Milena Savioli Lopes

CARACTERIZAÇÕES ESPECIAIS DE COMBUSTÍVEIS FÓSSIL E RENOVÁVEL

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos

Prof[a]. Dr[a]. Maria Regina Wolf Maciel

Orientadora

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Junho de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Lopes, Milena Savioli
L881c Caracterizações especias de combustíveis fossíl e renovável / Milena Savioli Lopes. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

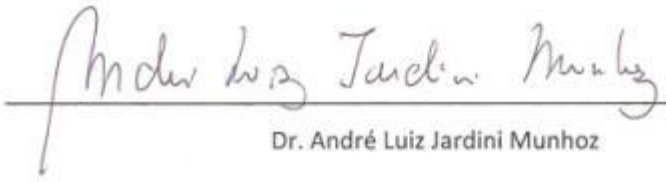
1. Técnicas de medição. 2. Petróleo. 3. Biodíesel. 4. Óleo - Indústria. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Special characterizations of fossil and renewable fuels
Palavras-chave em Inglês: Measurement techniques, Petroleum, Biodiesel, Oil - Industry
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Antônio Carlos Bannwart, André Luiz Jardini Munhoz
Data da defesa: 23/06/2010
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Milena Savioli Lopes e aprovada em 23 de junho de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora

Prof. Dr. Antônio Carlos Bannwart



Dr. André Luiz Jardini Munhoz

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora

Dedicatória

Aos meus pais, pelo incentivo e confiança depositada.

Pela paciência e amor que sempre demonstraram.

AGRADECIMENTOS

A Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, pela orientação, confiança e por tornar possível a realização desse trabalho.

Aos meus pais, José Marcos e Beth e as meninas Melina e Emília

Aos amigos do laboratório LOPCA/LDS, em especial à Patricia Fazzio, Paula Sbaite, Nívea Lima e Lâmia Zúñiga pela imprescindível contribuição neste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos aqueles que de alguma maneira, direta ou indiretamente, contribuíram na realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Atualmente, as técnicas de medição e o desenvolvimento de novos processos e produtos demandam análises cada vez mais sofisticadas, para atender às especificações de mercado e ambientais. A escolha do método de análise, o seu entendimento teórico e a correta metodologia de execução devem ser avaliados adequadamente para que a exatidão dos resultados seja a maior possível. Pesquisas têm sido continuamente realizadas na busca de métodos analíticos confiáveis, cada vez mais rápidos e, na medida do possível, de menores custos. Pretende-se, assim, chamar a atenção para este tipo de abordagem, que garante a qualidade de resultados e formação de recursos humanos em área tecnológica. Neste contexto, o objetivo dessa dissertação de mestrado foi realizar um estudo sobre técnicas de caracterização e análises físico-químicas de propriedades consideradas fundamentais. Uma compilação de equipamentos e sua respectiva teoria foram estudadas a fim de agregar conhecimento. Como matérias-primas, foram escolhidos três produtos dos mais importantes, hoje, como aplicações: petróleo, biodiesel e óleo fúsel. Os resultados mostraram que as técnicas estudadas de DSC e Reômetro necessitam um maior cuidado na realização dos experimentos; cuidados estes que vão desde a operação do equipamento, até mesmo a introdução da amostra. Outras, como o viscosímetro capilar e o titulador volumétrico de Karl Fischer são, consideravelmente, simples, fornecendo resultados rápidos e precisos.

Palavras-chave: Técnicas de Caracterização, Petróleo, Biodiesel e Óleo Fúsel

ABSTRACT

Currently, measurement techniques and development of new products and processes require increasingly sophisticated analysis, to meet market specifications and environmental issues. The choice of method of analysis, their theoretical understanding and correct implementation methodology should be evaluated properly, so that the accuracy of the results is the highest possible. Research has been conducted continuously in search of reliable analytical methods, increasingly fast and as far as possible to lower costs. The aim is thus to draw attention to this type of approach, which ensures the quality of results and training of human resources in the technological area. In this context, the objective of this dissertation was to conduct a study on characterization techniques and physico-chemical properties to be essential. A compilation of equipment and accompanying theory were studied in order to aggregate knowledge. As raw materials, were chosen three of the most important products today as applications: Petroleum, biodiesel and fusel oil. The results showed that the techniques studied of DSC and Rheometer require greater care in carrying out the experiments, care ranging from those operating the equipment, even the introduction of the sample. Others, like the viscometer capillary and volumetric Karl Fischer titrator are pretty simple, providing fast and accurate results.

Keywords: Characterization Techniques, Petroleum, Biodiesel, Fusel Oil

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS vi
RESUMO vii
ABSTRACT viii
1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS 3
3. COMBUSTIVEIS E SEUS CONCEITOS 4
3.1 PETRÓLEO 5
3.1.1 O Processo de Destilação Molecular 8
3.2 BIODÍESEL 8
3.2.1 Reação de Transesterificação 10
3.2.2 O Óleo de Soja 13
3.3 ÓLEO FÚSEL 16
3.3.1 Produção de etanol e retirada do óleo fúsel 16
3.3.2 Características Gerais do Óleo Fúsel 18
3.3.3 Utilização do óleo fúsel 24
4. EQUIPAMENTOS DE MEDIÇÃO E FUNDAMENTOS TEÓRICOS: UMA CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO 26
4.1 ANÁLISES TÉRMICAS 26
4.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 27
4.1.1.1 DSC de Compensação de Potências 29
4.1.1.2 DSC de Fluxo de Calor 30
4.1.1.3 Cadinhos de DSC 31
4.1.1.4 Aquisição e Tratamento das Curvas 31
4.1.1.5 Calibração do Equipamento 33
4.1.1.6 Capacidade Calorífica Específica (Cp) 34
4.1.1.7 Aplicações do DSC 34
4.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO 35
4.2.1. Reologia 35
4.2.2 Propriedades dos Fluídos 36
4.2.3 Curvas de Viscosidade e de fluxo 39
4.2.4. Classificação Reológica dos Fluidos 40
4.2.4.1 Fluidos Newtonianos 42
4.2.4.2 Fluidos Não-Newtonianos 42

