



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

IVALDO DE ARAÚJO GOMES

**ESTUDO DO USO DE HPMC OU HEMC COMO PRECURSOR NA
PRODUÇÃO DE ÁLCOOL GEL COMBUSTÍVEL**

JOÃO PESSOA

2018

IVALDO DE ARAÚJO GOMES

**ESTUDO DO USO DE HPMC OU HEMC COMO PRECURSOR NA
PRODUÇÃO DE ÁLCOOL GEL COMBUSTÍVEL**

Trabalho final de curso apresentado
como requisito parcial para obtenção do
título de bacharel em Engenharia
Química da Universidade Federal da
Paraíba – UFPB.

Orientador:

Prof.: Dr. Vital de Souza Queiroz

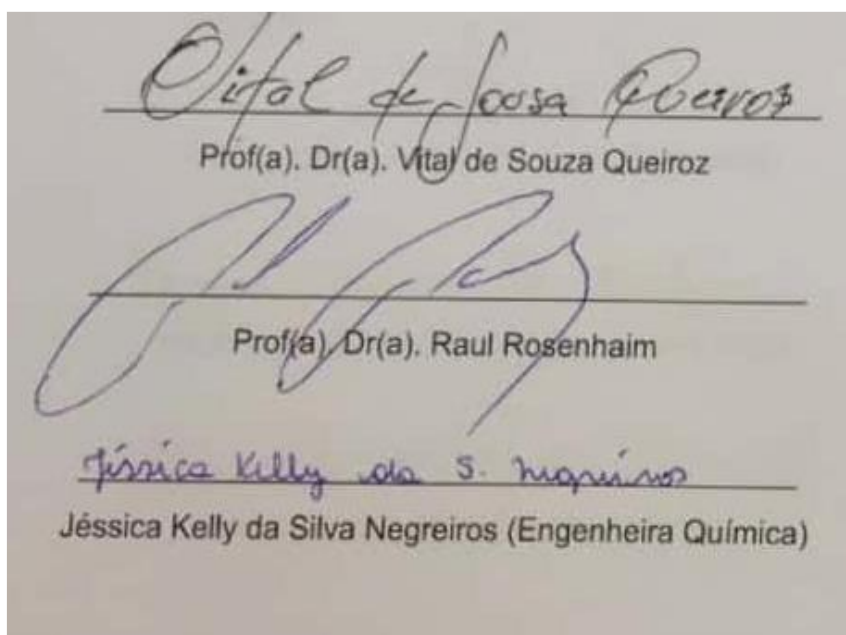
JOÃO PESSOA

2018

Ivaldo de Araújo Gomes

**ESTUDO DO USO DE HPMC OU HEMC COMO PRECURSOR NA
PRODUÇÃO DE ÁLCOOL GEL COMBUSTÍVEL**

Trabalho final de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, sob apreciação da Banca Examinadora:



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

Prof(a). Dr(a). Raul Rosenhaim

Jéssica Kelly da S. Negreiros

Jéssica Kelly da Silva Negreiros (Engenheira Química)

Aprovado em 20 de Junho de 2018.

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

G633e Gomes, Ivaldo de Araujo.

Estudo do uso de HPMC ou HEMC como precursor na
produção de álcool gel combustível / Ivaldo de Araujo
Gomes. - João Pessoa, 2018.

46 f. : il.

Orientação: Vital de Souza Queiroz.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. HPMC. 2. HEMC. 3. álcool etílico em gel. 4. sol-gel.
I. Queiroz, Vital de Souza. II. Título.

UFPB/BC

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria Aída de Araújo Gomes, que sempre foi o fundamento sólido que sustenta minha personalidade, sendo assim patrona de quaisquer conquistas que eu venha a alcançar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus colegas de curso e aos professores do departamento de engenharia química que contribuíram significativamente para minha formação não só academicamente, mas como pessoa no sentido mais amplo do termo, em especial ao professor Vital de Souza Queiroz e o laboratório piloto de química pelo incentivo e orientação.

“Omnis stultitia laborat fastidio sui.”

Lucius Annaeus Seneca

RESUMO

Com a finalidade de produzir álcool etílico em gel com HPMC ou HEMC, estudou-se os princípios da ciência sol-gel, remetendo as tentativas de definir sol e gel, e como aconteceria a transição entre as duas conformações. Conhecidas as generalizações, estudou-se as especificidades do HPMC e do HEMC no intuito de fundamentar como poderiam ambos serem usados como precursores neste processo. Visto isso, ficou claro tratar-se de uma transição sol-gel hidrolítica, onde a hidrólise, e portanto a água, teria um papel fundamental.

Optou-se por emular uma produção em batelada fechada, que é o padrão utilizado com outros precursores para essa transição, onde o precursor seria adicionado ao sistema etanol/água já nas devidas proporções do produto final e em paralelo foi proposto uma metodologia onde o HPMC ou o HEMC seria disperso em uma alíquota do álcool que seria usado no processo, onde na dispersão seria adicionada toda a água necessária para alcançar as especificações do produto final (inicialmente 72 °GL ou 67,05 INPM) até que formasse um gel “primário”, então adicionou-se no sistema o restante do álcool, diluindo o gel primário para a formação do gel final. Quando a alíquota mais eficiente foi encontrada, testou-se a produção do gel com os precursores para menos quantidade de água no sistema (implicando maiores °GL e INPM). Assim sendo, foram tomados as durações de queima de todos os géis produzidos. A metodologia provou-se satisfatória e eficiente, produzindo géis com atributos suficientes para a comercialização.

Palavras chaves: HPMC, álcool etílico em gel, etanol em gel, sol-gel, HEMC.

ABSTRACT

With the purpose of producing ethyl alcohol gel with HPMC or HEMC, we studied the principles of sol-gel science, referring to the tentative to define sol and gel and how could happen the transition between this two conformations. Acknowledged the general, we studied the specifics of HPMC and HEMC in order to substantiate how both could be used as precursors in this process. Seen this, it was clear that this was a hydrolytic sol-gel transition, where the hydrolysis, and so the water, should have a central play.

We opted to emulate a production in a closed batch, which is the standard utilized with others precursors for this transition, where the precursor would be feed to the system ethanol/water already in due proportions of the final product and in sequence it was proposed a methodology where the HPMC or the HEMC would be disperse in an aliquot of alcohol which would be used in process, where in the dispersion would be added all water necessary to achieve the specifications of the final product (initially 72°GL or 67,05 INPM) until it formed a “primary” gel, then it is added the remaining alcohol in the system, diluting the primary gel to the formation of the final gel. When the aliquot more efficient was found, it was tested a gel production with the precursors for less water in the system (implying larges °GL and INPM). Therefore, were taken the burn duration of all gels produced. The methodology prove itself to be satisfactory and efficient, producing gels with sufficient attributes to commercialization.

Keywords: HPMC, ethyl alcohol gel, ethanol gel, sol-gel, HEMC

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura molecular do HPMC	20
Figura 2 - Dispersão problemática do HPMC com formação de flocos brancos	21
Figura 3- Diagrama representativo do processo de gelificação.....	23
Figura 4- Configurações geométricas de impelidores âncoras e helicoidais.....	26
Figura 5 - Impelidor helicoidal.....	28
Figura 6 - Misturador elétrico digital	28
Figura 7 - Viscosímetro analógico.....	28
Figura 8 - Diagrama representativo do processo de gelificação com HPMC ou HEMC.	31
Figura 9 - Viscosidade vs. percentual de massa de HPMC pela massa total de mistura	33
Figura 10 - pH vs. percentual de massa de HPMC pela massa total de mistura	33
Figura 11 - Viscosidade vs. tempo para as composições respectivas de HPMC.....	34
Figura 12 -Viscosidade vs. percentual de massa de HEMC pela massa total de mistura	35
Figura 13 - pH vs. percentual de massa de HEMC pela massa total de mistura	36
Figura 14 - Viscosidade vs. tempo para as composições respectivas de HEMC	36
Figura 15 - Viscosidades iniciais para cada volume de dispersão com o HPMC	38
Figura 16 - Viscosidades iniciais para cada volume de dispersão com o HEMC	38
Figura 17 - Viscosidade vs. tempo para os respectivos volumes de dispersão com HPMC	39
Figura 18 - Viscosidade vs. tempo para os respectivos volumes de dispersão com HEMC	39
Figura 19- Viscosidade vs. tempo para os respectivos INPM com HPMC.....	41
Figura 20 - Viscosidade vs. tempo para os respectivos INPM com HEMC	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados obtidos das amostras aleatórias	29
Tabela 2 - Cronometragem de queima para os primeiros ensaios com HPMC	35
Tabela 3 - Cronometragem de queima para os primeiros ensaios com HEMC	37
Tabela 4 - Cronometragem de queima para os experimentos de dispersão com HPMC	40
Tabela 5 - Cronometragem de queima para os experimentos de dispersão com HEMC	40
Tabela 6 - Cronometragem de queima para os experimentos de variação de INPM com HPMC	42
Tabela 7 - Cronometragem de queima para os experimentos de variação de INPM com HEMC.....	43

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	QUÍMICA SOL-GEL	16
2.2	HPMC E HEMC.....	19
2.3	PROCESSO DE GELIFICAÇÃO	23
2.4	SISTEMA DE AGITAÇÃO.....	25
3.	OBJETIVOS.....	27
3.1	OBJETIVO GERAL.....	27
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4.	METODOLOGIA	27
4.1	MATERIAIS.....	27
4.2	ANÁLISE DAS AMOSTRAS ALEATÓRIAS DO MERCADO	29
4.3	GELIFICAÇÃO A PARTIR DA SOLUÇÃO ETANOL/ÁGUA.....	30
4.4	GELIFICAÇÃO A PARTIR DA DISPERSÃO PRÉVIA DO PRECURSOR.....	31
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
5.1	GELIFICAÇÃO A PARTIR DA SOLUÇÃO ETANOL/ÁGUA.....	32

5.2	GELIFICAÇÃO A PARTIR DA DISPERSÃO PRÉVIA DO PRECURSOR.....	37
6.	CONCLUSÕES	43
7.	REFERÊNCIAS.....	45

1. INTRODUÇÃO

A indústria sucroalcooleira é significativa parcela da economia brasileira. O Brasil é o maior produtor de açúcar e o segundo maior de etanol do mundo, atualmente este último demonstra uma notória flexibilidade quanto sua aplicação, sendo amplamente consumido tanto na forma de combustível automotivo, seja enquanto componente majoritário da mistura combustível ou enquanto aditivo em outras misturas, como também na forma gelificada para uso asséptico. Sua utilização como combustível ganhou destaque a partir dos programas governamentais que fomentavam o uso de combustíveis comerciais renováveis. Além do interesse crescente na substituição de derivados de petróleo, a redução de emissões de gases poluentes e a mitigação do efeito estufa têm provocado uma grande demanda por essa fonte de energia. (BRAIBANTE et al, 2013).

Porém, álcool etílico em gel para uso combustível em réchauds e fogareiros é uma utilização do etanol um tanto obscura para a grande maioria das pessoas, mas o mercado que promove sua demanda, como bares, restaurantes e hotéis, representa um dos setores mais estáveis e pujantes do país. Segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) em 2017, o brasileiro gastava cerca de 25% de sua renda com alimentação fora do próprio lar, a ABRASEL no mesmo ano (Associação de Bares e Restaurantes) estimava que o setor represente uma fatia de 2,7% do PIB brasileiro. Em relação ao crescimento dos rendimentos do setor, em 2015 cresceu 6,2%, em 2016 5,2% e em 2017 estimava-se um crescimento de 10,9%, números que animam qualquer perspectiva de negócios, mesmo com a economia brasileira passando por um dos piores momentos de sua história no sentido da evolução da atividade econômica. Especificamente os hotéis a Pesquisa de Serviços de Hospedagem (PSH), realizada pelo IBGE em convênio com o Ministério do Turismo, relata que em todo Brasil no ano de 2016 haviam 31,3 mil estabelecimentos de hospedagem no país, a Paraíba teria 381 com um percentual de participação nacional de 1,2%, João Pessoa cotava com 16 estabelecimentos para cada 100.000 habitantes.

