PARA QUEIMA A PARTIR DO
ESPESANTE HIDROXETIL-METILCELOUSE / Dennys Maggi
Vieira da Costa. - João Pessoa, 2018.
0 f.

Orientação: Vital de Souza Queiroz Queiroz.
TCC (Especialização) - UFPB/CT.

1. Alcool em gel, espessantes, sol-gel. I. Queiroz,
Vital de Souza Queiroz. II. Título.

UFPB/BC

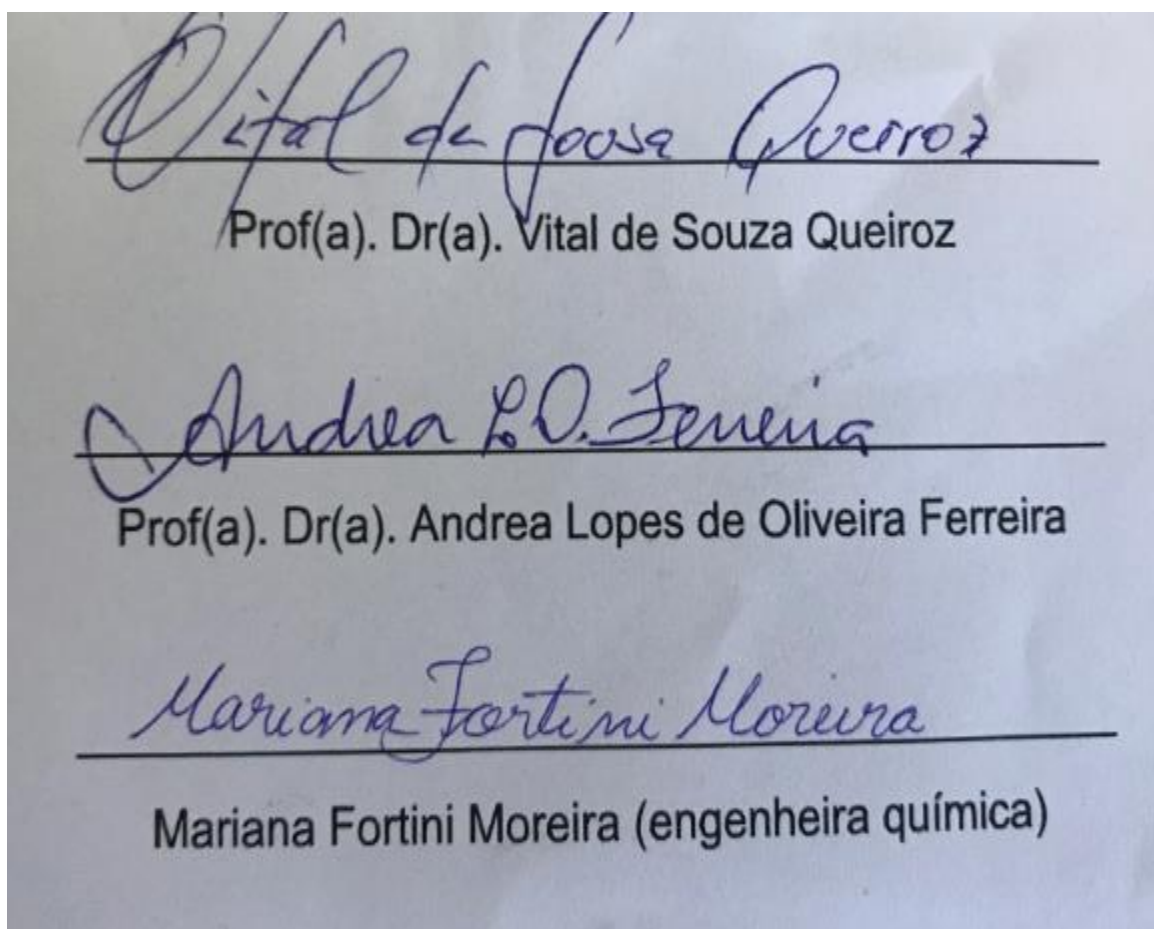
DENNYS MAGGI VIEIRA DA COSTA

**PRODUÇÃO DE ÁCOOL EM GEL PARA QUEIMA A PARTIR DO ESPESSANTE
HIDROXETIL-METILCELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Data: 08/11/2018

Resultado: 10,0



Vital de Souza Queiroz
Prof(a). Dr(a). Vital de Souza Queiroz

Andrea L.O. Ferreira
Prof(a). Dr(a). Andrea Lopes de Oliveira Ferreira

Mariana Fortini Moreira
Mariana Fortini Moreira (engenheira química)

Dedico este trabalho à minha família, que sempre esteve ao meu lado e me apoiou durante esta longa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao departamento de engenharia química, aos professores, e aos meus colegas de curso que de alguma forma contribuíram para minha formação, em especial ao professor Vital de Souza Queiroz e o laboratório piloto de química pelo incentivo e orientação.

“Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo esta vendo e pensar uma coisa diferente”.

(Roger Von Oec)

RESUMO

A gelificação do álcool a partir do carbopol 940 é bastante difundida e largamente utilizada na indústria, de metodologia bem definida torna-se a forma padrão de fabricação deste produto. Visando a redução de custos para uma produção em grande escala neste estudo foi proposta uma alternativa de produção do álcool etílico em gel a partir da hidroxetil-metilcelulose (HEMC), um espessante muito utilizado na área civil no espessamento de argamassas, de fácil acesso e custo baixo comparado com o carbopol 940. Há uma grande diferença na natureza destes espessantes e por isso foi estudado sua influencia na gelificação da solução alcoólica, o carbopol é um carbômero de natureza ácida que gelifica a partir de uma neutralização com uma base orgânica, já o HEMC é um éter derivado da celulose de natureza básica que gelifica através da hidrólise, ou seja, reagindo com moléculas de água. O produto final precisa apresentar duas principais propriedades, como uma viscosidade elevada para garantir a segurança do produto, e tempo de queima elevado, queimando por longos períodos de tempo. Foi estudada neste trabalho a diferença no tipo de gelificação a partir dos diferentes espessantes utilizados, bem como seu comportamento durante o tempo, e se suas propriedades atendiam os padrões de mercado. Para isto foi elaborada uma metodologia para a fabricação deste produto com a utilização da hidroxetil-metilcelulose devido a suas peculiaridades na gelificação da solução. A partir da metodologia proposta na dispersão do HEMC por alíquotas, este espessante se mostrou eficiente para o proposito, notando-se uma grande sensibilidade na diminuição da viscosidade com o aumento da graduação alcoólica da solução. Para a graduação encontrada no mercado de 72° GL ou 67,5 INPM o espessante apresentou bons resultados com grandes viscosidades e tempos de queima dentro dos padrões esperados.

Palavras-chave: Álcool em gel. HEMC. Carbopol 940. Espessantes. Sol-gel.

ABSTRACT

The alcohol gelation from carbopol 940 is largely widespread and utilized in industry, with well-defined methodology, become the fabrication standard of this product. Aiming the costs reduction for a big scale production, in this study was proposed a alternative to the ethylic alcohol gel production from the hidroxyethyl methylcellulose (HEMC), a thickener widely used in the construction area, in the thickening of mortars with easy access and low cost when compared to carbopol 940. There is a big difference in the nature of these thickeners, and therefore its influence in the alcohol solution gelation was studied, the carbopol is a carbomer of acidic nature that gels from a neutralization with an organic base, the HEMC is an ether derived from cellulose with basic nature which gels through hydrolysis, that is, reacting with water molecules. The final product need to show two main properties, as a high viscosity, to ensure product safety, and high combustion time, burning through vast periods. It was studied the difference on the gelation types from the diferentes thickeners, as well its behavior over time, and if your properties match the market standard. For this was elaborated a methodology to fabricate this product with the utilization of HEMC due to its peculiarities in solution gelation. From the proposed methodology in the dispersion of HEMC by aliquots, this thickener was efficient to the goal, with a high sensitivity in decreasing viscosity for a higher alcoholic graduation. For the founded graduation in market of 72° GL, the thickener has good results with high viscosities and combustion times on expected standards.

Keywords: Alcohol Gel; HEMC; Carbopol 940; Thickeners. Sol-Gel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais produtores de etanol do mundo em bilhões de litros no ano de 2005....	20
Figura 2 - Preço de custo de produção do Etanol por litro	21
Figura 3 - Estrutura molecular da celulose	22
Figura 4 - Estrutura molecular do Carbopol 940.....	25
Figura 5 - Estrutura molecular da Hidroxetil-metilcelulose.....	26
Figura 6 - Impelidor do tipo âncora e helicoidal respectivamente	30
Figura 7 - Misturador elétrico IKA® RW 20 digital.....	31
Figura 8 - Impelidor helicoidal Vonder ME 107 de 8,5 cm de diâmetro na base;	31
Figura 9 - Viscosímetro Analógico Rotativo Quimis®; e Spindles	32
Figura 10 - Alcoômetro Gay-Lussac e Cartier;	32
Figura 11 - Gráfico Viscosidade x Composição HEMC	37
Figura 12 - Estabilidade da Viscosidade x Tempo (HEMC).....	39
Figura 13 - Viscosidade x Volume da alíquota utilizada na dispersão.....	40
Figura 14 - "Gel Primário" extremamente viscoso e sem floculações	41
Figura 15 - Floculação problemática presente na alíquota de 50 ml.....	41
Figura 16 - Estabilidade do gel formado a partir das alíquotas.....	42
Figura 17 - Gráfico de estabilidade para diferentes graduações alcoólicas (HEMC)	43
Figura 18 - Gráfico de estabilidade para diferentes graduações alcoólicas (Carbopol 940) ...	44
Figura 19 - Gráfico da viscosidade x % mássica (HEMC)	46
Figura 20 - Gráfico da viscosidade x % mássica (Carbopol 940)	46
Figura 21 - Gráfico de comportamento da viscosidade com a adição de trietanolamina.....	48
Figura 22 - Gel produzido a partir deo carbopol 940	49
Figura 23 - Gel produzido a partir de HEMC.....	49
Figura 24 - Gel produzido a partir de HEMC com corante	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Agente casual de queimadura-FMUSP de 2001-2011	15
Tabela 2 - Situações causadoras de queimaduras decorrentes do álcool.....	16
Tabela 3 - Substituintes da hidroxila na reação de substituição	23
Tabela 4 - Faixa de grau de substituição (DS) e substituição molar (MS).	23
Tabela 5 - Dosagem de carbopol 940 para a finalidade desejada.....	25
Tabela 6 - Dados obtidos nas análises com amostras de mercado	33
Tabela 7 - Tempo de queima do HEMC em diferentes % mássicas	38
Tabela 8 - Tempo de queima do gel obtidos através da metodologia das alíquotas.....	42
Tabela 9 - Tempos de queima para diferentes graduações alcoólicas (HEMC).....	44
Tabela 10 - Tempos de queima para diferentes graduações alcoólicas (Carbopol)	45
Tabela 11 - Tempos de queima para diferentes % mássicas (HEMC)	47
Tabela 12 - Tempos de queima para diferentes % mássicas (Carbopol 940).....	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	15
3.1 SEGURANÇA DO ÁLCOOL EM GEL.....	15
3.2 VISCOSIDADE	17
3.3 COMPONENTES DO ÁLCOOL EM GEL.....	18
3.3.1 Etanol	18
3.3.2 Espessante	21
3.3 Carbopol 940.....	23
3.4 HEMC	25
3.5 COLOIDES E TRANSIÇÃO SOL-GEL	26
3.6 SISTEMA DE AGITAÇÃO.....	29
4 METODOLOGIA	31
4.1 MATERIAIS	31
4.2 ANÁLISE DO ÁLCOOL EM GEL PARA RÉCHAUD COMERCIAL.....	32
4.3 GELIFICAÇÃO A PARTIR DO CARBOPOL 940	33
4.4 GELIFICAÇÃO A PARTIR DO HEMC	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 GELIFICAÇÃO COM HEMC A PARTIR DA DISPERSÃO NO ETANOL	37
5.2 GELIFICAÇÃO COM HEMC A PARTIR DA DISPERSÃO EM ALÍQUOTAS DE ETANOL	39
5.3 VARIAÇÕES DAS GRADUAÇÕES ALCÓOLICAS DOS GÉIS PRODUZIDOS	43
5.4 VARIAÇÕES DAS PERCENTAGENS MÁSSICA DOS ESPESANTES NOS GÉIS	46
5.5 ANÁLISE VISUAL DO ÁLCOOL EM GEL PRODUZIDO	49
6 CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

O álcool em gel é utilizado de diversas formas possuindo varias aplicações cotidianas, pode ser de dois tipos, o álcool em gel antisséptico utilizado na assepsia de mãos e superfícies, e o álcool em gel acendedor como é popularmente chamado e é o objeto de estudo do presente trabalho, uma de suas aplicações é em churrasqueiras como o combustível inicial para acendimento do carvão, e em fondues e réchauds (pequenos fogareiros) para gerar a chama na qual mantém os alimentos aquecidos. Em restaurantes e hotéis é comum observar a utilização de buffets ou réchauds, que são equipamentos cujo sua função é armazenar e manter a comida aquecida para que os clientes possam se servir.

Os buffets diferem de tipos no tocante a natureza de sua alimentação, podendo ser alimentados a gás, ou elétricos aquecidos a partir de uma resistência. Os réchauds tem função similar aos buffets, diferindo em forma, tamanho e tipo de alimentação do aquecimento, enquanto os buffets apresentam estruturas inteiriças de metal, com normalmente 6, 8, 10 ou mais cubas para comida, os réchauds são estruturas individuais com apenas uma cuba de tamanho um pouco maior do que a empregada nos buffets, e com a fonte de calor sendo o álcool em gel.