4.2.4.2.1 Fluidos Não-Newtonianos Independentes do Tempo 43
4.2.4.2.1.1 Fluidos Pseudoplásticos 43
4.2.4.2.1.2 Fluídos Dilatantes 44
4.2.4.2.1.3 Fluidos de Bingham 44
4.2.4.2.1.4 Herschel-Bulkley 44
4.2.4.2.2 Fluidos Não-Newtonianos Dependentes do Tempo 45
4.2.4.2.2.1 Tixotropia e Reopexia 45
4.2.4.2.2.1 Fluidos Viscoelásticos 46
4.2.5. Modelos Reológicos 47
4.2.5.1 Ostwald-De-Waelle (Lei da Potência) 47
4.2.5.2 Herschel-Bulkley 48
4.2.5.3 Casson 49
4.2.5.4 Mizrahi-Berk 50
4.2.6 Medidas Reológicas 50
4.2.6.1 Sistemas Capilares (Viscosímetros) 52
4.2.6.2 Sistemas Rotacionais (Reômetros) 54
4.2.6.2.1 Reômetro Rotacional de Cilindros Concêntricos 56
4.2.6.2.2 Reômetro Rotacional de Cone e Placa 57
4.2.6.2.3 Reômetro Rotacional de Placas Paralelas 58
4.3 DETERMINAÇÃO DE UMIDADE POR KARL FISCHER 59
4.3.1 Reagente de Karl Fischer 60
4.3.2 Métodos de titulação 60
4.4 CONCLUSÃO 62
5. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL **..... 63**
5.1 MATÉRIAS PRIMAS 63
5.1.1 Petróleo 63
5.1.2 Biodiesel 64
5.1.3 Óleo Fúsel 65
5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL 66
5.2.1 Análises Térmicas 66
5.2.1.1 Biodiesel 69
5.2.1.2 Óleo Fúsel 69
5.2.2 Comportamento Reológico 69
5.2.2.1 Comportamento Reológico via Reômetro Rotacional 70

5.2.2.1.1 Petróleo 71
5.2.2.1.2 Biodiesel 72
5.2.2.1.3 Óleo Fúsel 72
5.2.2.2. Comportamento Reológico via Viscosímetro Capilar 72
5.2.2.2.1 Petróleo 75
5.2.2.2.2 Biodiesel 75
5.2.2.2.3 Óleo Fúsel 75
5.2.3 Determinação da Umidade 75
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES 79
6.1 ANÁLISE TÉRMICA 79
6.1.1 Calibração com Elemento Índio 79
6.1.2 Perfil Calorimétrico do Biodiesel de Soja Refinado 80
6.1.3 Perfil Calorimétrico do Óleo Fúsel 83
6.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO 85
6.2.1 Comportamento Reológico via Reômetro Rotacional 86
6.2.1.1 Petróleo 86
6.2.1.2 Biodiesel 91
6.2.1.3 Óleo Fúsel 93
6.2.2. Comportamento Reológico via Viscosímetro Capilar 95
6.2.2.1 Petróleo 95
6.2.2.2 Biodiesel 96
6.2.2.3 Óleo Fúsel 98
6.2.3 Comparação Entre as Análises Utilizando os Dois Métodos Anteriores 99
6.2.3.1 Petróleo 99
6.2.3.2 Biodiesel 99
6.2.3.3 Óleo Fúsel 100
6.3 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE 101
6.3.1 Biodiesel 101
6.3.2 Óleo Fúsel 102
7. CONCLUSÃO 104
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 107

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Oferta Interna de Energia em 2005.....4

Figura 3.2 Síntese da Produção de Biodiesel.....10

Figura 3.3 Equação da reação de transesterificação.....11

Figura 3.4 Etapas da transesterificação.....12

Figura 3.5 A Soja.....14

Figura 3.6 Processo simplificado da destilação do etanol.....18

Figura 4.1 Algumas das principais técnicas termoanalíticas.....28

Figura 4.2 Esquema do DSC de compensação de potências.....31

Figura 4.3 - Esquema de uma célula do DSC com fluxo de calor.....32

Figura 4.4 Curva genérica para um experimento DSC/DTA. I) mudança de linha de base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico.....34

Figura 4.5 Fluxo entre duas placas paralelas.....39

Figura 4.6 Representação esquemática de líquido em repouso (em cima) e após a aplicação de uma taxa de cisalhamento (abaixo).....41

Figura 4.7 Curva de fluxo para um fluido newtoniano.....42

Figura 4.8 Curva de viscosidade de um líquido Newtoniano.....43

Figura 4.9 Classificação dos fluidos segundo comportamento reológico.....44

Figura 4.10 Curvas de escoamento de fluidos newtoniano e não newtonianos.....45

Figura 4.11 Curvas de escoamento para os fluidos dependentes do tempo.....49

Figura 4.12 Comportamento cisalhante diferente para cada líquido viscoso e elástico.....50

Figura 4.13 Equipamentos reológicos comuns divididos em duas principais categorias.....55

Figura 4.14 Viscosímetros capilares de vidro de Ostwald e Cannon-Fenske (Tubo – U).....56

Figura 4.15 Viscosímetro capilar de alta pressão.....57

Figura 4.16 Esquema de funcionamento do reômetro rotacional tipo Searle (cilindro concêntrico, cone-placa e placa-placa).....59

Figura 4.17 Esquema de funcionamento do reômetro rotacional tipo Couette (Cilindro concêntrico, cone-placa e placa-placa).....60

Figura 4.18 Diagrama esquemático do reômetro de cilindro concêntrico 61

Figura 4.19 Sistema cone-placa com o cone cortado.....62

Figura 4.20 Sistema de placas paralelas.....63

Figura 5.1 Amostras de petróleos. A) Resíduo atmosférico, B) Resíduo da destilação molecular, C) Fração destilada.....69