Verificada a robustez destes setores supracitados, deduz-se que a produção de álcool em gel para alimentar os réchauds, que por sua vez mantém aquecidos os alimentos servidos pelos mesmos, conserva um potencial para uma valiosa oportunidade para microprodutores. O objetivo desse trabalho é viabilizar uma forma de produzir o álcool em gel através do uso de

um gelificante mais barato e de fácil aquisição em relação aos que são geralmente usados para este fim, como o carbopol 940 ou 980.

O HPMC (hidroxipropilmetilcelulose) e o HEMC (hidroxietilmetilcelulose) são polímeros derivados da celulose com alta capacidade de molhagem e altíssima velocidade de hidratação, sendo amplamente utilizados pelos mais diversos setores da indústria, é fácil encontrar suas aplicações desde cápsulas de medicamentos e culinária até aditivos para argamassa e cimento na indústria civil, além disso há muitos estudos recentes para a sua ampliação em diversos outros setores. Com tamanha flexibilidade no uso, esses polímeros têm uma capilaridade enorme e o fato de serem usados também em consumo humano garantem que sejam de fácil aquisição, de oferta consistente e preços estáveis, o que por si só oferece uma grande praticidade no fornecimento para o produtor do álcool em gel.

Sendo assim, precisaremos aqui adaptar uma produção simples de álcool em gel que, no processo mais utilizado, consiste em um processo em batelada com controle de pH feito por bases com afinidade ao sistema etanol-água, como a trietanolamina, para as especificidades destes polímeros, evitando assim o uso de quaisquer aditivos ou de manipulação de temperatura, tornando um processo viável para microempreendedores.

O produto que é objetivo do nosso trabalho é ofertado no mercado local com uma variação considerável de parâmetros. Este trabalho serviu-se de três amostras aleatórias facilmente encontradas no mesmo para servir como parâmetro, mas é sabido que há neste nicho de mercado há produtos entre 70 até 82 °GL, com viscosidades que variam de 1500 até 8000 cP. Esta variação talvez seja explicada pela própria falta de regulação deste nicho, que para o público em geral é desconhecido e relativamente mal explorado comercialmente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Química Sol-Gel

O processo de gelificação é objeto de pesquisas que se consolidaram em uma bibliografia recente que abrange vastos mecanismos da transição de sol para gel, existe, no entanto, um esforço substantivo dos autores para apoiarem-se em claras e largamente aceitas definições de sol e de gel, para que assim seja possível delimitar com parâmetros objetivos

onde exatamente um sol começa a ser gel, este esforço não pode ser negligenciado neste trabalho.

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define sol como um sistema fluido coloidal de dois ou mais componentes. Porém essa definição geral claramente recorre a outro conceito que é o de coloide, essa que tem nesta definição a importância nuclear de distinguir um sol de qualquer outro sistema fluido. A própria IUPAC define coloidal como um estado de subdivisão, implicando que as moléculas ou partículas polimoleculares dispersos em um meio precisam ter, pelo menos, em uma direção, uma dimensão rigorosamente entre 1 nm e 1µm, ou em descontinuidades sistêmicas que se encontram distâncias desta ordem.

Se nós usarmos a definição da IUPAC algumas emulsões serão consideradas um sol, mas em muitos casos a fase dispersa, na qual é formada por gotículas líquidas particuladas, está excedendo o limite de 1 µm no qual define um coloide. Poderia ser melhor restringir a definição sem incluir emulsões que gerem alguma confusão. (INNOCENZI, 2016).

Porém esta definição exclui o caso de nanopartículas sólidas, metálicas ou semicondutores, já que ela cita deliberadamente que as partículas podem ser moleculares ou macromoleculares, mas não é difícil encontrar como exemplos de sol suspensões de nanopartículas de metais, no entanto esta contradição da definição normativa e do conceito prático não será explorada nesse trabalho já que a nossa partícula sólida é uma macromolécula.

As partículas em um sol não necessariamente precisam ter também nenhuma simetria particular ou forma geométrica, a forma e dimensões nos três eixos não são precisamente definidas apesar deste critério rígido imposto pela IUPAC, sendo assim as partículas podem ser amorfas ou cristalinas, porosas ou não e até mesmo subestruturas poliméricas.

Há definições mais flexíveis de sol, como a definição da enciclopédia britânica: “Sol em físico-química é um coloide (agregado de partículas muito finas em um meio contínuo) no qual as partículas são sólidas e o meio de dispersão é fluido.” Ou ainda como define Schubert (2012), um sol é uma suspensão estável de partículas coloidais em um líquido.

Sendo assim já podemos caracterizar o sistema etanol-água com o HPMC ou o HEMC disperso como um sol, mesmo sem precisar medir a exata distância entre as partículas dispersas, tratando assim de entender a transição deste sistema coloidal para gel.

Schubert (2012) define gel como uma porosa, tridimensionalmente contínua rede sólida cercando e suportando uma fase líquida contínua. Esta definição é muito abrangente e escassa de critérios objetivos para entender quando um sol torna-se um gel, mas já nos esclarece que essa transição se dá na aglomeração ou agregação das partículas suspensas no sol, porém estes agregados precisam exceder 1 μm para que não tenhamos ainda um sol, isso não é exatamente uma preocupação só uma fronteira entre sol e gel, já que as reações ou fenômenos que possibilitam a gelificação, geralmente, tornam o coloide em um sistema irreversível, mas isso não pode ser generalizado já que a mudança de algumas condições em alguns sistemas tornam a reversibilidade em algo possível.

É válido alertar que para nosso caso em particular o tamanho dos agregados não será um problema, já que é possível constatar que os agregados possuem mais que a medida exigida para deixar de ser um sol, aliás mesmo quando a gelificação falhar os agregados costumam ter poucos centímetros em, pelo menos, uma de suas dimensões.

Como viemos definir sol pelo que consta na IUPAC, deveríamos por dever de coerência fazer o mesmo com gel, portanto gel é, para a mesma, uma rede coloidal continua não-fluida ou de rede polimérica continua na qual é expandida através do volume recipiente por um fluido. Essa não contrasta com a já citada definição de Schubert (2012), exceto pelo fato de que para IUPAC o fluido expande a rede de partículas agregadas ou aglutinadas, ou seja, o fluido é também e talvez primordialmente um agente sobre a rede, nesse sentido o polímero agrega-se entre si e é espaçado pelo fluido, que definiria, por fim, sua forma.

Porém, sugere vários autores, que o líquido é enclausurado dentro ou através da rede sólida ou polimérica, mesmo que intuitivamente esta definição implicaria que qualquer remoção do líquido através de um processo de secagem ou evaporação produziria um colapso do sistema.

As duas definições mostraram-se insuficientes em seu propósito, já que ela mantém a imagem de duas fases distintas que agem uma sobre a outra mutualmente em um sistema. Essa dificuldade é conhecida há muito, exatamente por causa dessa coexistência bifásica, Henish (1970) já observava: “Um gel foi definido com um ‘sistema de dois componentes de natureza semissólida rico em líquido’ e ninguém é cotado de entreter ilusão sobre o rigor de tal definição.”. Mas há propriedades no gel que pode ser importante ressaltar, a resistência mecânica e a viscosidade, mesmo que pequena, a formação do gel é comumente associada a ela. O que nos remete a uma parte da definição da enciclopédia britânica onde diz que os géis

são colóides nos quais o meio líquido se tornaram viscosos o suficiente para comportarem-se mais ou menos como um sólido, o que nesse trecho é escasso de rigor científico contém um poder descritivo prático enorme.

Então depois dessa breve construção conceitual pode se entender o processo sol-gel como a formação de uma rede ou estrutura estável que é formada a partir de uma solução que transforma-se em um líquido precursor até um sol e daí um gel, ganhando assim viscosidade considerável. A ênfase na viscosidade nos foi oferecida pelas definições mais formais até as descrições mais sutis e essa propriedade será importante neste estudo e na caracterização do produto. Existem neste processo mais etapas do que é apreendido aqui, como a evaporação rápida do solvente levando o gel a uma rede seca ou até mesmo um monólito, porém elas não serão observadas neste trabalho, pois o objetivo do mesmo e a restrição imposta pela definição do produto final nos impede de promover essa evaporação.

2.2 HPMC e HEMC

O HPMC é um éter mono iônico comercializado como um pó estável, ou seja, preserva-se como tal mesmo sob uma longa exposição a umidade, diferente da maioria de espessantes e gelificantes, é solúvel em água fria, mas é insolúvel em água quente e solventes orgânicos, como o etanol (SAVAGE, 1965). Também conhecido como hipromelose, contém altíssimas viscosidades quando dissolvido na água, mesmo com pequenos percentuais do mesmo em relação a massa total de água.

A hipromelose atua, em meio aquoso, como o doador de prótons por causa dos grupos hidroxilas livres em cada um dos seus monômeros, tal como representada na figura 1, promovendo assim um sistema rico em prótons, sendo assim o pH do meio algo a ser tomado em consideração. (Kubacková, 2016)

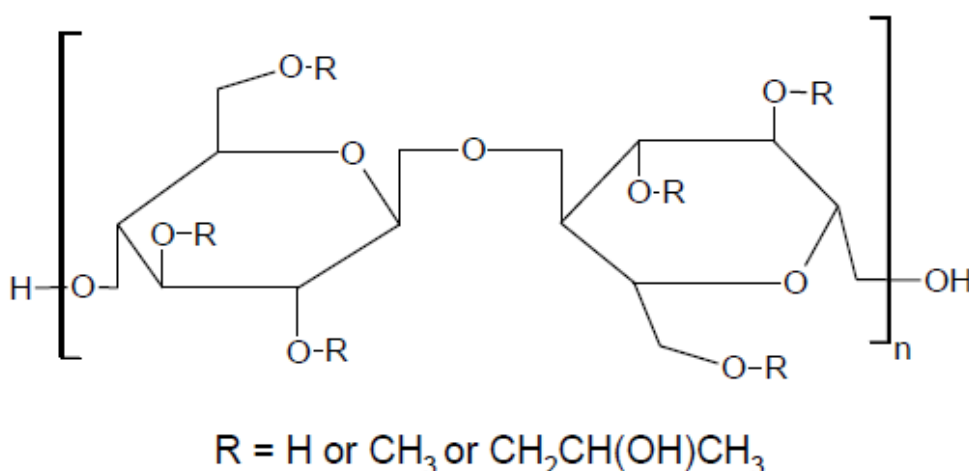


Figura 1- Estrutura molecular do HPMC

Fonte: Kubacková, 2016

A hipromelose é produzido a partir da reação da celulose encontrada em madeiras diversas ou nas fibras de algodão com óxido de propileno e monoclorometano em presença de soda cáustica, sendo assim difícil indicar que radical ocupou que sítio na celulose sendo estimado o conteúdo dos radicais metóxi e hidroxipropil sem saber exatamente a posição de cada um dos monômeros (SHAW, 1975).

Por isso a hipromelose é geralmente classificada como um polímero semissintético, pois ainda parte de uma base natural. Este processo de fabricação gera impurezas diversas o que garante uma cor amarelada tanto do pó quanto para a solução aquosa do mesmo, para uso humano a hipromelose é melhor refinada e as impurezas são praticamente eliminadas, e o gel formado a partir de sua solução aquosa é transparente e límpido. O HPMC utilizado neste trabalho, fabricado pela Sigma-Aldrich, possui número CAS 9004-65-3 e é para uso industrial ou laboratorial de cor amarelada, segundo o fabricante, possui um conteúdo de 28 até 30% de metóxi e um conteúdo de hidroxipropil de 7 até 12%. Alguns dos radicais nos monômeros são preenchidos por outras substâncias, inclusive metais alcalinos como o sódio, por isso é comum encontrar polímeros derivados de celulose relacionados a um desses metais.