Hotéis e restaurantes são os principais consumidores de álcool em gel acendedor, com é popularmente chamado o álcool em gel destinado para queima. No cenário paraibano, o mercado deste tipo álcool em gel é atualmente dominado por grandes e medias empresas do ramo, com filiais em capitais próximas, como Recife, sendo uma ótima oportunidade de negócio para a inserção de micro e pequenas empresas produtoras neste ramo no estado da Paraíba. Aliado com o crescimento do turismo no estado, a rede hoteleira vem apresentando grande crescimento e expansão dos leitos, em janeiro de 2018 foi registrado uma ocupação de 83,60 % dos leitos disponíveis para o período, quase 6% a mais que nos mesmo período em 2017. Para ilustrar o volume de consumo deste produto, o Hotel Tambaú, conhecido hotel da capital paraibana, localizado no bairro de Tambaú em João Pessoa, consome em media 680 kg de álcool em gel acendedor por mês.

O réchaud é o preferido quando se trata de hotéis principalmente por sua economia, com o preço elevado da energia elétrica o custo-benefício da utilização do álcool em gel é um ponto a favor dos réchauds, além disso, apresentam alta escalabilidade, onde pode-se comprar uma quantidade inicial de réchauds e conforme o aumento de sua demanda adquirir mais a fim de suprir sua necessidade. Já os buffets são comercializados em blocos, e não individuais,

não apresentando essa flexibilidade de se aumentar o tamanho do self-service conforme a demanda, gerando custos associados maiores do que na aquisição de réchauds individuais.

A facilidade de manuseio e de realocação dos réchauds, o colocam bem a frente com relação ao buffet, caso haja a necessidade de se alterar o layout do estabelecimento algum motivo os réchauds são leves e podem ser colocados em qualquer lugar, já os buffets principalmente os alimentados a gás, são muitos limitados neste aspecto, visto que requer todo um planejamento sobre a tubulação do gás e sua instalação. Réchauds são de fato uma ótima opção quando necessita-se a utilização de self-services, além de trazerem ao ambiente um toque de sofisticação e elegância.

O álcool em gel é empregado em fogareiros, por ser um combustível limpo, econômico, seguro e prático, podendo ser utilizado em ambientes fechados. O álcool líquido também poderia ser utilizado para manter a chama, porém, o álcool desta forma é altamente inflamável e explosivo. Em contrapartida, o gel não é explosivo e tem sua inflamabilidade controlada por meio de suas características, em caso de acidentes torna-se mais fácil conter o fogo em uma pequena região, diferentemente do líquido que rapidamente se espalha. O álcool líquido queima de 4 a 5 vezes mais rápido que sua forma em gel, tornando-o perigoso e economicamente inviável.

O processo de produção atual do álcool em gel tanto para fins antissépticos ou para queima é o mesmo, diferindo no tipo de álcool utilizado na fabricação, e para o tipo antisséptico conta com a adição de umectantes e aromas. O agente gelificante mais difundido para a produção é o carbopol 940, que gelifica através de uma catalise básica.

Uma alternativa a utilização do carbopol é o emprego de espessantes derivados da celulose como a hidroxetil--metilcelulose (HEMC), hidroxpropil metilcelulose (HPMC) entres outros, são os chamados hidrogéis, que além de terem um menor custo, dispensam a etapa de catalise. Tratando-se de um produto de grande volume de saída e habitualmente comprado em grande escala por hotéis e restaurantes devido a seu uso contínuo, uma fórmula alternativa pode se tornar viável visando uma redução de custos, o qual impactará ainda mais quando se trata de uma produção a nível industrial. O maquinário necessário para a produção industrial com os diferentes tipos de espessante é o mesmo, bem como custos associados ao etanol utilizado, sendo o espessante a principal maneira de baratear o custo do produto.

Além do aspecto viscoso para garantir a segurança o espessante precisa manter as características fundamentais do álcool em gel, como o tempo de queima, requisito básico para a comercialização do gel de queima para este fim, visto que um dos principais fatores a favor deste é seu custo benefício, por queimar lentamente e por longos períodos, sem a necessidade

de se abastecer constantemente. Outro fator importante observado pelos consumidores é a quantidade de borra (resíduos restante no reservatório de álcool em gel) deixada pelo mesmo após a combustão completa, muita borra implica em tempo para manutenção e prejudica o rendimento da queima, quanto menos borra o gel deixar no reservatório, melhor será.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é analisar a viabilidade da produção de álcool em gel para queima com o espessante hidroxetil-metilcelulose, em alternativa ao disseminado uso do carbopol 940, que além de necessitar de uma catalise básica para a gelificação, tem um custo mais elevado que o HEMC que é um derivado de celulose e não necessita de catalise para gelificar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produção do Álcool em gel de queima a partir do carbopol 940, e do HEMC;
- Elaboração de metodologia de fabricação;
- Realizar análises físico-químicas, tais como, viscosidade e Ph;
- Análise do tempo de queima, da formulação usual e da alternativa;
- Desempenho dos espessantes com aumento do grau alcoólico;

Análise do tempo de estabilização da viscosidade após a fabricação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SEGURANÇA DO ÁLCOOL EM GEL

O principal agente relacionado a queimaduras por líquidos inflamáveis é o álcool, o fácil acesso, o baixo custo e popular por ser um desinfetante de assepsia domiciliar levam a um maior contato com o produto e consequentemente um maior risco. No Brasil todos os anos em média 150 mil pessoas sofrem queimaduras provocadas por álcool líquido, onde deste total cerca de 50 mil são crianças, e a maior parte dos acidentes ocorrem em situações como churrasco e brincadeiras de crianças. Em uma alternativa a resolver esta problemática a ANVISA editou a resolução 46/2002 que proíbe a venda do álcool na graduação 96° GL, por este ser altamente combustor nesta graduação, a mesma resolução permite a venda do álcool líquido com teor abaixo de 46° INPM, diminuindo consideravelmente o poder de inflamabilidade, em contrapartida a Associação brasileira dos produtores e envasadores de álcool (Abraspea) obteve a concessão de uma liminar que suspendeu a proibição da venda do álcool. A versão em gel do álcool é a mais recomendada, a partir da disseminação do uso desta versão os acidentes diminuíram por volta de 60% (ANVISA, 2002).

Dados estudados por Borda et.al., (2012) durante o período de janeiro de 2001 até dezembro de 2011 no hospital das clínicas da FMUSP (HC-FMUSP), mostram que grande parte dos casos de queimadura são ocasionados em decorrência do álcool. (Tabela 1).

Tabela 1 - Agente causal de queimadura-FMUSP de 2001-2011

Agente causal	Casos	Porcentagem
Abrasão	9	0,70%
Aerossol	1	0,10%
Álcool	360	26,50%
Gás	53	3,90%
Chama	122	6,50%
Sólido aquecido	88	9%
Escaldo	285	21%
Óleo	83	6,10%
Explosão	32	2,40%
Fogos de artifício	15	1,10%
Exposição solar	1	0,10%
Flash Burn	25	1,80%
Gasolina	70	5,20%
Químico	28	2,10%
Tiner	15	1,10%

Continuação

Trauma elétrico	148	10,90%
Desconhecido	21	1,60%
Placa de bisturi	2	0,10%
Total	1358	100%

Fonte: Borda et.al., 2012.

Dentre as 360 ocorrências com álcool, foram registrado 292 altas, três transferências e 65 óbitos, maior numero de óbitos dentre todos os agentes causadores (Tabela 2) Borda et.al também analisou as situações nas quais causaram o acidente com álcool, na qual se destacou o acidente domestico como majoritária.

Tabela 2 - Situações causadoras de queimaduras decorrentes do álcool

Motivo	Casos	Porcentagem
Acidente doméstico	243	67,50%
Acidente de trabalho	15	4,20%
Suicídio	63	17,50%
Homicídio	36	10%
Sem dados	3	0,80%
Total	360	100%

Fonte: Borda et.al., 2012.

Devido a precariedade de dados e de estatísticas mais precisas de acidentes envolvendo álcool liquido, Oliveira et.al 2016 analisou os dados de pacientes queimados que deram entrada na Unidade de Tratamento de Queimados (UTQ) do hospital de Urgências de Sergipe (HUSE), em Aracaju, em decorrência de queimaduras provenientes de acidentes envolvendo álcool liquido, os resultados apresentados se assemelharam ao de Borda et.al 2012 mostrando um alto índice de ocorrências de queimaduras envolvendo álcool liquido. O estudo foi de caráter retrospectivo, quantitativo e descritivo, com analise das vitimas admitidas no período de janeiro de 2010 a junho de 2016, totalizando 157 pacientes de um total de 1314 registros de queimados atendidos neste período. Um total de 12% das vitimas de queimaduras foram em decorrência do álcool liquido, dentre este todos apresentaram queimaduras de 2º grau, no qual 6,37% apresentam queimaduras de 1º grau, e 14,65% queimaduras de 3º grau associadas. Durante o período 50 óbitos devido a queimaduras foram registrados, nos quais 13 (23%) em decorrência de acidente por álcool líquido.

Como observado os óbitos em decorrência de queimadura de álcool liquido representaram uma porcentagem significativa em relação ao numero de óbitos por

queimaduras totais registrados, devido a isso se destaca o perigo de sua utilização e manuseio. O álcool em gel torna-se uma alternativa mais segura e econômica, sobretudo para sua utilização em réchauds onde o contato é constante. Em sua forma gel o álcool tem sua explosividade inibida pela sua composição especial, impedindo o flash imediato ao acender a chama, as características viscosas, principal característica deste tipo, também diminui consideravelmente a inflamabilidade do álcool, tendo sua combustão controlada.

Devido à alta inflamabilidade do líquido torna-se inviável o reabastecimento ainda em chamas, com risco de queimaduras aos dedos do operador, o álcool em gel pode ser reabastecido sem problemas, devido as suas características, impede que a chama se alastre pelo recipiente. Mesmo quando derramado, o gel mantém a chama baixa e em um pequeno local, devido ser altamente viscoso o álcool em gel não se espalha com facilidade, ao contrário do álcool líquido que por sua forma se espalha fácil, podendo acarretar acidentes ainda mais graves e ocasionar um incêndio fora de controle.

3.2 VISCOSIDADE

Principal característica do álcool em gel é a viscosidade, que pode ser definida como a propriedade que um fluido apresenta de resistência à alteração de sua forma ou aos movimentos internos de suas moléculas em relação a outras. Quando um fluido é submetido a uma tensão, se for pouco viscoso o escoamento é rápido, caso o fluido seja altamente viscoso o escoamento é lento.

Um fluido newtoniano, considerado fluido ideal, é caracterizado por apresentar uma viscosidade constante, independente de variação na taxa de cisalhamento, este tipo de fluido segue a lei de Newton da viscosidade e tem características bem definidas variando com a pressão e temperatura. Devido ao movimento browniano das moléculas constituintes do fluido, os newtonianos tendem a apresentarem uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, o mesmo acontece para a pressão, que também é inversamente proporcional a viscosidade, a medida que aumenta a pressão a viscosidade cai. Para os fluidos não newtonianos, não existe uma única relação entre taxa de deformação e tensão de cisalhamento, em geral dependem da cinemática do escoamento. Estes fluidos, também chamados de complexos, podem ser divididos em grupos como: Inelásticos ou puramente viscosos, dependentes ou não do tempo, e viscoelásticos (COSTA, 2017).

Segundo Peifer (2016), os fluidos que apresentam diminuição da viscosidade com o tempo de atuação de uma força de cisalhamento constante são ditos tixotrópicos, é uma

transformação isoterma reversível que após um determinado tempo de repouso, voltam ao seu estado original. Já os fluidos reopéticos são raros, estes apresentam comportamento inverso aos tixotrópicos, aumentando a viscosidade quando expostos a uma taxa de cisalhamento constante num determinado período de tempo.

Um produto com características tixotrópicas tem grande vantagem por apresentar um tempo de prateleira maior, pois durante o armazenamento mantém a viscosidade constante o que dificulta a separação dos componentes da formula (MARTIN, 1993).

Outra definição importante é a do fluido pseudoplástico que sua viscosidade aparente é temporariamente reduzida quando expostos a taxas de cisalhamento elevadas, devido à quebra de suas interações, este é um comportamento muito comum em emulsões poliméricas (BARNES et al., 1993).

A viscosidade pode ser medida através de viscosímetros, presentes das mais diversas formas, variando de acordo com a geometria de medição; faixas de viscosidade e taxas de cisalhamento; a elasticidade e a dependência da temperatura, bem como a precisão e a exatidão requeridas na análise. Viscosímetro capilares relacionam a tensão de cisalhamento em função da pressão que um fluido é submetido através de um escoamento em um tubo capilar, são utilizados para medidas de fluidos newtonianos que apresentam até 20.000 mPa.s, são modelos antigos, e o mais conhecido é o viscosímetro capilar de Ostwald. Viscosímetros rotativos são mais modernos, medem a viscosidade através do torque fornecido para produzir uma velocidade angular, composto basicamente de duas partes, corpo e toro, que podem ser cilindros concêntricos, cones, placas ou discos (PEIFER, 2006).