Figura 5.2 – Amostra de Biodiesel de Soja Refinado.....70

Figura 5.3 Amostra de Óleo Fúsel.....71

Figura 5.4 Calorímetro Diferencial de Varredura (*DSC*).....72

Figura 5.5 Balança digital e prensa utilizada as análises de DSC.....73

Figura 5.6 Forno do DSC contendo cadinho de referência.....74

Figura 5.7 Reômetro HAAKE Rheo Stress 6000.....76

Figura 5.8 Viscosimetro Stabinger SVM 3000.....79

Figura 5.9 Células de medição completa.....81

Figura 5.10 Titulador volumétrico de Karl Fischer.....82

Figura 5.11 Esquema do Vaso de Titulador Karl Fischer Volumétrico.....83

Figura 6.1 Curva de DSC do elemento Índio utilizado para calibração.....86

Figura 6.2 Curva de DSC do biodiesel de soja refinado.....87

Figura 6.3 Curva de DSC para cálculo de entalpia de vaporização do biodiesel de soja refinado.....88

Figura 6.4 Curva de DSC para entalpia total do sistema de biodiesel de soja refinado.....89

Figura 6.5 - Curva de DSC para capacidade calorífica do biodiesel de soja refinado.....90

Figura 6.6 Curva de DSC do óleo fúsel.....91

Figura 6.7 Curva de DSC para cálculo de entalpia de vaporização do óleo fúsel.....92

Figura 6.8 – Curva de DSC para entalpia total sistema de óleo fúsel.....92

Figura 6.9 Variação da viscosidade em função da temperatura dos resíduos de petróleo.....94

Figura 6.10 Variação da viscosidade em função da temperatura da fração destilada de petróleo.....95

Figura 6.11 Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para os resíduos de petróleo.....96

Figura 6.12 Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para os resíduos de petróleo.....96

Figura 6.13 Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para a fração destilada de petróleo.....97

Figura 6.14 Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para a fração destilada de petróleo.....98

Figura 6.15 Viscosidade do biodiesel de soja refinado em função da temperatura.....99

Figura 6.16 Tensão de cisalhamento X taxa de cisalhamento X viscosidade do biodiesel de soja.....101

Figura 6.17 Viscosidade do óleo fúsel em função da temperatura.....102

Figura 6.18 Tensão de cisalhamento X taxa de cisalhamento X viscosidade do óleo fúsel.....103

Figura 6.19 Valores de viscosidade dinâmica da fração destilada de petróleo obtidos via reômetro e viscosímetro.....107

Figura 6.20 Valores de viscosidade dinâmica de biodiesel de soja obtidos via reômetro e viscosímetro.....108

Figura 6.21 Valores de viscosidade dinâmica de óleo fúsel obtidos via reômetro e viscosímetro.....109

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 °API sugerido por algumas instituições/setores da indústria petrolífera.....7

Tabela 3.2 Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Soja.....15

Tabela 3.3 Rendimento de óleo fúsel a partir de diferentes substratos.....21

Tabela 3.4 Concentração média em g/l de 3 diferentes amostras de óleo fúsel.....22

Tabela 3.5 Composição de óleo fúsel de baixo ponto de ebulição (LBF).....23

Tabela 4.1 Padrões normalmente usados em calibração do DSC.....35

Tabela 6.1 Propriedades da fração destilada de petróleo obtidas em viscosímetro capilar.....104

Tabela 6.2 Propriedades do biodiesel de soja obtidas em viscosímetro capilar.....104

Tabela 6.3 Propriedades do óleo fúsel obtidas em viscosímetro capilar.....106

Tabela 6.4 Porcentagens de água na amostra de biodiesel de soja.....110

Tabela 6.5 Porcentagens de água na amostra de óleo fúsel.....11

1. INTRODUÇÃO

A especificação de combustíveis tem impacto direto no mercado, pois sua produção obrigatoriamente deve atender as exigências de qualidade que visam proporcionar um bom funcionamento aos motores, a saúde dos que a manipulam, a preservação do meio ambiente e evitar práticas de adulteração e sonegação fiscal.

As diretrizes da Política da Qualidade de Produtos Combustíveis da ANP são: proteger os interesses do consumidor, garantindo derivados de petróleo, gás natural e álcool combustível adequados ao uso; proteger os interesses da sociedade, tendo em mente a qualidade de vida e as questões ambientais na especificação da qualidade dos produtos; estimular o desenvolvimento, por intermédio de especificações que induzam à evolução tecnológica; promover a livre concorrência por intermédio das especificações dos produtos, evitando reservas de mercado e conferir credibilidade à qualidade dos produtos consumidos no país. (ANP, 2010).

Métodos de análises fornecem informações químicas ou físicas sobre determinada amostra. É um conjunto de técnicas utilizadas na identificação das espécies químicas envolvidas em uma reação ou em uma mistura, como também a quantidade dessas espécies. A escolha do método de análise, o seu entendimento teórico e a correta metodologia de execução devem ser avaliados adequadamente para que a exatidão dos resultados seja a maior possível. Em função do alto custo, muitas vezes não é possível utilizar o melhor método de análise para uma determinada aplicação, portanto, o tipo de análise é limitado em relação ao tipo de equipamento ou até mesmo aos tipos de reagente e pessoal especializado envolvido. Dentro desse contexto, a potencialidade de uma análise está também condicionada ao tipo de matéria prima a ser estudada.

Para introdução de novos combustíveis automotivos na matriz energética é preciso estabelecer padrões de qualidade de forma garantir a segurança do consumidor, salvaguardar o

motor e avalizar a qualidade das emissões da queima. Estes parâmetros estão associados a características químicas do combustível, que podem ser avaliadas através de métodos físico-químicos de análise. Desta forma, procura-se conquistar a confiança do mercado e da indústria automotiva, garantindo o sucesso do novo combustível.