Estas características iniciais já indicam, combinados ao que já sabemos até aqui sobre o processo sol-gel, que a quantidade de água no sistema é fundamental para a gelificação com HPMC, tornando esta uma gelificação hidrolítica, onde a água vai gerar a rede polimérica contínua que coexistirá no gel (SCIORTINO, 2005).

Assim como a hipromelose, o HEMC também é classificado como um polímero semissintético, produzido através de um processo análogo a partir de modificações da

celulose, porém com o tratamento por óxido de etileno, possui características similares a hipromelose porém com peso molecular e viscosidade de sua solução aquosa inferior.

Compartilha a estrutura molecular da hipromelose, possuindo o radical hidroxietil em detrimento do hidroxipropil, porém podendo ter um conteúdo um pouco maior do mesmo, por volta de 9% até 13% e com um conteúdo similar do radical metóxi. O HEMC usado neste trabalho foi fabricado pela Walocel possui número CAS 9032-42-2 é levemente amarelado tanto enquanto pó, como em solução aquosa e também possui alguns metais alcalinos nos sítios dos radicais.

Apesar de ambos serem solúveis em água fria, existe um problema em trabalhar com estes dois polímeros: a dispersão do pó no meio. Quando em contato com a água fria ambos tem a tendência de formar uma membrana gelatinosa na superfície de primeiro contato com o meio, então essa membrana envolve o pó que ainda não fora efetivamente molhado (GREMINGER, 1973).

Este fenômeno implica em flocos brancos insolúveis mesmo em agitação vigorosa (SAVAGE, 1965), reduzindo drasticamente a capacidade de gelificação, pois é impossível a imediata solubilização destes flocos e a formação da estrutura sólida necessária para a formação do gel.

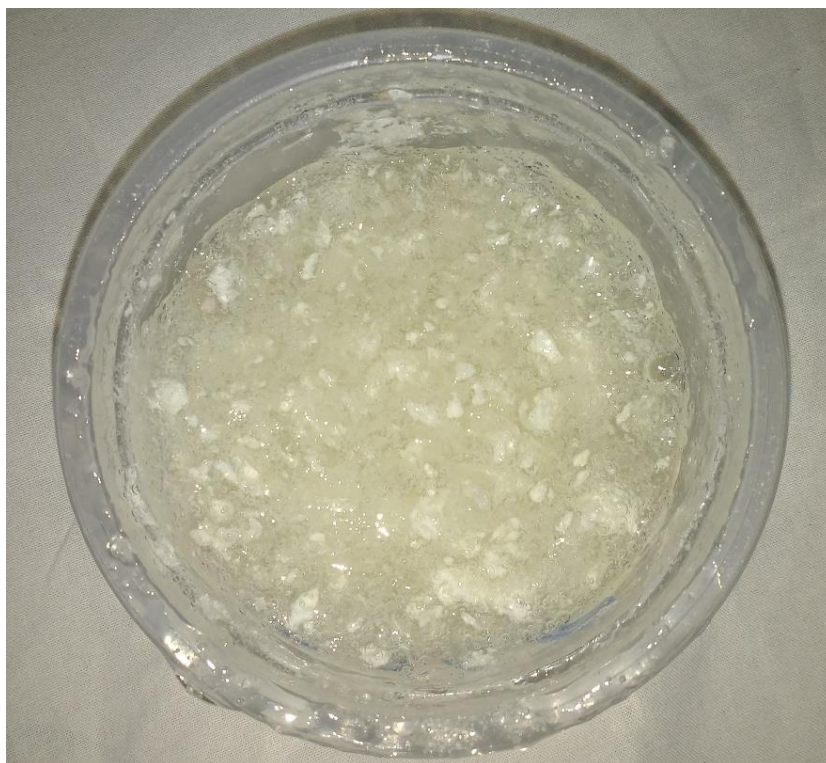


Figura 2 - Dispersão problemática do HPMC com formação de flocos brancos

Fonte: Autoral

Há quatro formas conhecidas para a efetiva dispersão do pó e a gradativa solubilização de ambos os polímeros em água (SAVAGE,1965):

1. Dispersar o pó em uma fração da água utilizada no processo para, ao menos, uma condição de 90°C onde o pó torna-se insolúvel para ser disperso e então o meio seria resfriado pelo restante da água ou outras espécies que integrariam o sistema. Esse método dispõe de dois problemas que procuraremos evitar neste trabalho, o primeiro seria o tratamento térmico e o segundo seria o tempo de agitação após a dispersão, ambos elevariam de forma considerável o custo da produção em relação aos outros métodos;
2. Produzir uma blenda seca, neste método costuma-se combinar o HPMC ou o HEMC com outros ingredientes secos que sejam menos solúveis em água a fim de elevar a solubilidade média da mistura seca. Não há uma preferência específica para estes ingredientes secos, porém não é difícil encontrar instruções sugerindo uma razão de 7:1 até 3:1 de pó seco para HPMC. Esse método pode gerar, dependendo da utilização, um aumento indesejado na quantidade de sólidos particulados no gel, sendo preterida em razão da finalidade do produto que é objeto deste estudo;
3. Dispersão em um meio em que seja insolúvel para o HPMC ou o HEMC em condições ambientes. Para esse método há indicações precisas de quais substâncias poderiam compor este meio, para este trabalho a escolha não poderia ser mais óbvia: o álcool etílico. Usar o etanol como meio dispersante torna-se preferível por ser o componente majoritário do sistema, o que quer dizer que uma fração considerável do volume total pode ser tomando para a dispersão sem nenhum prejuízo, como também pelo baixo custo e facilidade de aquisição em relação a outros candidatos para este fim como a glicerina;
4. Dispersão de pó de superfície tratada, este método seria útil somente para utilizações mais sofisticadas do HPMC e HEMC, em que a adição de qualquer outra substância poderia causar um efeito indesejado, como para uso humano destas substâncias, então seria imperativo o tratamento do pó dos polímeros para que eles solubilizassem com um atraso, permitindo uma dispersão mesmo em meio solúvel. Esse método tem custo e complexidade proibitivo para a gelificação de etanol-água.

A dispersão de ambos polímeros é uma etapa fundamental para a produção de álcool etílico em gel, evitando qualquer tratamento térmico pois a elevação da temperatura do meio é extremamente problemática por causa do etanol, diante da sua importância o sistema de mistura para a dispersão pode vir a ser uma operação em separado neste processo.

2.3 Processo de gelificação

Como já foi definido, o processo de gelificação passa pela formação de um sol que necessariamente possui partículas sólidas dispersas. Esse sólido disperso que no processo de transição é a substância que forma a rede sólida que caracteriza o gel é chamado de precursor, no nosso processo em especial são os dois polímeros supracitados que serão utilizados como estruturas orgânicas híbridas pois há alguns metais alcalinos em sua estrutura (LEVY, 2015). Sabendo disso podemos vislumbrar um diagrama deste processo como na figura a seguir:

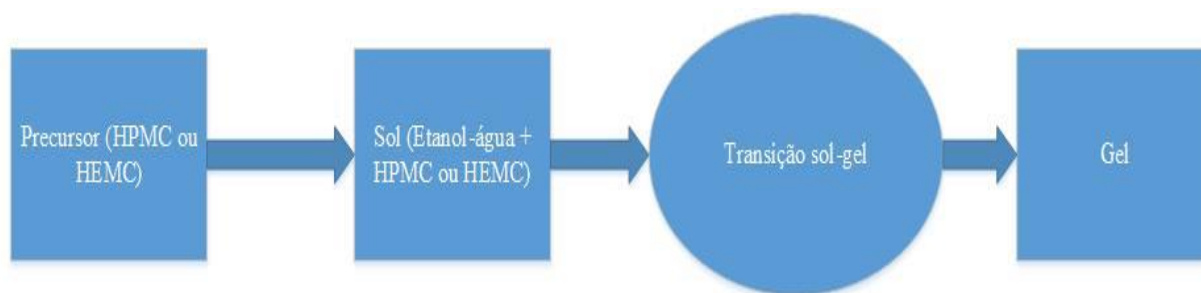


Figura 3- Diagrama representativo do processo de gelificação.

Fonte: Autoral.

O processo de gelificação é geralmente classificado em dois grandes grupos mediante a natureza do precursor utilizado, não-hidrolítica e hidrolítica, sendo este último a partir de um alcóxido ou uma molécula puramente inorgânica, ou seja, sais como cloretos, nitratos, sulfetos, entre outros. Nos nossos polímeros celulósicos já identificamos o alcóxido que compõe esta fundamental parte deste processo: o radical metóxi, por esse diagnóstico e pela presença da água no meio é certo que teremos uma gelificação hidrolítica (INNOCENZI, 2016).

Existem processos onde a gelificação é não-hidrolítica, mas como o nosso produto final tem composições fixas definidas, o estudo de uma transição hidrolítica é uma implicação óbvia da solução aquosa de etanol. Sendo assim negligenciaremos a explanação do que seria uma gelificação não-hidrolítica e quais seriam suas finalidades.

Sabendo classificar o nosso precursor nos basta inseri-lo no contexto da transição em si. A transição hidrolítica de sol em gel geralmente acontece em duas etapas básicas, a hidrólise do grupo alcóxido na cadeia polimérica, no oligômero ou no metal-alcóxido, tornando a água e suas condições no sistema parte crítica do processo, e a condensação da cadeia hidrolisada com outro grupo alcóxido, formando uma nova cadeia polimérica (LEVY, 2015). É importante que quando se fala em condensação na ciência sol-gel fala-se estritamente na reação que devolve a água ao sistema e não exatamente a uma mudança do estado físico.

É de fato um novo processo de polimerização, porém com muita especificidades em relação aos processos convencionais de polimerização (INNOCENZI, 2016). Esta nova formação polimérica vai gerar a estrutura sólida porosa na qual terá uma fase fluida contida que caracteriza o gel, sendo assim vários aspectos destas transições passíveis de estudos, como as taxas de hidrólise e de condensação dos alcóxidos, pH, temperatura, a viscosidade, o método de mistura e a concentração de ânions para prover uma boa reprodutibilidade desta síntese (SCHUBERT, 2012), porém a viabilização do álcool etílico em gel com o HPMC ou o HEMC como precursor exige uma preocupação em operar sob condições ambiente, sendo assim este estudo focará nos métodos e condições de mistura, pH, viscosidade e, por um motivo de finalidade do produto final, o tempo de queima em um recipiente padrão.

A principal diferença que marca a transição sol-gel de qualquer outra polimerização orgânica típica é a necessidade do primeiro passo. No passo que consiste a hidrólise, os grupos hidroxilas (OH) substituem, via ataque nucleofílico do oxigênio da molécula de água, as espécies alcóxidos, especificamente no nosso caso o metóxido (INNOCENZI, 2016).

Esta substituição cria a espécie reativa no precursor, para que assim os grupos hidroxilas também por ataque nucleofílico ao alcóxido de outra parte da mesma molécula, no caso de um oligômero ou um polímero, ou a outra molécula, formando assim um grupo óxido e devolvendo água ao sistema (SCIORTINO, 2005). Porém essa segunda reação, a condensação, pode ser preterida em relação a esterificação da própria espécie reativa formada pela hidrólise, formando uma relação de equilíbrio, ou ainda se o álcool derivado do alcóxido substituído reagir com a água ou com o meio (INNOCENZI, 2016).