3.3 COMPONENTES DO ÁLCOOL EM GEL

3.3.1 Etanol

Como principal matéria-prima do álcool em gel, o etanol ou álcool etílico, popularmente conhecido como “álcool”, tem grande destaque no cenário nacional com um histórico de altos e baixos, A produção no Brasil foi impulsionada principalmente pela criação do Programa Nacional do Álcool, o Proálcool no ano de 1975. A produção brasileira de etanol ganhou grande importância a partir de 1973, com o preço elevado do petróleo houve uma necessidade de se buscar fontes alternativas de combustíveis. Em 1979 cerca de 90 % dos automóveis brasileiros eram movidos a etanol, porém com a consecutiva queda do petróleo e consequentemente redução do preço da gasolina a produção de carros a etanol reduziu para

1,02% em 2001. Em compensação a queda da produção do etanol foi introduzida a lei que obriga a mistura do etanol na gasolina (PERIN, 2008).

Existem dois principais tipos de etanol no mercado o hidratado e o anidro, dentre eles, o usado no processo de produção do álcool em gel é o etanol hidratado que para sua venda segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), determina que seja límpido, transparente, isento de impurezas e com graduação alcoólica de 95,1% e 96%, pH neutro e com pequena tolerância de metais como ferro, sódio e cobre.

O etanol hidratado se subdivide em dois tipos, comum e neutro, o comum é o mesmo vendido em postos de combustíveis. Por ser um etanol menos refinado é o que tem menor custo. Outro tipo é o etanol hidratado neutro, que possui a mesma graduação alcoólica do álcool comum, mas passa por etapas a mais de refino, retirando impurezas e adquirindo um odor mais suave, é utilizado em produtos para uso humano como na produção de álcool em gel asséptico, álcool líquido asséptico, bebidas, essências e outros. O segundo tipo de etanol é o anidro que é obtido pela desidratação do etanol comum sendo o etanol mais puro de todos, com graduação alcoólica de no mínimo 99,6% é o etanol utilizado para se misturar na gasolina, na fabricação de tintas, solventes e aerossóis. Segundo o regulamento técnico da ANP nº2/2011, anexo da Resolução ANP Nº7 de 9 de fevereiro de 2011 para uma fácil diferenciação do etanol hidratado do anidro é obrigatório o uso de um corante laranja no álcool anidro.

A oferta de etanol em escala mundial vem se expandindo, principalmente nos Estados Unidos produtor número um de etanol no mundo, que vem incentivando a produção de etanol a partir de milho, com um custo mais elevado. O Brasil é segundo maior produtor de etanol do mundo (MASIEIRO, 2008). A figura 1 mostra os principais produtores de etanol no mundo.

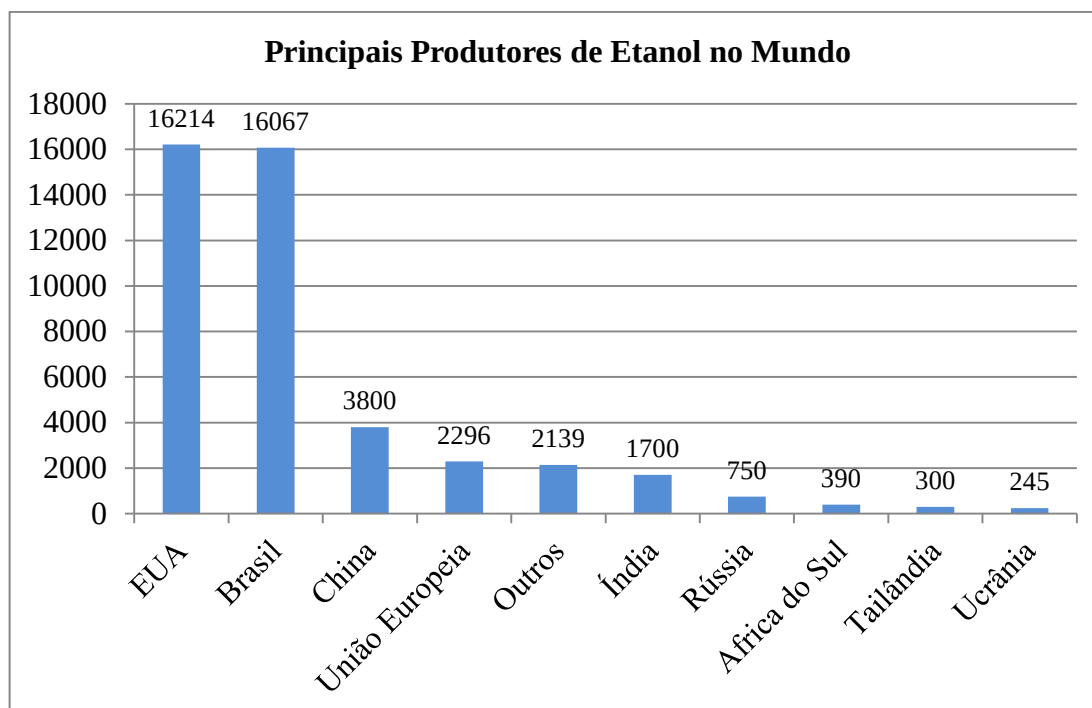


Figura 1 - Principais produtores de etanol do mundo em bilhões de litros no ano de 2005

Fonte: Adaptado de F. O. Licht, “Ethanol: World Production, by Country,” table, World Ethanol and Biofuels Report, vol. 4, n. 17 (9 May 2006), p. 395.

Com Brasil e EUA bem a frente de outros grandes produtores de etanol no mundo, o etanol brasileiro é o que tem menor custo de produção. Devido à alta produtividade da cana e o pouco espaço necessário para seu plantio, torna o etanol a partir da cana o mais eficiente do mundo no tocante a área de plantio x produção de etanol, a fim de comparação, a cada hectare de plantação de cana-de-açúcar são produzidos de 60-120 toneladas de cana, enquanto a cada hectare de plantação de milho, principal fonte de etanol nos Estados Unidos, são produzidos de 15-20 toneladas (MANOCHIO, 2014). Com a alta eficiência da produtividade por área o custo associado a produção de etanol no Brasil é o menor do mundo, como mostrado na Figura 2.

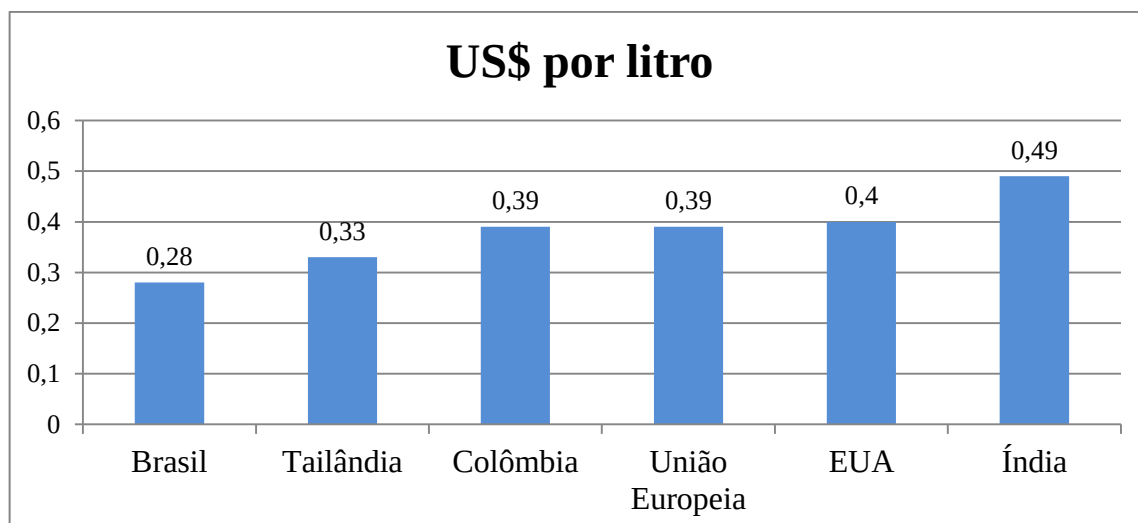


Figura 2 - Preço de custo de produção do Etanol por litro
Fonte: Czarnikow Sugar Futures Limited. Fonte: COSAN.

Como grande produtor o Brasil, viabiliza a produção de álcool em gel de queima, devido ao baixo custo, grande e fácil disponibilidade, por ser uma fonte limpa pode ser utilizado em ambientes fechados, além de apresentar um ótimo custo-benefício associando o custo do produto ao tempo de queima, principalmente em relação a outras alternativas à aplicação em réchauds.

3.3.2 Espessante

Materiais que possuem propriedades em que podem alterar a formação reológica de soluções aumentando sua viscosidade e mantendo sua estabilidade são denominados espessantes. Estes podem ser classificados de diversas formas como: Orgânicos e inorgânicos; solúveis, insolúveis, álcali-solúveis ou incháveis em água; naturais ou sintéticos; aniônico e não-iônico; associativo ou não associativo (PEIFER, 2006).

Para o aumento da viscosidade em soluções é utilizado o espessante, que desempenha papel primordial na diferenciação do álcool líquido e do álcool em gel, é justamente o mesmo que vai garantir a segurança, economia e várias propriedades do álcool em gel já citadas. Um agente espessante pode ser definido como uma substância na qual confere o aumento de viscosidade de um líquido sem alterar substancialmente suas outras propriedades. Alguns destes podem melhorar a suspensão de outros ingredientes ou emulsões, aumentando a estabilidade do produto. São usualmente utilizados em como aditivos alimentares e como agentes gelificantes em cosméticos.

Os polímeros hidrossolúveis (solúveis em água) ganham destaque entre os espessantes, sendo largamente utilizados em vários setores da indústria, desempenhando papel de conferir propriedades específicas no meio, seja em sua forma dispersa ou em emulsão aquosa. Para a transformação destes polímeros em hidrossolúveis, foram inseridos em suas moléculas grupos funcionais hidrofílicos tais como: $-NH_2$; $-NHR$; $-OH$; $-O-$; $-N-$; $-COOH$; $-NH-CO-NH_2$; $-COO-M^+$ entre outros. Grupos estes colocados em numero suficiente, já que cadeias de polímeros são longas e apolares, com isso conferem a polaridade a sua macromolécula, tornando possível a sua hidratação (SOUZA, 2016).

Dois grandes grupos de espessantes podem ser definidos, com relação a formação estrutural são classificados em convencionais ou associativos, e a diferença é nas propriedades reológica por eles conferidas. Os convencionais são formados pelos polímeros semissintéticos derivados da celulose como o hidroxietil-celulose (HEC), metil-celulose, hidroxietil metilcelulose (HEMC), carboximetil-celulose (CMC) e etc. Os sintéticos são os não-iônicos como por exemplo poliacrilamidas, e os poliuretanos etoxilados, e os aniônicos álcali-solúveis como copolímeros estireno-maleico e emulsões acrílicas (CALBO, 1992).

A celulose é um polissacarídeo formado pela união de milhares de moléculas repetidas de anidro-glicose, é representada pela formula $C_6H_{10}O_5$ (Figura 3), insolúvel em água e estrutura linear, com massa molecular na ordem de 400.000 u. É bastante abundante na natureza sendo um recurso natural de fácil acesso. As glicoses que a compõem são unidas por ligações glicosídicas que são um tipo de ligações covalente e resulta em uma reação de condensação, no qual duas moléculas se unem para formar uma.

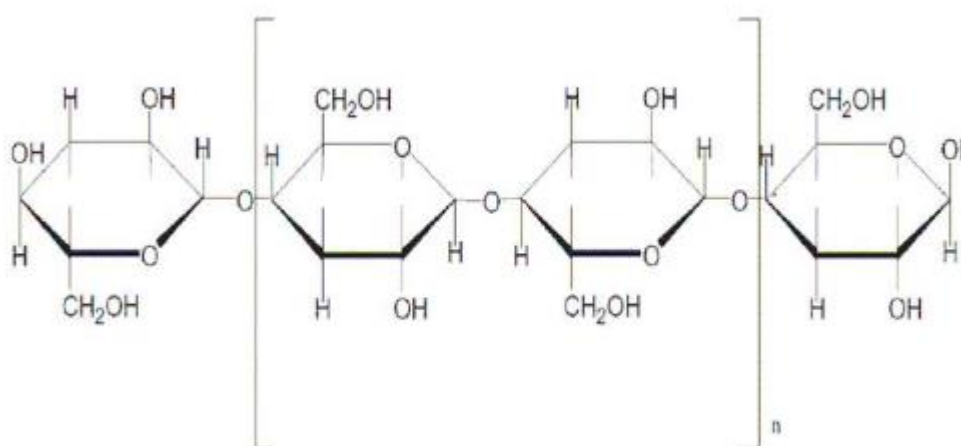


Figura 3 - Estrutura molecular da celulose

Fonte: Klemm, 2011

Por ser um composto insolúvel em água, a celulose previamente tratada e purificada pode ser quimicamente modificada a fim de transforma-se em compostos solúveis em água, como seus éteres. A estrutura de repetição de anidro-glicose apresenta três hidroxilas que podem ser substituídas a partir de uma reação de substituição. Para quantificar quantas hidroxilas em media são substituídas por metoxilos (MeO) é utilizado o grau de substituição (DS), já para quantificar as hidroxilas substituídas pelos radicais hidroxipropilas (HPO) ou hidroxiétilas (HEO) é utilizada a substituição molar (MS) (BREA, 2009).

Tabela 3 - Substituintes da hidroxila na reação de substituição

Substituinte	Abreviatura	Estrutura química
Metoxila	MeO	-OCH ₃
Hidroxipropila	HPO	--(CH ₂) ₂ CH ₂ OH
Hidroxiétila	HEO	-CH ₂ -CH ₂ OH

Fonte: Brea, 2009.