Em relação ao biodiesel, para caracterizá-lo é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites de contaminantes de maneira a que não venham prejudicar a qualidade das emissões provindas da queima, bem como o desempenho e a integridade do motor e a segurança no transporte e no manuseio. Devem ser monitoradas, também, possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem.

A avaliação, ou caracterização de petróleos, é a atividade que, através de análises qualitativas e quantitativas dos componentes dos petróleos, visa dar subsídios para os diversos segmentos da indústria do petróleo no tocante às características dos petróleos e seus derivados, além de identificar a potencialidade de produção de produtos especiais. Por serem misturas complexas, o petróleo e seus derivados devem ser caracterizados por métodos próprios que permitam conhecer o seu comportamento físico e químico, quando submetidos a diferentes condições de operação.

Estes parâmetros estão associados a características químicas do combustível, que podem ser avaliadas através de métodos físico-químicos. Desta forma, procura-se conquistar a confiança do mercado e da indústria automotiva e, principalmente, obedecer às legislações vigentes, garantindo o sucesso do novo combustível.

Sendo assim, faz-se necessário um estudo aprofundado sobre técnicas de caracterizações e análises físico químicas para obtenção de melhores resultados provindos das análises sob investigação.

2. OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

Este trabalho de dissertação tem com como objetivo geral o estudo de técnicas de caracterização e análises físico-químicas de amostras de três matérias primas de diferentes procedências: petróleo (fração e resíduo), biodiesel e óleo fúsel.

Os objetivos específicos são:

- Fazer um estudo na literatura sobre as matérias primas utilizadas; suas procedências e características pré - estabelecidas.

- Levantar dados teóricos sobre os equipamentos utilizados (DSC, Reômetro, Viscosimetro Capilar e Karl Fischer), suas medições e metodologias.

- Caracterizar os três diferentes materiais com as técnicas estudadas obtendo dados de capacidade calorífica específica, entalpia, viscosidade cinemática e dinâmica, densidade e teor de água.

- Correlacionar medidas com os diferentes equipamentos utilizados.

3. COMBUSTIVEIS E SEUS CONCEITOS

Existe uma relação de dependência entre o ser humano e a natureza no que se refere ao estoque dos recursos naturais, especificamente dos recursos fósseis, como é o caso do petróleo. Pode-se dizer que, de acordo com as projeções, em 2050 começarão a se esgotar as atuais reservas. Em contrapartida, as fontes alternativas como a energia solar, eólica, geotérmica, biomassa e ondas, dentre outras, têm adquirido importância devido à necessidade de se encontrar opções que ajudem a satisfazer a demanda crescente por energia (MEDRANO, 2007).

A biomassa ocupa um papel importante na matriz energética nacional, como pode ser visto na Figura 3.1:

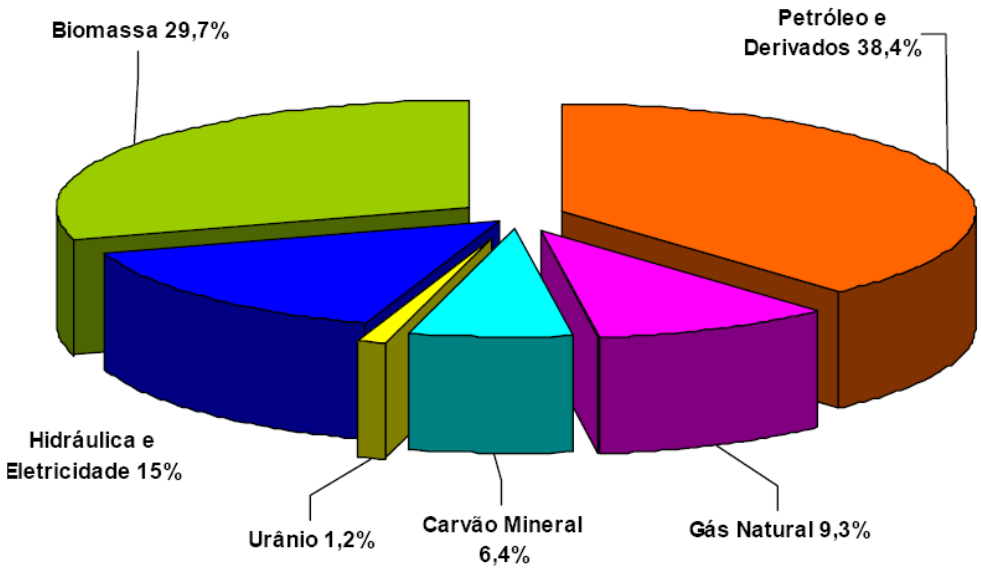


Figura 3.1 Oferta Interna de Energia em 2005 (MEDRANO, 2007)

A biomassa tem atraído muita atenção nas últimas décadas por se tratar de uma fonte de energia renovável, por sua sustentabilidade e por não provocar danos ao meio ambiente, uma vez que, contribui na redução das emissões de CO_2, SO_2 e sistemas particulados. A mesma

compreende todo material orgânico, não-fóssil, que tenha conteúdo energético, o que inclui todas as vegetações aquáticas ou terrestres, árvores, lixo orgânico, resíduo de agricultura, esterco de animais e outros tipos de restos industriais (OMACHI *et al*., 2004). Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (DEMIRBAS, 2003; RAMOS *et al*., 2003; KUCEK , 2004).

3.1 PETRÓLEO

O Petróleo é uma complexa combinação de compostos orgânicos e inorgânicos consistindo predominantemente de átomos de carbono e hidrogênio, chamados hidrocarbonetos, e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. Pode conter ainda, pequenas quantidades de metais, principalmente níquel (Ni) e vanádio (V) (WINTER, 2007).

A *American Society for Testing and Materials,* ASTM, define petróleo como: uma mistura de ocorrências naturais, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas tais como água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias estranhas não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo.

Estudos arqueológicos mostram que a utilização do petróleo iniciou-se 4000 anos a.C. sob diferentes denominações, tais como betume, asfalto, alcatrão, lama, resina, azeite, nafta, óleo de São Quirino, nafta da Pérsia, entre outras. (LOPES, 2008).