Essa constatação nos indica que o álcool derivado é uma parte ativa do processo e pode não atuar somente como solvente. Essa conclusão é importante para este processo, pois se na formação do sol tivermos uma composição significativa de álcool, que aqui apresenta-se

como uma restrição impositiva, ela poderá inibir a gelificação, pois o aumento da concentração do mesmo, derivado do alcóxido substituído ou não, poderá favorecer a esterificação (INNOCENZI, 2016).

Estas considerações são cruciais para a transição sol-gel, seja para a sua velocidade ou até mesmo para a sua realização efetiva. A condensação é geralmente a etapa mais lenta, levando muitas vezes ao uso de um catalisador para acelerar a formação da rede polimérica e tornar a esterificação desprezível (SCIORTINO, 2005). A escolha do catalisador, ou da sua real necessidade, está amplamente relacionada com o pH do sol, pois o uso de bases ou ácidos provaram-se extremamente eficientes em outros processos para que a condensação começasse imediatamente após a hidrólise. Para esse fim utiliza-se o conceito de PZC ou ponto de carga zero em português (LEVY, 2015).

O PZC é usado para indicar a condição quando a densidade da carga elétrica na superfície da partícula é zero, se essa superfície é coberta por grupos iônicos os íons contrários na solução vai cobrir estes sítios balanceando a carga. O valor de pH em que a partícula torna-se neutra é o PZC, então é fácil concluir que se o pH estiver maior que o PZC a superfície está negativamente carregada e se o pH estiver menor que o PZC a superfície estará positivamente carregada (INNOCENZI, 2016).

Nos extremos da escala de pH, menos de 2,5 e maior que 12,5, a hidrólise acontecerá muito rápido, mas nestas condições há uma forte tendência de uma estabilização da sol, pois as partículas do precursor todas igualmente carregadas implicará numa força de repulsão que manterá estável a distância entre elas, tal como descrito na definição de sol exposta aqui, mesmo que ela tenda a gelificação em longuíssimos períodos de tempo, pois a condensação estará incrivelmente lenta ou até mesmo estagnada (INNOCENZI, 2016).

2.4 Sistema de agitação

A transição sol-gel precisa acontecer de maneira homogênea para que se obtenha um gel uniforme e para que não ocorra problemas em relação a dispersão e solubilidade do precursor, portanto faz-se necessário um sistema de agitação competente. Contando com a possibilidade da mistura alcançar altíssimas viscosidades, pois a solução de HPMC a 2% da massa total em água possui viscosidades superiores a 60000 cP (SAVAGE, 1965), a eficiência dos impelidores utilizados deverá ser verificada.

Caso faça-se uso de um impelidor extremamente ineficiente, o aumento das rotações por segundo do mesmo levará necessariamente a um aumento da temperatura em pontos mais próximos do agitador, criando assim um gradiente de temperatura radial no recipiente em que ocorre a mistura (MCCABE, 2004). Esse fenômeno é indesejado, pois a temperatura, como já exposto, é uma variável fundamental para a solubilidade do nosso precursor, que tornar-se-ia insolúvel em água quente tal como no álcool a qualquer temperatura, tornando mais lento e dispendioso o processo (LEVY, 2015).

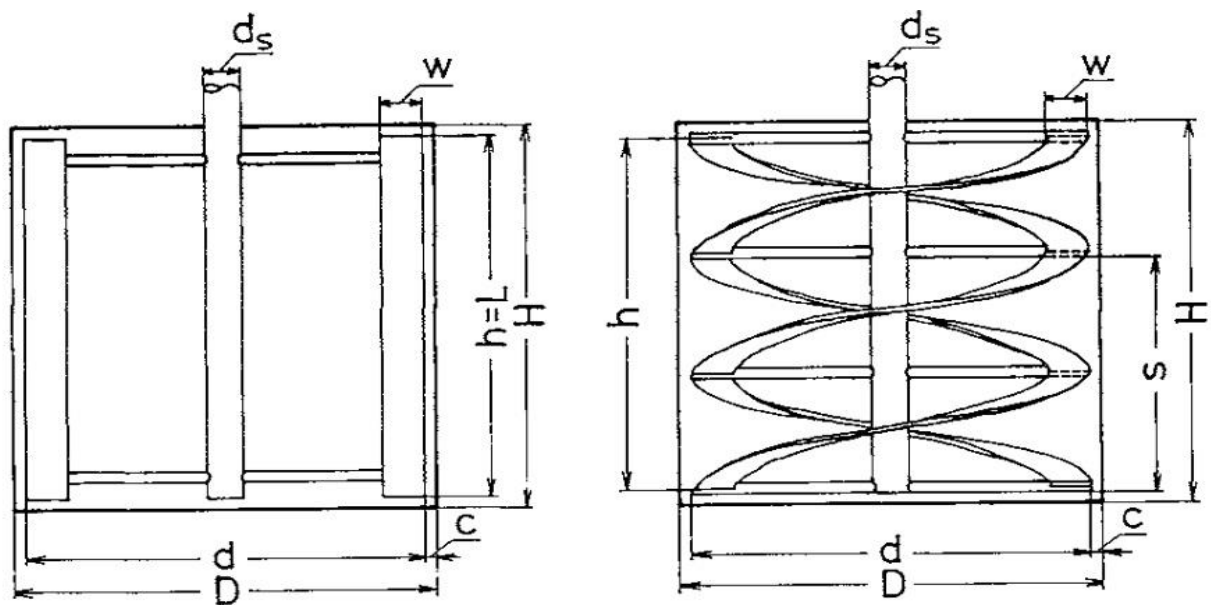


Figura 4- Configurações geométricas de impelidores âncoras e helicoidais

Fonte: Takahashi et al., 1980

Para misturas com viscosidade acima de 50 Pa.s ou 50000 cP exige-se um impelidor com dimensões compatíveis com o recipiente ou tanque em que ocorrerá a mistura. Contando ainda que o gel possui características não newtonianas, torna-se necessário para tão específico sistema um impelidor de configuração âncora ou helicoidal, além disso em ambas as configurações é necessário garantir que o impelidor esteja rente ao fundo e as paredes laterais do tanque ou recipiente (MCCABE, 2004). Para tal, usou-se as seguintes relações:

$$(1) \quad \frac{D_t}{d} = 1,12$$

$$(2) \quad \frac{c}{d} = 0,01$$

$$(3) \quad \frac{H}{d} = 1$$

$$(4) \quad \frac{W}{d} = 0,1$$

- 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.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Produzir etanol em gel para uso combustível, utilizando o HPMC ou o HEMC como precursores.

3.2 Objetivos específicos

- Estabelecer um método para a produção de álcool etílico em gel para uso combustível com HPMC e HEMC como precursores.
- Aferir as variáveis que interferem no processo modificando-o.

A escolha das variáveis de comparação está relacionada com a caracterização do gel e da sua utilização no mercado.

- Caracterizar álcool gel produzido e compará-lo com os disponíveis no mercado.
- Não provocar uma modificação extrema na operação unitária que consiste este processo, ou seja tudo tem que ser feito com um tanque de mistura sem tratamento térmico algum ou uso de condições extremas.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

- Impelidor helicoidal de 8,5 cm de diâmetro na base;



Figura 5 - Impelidor helicoidal

Fonte: Autoral

- Misturador elétrico IKA® RW 20 digital;



Figura 6 - Misturador elétrico digital

Fonte: Autoral

- Viscosímetro analógico Quimis®;



Figura 7 - Viscosímetro analógico

Fonte: Autoral

- Alcoolômetro Gay-Lussac e Cartier;
- Medidor de pH MPA-210;
- Fogareiro inox para réchaud;
- Becker;
- Proveta;
- Álcool etílico 96 °GL neutro;
- HPMC e HEMC já descritos;

4.2 Análise das amostras aleatórias do mercado

Com a aquisição de três amostras de álcool etílico em gel para uso combustível buscou-se uma referência atual do que se comercializa no mercado local, porém os dados foram um tanto dispersos. Fora aferido alguns fatores que são muito importantes: o pH, o tempo de queima em recipiente próprio para este produto, sendo este parâmetro aferido em triplicatas com alíquotas de 20 gramas em um recipiente do próprio réchaud, a viscosidade e teor alcoólico em °GL e em INPM. Segue na Tabela 1 os dados obtidos:

Tabela 1 - Dados obtidos das amostras aleatórias

Amostra	Viscosidade (cP)	Tempo de queima de 20g(s)	pH	°GL	INPM
A	3425	345,96	6,4	72	67,05
		343,17			
		355,21			
B	1720	353,56	6,2	73	68,14
		359,46			
		347,5			
C	4200	365,76	6,8	75	70,36
		378,86			
		373,51			

4.3 Gelificação a partir da solução etanol/água

Para a verificação dos princípios da transição sol-gel e as especificidades do HPMC e do HEMC, emulou-se uma batelada fechada com uma solução alcoólica de 72 °GL ou 67,05 INPM, esse teor alcoólico foi arbitrariamente escolhido, pois já é conhecida a necessidade de água para que ocorra a hidrólise e esta é a graduação mais comum que encontramos no mercado.

Com a diluição de 350 ml de álcool etílico 96 °Gl com a adição de água até alcançar o teor de objetivo, decidiu-se por utilizar em todos os estudos esta quantidade de álcool, variando a quantidade de água quando se desejar variar o °GL, portanto para este experimento utilizaremos sempre por volta de 116,67 ml de água.

Baseando-se na fundamentação proveniente na literatura esperava-se um baixo rendimento nas reações que compõe a transição sol-gel, a hidrólise e a condensação, porém não se espera nenhum problema com a dispersão dos precursores, pois o meio não é tão solúvel como em uma solução aquosa, então não teríamos a formação dos indesejáveis flocos brancos.

Este experimento visa, especificamente, mostrar a eficiência do HPMC e do HEMC no mesmo método em que se produz o gel com carbômeros. A avaliação dos resultados do mesmo não seria exclusivamente necessária para a sugestão das mudanças que viriam a ser propostas, pois a avaliação das reações e das propriedades dos precursores já sugeriam uma abordagem diferente.

Produziu-se a partir deste experimento amostras de °GL fixo variando a porcentagem em massa de solução do precursor, estas foram 1,5%, 2%, 2,5%, 3% e 3,5%. Espera-se também com a variação das composições mássicas dos precursores que o pH da solução alcoólica desloque-se em direção a neutralidade, tendendo a alcalinidade nas mais altas composições.

Após a diluição e a adição da devida quantidade do precursor, usou-se um misturador elétrico com controle de rotação para agitar o sol. Utilizou-se dois impelidores para a análise: o impelidor padrão do misturador, sendo este um 4 ventoinhas hélice parafuso, com rotação fixa de 900 rpm por 8 min, e um impelidor helicoidal com dimensões melhores adaptadas para o becker que foi utilizado como recipiente para o processo.

4.4 Gelificação a partir da dispersão prévia do precursor

Para aumentar o rendimento do HPMC e HEMC na transição sol-gel é necessário aumentar a velocidade da hidrólise e reduzir a inibição da condensação ou deslocar o equilíbrio em detrimento da esterificação. Para isso seria ideal reduzir drasticamente a quantidade de álcool no meio e aumentar a quantidade de água, porém as especificações do produto mesmo não nos permite alterar as composições na batelada fechada.

Considerando a hipótese de gelificar uma solução rica em água e depois diluir o gel superviscoso no álcool logo esbarra no problema da solubilidade do precursor, haveria formação de flocos brancos reduzindo dramaticamente a eficiência do processo. Para contornar o problema usa-se uma das quatro medidas já observadas neste trabalho, aqui convém utilizar o próprio etanol como meio orgânico insolúvel para dispersar o precursor. Portanto retirando uma alíquota do próprio álcool utilizado na produção não haveria perda alguma, sendo assim modificaríamos o processo sem alterar as operações necessárias.