Tabela 4 - Faixa de grau de substituição (DS) e substituição molar (MS).

	Metilcelulose	HEMC	HPMC
Faixa do grau de substituição - DS	1,8	1,4-1,6	1,3-1,9
Faixa da substituição molar - MS	-	0,27	0,13-0,82

Fonte: Brea, 2009.

Espressantes a base celulose são empregados principalmente na indústria de argamassa pré-fabricada, por ser um aditivo retentor é utilizado para conferir esta propriedade em argamassas de revestimento e assentamento. Estes aditivos são em sua maioria éteres de celulose que promovem o aumento de viscosidade, sendo os mais empregados o hidroxipropil-metilcelulose (HPMC), e o hidroxiétil-metilcelulose (HEMC) (PAIVA et al., 2006).

3.3 Carbopol 940

O carbopol é um tipo de carbômero, ou seja, um polímero hidrossolúvel termoestável de alto peso molecular, utilizado como espessante, pois estabiliza as emulsões aumentando a viscosidade do meio. Devido à presença de grupamentos ácidos em sua estrutura, tem caráter

ácido e gelifica quando são neutralizados, para isto podem ser utilizadas substâncias inorgânicas como hidróxido de sódio, ou orgânicas como a trietanolamina, amino metil propanol entre outras. A etapa de neutralização é necessária porque é nela que se converte os grupos ácidos da cadeia polimérica em uma forma de sal, formando uma estrutura estendida provocando o aumento de viscosidade.

É comercializado em estado de um pó com aspecto granulado e coloração esbranquiçada, é industrialmente muito utilizado em diversos setores como o farmacêutico, e também na área de cosméticos, devido a sua não reatividade com demais componentes das formulas. O carbopol 940 em especial é utilizado na preparação de géis transparentes, é o mais utilizado entre todos os tipos por ser utilizado na fabricação de géis cristalinos, brilhantes aquosos ou hidroalcoólicos, que neste ultimo é o caso do álcool em gel.

Além do carbopol 940 utilizado neste trabalho existem outros vários tipos de carbômeros e pode-se destacar alguns como o carbopol 934, que produz géis turvos, mas de boa estabilidade e alta viscosidade. Já o carbopol 934P, diferencia dos demais por possuir a designação P, o qual indica que são os mais puros, e apresentam níveis de benzeno residual baixo e limitado a 0,1%, sendo este mais utilizado na indústria farmacêutica em formulações orais de uso tópico. Os carbômeros sem designação P, não podem ser utilizados para uso interno. Além dos carbopois 980 e 974 que são formulações mais modernas que chegam no intuito de substituir os difundidos carbopol 940 e 934, por não serem polimerizados em benzeno, substância que possui potencial cancerígeno, sendo inclusive proibida em alguns países.

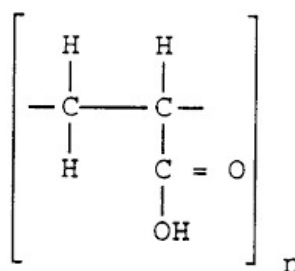
Dentre as resinas de carbopol a 940 é a que possui o maior efeito espessante, possui fraca tolerância a eletrólitos, sua estabilidade como supracitado depende do pH do meio, sendo a faixa de pH 6-11 que apresenta maior viscosidade, para a formação de géis é usualmente utilizado em concentrações de 0,5-2% como mostra a tabela 5. Em uma dispersão em água, o carbopol se umidifica e forma uma dispersão resina/água na qual apresenta um pH de 2,8-3,2, neste estado ainda não dissolvido seu poder espessante é bastante limitado pois as moléculas de carbopol estão “enroladas” e com a neutralização das carboxilas elas “esticam”, o valor máximo é conseguindo em pH 7, com a gelificação e a transparência do meio se iniciando por volta do pH 4,5 -5.

Tabela 5 - Dosagem de carbopol 940 para a finalidade desejada

Finalidade	Dosagem
Gelificante	0,5-2%
Emulsionante	0,1-0,5%
Suspensor	0,1-1%
Aglutinante	0,75-3%
Excipiente	5-30%
Ungentos aquosos	0,5-5%
Lágrimas Artificiais	0,2-0,3

Fonte: Acofarma.

Sua estrutura molecular é uma união de varias moléculas com fórmula química (C₃H₄O₂)_n.

**Figura 4** - Estrutura molecular do Carbopol 940

Fonte: ChemIDplus.

3.4 HEMC

Éteres de celulose são materiais hidrofílicamente modificados a partir da celulose, são sintetizados desde 1900 e inicialmente eram solúveis apenas em solventes orgânicos, mas a partir de 1950 começou-se a produzir compostos solúveis em água. No mercado competem com amidos, gomas, proteínas, polímeros sintéticos e etc. Devido a o seu material natural ser tão abundante e seu desempenho ser extremamente eficaz oferecem um melhor custo benefício do que seus concorrentes (CRUZ, 2011).

Devido a sua versatilidade e grandes vantagens, os éteres derivados da celulose são empregados em formulações aquosas em quantidades que variam de 0,1-2,5% como modificadores de reologia ou espessantes. As formulações usuais podem ter a forma de soluções, emulsões, dispersões ou suspensões, as áreas mais comuns de aplicação são em composição de tintas, argamassas, produtos de higiene pessoal e cosméticos (BOSTRÖM, 2004).

São produzidos através da alquilação da celulose, normalmente em meio alcalino, sendo geralmente os agentes eterificantes haletos ou sulfatos de alquila, os mais comuns são: Cloreto de metila, sulfato de metila, cloreto de etila, ácido cloroacético, etilenocloridrina (D' ALMEIDA, 1988).

O hidroxietil-metilcelulose (Figura 5) é um produto natural obtido a partir da esterificação da celulose utilizando NaOH, cloreto de metila e óxido de etileno, e é utilizado como espessante, agente retentor de água, auxiliador de dispersão, lubrificante, colóide protetor e estabilizador de emulsões. É a principal fonte de estudo deste trabalho que através do seu baixo custo e grande disponibilidade pode ser uma alternativa viável a utilização do carbopol.

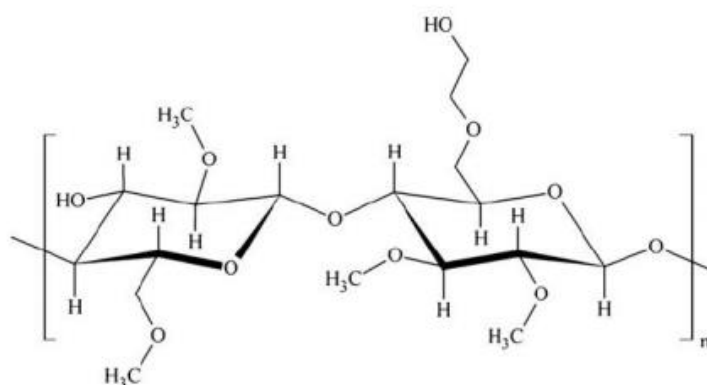


Figura 5 - Estrutura molecular da Hidroxetil-metilcelulose

Fonte: Büllichen et. al.

Apresenta-se como um pó branco ou esbranquiçado, é praticamente insolúvel em água quente, acetona, etanol, éter e tolueno. É solúvel em água na temperatura ambiente ou fria e alguns solventes orgânicos, como mistura etanol/água nas devidas proporções, dicloro de etileno entre outros. A solução de HEMC tem forma transparente e estável, sua dissolução diferentemente do carbopol não é afetada pelo valor de pH.

3.5 COLOIDES E TRANSIÇÃO SOL-GEL

O álcool em gel, é um sistema coloidal em forma de gel, vem daí a necessidade de que se entenda um pouco sobre esse tipo de sistema, e como é dada sua transição. Segundo Shawn (1975), um colóide é definido como um sistema no qual um mais dos componentes apresentam ao menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1nm a 1 µm, ou seja se refere a um sistema que contém tanto moléculas grandes como pequenas partículas.

Entretanto não existe uma divisão clara entre sistemas coloidais e os não coloidais, principalmente perto da fronteira superior das dimensões do estado coloidal, tanto que as gotículas presentes emulsões tem uma dimensão superior a $1\mu\text{m}$, mas convenientemente se trata emulsões como um sistema coloidal.

Os coloides são usados frequentemente na indústria em processos de obtenção de plásticos, borrachas, tintas, detergentes, papeis, produtos alimentícios, tecidos, precipitação, cromatografia, troca iônica, flotação e catalises heterogênea. Devido a uma grande complexidade dos sistemas coloidais, não existe ainda uma grande exatidão de seu comportamento diferentemente de alguns ramos da físico-química, que apresentam carteirista bem modeladas. Muito por volta disto, a ciência dos coloides é muitas vezes desprezada durante cursos universitários (SHAW 1965).

Os fatores que contribuem para a natureza global dos coloides são: dimensões das partículas, forma e flexibilidade das partículas, propriedades superficiais, interações partícula-partícula, interações partícula-solvente. Esses sistemas podem ser agrupados em 3 diferentes tipificações:

1. Dispersões coloidais: São termodinamicamente instáveis, devido a uma elevada energia livre de superfície, são sistemas irreversíveis e que após uma separação de fases não são restaurados facilmente.
2. Soluções verdadeiras de substâncias macromoleculares: São termodinamicamente estáveis, reversíveis e podem ser reconstituídas facilmente após ocorrem uma separação soluto solvente.
3. Coloides de Associação: São usualmente chamados de eletrólitos coloidais, e são termodinamicamente estáveis.

Em suma sistemas coloidais são dispersões que apresentam partículas suficientemente grandes a fim de permitirem a existência de superfícies de separação definidas entre estas partículas e o meio na qual estão dispersas. São portanto sistemas de duas fases, onde são empregados os termos fase dispersa para a fase constituída pelas partículas, e meio de dispersão o meio no qual de distribuem as partículas. Não necessariamente estes sistemas são solido-liquido, podem ser dispersões coloidais, líquido-gás (aerossol liquido), sólido-gás (aerossol sólido), gás-liquido (espuma), líquido-líquido (emulsões), gás-sólido (espuma sólida), líquido-sólido (emulsão sólida), sólido-sólido (suspensão sólida) (SHAW, 1975).

Como visto coloides são dispersões, e aqui é introduzida uma nova terminologia necessária para um melhor entendimento destes tipos de materiais, que é a definição de sol, pela IUPAC (União Internacional de Química pura e Aplicada) sol é um sistema coloidal fluido de dois ou mais componentes, uma explicação geral e pouco conclusiva, precisando da definição de coloidal para se ter uma melhor clareza, a ideia de coloidal pela IUPAC é similar a de Shawn (1979), e diz que: coloide é um estado de subdivisão que implica que uma ou mais moléculas dispersas em um meio e tem pelo menos em uma direção a dimensão entre 1nm e 1 μ m.

Em resumo, para definir um sol precisa-se ter pelo menos dois componentes onde um seja um fluido enquanto os outros componentes são caracterizados por terem dimensões menores que 1 μ m. Então o componente que não seja o fluido em um sol não é definido por sua natureza mas sim pelo tamanho de suas partícula, abrangendo uma vasta variedade de sistemas. Com esta definição pode-se incluir as emulsões, mas que em muitas vezes em emulsões a fase de dispersão é formada por gotículas de líquidas, para restringir um pouco mais o conceito de sol e retirar as emulsões desta classificação, a enciclopédia britânica define sol como sendo um coloide em que partículas sólidas estão dispersas em um meio fluido (INNOCENZI, 2016).

Ainda segundo Innocenzi (2016), um sol representa um sistema coloidal especial caracterizado por um líquido como meio dispersivo e um sólido como fase dispersa. Com relação a dimensão, a medida de 1mm não foi escolhida arbitrariamente, a razão para isto é que abaixo deste valor o equilíbrio do sistema é governado pelo movimento Browniano, além desta dimensão a força de gravidade é predominante sobre as forças de curto alcance e ocorre a sedimentação das partículas. Com limite de 1 μ m assume-se implicitamente que o sol deve ser estável, e que pela definição da IUPAC as partículas podem ser moléculas ou macromoléculas, excluindo as nanopartículas sólidas, metálicas ou semicondutoras.

A partir da definição de sol é comum a confusão de conceitos com a de soluções, mas elas apresentam uma clara diferença entre si, uma solução de fato o solvente e soluto formam uma única fase, enquanto um coloide sol são duas fases sendo uma fase dispersa de partículas suspensas e uma fase continua.

A transição sol-gel é de grande importância no processo de fabricação de álcool em gel, e é nela que esta a grande diferença do tipo de gelificação do carbopol 940 e do HEMC. Antes de tudo é importante ressaltar o conceito do que é gel, a fim que se tenha uma clareza na caracterização de quando ocorreu a transição sol-gel.

Com a floculação de partículas há uma formação de uma estrutura reticular continua, e esta se estende por todo o volume disponível imobilizando o meio de dispersão, o sistema semissólido resultante é denominado gel, onde sua rigidez depende do numero e da força de ligações entre as partículas que formam sua estrutura continua (SHAW, 1975).

Quando a transição se inicia acontecem reações de condensação ou hidrolise, se estas não cessarem o sol apresenta um crescimento adicional na forma de uma fase solida continua e se expande por todo o liquido, fenômeno basicamente descrito como a definição de gel pela IUPAC, que o descreve como sendo uma rede coloidal ou rede de polímeros que é expandida em todo seu volume por um fluido, o liquido então é aprisionado nesta rede solida (INNOCENZI, 2016).