Apesar de possuírem diferentes características físicas como, por exemplo, óleos fluidos e claros com grandes proporções de destilados leves até óleos muito viscosos e escuros com grandes proporções de destilados pesados, a sua composição centesimal varia muito pouco. Isto é explicado através da composição química do petróleo, sendo composto majoritariamente por séries de hidrocarbonetos homólogos (FARAH, 2003).

No Brasil, grandes reservas de petróleo encontradas são de óleos pesados. As altas viscosidades destes óleos dificultam a exploração, escoamento, transferência, processamento primário e refino. Se por um lado, a realidade brasileira de óleos pesados é grande, por outro, a necessidade por produtos mais leves na indústria petrolífera vem aumentando e isto exige novos desenvolvimentos, de forma a agregar valor a estes produtos (WINTER, 2007).

Na natureza existem diferentes tipos de óleos e cada um deles tem valores de viscosidade e densidade que os diferencia um do outro. A viscosidade é uma propriedade muito importante que pode ser uma referência de como o fluido vai se comportar no processo de produção e durante o escoamento dentro do reservatório e em tubulações, e a densidade é um dado importante para o refino (MOTHÉ *et al*., 2007).

De acordo com as propriedades do petróleo ele pode ser classificado como: leve, médio, pesado e ultra-pesado. A correlação que determina esta propriedade é conhecida como grau API e é mostrada na equação 3.1:

$$^{\circ}API = \frac{141{,}5}{\rho} - 131{,}5 \tag{3.1}$$

onde ρ é a densidade relativa do petróleo a uma temperatura de 15,6 °C. De acordo com a Tabela. 1.1 , classificam-se os óleos crus com respeito ao grau API.

Tabela 3.1 °API sugerido por algumas instituições/setores da indústria petrolífera

Órgão	°API (Grau API)			
	Óleo leve	Óleo médio	Óleo pesado	Óleo ultrapesado
Alberta overnment/Canadá[(1)]	≥ 34	25 – 34	10 – 25	≤ 10
U.S. Department of energy[(2)]	≥ 35,1	25 – 35,1	10 – 25	≤ 10
OPEO[(3)]	≥ 32	26 – 32	10,5 – 26	≤ 10,5
PETROBRAS offshore[(4)]	≥ 32	19 – 32	14 – 19	≤ 14
PETROBRAS onshore[(4)]	≥ 32	18 – 32	13 – 18	≤ 13
ANP/Brasil[(5)]	≥ 31,1	22,3 –31,1	12 – 22,3	≤ 12

Fonte: (1) Governo do estado de Alberta Canadá www.gov.ab.ca; (2) Departamento de Energia dos Estados Unidos www.energy.gov; (3) Organização dos Países Exportadores de Petróleo www.opec.org; (4) Petróleo Brasileiro S.A. www.petrobras.com.br; (5) Agência Nacional do Petróleo www.anp.gov.br.

O petróleo pode ser caracterizado também de acordo com suas propriedades térmicas. A capacidade calorífica especifica, por exemplo, é um parâmetro importante para os cálculos relacionados com a transferência de calor do petróleo e seus produtos na refinaria. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma das técnicas utilizadas para o cálculo desta propriedade (ARIZA, 2008).

A entalpia (H) é conhecida como a energia interna total de um sistema. A entalpia, assim como a capacidade calorífica, é necessária nos cálculos de transferência de calor para reportar a quantidade de calor necessária para aquecer (ou resfriar) uma unidade de matéria de uma temperatura a outra. Esta pode ser facilmente obtida a partir de dados da capacidade calorífica por integração gráfica (ARIZA, 2008).

O processamento de petróleo inicia-se com as Destilações Atmosféricas e de Vácuo, de onde se obtém o que se chama de frações básicas de refino, as quais podem compor diretamente um produto de petróleo ou servir de carga para outros processos. A destilação de petróleo é um processo físico que separa os constituintes de acordo com seus pontos de ebulição (LOPES, 2008).

3.1.1 O Processo de Destilação Molecular

Segundo FREGOLENTE (2006), a destilação molecular é um robusto processo de separação, purificação e/ou concentração de produtos naturais. Geralmente, os materiais processados são complexos termicamente sensíveis, tais como vitaminas e ácidos graxos insaturados.

Os destiladores moleculares são constituídos, basicamente, de um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada) com facilidades para aquecimento, e de um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros), ambos sob pressão da ordem de 0,001 a 0,0001 mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos por bombas dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído normalmente por dois ou mais estágios (SBAITE, 2005).

A destilação molecular opera eficientemente a pressões de 0,001 mmHg, onde a taxa de destilação é máxima, sem ocorrer retorno das moléculas evaporadas devido a quase ausência de colisões de moléculas na fase vapor (BATISTELLA, 1999).

Assim, a destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões e, correspondentemente, baixa temperaturas, encontrando, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alto peso molecular bem como para aqueles termicamente sensíveis (ERCIYES *et al*., 1987).

3.2 BIODÍESEL

DEMIRBAS (2008) afirma que as novas formas de energias sustentáveis não são apenas maneiras de se substituir os combustíveis fosseis, mas principalmente de se produzir um combustível capaz de reduzir a emissão de gases poluentes na atmosfera. Os impactos ambientais provocados pelo uso de combustíveis fósseis, com destaque para o efeito estufa provocado pela emissão de CO_2, servem de estímulo para se produzir uma nova fonte de energia para o setor de transportes.