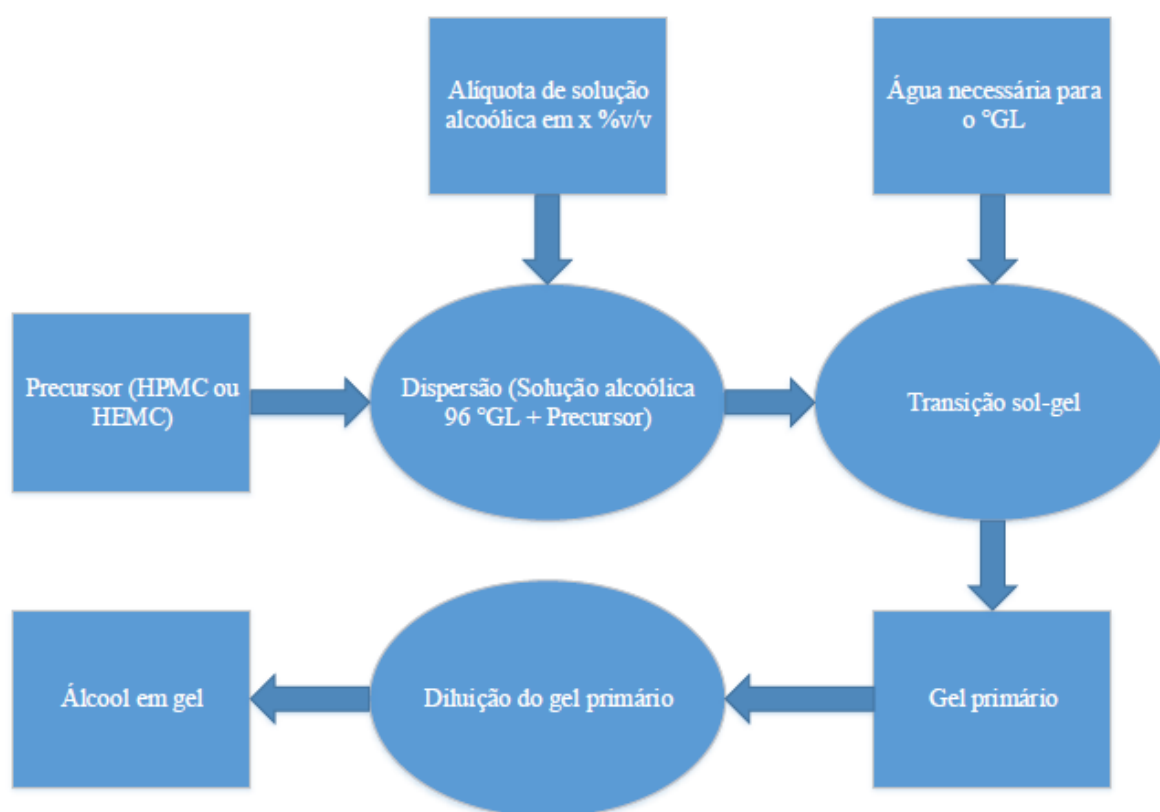


Figura 8 - Diagrama representativo do processo de gelificação com HPMC ou HEMC.

Fonte: Autoral.

O diagrama acima oferece uma visão ampla das modificações promovidas no processo. Espera-se que o gel primário seja muito mais viscoso do que a formação final, pois

as especificações de ambos os precursores indicam que uma solução de 1% em massa dos mesmos em água possui uma viscosidade superior aos 60000 cP, então o sistema de agitação ou mistura não poderá incluir um impelidor 4 ventoinhas hélice, pois o mesmo não promoveria nenhum movimento fora de seu próprio eixo, portanto os experimentos com este método será realizado apenas com o impelidor helicoidal.

Os primeiros experimentos têm suas graduações alcoólicas fixadas em 72 °GL ou 67,05 INPM, mas com a alíquota de álcool usada para dispersar o precursor variando em %v/v do álcool total, sempre utilizando 350 ml de álcool no total do processo. Estes primeiros experimentos são divididos em duas baterias com composição de precursor fixa em 1% da massa da solução total.

Os segundos experimentos são divididos também em duas baterias com composição de precursor fixa, nas mesmas quantidades dos primeiros experimentos, porém fixar-se-á uma alíquota de álcool em %v/v dos 350 ml totais, que se manteve fixo, alterando somente a quantidade de água utilizada e por consequência o °GL, obtendo assim uma distribuição da viscosidade em relação ao °GL.

Em ambas baterias de experimentos usou-se o impelidor helicoidal a 350 rpm e com tempo total de mistura em 8 minutos, porém dividindo esse tempo para as etapas que foram descritas neste tópico: a partir da dispersão alimenta-se todo volume de água necessário para atingir o °GL desejado, esperando 2 minutos para a estabilização do gel primário, depois disso acrescenta-se ao sistema o restante de etanol a 96 °GL, alimentando-o de maneira intermitente, com 50 ml a cada 30 segundos, visando perturbar o mínimo possível o sistema, deixando o sistema em mistura até completar os 8 minutos totais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Gelificação a partir da solução etanol/água

Logo após ao tempo de agitação de 9 minutos a 900 rpm com o impelidor padrão 4 ventoinhas hélice, obtivemos os seguintes dados:

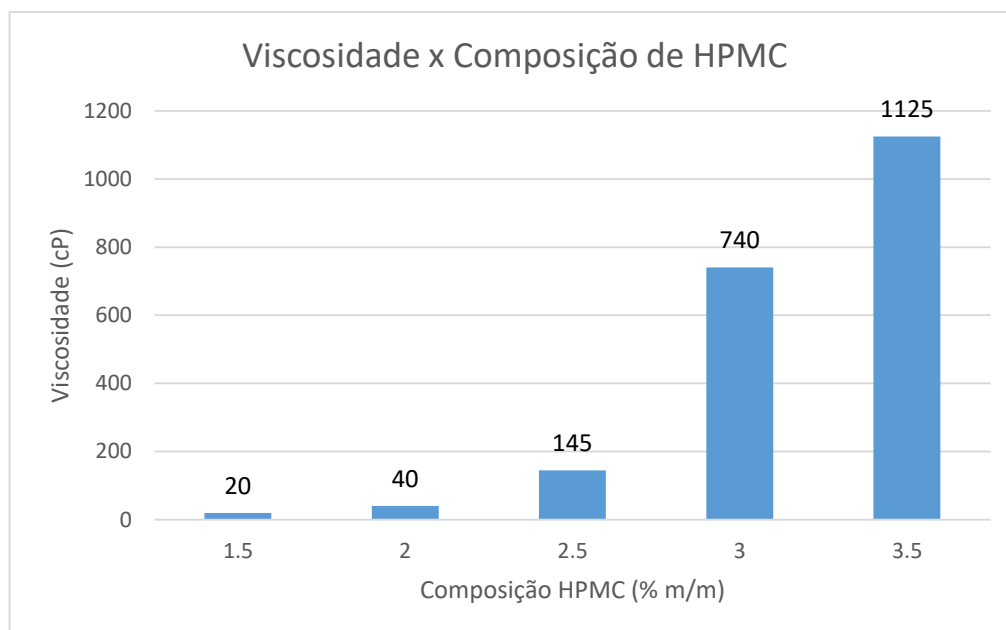


Figura 9 - Viscosidade vs. percentual de massa de HPMC pela massa total de mistura

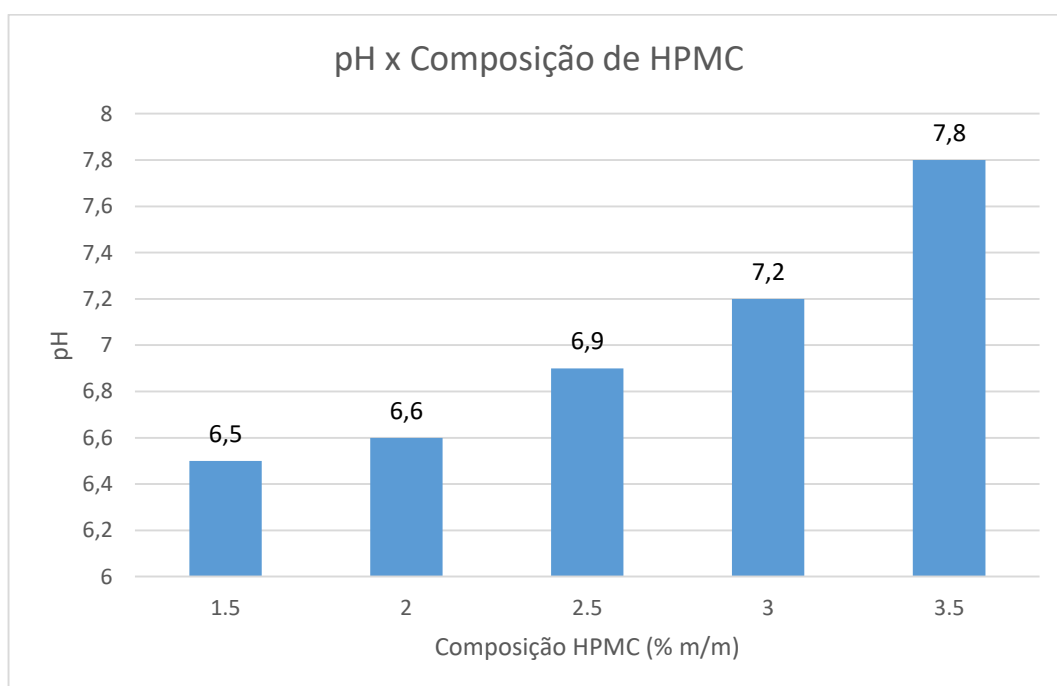


Figura 10 - pH vs. percentual de massa de HPMC pela massa total de mistura

Os dados são coerentes com a expectativa gerada pelos fundamentos do processo, a utilização de porcentagens relativamente altas do HPMC elevou o pH do sol gerado, deslocando a mesma do ponto de zero carga, carregando a superfície da partícula negativamente, favorecendo a estabilização do sol. Além do pH como fator inibidor, tem-se a quantidade majoritária de etanol que desloca o equilíbrio da reação de condensação,

favorecendo a esterificação. Portanto faz-se necessário o acompanhamento da viscosidade do sistema ao longo do tempo para perceber se a reação de condensação está acontecendo muito lentamente ou se o sistema encontra-se estável.