Dada a definição de gel, é visto que a continuidade deste meio é fundamental para sua caracterização, e segundo Jeffrey Brinker e George Scherer a continuidade é como se fosse feita uma viagem através da fase solida de um lado da amostra ate outro sem ter que passar pelo liquido, e por outro lado poder-se fazer a viagem de volta inteiramente pelo líquido.

Uma propriedade do gel que é importante destacar é a resistência mecânica, a formação do gel esta associada com a resistência a uma tensão de cisalhamento e uma deformação elástica, essas propriedades são uteis na definição de um gel e no monitoramento das mudanças de propriedades mecânicas sendo esta uma das melhores maneiras para observar a transição de um sol para um gel. A resposta elástica desenvolvida nesta transição distingue bem um gel de um sol, sendo esta uma das principais características da definição de gel de acordo com a enciclopédia britânica que diz que gel é uma massa coerente consistida de um liquido no qual partículas pequenas demais para serem vistas por um microscópio ótico estão dispersos ou dispostos em uma rede fina em toda massa. Um gel pode ser notavelmente elástico e gelatinoso ou bastante rígido e solido (sílica gel). Ainda segundo esta géis são coloides que o meio liquido tornou-se tão viscoso a ponto de se comportar como um sólido (INNOCENZI, 2016).

3.6 SISTEMA DE AGITAÇÃO

O sistema de agitação empregado desempenha papel fundamental para que se tenha uma mistura homogênea no processo, principalmente em sistemas que operem com fluidos viscosos, como é o caso do álcool em gel. O HEMC em solução a 2 % em água alcança viscosidades altíssimas, por volta de 60000 cP (SAVAGE, 1965).

Para a mistura de fluidos de altas viscosidades é recomendado o uso de impeditores do tipo âncora e hélice (figura 4), promovendo uma melhor agitação do meio, evitando floculações ou zonas mortas, e também evitando o gradiente de temperatura criado por um impeditor mal dimensionado devido ao aumento de rotações por minutos para promover aquela mistura (MCCABE, 2004).

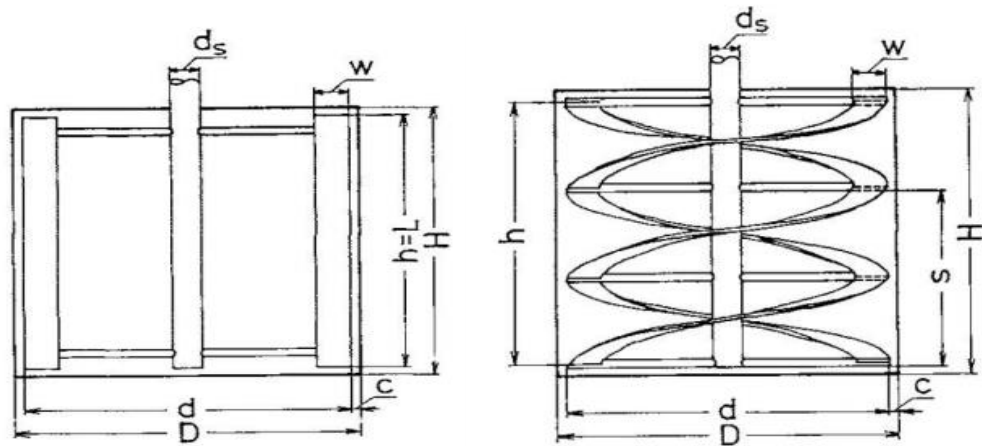


Figura 6 - Impelidor do tipo âncora e helicoidal respectivamente

Fonte: Takahashi et al., 1980.

De acordo com MCCabe, o impelidor utilizado precisa estar dimensionado de acordo com as dimensões do tanque de mistura no qual a mistura acontecerá, para isto usa-se algumas relações para que o impelidor esteja adequado para realizar sua função, estando rente ao fundo e as paredes laterais, promovendo uma mistura do todo o sistema.

$$\frac{D_t}{d} = 1,12$$

$$\frac{H}{d} = 1$$

$$\frac{c}{d} = 0,01$$

$$\frac{w}{d} = 0,1$$

Onde,

- D_t = diâmetro interno do recipiente;
- d = diâmetro da base do impelidor;
- c = espaçamento entre o impelidor e a parede interna do recipiente;
- w = largura da palheta do impelidor.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS



Figura 7 - Misturador elétrico IKA® RW 20 digital
Fonte: Autor.



Figura 8 - Impelidor helicoidal Vonder ME 107 de 8,5 cm de diâmetro na base;
Fonte: Autor.



Figura 9 - Viscosímetro Analógico Rotativo Quimis®; e Spindles
Fonte: Autor.



Figura 10 - Alcoômetro Gay-Lussac e Cartier;
Fonte: Autor.

- Medidor de pH MPA-210;
- Fogareiro inox para réchaud;
- Becker;
- Proveta;
- Álcool etílico 96 °GL neutro;
- Carbopol 940 Sheron Indústria;
- HEMC CAS 9032-42-2 Wallocel.

4.2 ANÁLISE DO ÁLCOOL EM GEL PARA RÉCHAUD COMERCIAL

Para obter-se parâmetros de comparação com o produto comercializado, foram analisados 3 diferentes marcas presentes no mercado neste segmento, onde foram aferidos os parâmetros principais o qual se espera que tenha em um álcool em gel para réchaud de

qualidade, tais como: Viscosidade, Tempo de queima em recipiente apropriado, teor alcoólico e pH.

A análise do tempo de queima foi realizado em um recipiente próprio para réchaud cronometrando-se o tempo em que a chama se extinguiu-se adotando uma massa de 20 gramas de álcool em gel para todos os ensaios. A queima depende de alguns fatores externos como umidade e vento no local, para a diminuição destas interferências as queimas foram realizadas em triplicatas em ambiente fechado e livre de ventilação artificial. A análise de viscosidade foi feita a partir de um viscosímetro analógico rotativo.

Os resultados obtidos estão ilustrados na tabela 6:

Tabela 6 - Dados obtidos nas análises com amostras de mercado

Amostra	Viscosidade	Tempo de queima	pH	°GL	INPM
A	3425	347,88	6,4	72	67,05
		343,30			
		356,78			
B	1720	323,42	6,2	73	68,14
		349,50			
		327,36			
C	4200	368,72	6,8	75	70,36
		354,44			
		361,59			

Para todos os ensaios fora fixado a graduação alcoólica de 72°GL visto que as análises dos géis presentes no mercado mostraram resultados muito próximos entre si com relação ao tempo de queima, sendo desnecessário um aumento neste sentido.

4.3 GELIFICAÇÃO A PARTIR DO CARBOPOL 940

Como visto na literatura o Carbopol 940 é uma substância de caráter ácido, precisando ser neutralizado para que ocorra a conversão dos grupos ácidos da cadeia polimérica em uma forma de sal, estendendo sua estrutura para que assim a solução no qual esta inserido adquira viscosidade.

Para a gelificação a partir deste carbômero é necessário sua dispersão em meio alcoólico a 96° GL, esta etapa é de fundamental importância, pois a alta graduação alcoólica facilita a dissolução do produto no meio. Antes da dispersão foi realizada uma etapa de peneiramento do carbopol devido ao fato que após a abertura de sua embalagem e exposto a

umidade local começa a formar pequenos grumos, ou seja, ocorre uma aglutinação do pó formando pequenas “pedrinhas” que dificultam a dissolução no meio, geralmente se colocadas em solução alcoólica elas precisam de cerca de 24 horas para se dissolverem completamente, ocasionando uma grande perda de tempo. Para evitar este problema o carbopol é previamente peneirado para que sua dissolução ocorra da forma mais rápida possível.

Foi utilizada para os experimentos uma rotação de 350 rpm durante 5 minutos e uma quantidade fixa de etanol hidratado a 96° GL de 350 ml, variando a graduação alcoólica quando necessário com a diminuição da quantidade de água inserida, que para a graduação de trabalho de 72°GL é de 116,7 ml.

Após a completa dissolução do carbômero em solução de etanol a 96°GL com o auxílio do misturador de hélices, é inserida a quantidade de água referente a graduação alcoólica desejada, logo após é realizada a importante etapa de neutralização onde é adicionada a trietanolamina de gota em gota até que o pH da solução que atualmente se encontra por volta de 5, alcance um pH em torno de 6,5 e assim ocorra a gelificação.

4.4 GELIFICAÇÃO A PARTIR DO HEMC

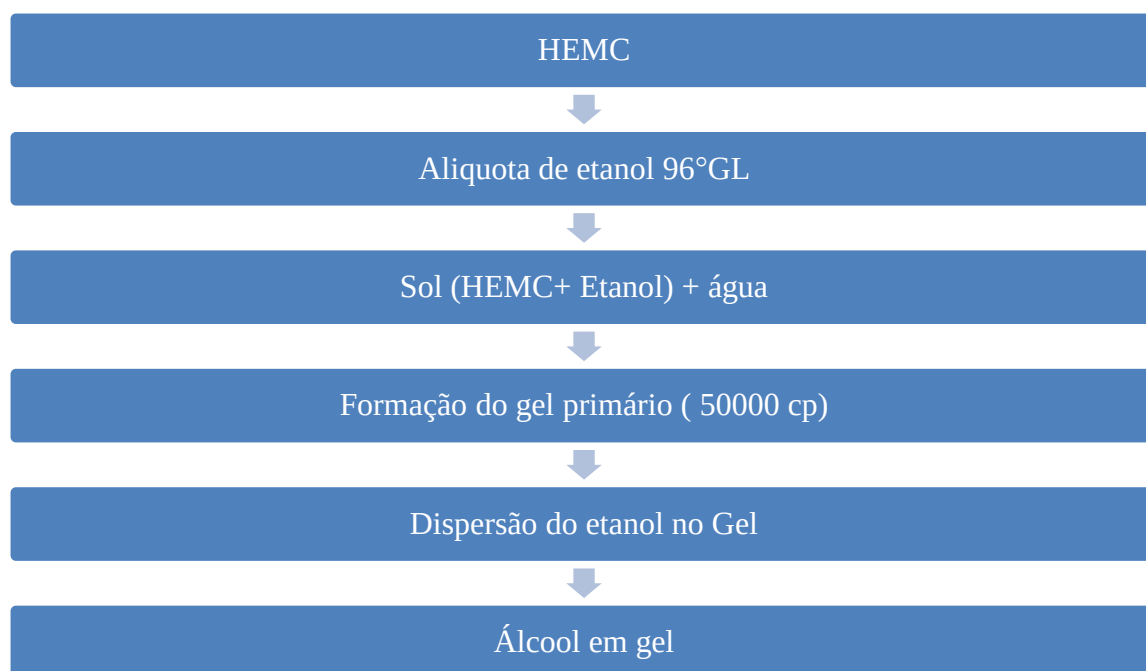
A transição sol-gel da hidroxetil-metilcelulose se dá a partir da retenção de água na molécula para que ocorra a hidrólise e assim o espessamento do meio, ou seja, a água desempenha um dos principais funções neste tipo de transição, sabendo disto não poderia ser adotada a mesma metodologia imposta com a utilização do carbopol. Devido a grande presença de álcool na dissolução inicial espera-se um baixo rendimento neste tipo de metodologia utilizando o HEMC, pois diminuiria a velocidade de hidrólise e aconteceria uma inibição proveniente da condensação.

Para favorecer a hidrólise e deslocar o equilíbrio a seu favor, seria necessário um aumento da quantidade de água na dissolução inicial do HEMC, porém, desta forma abre um precedente para outra problemática a formação de flocos de HEMC devido a sua rápida reação com água caso seja disperso diretamente em água pura. A formação destes flocos decorre do fato de que quando o pó entra em contato com a água, sua parte externa gelifica rapidamente impedindo que a água penetre nestes flocos, tornando-os insolúveis prejudicando o rendimento e ocorrendo desperdício de grande parte do material.

Para a solução da problemática da dispersão do HEMC é retirada uma pequena parte da quantidade total de álcool da solução, onde é disperso o espessante e adicionado toda água

requerida no processo, nesta parte há a formação de um gel primário extremamente viscoso (aproximadamente 50000cp), a partir daí é inserido a quantidade restante do álcool, até que a viscosidade diminua até os padrões de mercado. Para a dispersão e formação do gel as condições do agitador foram mantidas de acordo com a metodologia adotada para o carbopol com o misturador tipo hélice a 350 rpm durante 5 minutos.

Para a definição da alíquota que seria retirada da quantidade total de etanol para a dispersão do HEMC, foram realizados ensaios em três volumes distintos (75, 100, e 125 ml), espera-se que quanto menor o volume de etanol na dispersão mais viscoso o gel final se torne devido a hidrólise ser mais efetiva na mistura inicial devido a maior proporção de água em relação à de etanol.



Os primeiros experimentos visavam avaliar o desempenho do carbopol 940 e do HEMC em diferentes graduações 72, 76 e 80° GL, com a diminuição da quantidade de água na solução para maiores graduações alcoólicas.

Na segunda parte dos experimentos variaram-se a quantidade mássica dos agentes espessantes em termos de porcentagem mássica total da mistura etanol-água, que no caso para a graduação fixa de 72° GL tem-se 398,4 g de solução. O principal foco é analisar a viabilidade de produção para ambos percursos, bem como sua estabilidade ao longo do tempo.