O uso de biocombustíveis tem sido um tema cada vez mais importante nas discussões envolvendo recursos energéticos. Na última década, eles ganharam ampla aceitação entre as decisões políticas, científicas, ambientalistas, agrícolas e públicas. Normalmente eles são apresentados como uma opção adequada para o fornecimento de energia, considerando-se que podem substituir uma parte dos combustíveis fósseis. Os principais motivos, muitas vezes apresentados para promover a produção de biodiesel são: (a) É uma energia limpa ou ‘‘verde” produzida a partir de recursos naturais renováveis e, portanto, pode fornecer uma quantidade praticamente infinita de energia para um período de tempo infinito. (b) Afirma-se freqüentemente que a substituição de produtos petrolíferos por biodiesel, resultaria na redução das emissões dos gases do efeito estufa. Supõe-se que o carbono emitido por biodiesel na fase de combustão é a absorvida pela planta durante seu crescimento através da fotossíntese, resultando em um carbono neutro (CAVALETT & ORTEGA, 2010).

Os problemas que atualmente afetam os combustíveis fósseis são bem conhecidos: aumento de preço do petróleo deixando de ser economicamente sustentável, emissão de poluentes muito perigosos para a saúde humana e emissão de dióxido de carbono que é a principal razão do aquecimento global. Além disso, os combustíveis fósseis são recursos não-renováveis, que irão durar por um período limitado de tempo (FERELLA *et al.,* 2010). Sendo assim, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância.

Nesse cenário, os óleos vegetais são atraentes, devido à sua natureza renovável e benefícios ambientais. Por outro lado, aplicação direta, sem modificação química, dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos. Sua alta viscosidade (cerca de 11 a 17 vezes maior do que o diesel), baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado podem danificar o motor do veículo como resultado da combustão incompleta (FERELLA *et al.*, 2010; FERRARI *et al*., 2005; ENCINAR *et al*., 2002).

Dentre as modificações químicas, a mais utilizada e a reação de transesterificação. Martin Mittelbach, químico orgânico, investigou a possibilidade de modificar os óleos vegetais através desta reação, processo capaz de remover a glicerina do óleo vegetal, resultando em alquil-ésteres e glicerina (PAHL, 2005).

Na figura 3.2 pode-se verificar a síntese simplificada do processo de produção de biodiesel.

Figura 3.2 Síntese da Produção de Biodiesel. (BIODIESELBR, 2010)

3.2.1 Reação de Transesterificação

Para a produção de biodiesel, um dos meios mais utilizados e a reação de transesterificação. Ela consiste na separação da glicerina presente no óleo vegetal, a qual o torna mais denso e viscoso, e a sua eliminação gera um combustível composto por ésteres monoalquílicos de acido graxos (o conhecido biodiesel) (DEMIRBAS, 2008).

A Figura 3.3 mostra a equação da reação de transesterificação para um triglicerídeo simples, isto e, derivado de apenas um tipo de acido graxo.

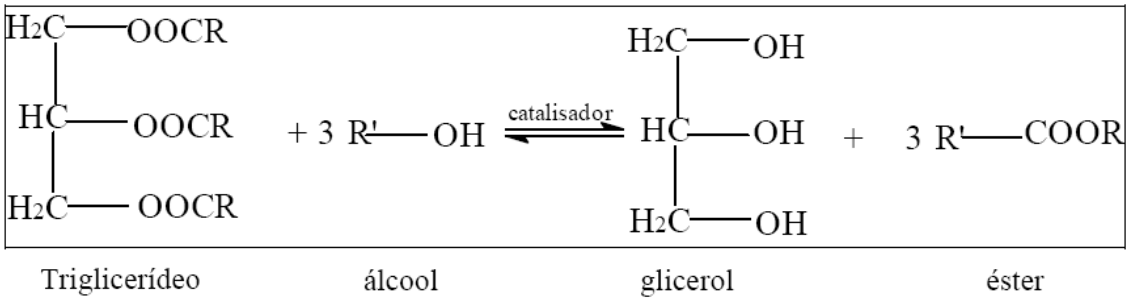


Figura 3.3 Equação da reação de transesterificação.

Porem, a reação de transesterificação não ocorre diretamente como mostra a Figura 3.3. Primeiramente os triglicerídeos (TG) reagem para formarem os diglicerídeos (DG), os quais reagem com o álcool para formar mono glicerídeos (MG) que finalmente reagem para formar o glicerol (Figura 3.4).

$$\text{Triglicerídeo} + \text{Álcool} \xleftrightarrow{catalisador} \text{Digicerídeo} + \text{Éster}$$

$$\text{Digicerídeo} + \text{Álcool} \xleftrightarrow{catalisador} \text{Monoglicerídeo} + \text{Éster}$$

$$\text{Monoglicerídeo} + \text{Álcool} \xleftrightarrow{catalisador} \text{Glicerol} + \text{Éster}$$

Figura 3.4 Etapas da transesterificação.

A estequiometria da reação e 3:1 (álcool:triglicerídeo), porem para aumentar a geração de produto normalmente utiliza-se a relação de 6:1. Esse excedente de álcool pode ser retirado por destilação ou evaporação e também ajuda na separação dos ésteres do glicerol (BARNWAL & SHARMA, 2004).

O biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do emprego da biomassa para produção de energia. Este apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de

combustão. Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque. Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubricidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor. Por outro lado, o biodiesel possui estruturas moleculares mais simples que o seu precursor, os triacilgliceróis, logo, sua viscosidade é comparativamente menor, apresentando maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LOBO *et al*., 2009).

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LOBO *et al*., 2009).

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia, a exemplo da hidroxila ligada à cadeia carbônica do alquil éster derivado do ácido ricinoléico proveniente da mamona. Contaminantes procedentes da matéria prima, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel. Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes em maior ou menor quantidade: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água (LOBO *et al*., 2009).

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A

contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2010).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2009, de 1,6 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2010, para cerca de 4,7 bilhões de litros (ANP, 2010).

A soja é o mais importante matéria-prima usada para produzir biodiesel no Brasil, onde cerca de 90% do biodiesel é produzido a partir (CAVALETT & ORTEGA, 2010).