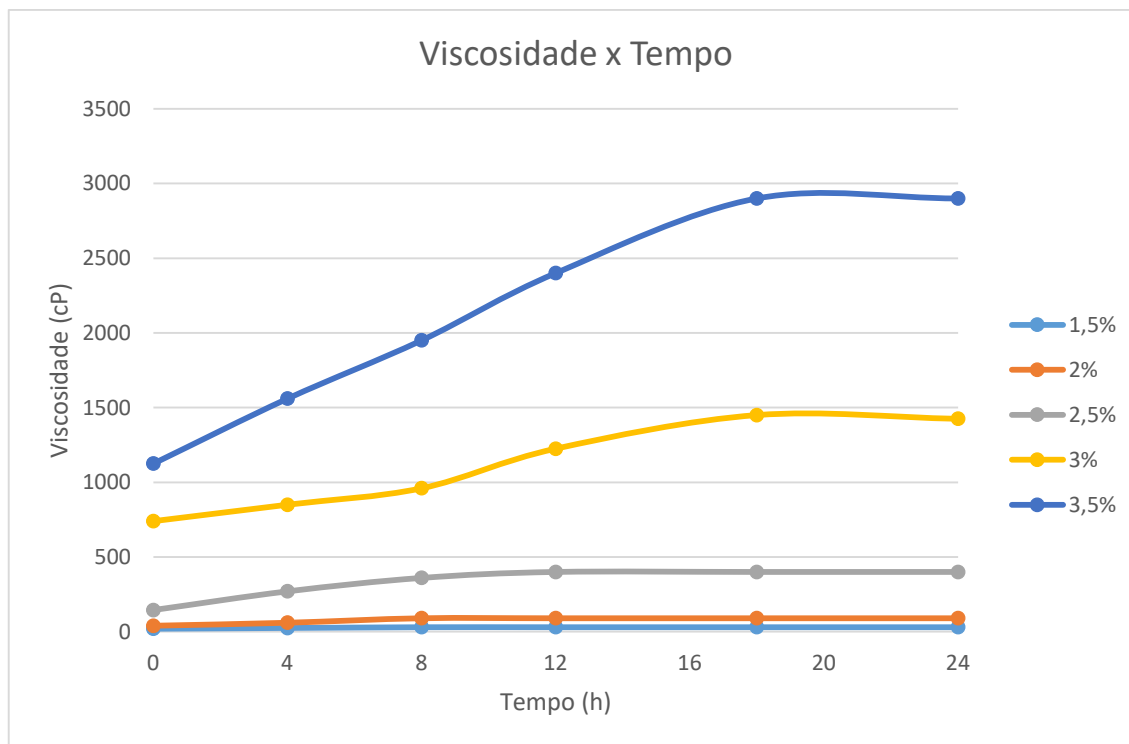


Figura 11 - Viscosidade vs. tempo para as composições respectivas de HPMC

O aumento da viscosidade no tempo indica que mesmo como as inibições a reação de condensação ainda ocorre lentamente, confirmando a expectativa em relação ao ponto de carga zero e a vasta presença de álcool no meio, com a tendência de rápida estabilização do sol em baixas quantidades de HPMC. Para resolver este problema poder-se-ia catalizar a condensação com ácidos, porém o aumento da velocidade da reação ainda não promoveria uma economia substantiva no processo, pois exigiria a adição de um componente de difícil manuseio e não reduziria a quantidade necessária para produzir o gel com HPMC.

Tabela 2 - Cronometragem de queima para os primeiros ensaios com HPMC

% m/m HPMC	Viscosidade (cP)	Tempo de queima de 20g(s)
1,5	30	375,96
		363,17
		365,21
2	90	373,56
		369,46
		367,5
2,5	400	365,76
		368,86
		373,51
3	1425	365,76
		362,86
		363,51
3,5	2900	363,42
		355,16
		362,12

Para o HEMC, utilizando-se do mesmo método, obteve-se resultados similares, porém certamente houve algum impacto das diferenças de massa atômica entre os dois precursores, pois a menor massa atômica implica uma cadeia polimérica menor e com isso menos sítios para que ocorra a hidrólise.

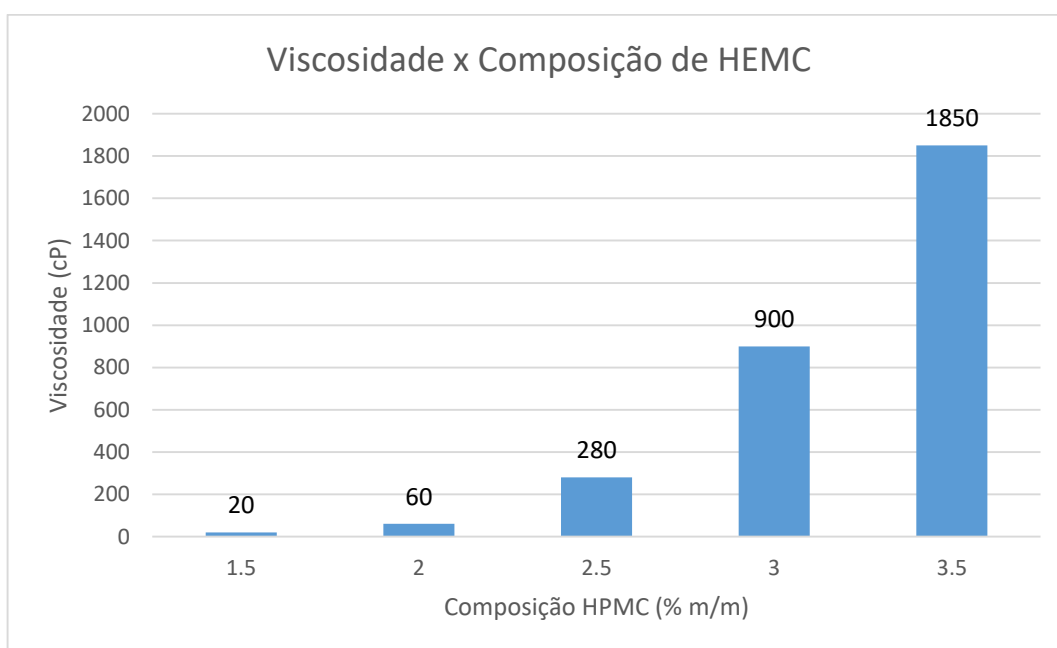


Figura 12 -Viscosidade vs. percentual de massa de HEMC pela massa total de mistura

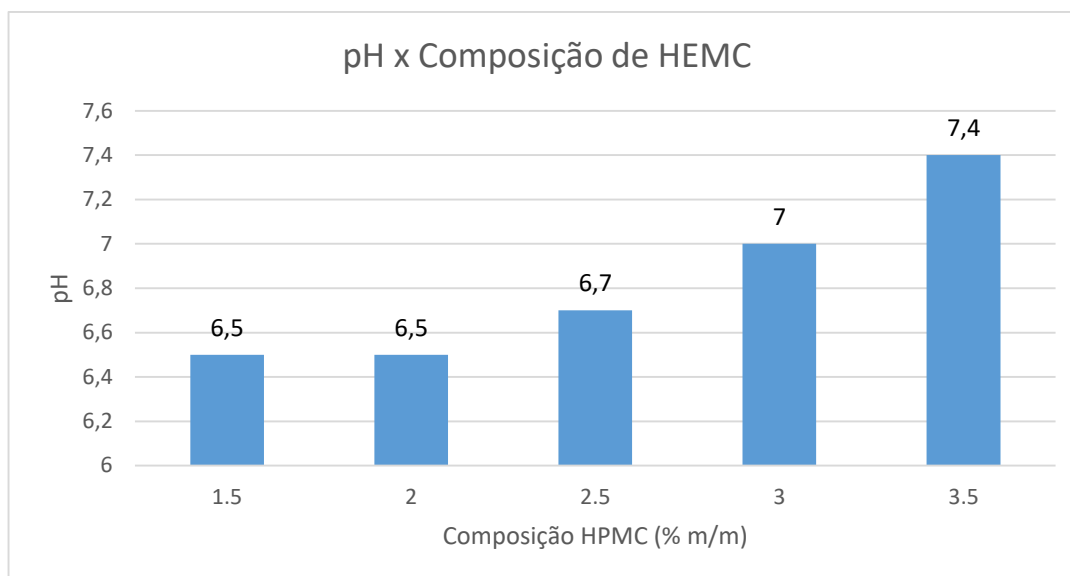


Figura 13 - pH vs. percentual de massa de HEMC pela massa total de mistura

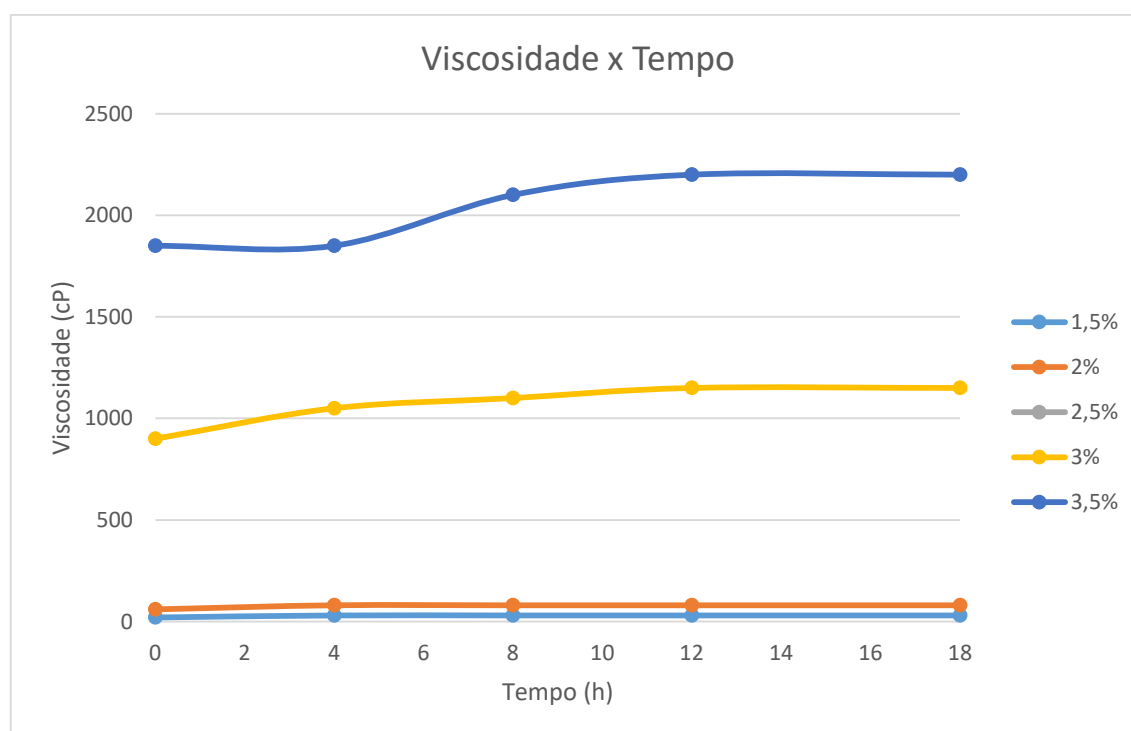


Figura 14 - Viscosidade vs. tempo para as composições respectivas de HEMC

Nota-se com clareza que apesar de alcançar uma viscosidade menor o HEMC teve um tempo de cura bem menor, atingindo o estado estacionário em menos tempo e com menor variação entre a viscosidade inicial e a final. As expectativas geradas na teoria se confirmaram também para o HEMC, mas como o mesmo é menor que o HPMC possuindo menos grupos metóxi e libera também menos hidroxilas no sistema, a condensação foi mais rápida porém a viscosidade final tende a ser menor em todos os casos.

Tabela 3 - Cronometragem de queima para os primeiros ensaios com HEMC

% m/m HEMC	Viscosidade (cP)	Tempo de queima de 20g(s)
1,5	30	365,25
		363,98
		365,21
2	80	368,45
		361,24
		365,28
2,5	350	359,26
		363,64
		365,24
3	1150	371,54
		362,94
		365,77
3,5	2200	362,94
		359,14
		363,45

Os tempos de queima, tanto para o HPMC quanto para o HEMC, nessas condições os tornariam aptos para a inserção no mercado por si só, porém a viscosidade e a grande quantidade de precursor utilizado os tornariam indesejavéis quando verificadas as opções de mercado para este processo. Outro problema neste método é que depois algum tempo, em torno de algumas semanas, notou-se a formação de uma segunda fase mais viscosa no fundo do recipiente, implicando que não houve uma gelificação completa nos sistema, coexistindo o gel e o sol.

O uso do impelidor helicoidal no lugar do impelidor 4 ventoinhas hélice não alterou os resultados de alguns ensaios realizados, portanto preferiu-se por não repetir todos os experimentos que foram realizados para a solução com álcool etílico a 72 °GL.