Além disso, foi estudada a influencia na quantidade de trietanolamina na viscosidade do álcool gel produzido através do carbopol 940 na graduação de 72° GL, traçando um gráfico da quantidade de trietanolamina x viscosidade.

Foi feita análise visual do produto final com os diferentes tipos de espessantes, pois por se tratar de um produto que visa uma posterior comercialização, este aspecto é de grande importância na percepção do cliente e na aceitação do produto no mercado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 GELIFICAÇÃO COM HEMC A PARTIR DA DISPERSÃO NO ETANOL

A figura 11 mostra os resultados obtidos para diferentes composições em porcentagens de massa de solução a 72° GL para o uso de HEMC, pela dispersão do mesmo em todo volume de álcool (350ml) seguido da adição de água, todo procedimento realizado a 350 rpm com misturador tipo hélice durante 5 minutos de agitação.

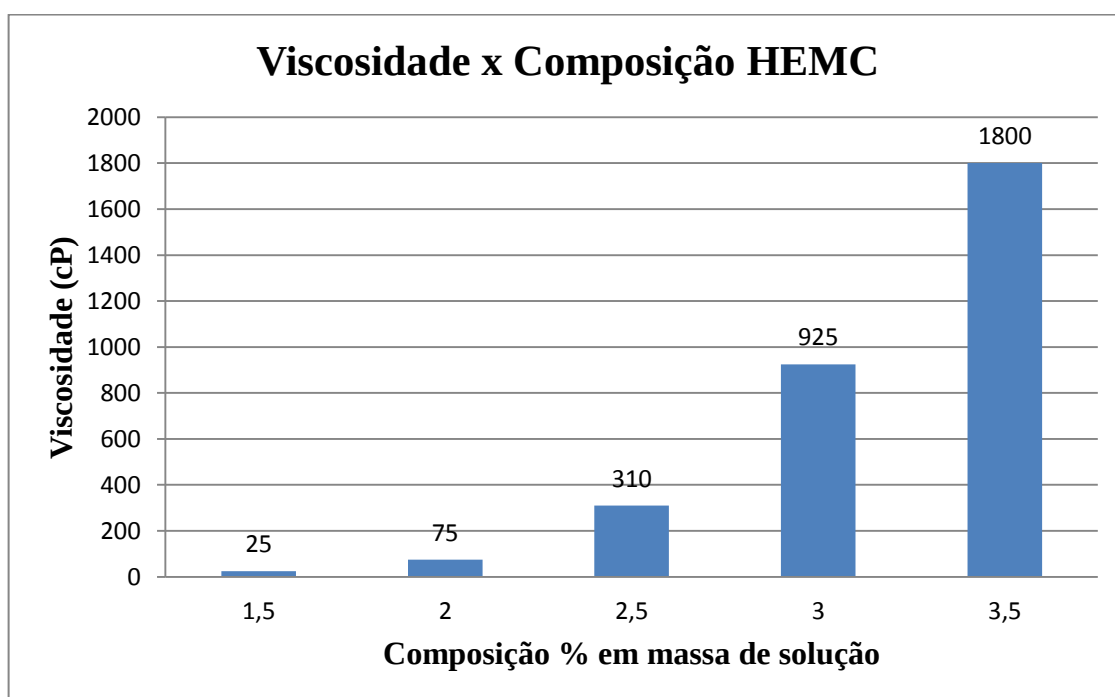


Figura 11 - Gráfico Viscosidade x Composição HEMC

Os dados obtidos foram de encontro ao previsto pela literatura visto que o rendimento das reações de hidrólise foi fortemente afetado pela grande concentração de etanol na dispersão do precursor, obtendo um baixo rendimento devido ao deslocamento do equilíbrio da reação de condensação e favorecendo a esterificação, desta forma o sol se mantém mais estável gelificando de maneira muito lenta ou se mantendo desta forma por tempo indeterminado.

Os resultados mostram que a única composição que se adequaria o mercado seria a de 3,5% mas que ainda assim com uma viscosidade considerada baixa e que aliado a um alto custo levando em consideração a necessidade de uma grande concentração do HEMC na solução, torna-se inviável seu uso neste tipo de metodologia.

Os ensaios do tempo de queima foram realizados adotando o padrão de 20 gramas para cada queima, realizada em triplicata, os resultados estão ilustrados na tabela 7.

Tabela 7 - Tempo de queima do HEMC em diferentes % mássicas

% HEMC	Viscosidade (cP)	Tempo de queima de 20g(s)
1,5	25	305,07
		309,22
		303,23
2	75	313,88
		319,54
		317,52
2,5	310	321,36
		329,96
		324,41
3	925	355,76
		361,45
		353,6
3,5	1800	363,33
		365,17
		362,08

A composição de 3,5 apresentou os maiores tempos de queima, que cresceu em paralelo com a viscosidade nas demais amostras, resultado esperado visto que uma das principais funções da viscosidade no álcool em gel para réchaud é retardar sua queima e garantir sua segurança na manipulação do produto, em concentrações mais baixas os tempos de queima foram bem menores devido as características do gel obtido estarem ainda muito próximas do álcool líquido ocasionando uma queima mais acelerada.

O estudo da viscosidade versus o tempo foi aferido, a figura 12 mostra os resultados obtidos.

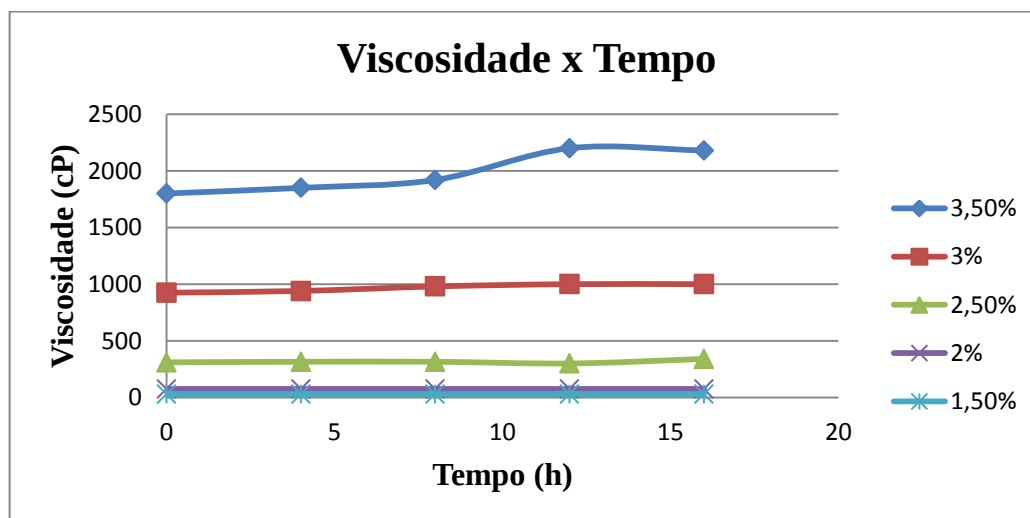


Figura 12 - Estabilidade da Viscosidade x Tempo (HEMC)

Com o decorrer do tempo, foi notado um crescimento em relação à viscosidade das amostras isso pode ser explicado que mesmo após a mistura as reações de hidrólise mesmo que de maneira lenta continuaram a acontecer, e foram mais perceptíveis aos ensaios com maior concentração do HEMC.

Foi observado com o passar de alguns dias, que todos os ensaios realizados nestas condições apresentaram o aparecimento de duas fases, composta por uma fase de gel mais densa, e uma fase sol sobrenadante, isso decorre do fato da transição sol-gel não ter acontecido de maneira completa, apresentando a coexistência dessas duas fases.

Após a realização dos experimentos é nítido que o uso de HEMC torna-se inviável seguindo esta metodologia, optando por continuar os procedimentos adotando-se uma alíquota para a dispersão do precursor seguido da adição de água para se tenha uma melhor etapa de hidrólise e melhor estabilização do gel formado.

5.2 GELIFICAÇÃO COM HEMC A PARTIR DA DISPERSÃO EM ALÍQUOTAS DE ETANOL

Com a composição e graduação alcoólica fixada em 1% m/m de HEMC e 72 ° GL respectivamente, foram realizados experimentos variando o volume de dispersão inicial de

etanol 96°GL sendo eles 75 ml, 100 e 150 ml, em agitação com impelidor helicoidal a 350 rpm por 5 minutos, os resultados obtidos foram:

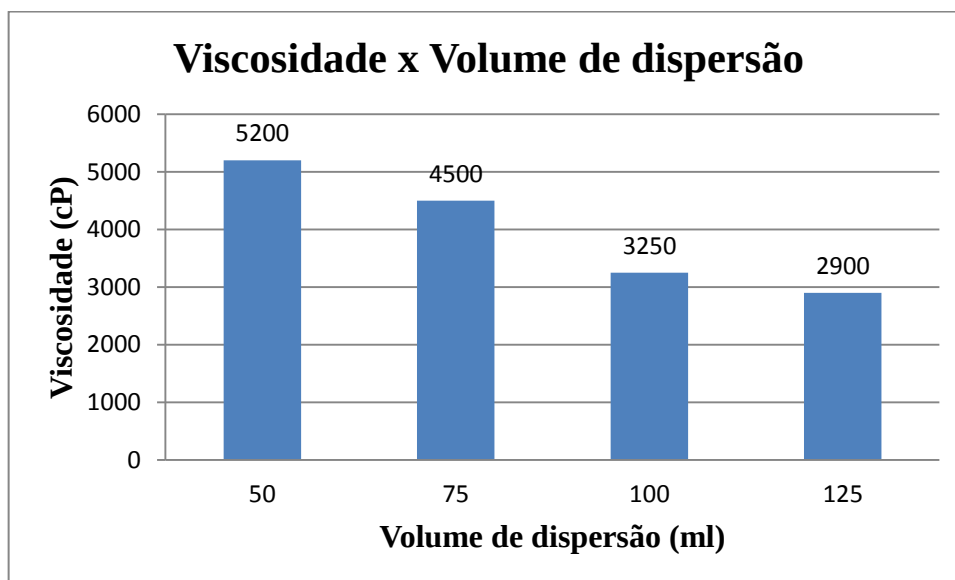


Figura 13 - Viscosidade x Volume da alíquota utilizada na dispersão

Os resultados obtidos através da dispersão do percussor em alíquotas de etanol foram satisfatórios, alcançando altas viscosidades mesmo em baixas concentrações do espessante, isto deixa claro a importância da etapa de hidrólise na gelificação e a necessidade de no momento inicial da dispersão ter-se uma quantidade majoritária de água em relação a de etanol.

A maior viscosidade final do álcool em gel foi obtida com alíquota de 50 ml de etanol, porém, durante sua dispersão ocorreu o aparecimento de flocos brancos não dissolvidos, isso é explicado pelo fato do volume de dispersão ser muito pequeno, ocorrendo uma saturação desta alíquota devido a grande quantidade de espessante no momento inicial, ocasionando uma aglutinação do percussor em vez de uma dispersão do mesmo o qual é objetivo da utilização desta metodologia através de alíquotas.

Desta forma para a concentração de HEMC a 1% m/m, a alíquota ótima para a fabricação é de 75 ml, a qual obteve uma boa viscosidade do produto e não apresentou problemas de dissolução.

A figura 14 mostra o gel “primário” para a alíquota de 75 ml extremamente viscoso e sem a presença de floculações, nota-se sua viscosidade elevada pela grande presença de bolhas de ar aprisionadas no interior do gel.

A figura 15 mostra para a alíquota de 50 ml a problemática da flocculação do HEMC quando colocado em pouco volume de etanol ocasionando uma saturação deste meio.