3.2.2 O Óleo de Soja

A soja é um dos produtos agrícolas mais antigos que o homem conhece. Sua planta (Figura 3.5), pertencente à classe Dicotyledoneae, subclasse Archichlamydae, ordem Rosales, subordem Leguminosinae, família Leguminosae, subfamília Papilionaceae, tribo Phaseoleae, gênero *Glycine L.,* subgênero *Glycine (Moench)* e à espécie *Glycine max (L.)* Merrill (CANDEIA, 2008).

Figura 3.5 A Soja (CANDEIA, 2008)

O cultivo da soja originou-se na região leste da China, o qual passou por evolução entre duas espécies de soja selvagem, que foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China. Sua importância na dieta alimentar da antiga civilização chinesa era tal que a soja,

juntamente com o trigo, o arroz, o centeio e o milheto, era considerada um grão sagrado, com direito a cerimoniais ritualísticos na época da semeadura e da colheita (CANDEIA, 2008).

No Brasil, a introdução da soja iniciou-se com os primeiros materiais genéticos vindos dos Estados Unidos e testados no Estado da Bahia em 1882, trazida por Gustavo Dutra (professor da Escola de Agronomia da Bahia), a fim de estudar o cultivo como uma cultura forrageira. A partir da década de 70, a cultura da soja teve sua ascensão, ou seja, evoluiu significativamente, devido à política de subsídios ao trigo, visando auto-suficiência (CANDEIA, 2008). Este constante crescimento se vê motivado principalmente pelos aumentos na demanda alimentar nacional e internacional. Do ponto de vista energético, no Brasil, já se realizavam testes com óleos vegetais na década de 1970, mas foi a partir da criação do Programa de Diesel (PRODIESEL) em 1980 e do Programa de Óleos Vegetais (OVEG) em 1983, que a soja adquiriu maior importância como fonte alternativa de energia, já que o seu óleo é utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel (HOLANDA, 2006 apud MADURO, 2005).

A soja possui capacidade de adaptação, semelhante ao cultivo de feijão, preferindo terras sílico-argilosas férteis, nunca úmidas e nem ácidas, podendo ainda ser semeada duas vezes ao ano (setembro-outubro e fevereiro-março). O grão possui textura macia, sabor pouco amargo, elevados teores de ácido ascórbico e β-Caroteno e baixas quantidades de fatores antinutricionais, com 17-19% de proteínas e 35-40% de gordura (SIMONNE *et al*., 2000; MARQUES, 2006; EMBRAPA SOJA, 2010).

Cerca de 99% dos triacilgliceróis presentes no óleo de soja (Figura 3.5), são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linolênico, palmítico, oléico e linoléico (MA e HANNA, 1999; NETO *et al*., 2000), conforme pode ser observado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Soja.

Ácidos Graxos Saturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Láurico	C 12:0	0,1 (max.)
Mirístico	C 14:0	0,2 (max.)
Palmítico	C 16:0	9,9 – 12,2
Esteárico	C 18:0	3 – 5,4
Araquídico	C 22:0	0,2 – 0,5
Behênico	C 22:0	0,3 – 0,7
Lignocérico	C 24:0	0,1 (max.)
Ácidos Graxos Insaturados	**Nº de Carbonos**	**Concentração (%)**
Palmitoléico	C 16:1 (9)	Traços – 0,2
Oléico	C 18:1 (9)	17,7 – 26
Linoléico	C 18:2 (9,12)	49,7 – 56,9
Linolênico	C 18:3 (9,12,15)	5,5 – 9,5
Gadolêico	C 20:1 (5)	0,1 – 0,3
Erúcico	C 22:1	0,3 (max.)

Fonte: EMBRAPA SOJA, 2010

Segundo o Centro de Inteligência da Soja (2010), a estimativa da safra nacional de grãos (cereais, leguminosas e oleaginosas) é de 146,87 milhões de toneladas, 8,7% ou 11,73 milhões de toneladas superior à produção obtida na safra 2008/2009. Dentre as diversas culturas, o destaque é da safra de 67,86 milhões de toneladas de soja, representando um aumento de 18,7%, ou 10,7 milhões de toneladas em relação aos 57,17 milhões de toneladas colhidas na safra passada. A área cultivada com a oleaginosa apresentou crescimento de 6,9%, correspondendo a um ganho de 1,5 milhões de hectares sobre a da safra anterior.

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja. Na safra 2008/2009, a cultura ocupou uma área de 21,7 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 57,1 milhões de

toneladas. Os Estados Unidos, maior produtor mundial do grão, responderam pela produção de 80,5 milhões de toneladas de soja. A produtividade média da soja brasileira é de 2823 kg por hectares, chegando a alcançar cerca de 3000 kg/ha no estado de Mato Grosso, o maior produtor brasileiro de soja (EMBRAPA SOJA, 2010).

A Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2009) aponta o cerrado como a região de maior produção de soja no Brasil, com destaque para o estado do Mato Grosso com uma área plantada de 5,8 milhões de hectares (safra 2008/2009) com uma produção de 17,963 milhões (1º lugar na produção de soja do Brasil). O estado do Paraná assume o 2° lugar na produção de soja, com uma produção de aproximadamente 9,510 milhões de toneladas (safra 2008/2009), e o Rio Grande do Sul aparece em 3° lugar. Juntos, eles representam aproximadamente 70% da produção nacional (CENTRO DE INTELIGÊNCIA DA SOJA, 2010). Por outro lado, a expansão da soja tem causado enorme devastação das florestas e cerrado no Brasil.

O óleo de soja que surgiu como um subproduto do processamento do farelo tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos. O mesmo possui inúmeras aplicabilidades, e sendo também fonte de matéria-prima para as margarinas, maionese etc. (MORETTO & FETT, 1998). A sua mais recente aplicação é para a produção do biodiesel.

3.3 ÓLEO FÚSEL

3.3.1 Produção de etanol e retirada do óleo fúsel

A produção de etanol a partir da cana de açúcar consiste basicamente em etapas de fermentação, destilação, retificação e desidratação.