5.2 Gelificação a partir da dispersão prévia do precursor

Como já dito, esse primeiro experimento fixa a composição em 1% e testa diferentes volumes de álcool etílico a 96 °GL para dispersar o precursor. Com o impelidor helicoidal a 350 rpm e 8 minutos de mistura no total, segue os primeiros resultados obtidos para o HPMC e para o HEMC respectivamente:

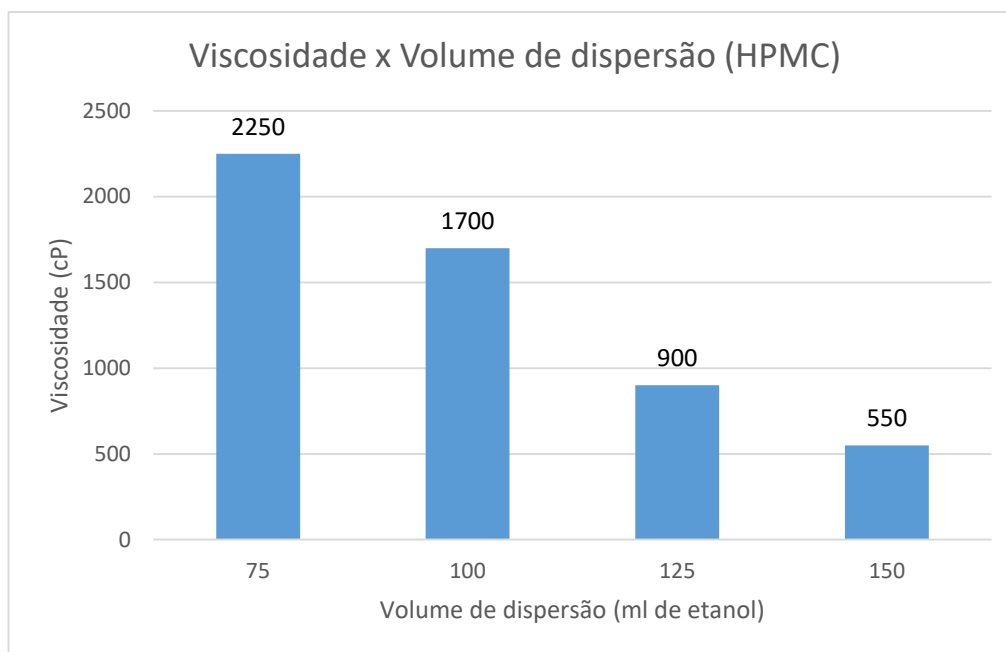


Figura 15 - Viscosidades iniciais para cada volume de dispersão com o HPMC

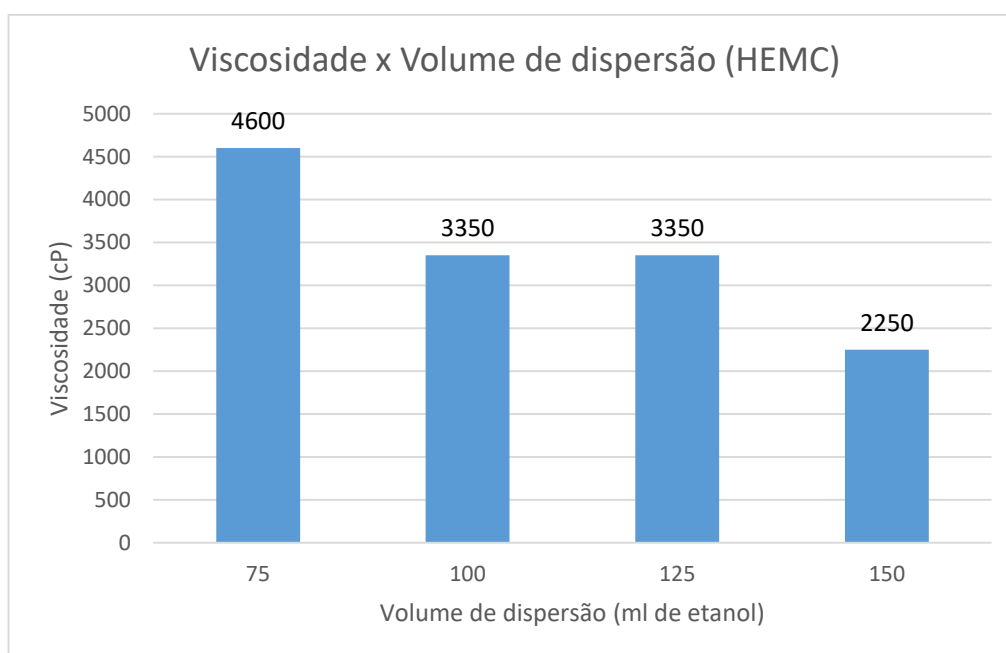


Figura 16 - Viscosidades iniciais para cada volume de dispersão com o HEMC

Foi feito, para ambos os precursores, experimentos com uma alíquota de 50 ml de etanol como meio de dispersão, mas a mistura era ineficiente e assim também era a dispersão, ocasionando assim o surgimento dos flocos brancos e prejudicando a obtenção do dados.

Em relação aos dados obtidos, o HEMC obteve viscosidades maiores, diferença inicial que já fora reparada nos experimentos passados, porém essa diferença parece ter aumentado, com o gel produzido com o mesmo a partir de uma alíquota de 75 ml para dispersão já com

viscosidade própria para o mercado. Como a composição dos precursores estavam fixas em 1% m/m, o pH dos sistemas não se alteraram, mantiveram-se por volta de 6,5, o que além de favorecer a gelificação como um todo, acelera significativamente a condensação, gerando assim a necessidade de acompanhar a viscosidade do gel obtido até a sua estabilização.

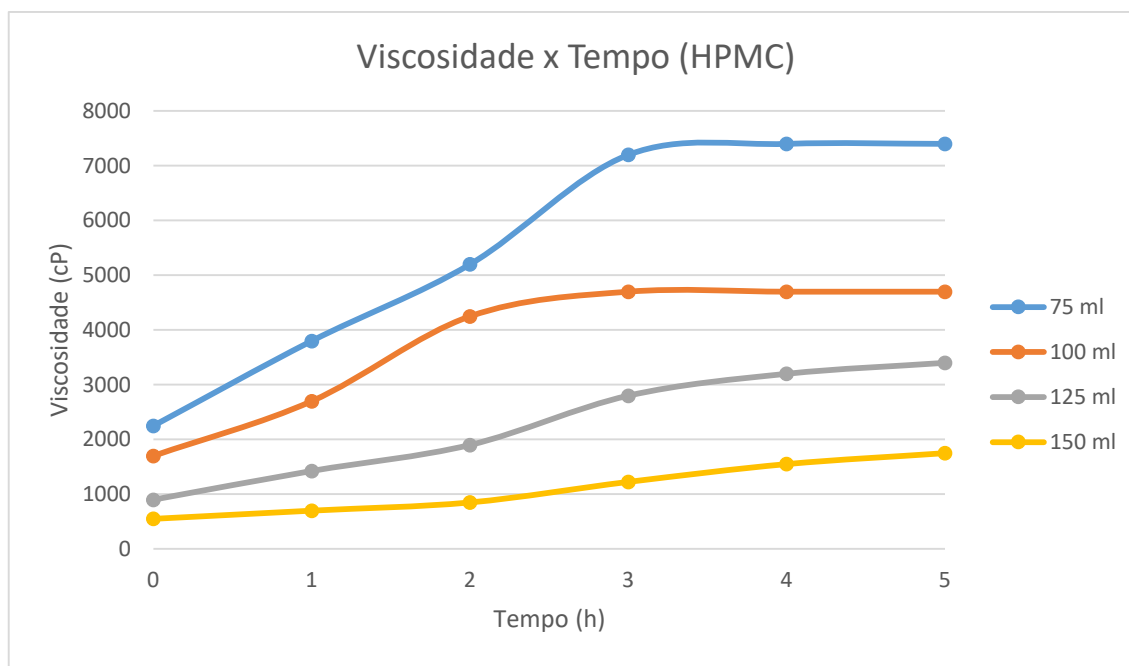


Figura 17 - Viscosidade vs. tempo para os respectivos volumes de dispersão com HPMC

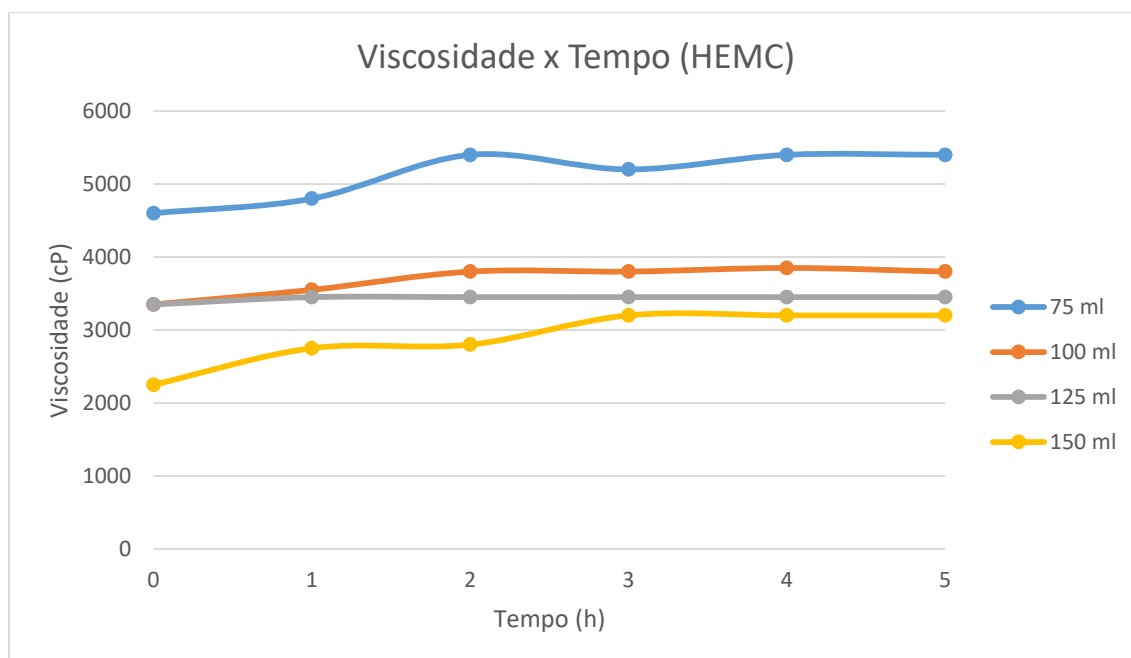


Figura 18 - Viscosidade vs. tempo para os respectivos volumes de dispersão com HEMC

Ambos os precursores alcançaram o estado estacionário em um tempo significativamente menor que nos experimentos com a transição sol-gel diretamente na solução de etanol a 72

°GL (67,05 INPM), além disso obtiveram viscosidades muito maiores. O HPMC teve um aumento expressivo de viscosidade até chegar na estabilidade, obtendo viscosidades ótimas para a comercialização, sugerindo até mesmo uma redução do percentual mássico usado neste processo. O HEMC, como se esperava, ganhou pouca viscosidade após a agitação, tendo a sua viscosidade inicial muito próxima àquela no estado estacionário e atingindo-o em pouco tempo, por volta de duas horas, o que pode ser visto como uma boa característica para produção.

Tabela 4 - Cronometragem de queima para os experimentos de dispersão com HPMC

HPMC		
Volume de dispersão (ml)	Viscosidade (cP)	Tempo de queima de 20g(s)
75	7400	373,54
		371,56
		379,14
100	4700	373,94
		368,14
		369,41
125	3400	361,41
		364,15
		365,16
150	1750	355,49
		357,78
		360,14

Tabela 5 - Cronometragem de queima para os experimentos de dispersão com HEMC

HEMC		
Volume de dispersão (ml)	Viscosidade (cP)	Tempo de queima de 20g(s)
75	5400	369,75
		364,87
		366,96
100	3800	361,79
		363,17
		363,28
125	3450	359,28
		361,78
		360,14
150	3200	361,45
		360,15
		363,65

Garantida a dispersão com a alíquota de 75 ml de álcool etílico e atestadas as maiores viscosidades com a mesma, fixar-se-á este volume e o percentual mássico dos precursores para avaliar géis de diferentes graduações alcoólicas, verificando a possibilidade do uso destes precursores para outras graduações encontradas no mercado. Assim produziu-se géis nas seguintes graduações: 74 °GL (69,25 INPM), 76 °GL (71,47 INPM), 78 °GL (73,72 INPM), 80 °GL (76,99 INPM), mantendo-se o volume total de álcool (350 ml), usando os respectivos volumes de água: 104,05 ml, 92,1 ml, 80,77 ml e 70 ml.