Figura 14 - "Gel Primário" extremamente viscoso e sem flocculações

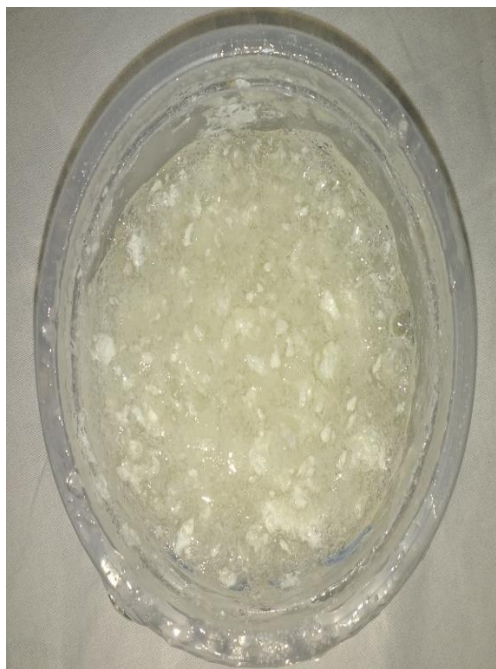


Figura 15 - Flocculação problemática presente na alíquota de 50 ml

Para analisar-se a estabilidade do gel e constatar que a transição sol-gel se deu de maneira esperada, foi feito o acompanhamento dos géis formados ao longo do tempo, bem como a aferição de sua viscosidade, seguem os dados obtidos:

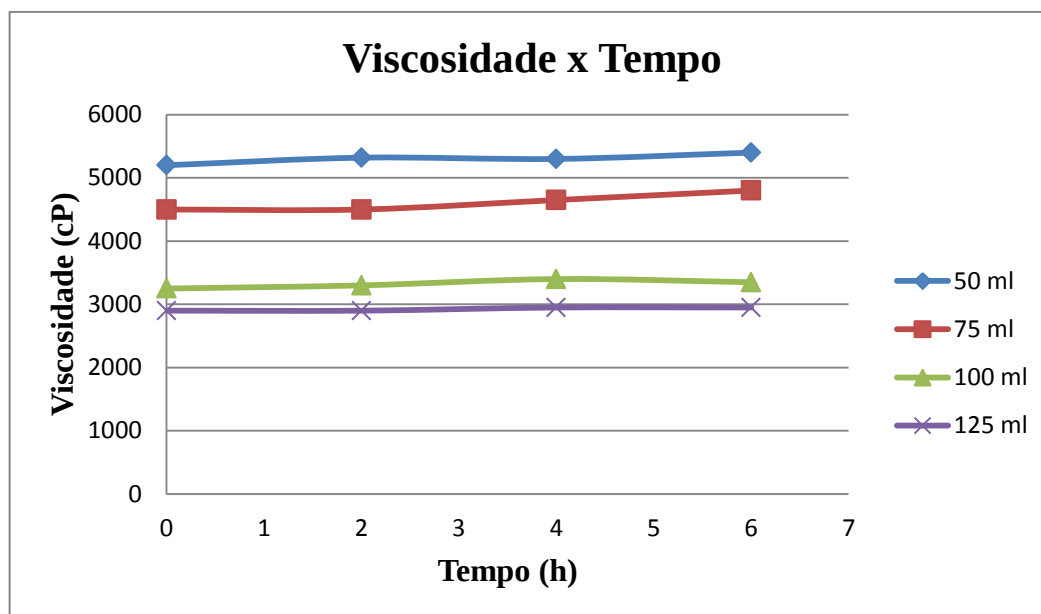


Figura 16 - Estabilidade do gel formado a partir das alíquotas

Como se pode observar os géis se mantiveram basicamente estáveis com relação a viscosidade apresentando pequenas variações durante este tempo, o que demonstra que a hidrólise aconteceu por completo durante a etapa de adição de água nas alíquotas. Diferentemente dos experimentos anteriores não ocorreu a separação de fases entre o sol e o gel, mostrando a boa estabilidade do gel formado, sendo ponto importante para um produto que precisa ter um tempo de prateleira razoável.

Tabela 8 - Tempo de queima do gel obtidos através da metodologia das alíquotas

Volume de dispersão (ml)	Viscosidade (cP)	Tempo de queima
50	5200	365,67
		363,98
		370,85
		363,23
75	4500	365,2
		363,66
		355,37
100	3250	360,34
		362,93
		350,54
125	2900	353,44
		358,65

Os resultados obtidos com os tempos de queima das amostras se mostraram satisfatórios para todos os experimentos com altos tempos de queima, se destacando aqueles que apresentaram maior viscosidade.

5.3 VARIAÇÕES DAS GRADUAÇÕES ALCÓOLICAS DOS GÉIS PRODUZIDOS

Definido uma metodologia para a obtenção do álcool em gel a partir do HEMC e com uma metodologia já consolidada do Carbopol 940, foram realizados teste na produção de géis com teores alcoólicos mais elevados para a análise do comportamento destes espessantes em diferentes graduações ao longo do tempo. Os resultados exibidos a seguir foram para a concentração de HEMC de 1 % m/m de solução etanol-água, e a 0,7% m/m de carbopol 940 com 0,035% m/m de trietanolamina. Para as graduações °GL foram utilizados 350 ml de etanol para todos os ensaios, com variação na quantidade de água inserida, que para as graduações de 72, 76 e 80°GL foram respectivamente 117, 92,1 e 70 ml.

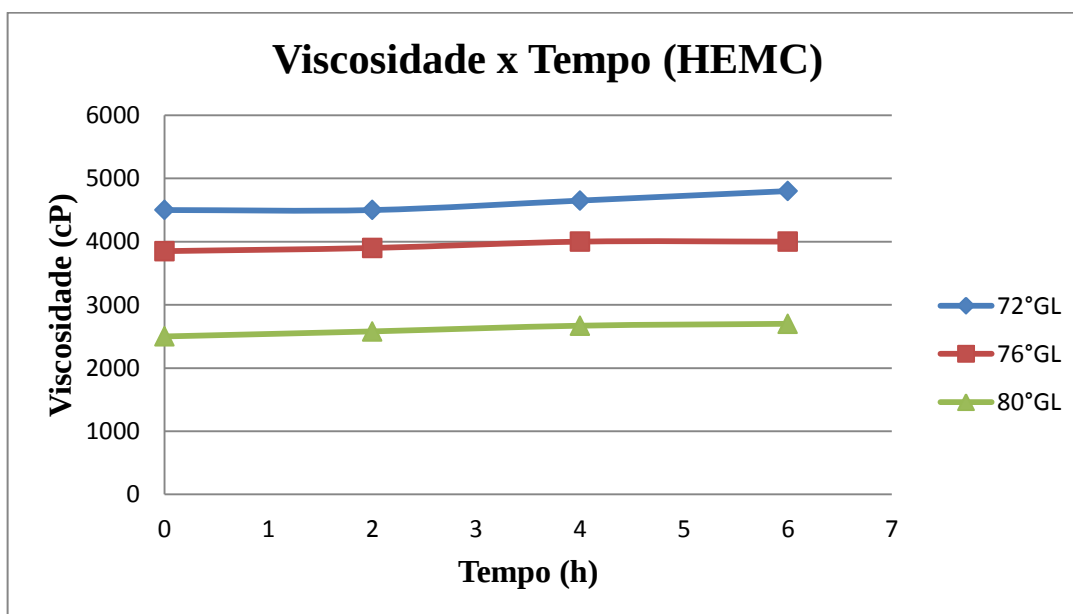


Figura 17 - Gráfico de estabilidade para diferentes graduações alcoólicas (HEMC)

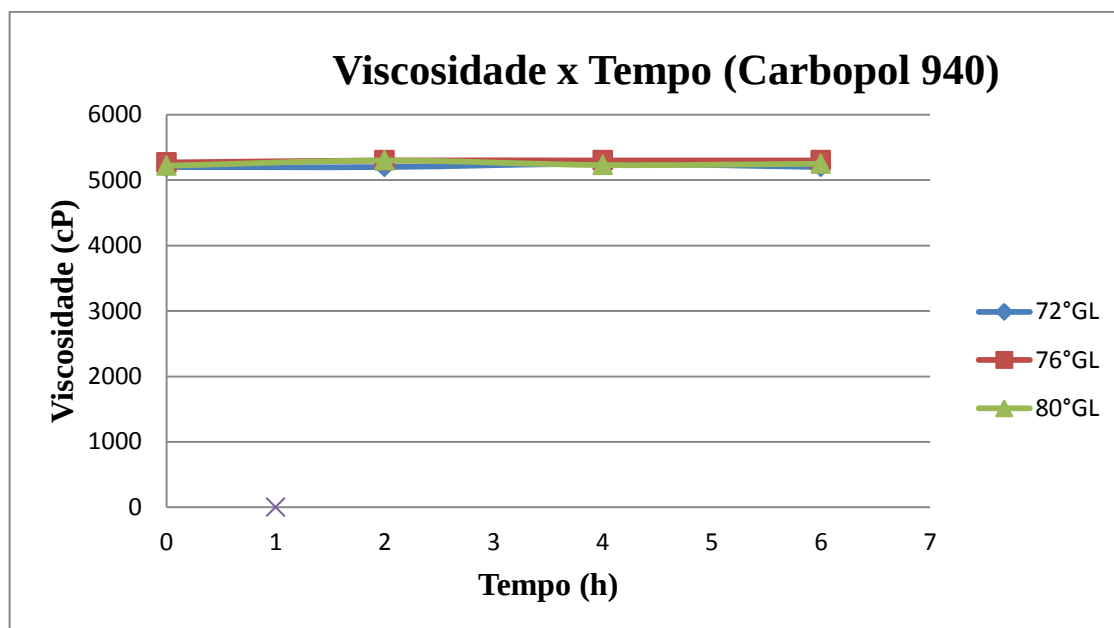


Figura 18 - Gráfico de estabilidade para diferentes graduações alcoólicas (Carbopol 940)

Após a análise gráfica é nítida a diferença de sensibilidade à graduação alcoólica entre os dois tipos de espessantes, o carbopol 940 se comportou de maneira estável, apresentando nenhuma diferença em sua viscosidade final para as diversas graduações alcoólicas, já o HEMC se mostrou extremamente sensível à diminuição da quantidade de água presente no sistema, isso mostra uma maior flexibilidade do carbopol em relação ao HEMC, podendo ser utilizado em graduações alcoólicas elevadas sem prejuízo em relação a viscosidade do produto. Isso reforça o fato que a propriedade espessante da hidroxetil-metilcelulose depende exclusivamente da hidrólise e da presença de água, já o mecanismo de espessamento do carbopol é fortemente dependente do pH do meio.

Tabela 9 - Tempos de queima para diferentes graduações alcoólicas (HEMC)

HEMC		
°GL	Viscosidade (cP)	Tempo de queima
72	4500	363,23
		365,2
		363,66
		355,6
76	3850	358,74
		340,67
		317,65
		314,54
80	2500	320,77

Tabela 10 - Tempos de queima para diferentes graduações alcoólicas (Carbopol)

Carbopol 940		
°GL	Viscosidade (cP)	Tempo de queima
72	5200	366,65
		357,84
		352,24
		356,88
76	5270	359,04
		348,95
		337,36
		340,61
80	5220	340,61
		332,7

Em ambos os espessantes os ensaios de tempo de queima para as graduações de 72 e 76° GL se mantiveram próximos com leve diferença entre si, para o HEMC a 80°GL notou-se uma grande diferença de rapidez na queima do gel, além de sua viscosidade ser bem menor que a das graduações anteriores, o alto teor alcoólico gerou uma chama com labaredas altas, ocasionando uma queima mais acelerada e descontrolada, afetando a segurança do produto. Como a graduação alcoólica não afetou a viscosidade no gel produzido a partir do carbopol 940, a rapidez na queima observada na graduação mais alta (80°GL) se deve principalmente a pouca presença de água, que auxilia junto com a viscosidade a um retardamento e controle sobre a labareda formada, que assim como no HEMC a 80°GL foi observada uma chama visivelmente maior que as das graduações menores.

5.4 VARIAÇÕES DAS PERCENTAGENS MÁSSICA DOS ESPESSANTES NOS GÉIS

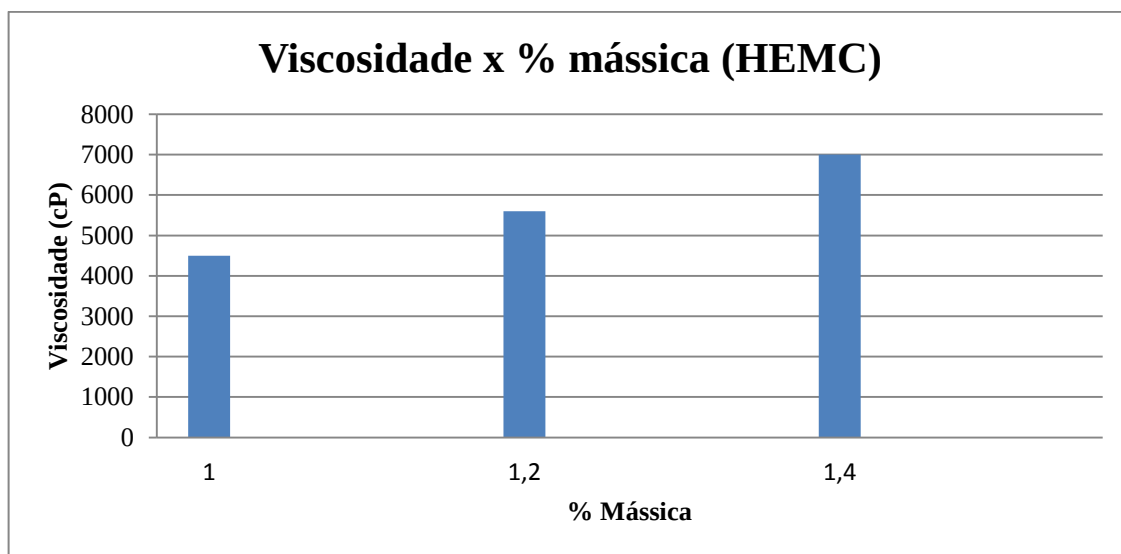


Figura 19 - Gráfico da viscosidade x % mássica (HEMC)

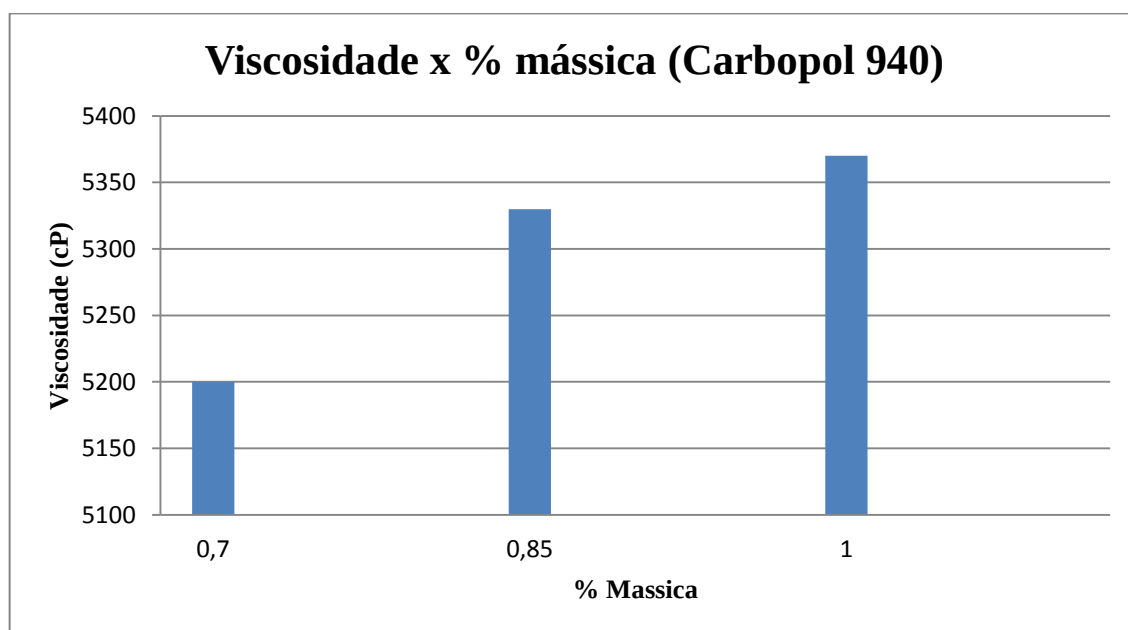


Figura 20 - Gráfico da viscosidade x % mássica (Carbopol 940)

O HEMC melhorou consideravelmente sua viscosidade com o aumento da percentagem mássica na composição do álcool em gel, a elevação da viscosidade se deve ao fato de ter uma maior disponibilidade de moléculas para reagir com a água, aumentando a taxa de hidrólise. O carbopol por sua vez, alterou pouco sua viscosidade com uma maior percentagem, isso mostra que sua viscosidade é alterada principalmente pela neutralização

com trietanolamina, que é o reagente limitante neste caso, limitando o aumento de sua viscosidade.

Para o ensaio de HEMC com 1,4% ocorreu a floculação do meio na dispersão, com o aumento da quantidade mássica do espessante a alíquota utilizada saturou ocasionando a floculação de pequenas partículas de HEMC insolúveis, tornando-se um problema que pode ser solucionado com o aumento da alíquota utilizada para este valor de composição, mas que certamente diminuiria um pouco a viscosidade alcançada.

Tabela 11 - Tempos de queima para diferentes % mássicas (HEMC)

HEMC		
%	Viscosidade (cP)	Tempo de queima
1	4500	355,65
		360,84
		349,24
		363,86
1,2	5600	359,94
		365,03
		369,22
1,4	7000	362,15
		367,76

Tabela 12 - Tempos de queima para diferentes % mássicas (Carbopol 940)

Carbopol 940		
%	Viscosidade (cP)	Tempo de queima
0,7	5200	363,65
		357,81
		352,24
		353,36
0,85	5330	360,24
		366,7
		358,96
1	5370	357,88
		360,74

Para viscosidades mais elevadas obtidas com HEMC como esperado o tempo de queima se estendeu, porem, após a queima notou-se uma maior borra (resíduo restante pós queima) para composições elevadas, este resíduo restante é prejudicial para a queima pois seu

acumulo faz com que a chama se apague constantemente. Para o carbopol 940 o tempo pouco se alterou com o aumento da % mássica utilizada.

A quantidade de trietanolamina utilizada na produção do gel a partir do carbopol foi variada para análise de sua influencia na viscosidade.

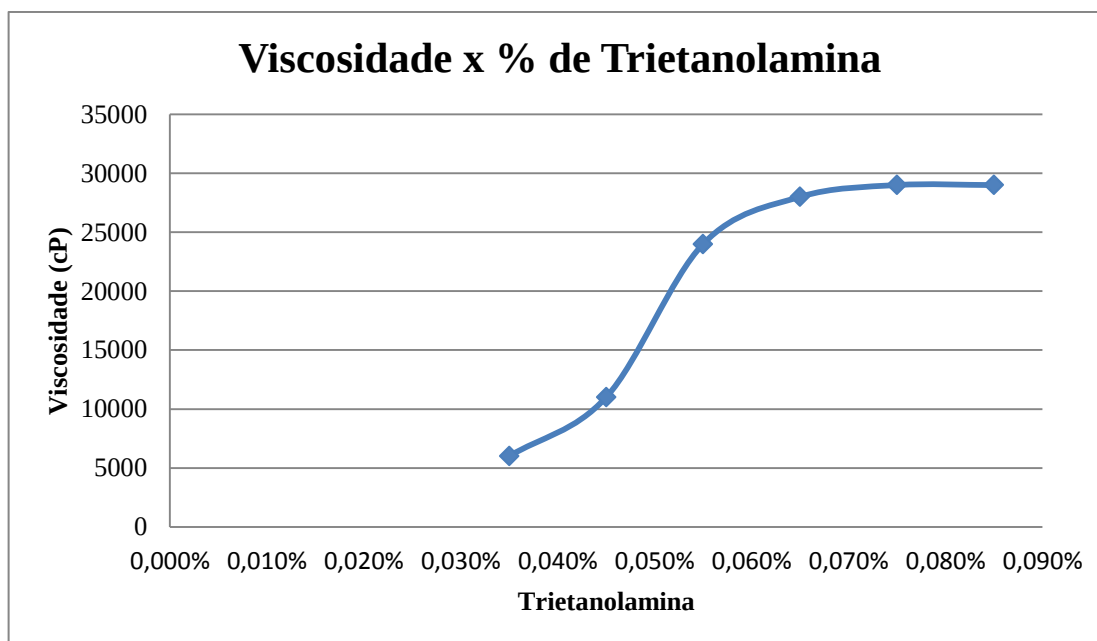


Figura 21 - Gráfico de comportamento da viscosidade com a adição de trietanolamina

Com a variação da porcentagem utilizada notou-se uma maior sensibilidade a esta mudança nos primeiros aumentos que logo após uma elevação brusca na viscosidade ela tende a se estabilizar. Como é visto na literatura a gelificação a partir do carbopol se dá com a neutralização do carbômero, com o excesso de trietanolamina na solução a neutralização se dá de forma mais efetiva, e assim que se completa e tende a estabilizar quando alcança certo limite.

5.5 ANÁLISE VISUAL DO ÁLCOOL EM GEL PRODUZIDO



Figura 22 - Gel produzido a partir do carbopol 940 **Figura 23** - Gel produzido a partir de HEMC

Foi observado que o gel produzido a partir do carbopol 940 (Figura 22) apresenta um aspecto mais translúcido, enquanto o gel a partir do HEMC (Figura 23) aparenta uma tonalidade um pouco amarelada, o fenômeno acontece por razão do carbopol ser um material mais puro, e devido as impurezas presentes no HEMC dão a ele esta tonalidade, mas que pode ser contornada com a aplicação de um corante, como podemos ver na figura 24:



Figura 24 - Gel produzido a partir de HEMC com corante

6 CONCLUSÃO

A graduação alcoólica de 72 ° GL ou 67,05 INPM se mostrou satisfatória, obtendo bons resultados para ambos espessantes, apresentando boa viscosidade e tempo de queima duradouro, mantendo as principais características do álcool em gel comercializado que é a da segurança e a de tempo de queima elevado.

O estudo de ambos os percussores deixou clara a diferença na transição sol-gel de espessantes de diferentes naturezas, confirmando o que dispunha na literatura sobre estes mecanismos de transição.

A produção do álcool em gel para réchaud a partir do percussor HEMC a 72° GL se mostrou viável como substituto a altura do carbopol 940, tornando uma boa alternativa na produção deste nesta graduação. Para graduações alcoólicas maiores o HEMC se mostrou limitado devido a forte influencia da quantidade de água em sua viscosidade final, sendo assim para fins de produção em graduações elevadas o carbopol se mostrou mais estável.

Para a ampliação em escala industrial a 72° GL a utilização do HEMC como agente gelificante proporcionaria uma economia de 40% na produção, além de dispensar a etapa de catalise e consequentemente o uso da trietanolamina em sua formulação. O custo operacional para os dois processos são basicamente os mesmo já que utilizam o mesmo maquinário necessário para produção.

Para maiores viscosidades foi notado no HEMC a influencia da água e sua % mássica na produção, sendo assim, caso seja requerido viscosidades maiores no produto desejado a partir do HEMC, é de interesse aumentar a quantidade de água ou aumentar a % mássica utilizada do espessante, tomando os devidos cuidados na alíquota utilizada, devido às peculiaridades em sua metodologia de produção. Para o carbopol 940 foi observado que ele é afetado principalmente pela quantidade de trietanolamina utilizada na neutralização, não sendo influenciado de maneira significativa pela % mássica utilizada ou pela presença de mais ou menos água na solução.

A metodologia através de alíquotas para a produção do gel a partir do HEMC se mostrou eficiente, pois uma produção com metodologia semelhante ao do carbopol requereria uma grande concentração de espessante para obter baixas viscosidades, o que tornaria um processo de baixo rendimento e economicamente inviável. Como visto a de melhor comportamento foi a alíquota de 75 ml, o que representa em porcentagem 21,43% do álcool total utilizado.

Os dois espessantes apresentaram boa estabilidade com o tempo, mantendo suas viscosidades praticamente constantes, o que é de interesse tratando-se de um produto que necessita de um tempo de prateleira.

REFERÊNCIAS

ALDUNATE, J.L.C.B.; FERRARI NETO, O.; TARTARE, A.; ARAUJO, C.A.L.; SILVA, C.C.; MENEZES, M.A.J, et al. Análise de 10 anos de casos de queimaduras por álcool com necessidade de internação em hospital quaternário. **Rev Bras Queimaduras**, 2012;11(4):220-225.

ANVISA. **Álcool gel é mais seguro**. 2002. Disponível em: <http://www.ccs.saude.gov.br/visa/publicacoes/arquivos/alcool_gel_Anvisa.pdf>. Acesso em: 20 out. 2018.

BARNES, H. A.; J.F., H.; WALTERS F.R.S, K. **An introduction to rheology**. 3. ed. Amsterdam, London, New York, Tokyo: Elsevier, 1993.

BOSTRÖM P.; SUNDBERG, K. **Éter de celulose não-iônico e seu uso**. 2004.

BRASIL POSTOS. **Conheça os Tipos de etanol combustível**. 2013. Disponível em: <<https://www.brasilpostos.com.br/noticias/combustiveis-2/conheca-os-tipos-de-etanol-combustivel/>>. Acesso em: 20 out. 2018.

BREA, F.M.; GUIMARÃES, M.B.; SILVA, Charlie. **Influência dos diversos tipos de éteres de celulose nas propriedades das argamassas colantes**. VIII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, 2009.

BRINKER, J.; SCHERER, G **Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic Press, Boston, 1990.

BULICHEN, D.; KAINZ, J.; PLANK, J. Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent. **Cement and Concrete Research**, 42 (2012) 953-959.

CALBO, L.J. Associative thickeners In: **Handbook of Coatings Additives**, vol 2, 1992.

CRUZ, S. F. **Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir do caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. IPT, São Paulo, 1988.

ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA. Disponível em: <www.britannica.com/science/ge>. Acesso em: 20 set. 2018.

GLOBAL BRITANNICA. Disponível em: <<http://global.britannica.com/science/sol-colloid>>. Acesso em: 18 set. 2018.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T. ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **Weinheim**, DE, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.

LICHT, F.O. "Ethanol: World Production, by Country," table, **World Ethanol and Biofuels Report**, vol. 4, n. 17 (9 May 2006), p. 395.

MANOCHIO, C. **Produção de bioetanol de cana-de-açúcar, milho e beterraba: uma comparação dos indicadores tecnológicos, ambientais e econômicos**. (Trabalho conclusão curso Engenharia Química). 2014. 35 p. Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas MG. 2014.

MARTIN, A. **Physical Pharmacy**. 4. ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1993. p. 153-476.

MASIERO, G.; LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia. **Rev. bras. polít. int.**, Brasília, v. 51, n. 2, p. 60-79, Dec. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-73292008000200005&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 20 out. 2018.

MCCABE, W.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. ed. Nova York: McGraw-Hill Science, 2004;

NOVA CANA. **Tipos de etanol combustível**. Disponível em: <<http://www.novacana.com/etanol/tipos-combustivel/>>. Acesso em: 20 out. 2018.

OLIVEIRA L.V.H.; FRAGA R.L.; SOUZA, M.E.; INGRID X.A.; SOUZA B.K.; CINTRA, B. Análise dos acidentes por queimadura com álcool líquido em Unidade de Tratamento de Queimados em Sergipe. **Rev Bras Queimaduras**, 2016;15(4):235-239.

PAIVA, H. et al. Effects of a Water-Retaining Agent on the Rheological Behaviour of a Single Coat Render Mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 7, p. 1257-1262, 2006.

PEIFER, Maria Tereza. **Estudo da influência de formulações com espessante acrílico em sistemas pigmentados de alto PVC**. Rio de Janeiro, 2006.

PERIN, U.P. **A aplicabilidade do Valuation pelo método de fluxo de caixa descontado: O Caso da COSAN S/A**. Florianópolis, 2008.

SAVAGE. A. B. **Encyclopedia of Polymer Science and technology**. Interscience: Nova York, 1965.

SOUZA, Thiago Vasques de. **Uma nova forma de caracterização do espessamento de látexes acrílicos**. 2016. 50f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

TAKAHASHI, K.; ARAI, K.; SAITO, S. **Power correlation for anchor and helical ribbon impellers in highly viscous liquids**. 1980. 4 p. Artigo (Graduação de Engenharia Química) - Departamento de engenharia química, Tohoku University, Sendai, 1980.