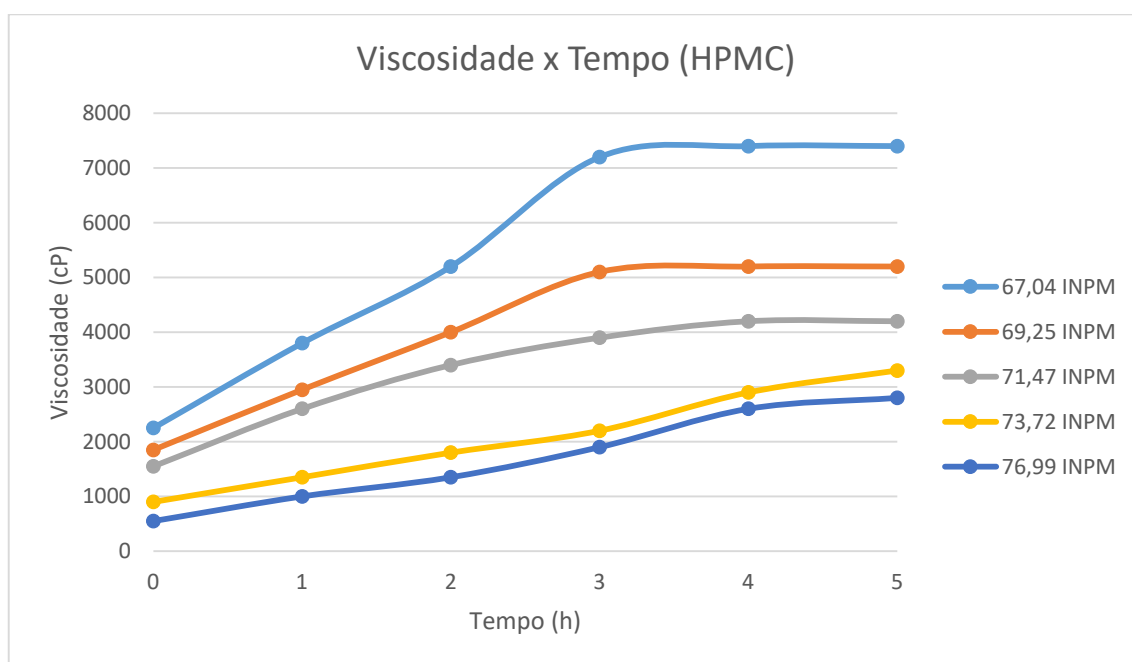


Figura 19- Viscosidade vs. tempo para os respectivos INPM com HPMC

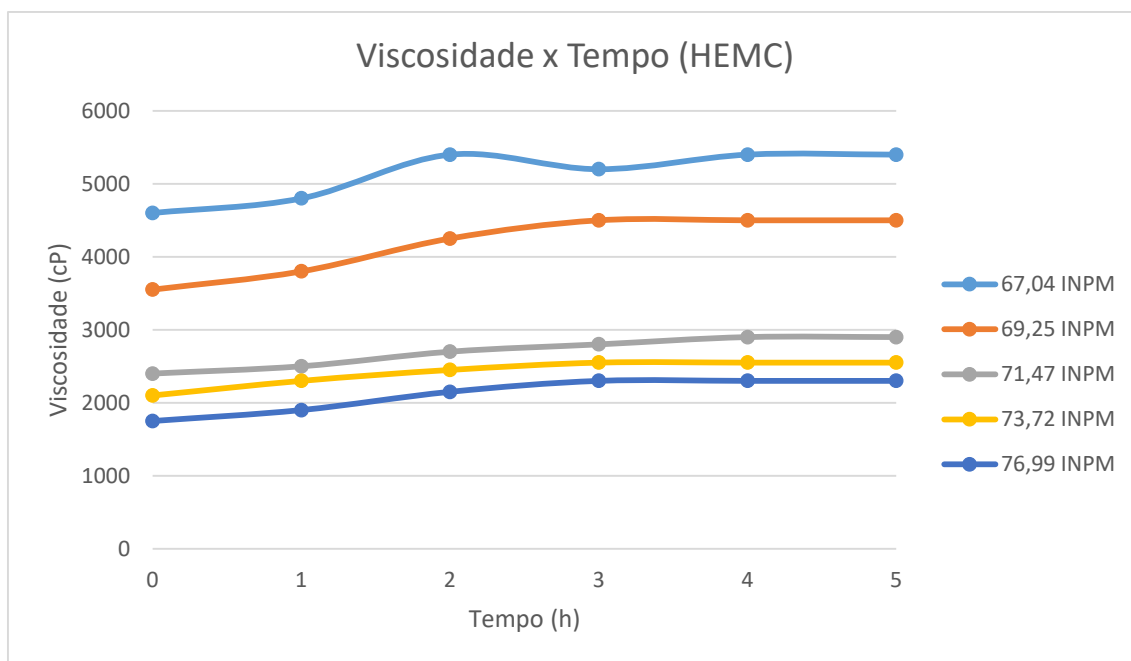


Figura 20 - Viscosidade vs. tempo para os respectivos INPM com HEMC

Para todos os experimentos as viscosidades foram aferidas dois dias após os experimentos para garantir que tratava-se mesmo de uma conformação estável. As estruturas poliméricas dos géis continuaram estáveis por meses, sem transformar-se em uma mistura heterogênea.

Tabela 6 - Cronometragem de queima para os experimentos de variação de INPM com HPMC

HPMC		
INPM	Viscosidade (cP)	Tempo de queima de 20g(s)
69,25	5200	366,86
		366,53
		365,41
71,47	4200	362,79
		361,44
		360,74
73,72	3300	351,14
		354,74
		353,69
76,99	2800	347,65
		346,57
		349,44

Tabela 7 - Cronometragem de queima para os experimentos de variação de INPM com HEMC

HEMC		
INPM	Viscosidade (cP)	Tempo de queima de 20g(s)
69,25	4500	366,99
		365,74
		369,47
71,47	2900	359,41
		358,74
		361,48
73,72	2550	353,49
		355,97
		355,49
76,99	2300	354,15
		349,79
		351,54

Os tempos de queima indicam, que mesmo a chama sendo aparentemente maior, os géis com maior INPM ou °GL queimam mais rápido, mesmo assim eles ainda se encontram numa margem comerciável. Os géis de 72 °GL ou 67,04 INPM feitos com um volume de dispersão de 75 ml de etanol, tiveram boa viscosidade e bom tempo de queima, tornado-o uma boa alternativa para produção e comercialização.

6. CONCLUSÕES

O estudo da transição sol-gel com o uso de ambos os precursores propostos provou ser eficiente no objetivo de produzir um álcool etílico em gel para réchaud nos padrões atuais de mercado, especialmente através da metodologia proposta, dispersando o precursor numa alíquota de álcool.

A transição sol-gel a partir da solução de etanol com o °GL ou INPM objetivo não é viável, sua instabilidade no longo prazo compromete totalmente o produto, além do mais é dispendioso utilizar tamanha quantidade de HPMC e HEMC para alcançar medições comerciais, mesmo sendo ambos produtos de baixo custo e fácil acesso.

Por outro lado, a metodologia apresentada aqui mostrou-se de grande valia, através da observância dos princípios da ciência sol-gel e do estudo das características de ambos os precursores. A dispersão dos mesmos em uma alíquota de 75 ml (21,43% do total de álcool)

provou-se especialmente eficiente, mesmo cada precursor apresentando características próprias neste processo.

Comparativamente, o HPMC atingiu viscosidades maiores que as do HEMC sob as mesmas condições e composições, mas o segundo garante uma estabilidade desde que sai do sistema de mistura, o que pode ser desejável. As maiores viscosidades garantem um pouco mais de segurança, pois inibe a inflamabilidade do álcool, não permitindo o flash imediato quando entra em ponto de fulgor, mesmo tendo pouca influência no tempo de queima.

O fato de não se usar algum catalizador ácido ou algum tratamento térmico na produção garante a estes precursores alguma competitividade neste mercado, pois barateia e simplifica o processo, diferente de outros precursores como os carbomêros comerciais.

Admite-se também um melhor resultado quando o álcool gel é produzido com menor graduação alcoólica, tanto na viscosidade quanto em tempo de queima, pois o produto é especificamente pensado para ser mais seguro e duradouro, então a comercialização com uma graduação de 72 °GL ou 67,05 INPM é viável.

Portanto, na perspectiva de um microempresário que não terá recursos para gerir seu estoque e aferir se o gel estará em regime permante, é preferível que se trabalhe com o HEMC, pois este sai do reator ou sistema de mistura praticamente pronto para ser embalado, evitando diferenças entre as embalagens produzidas.

7. REFERÊNCIAS

ABRASEL (Org.). Rendimentos do setor. Disponível em: <<http://www.abrasel.com.br/>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

BRAIBANTE, Maria Elisa Fortes et al. A cana-de-açúcar no Brasil sob um olhar químico e histórico: Uma abordagem interdisciplinar. Química Nova na Escola, Santa Maria, v. 35, n. 1, p.3-10, fev. 2013;

BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. 1. ed. [S.l.]: Academic Press, 2013;

Cellulosics and Redispersible Powders Product Guide, Dow Construction Chemicals (a business unit of The Dow Chemical Company), Form No. 832-00165X-0710 P&M, July 2010, page 2.

DISLICH, Helmut. Sol-gel: Science, processes and products, Journal of Non-Crystalline Solids: Amsterdam, ed.80, 1986;

Encyclopædia Britannica: <www.britannica.com/science/gel>, Acesso em: 11 de abril de 2018;

GREMINGER, G. K.; SAVAGE, A. B.; Industrial Gums. Nova York: Academic press, 1973;

HENISH, H.K.; HENCH, Larry L.; Crystal growth in gels. Pennsylvania: The Penn State University Press, University Park, 1970;

IBGE (Org.). Pesquisa de serviço de hospedagem. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 26 abr. 2018;

INNOCENZI, Plínio. The sol to gel transition. Sassari: Springer Materials, 2016;

KATONA, Jaroslav M. et al. Rheological properties of hydroxypropylmethyl cellulose/sodium dodecylsulfate mixtures. 2013. 12 p. Artigo (Graduação de Química)- Faculdade de tecnologia de Novi Sad, Universidade de Novi Sad, Novi Sad, 2013;

KUBAČKOVÁ, Jana. Polymeric stabilizers maintaining the saturation solubility of itraconazole nanocrystals after dissolution process. 2016. 74 p. TCC (Graduação) - Curso

de Farmácia, Department Of Pharmaceutical Technology, Univerzita Karlova, Hradec Králové, 2016.

LEVY et al. The Sol-gel handbook: synthesis, characterization and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2015.

MCCABE, Warren; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. Unit Operations of Chemical Engineering. 7. ed. Nova York: McGraw-Hill Science, 2004;

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

SCHUBERT, U.; HÜSING N. Synthesis of Inorganic Materials. 3rd ed. Weinheim: VCH-Wiley Verlag GmbH, 2012;

SHAW, Duncan J. Introdução à química dos coloides e de superfícies. São Paulo: Edgard Blucher, 1975;

SCIORTINO, F. et al. Routes to colloidal gel formation. [S.l.]: Comp Phys Comm, 2005;

TAKAHASHI, Koji; ARAI, Kunio; SAITO, Shozaburo. 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. 13;