A retificação (Coluna B) é a operação destilatória responsável pela separação do etanol das impurezas do flegma, ou seja, a solução alcoólica é concentrada assim como purificada durante o processo de retificação. As impurezas presentes no flegma mesmo em pequenas quantidades, conferem ao álcool etílico características indesejáveis na indústria de bebidas e cosméticos.

A retificação é responsável por produzir álcool hidratado, álcool de 2ª e retirada de alguns alcoóis homólogos superiores (óleo fúsel e óleo alto). O produto de fundo desta coluna, a flegmaça, normalmente é reciclado ao processo para a etapa de destilação.

Na etapa de retificação, o flegma que possui aproximadamente 40-50% de álcool em volume é alimentado na base e, ao longo de aproximadamente 40 pratos até o topo da coluna, a graduação alcoólica do produto aumenta significativamente. Com as constantes deflagmações há um grande acumulo de impurezas na parte inferior da coluna. Estas impurezas são caracterizadas por terem uma menor volatilidade e são retiradas da coluna lateralmente, principalmente nas frações de concentrações de 40-50% e de 55-65% de álcool em volume. Estas impurezas são chamadas de óleo fúsel (Figura 3.6).

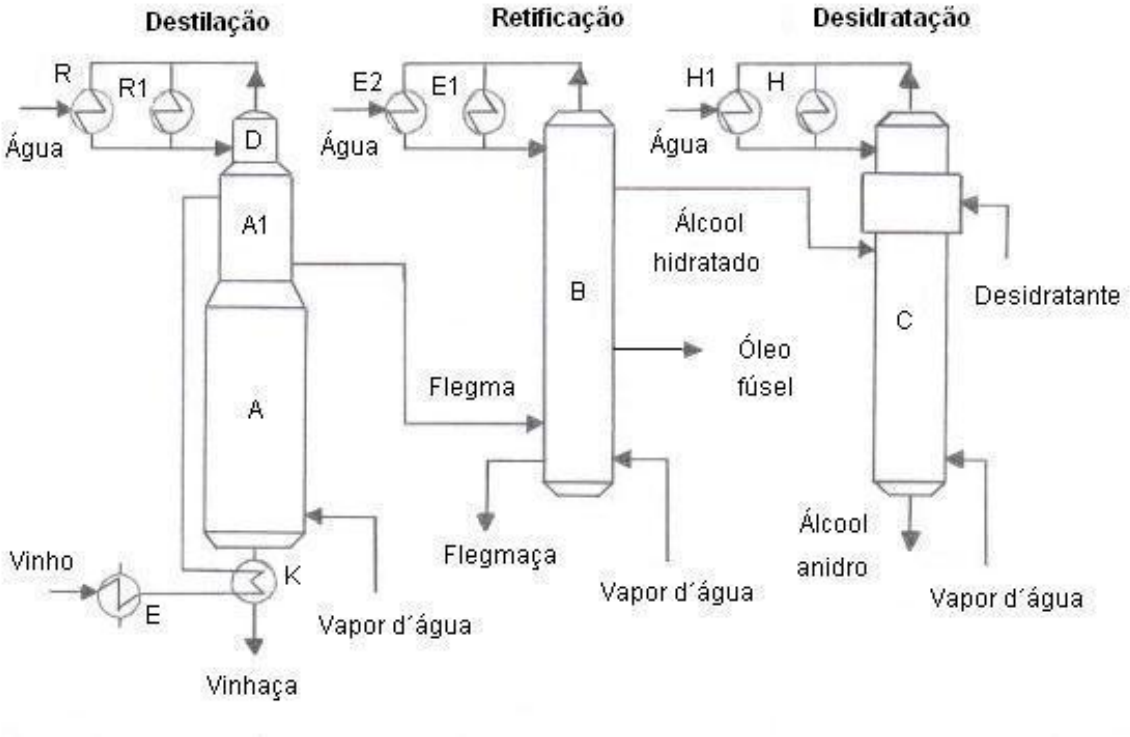


Figura 3.6 Processo simplificado da destilação do etanol (adaptado de ETHANOL BRASIL BLOG, 2010)

3.3.2 Características Gerais do Óleo Fúsel

O termo *fusel oil* teve origem na Alemanha e se referia às frações inferiores ou ruins. Hoje o termo óleo fúsel é amplamente usado para designar a mistura de alcoóis superiores obtidos em várias fases do processo de purificação de álcool (PATIL *et al.,* 2002).

Na produção de metanol, um resíduo contendo principalmente metanol aquoso, água e impurezas orgânicas é também denominado de óleo fúsel (PATIL *et al.*, 2002).

Óleo Fúsel é um subproduto da destilação do álcool etílico a partir da fermentação de melaço (KÜÇÜK & CEYLAN, 1998). EHRLICH, 1907 *apud* PATIL et al., 2002 confirmou que os principais constituintes do óleo fúsel originam-se a partir da decomposição de aminoácidos. O álcool isoamílico é derivado da leucina, álcool d-amil da isoleucina, álcool isobutil da valina, álcool n-propil do ácido a-amino-n-butírico e álcool n-amil da norleucine. Dos vários mecanismos propostos para a formação do óleo fúsel, o de NEUBAUER – FROMHERS, 1911 *apud* PATIL *et al.*, 2002 é amplamente aceito. Esse mecanismo consiste da remoção oxidativa do grupo NH_2 com formação de ácidos α-cetônicos, mais tarde descarboxilado a um aldeído e subseqüente redução para o álcool.

De modo geral, o óleo fúsel é um líquido de cor amarelada, podendo apresentar-se também em tons mais claros e esverdeados. Seu odor é desagradável e característico. (LIMA, 1964 *apud* AZANIA, 2007).

O óleo fúsel está entre os principais subprodutos da destilação, sendo constituído por impurezas de alto grau de volatilização (AZANIA *et al.*, 2004). É a fração menos volátil obtida durante o processo de destilação do álcool combustível (VAUCLAIR *et al.,* 1996). A fração mais volátil é constituída principalmente de aldeído sendo o acetaldeído o principal constituinte que pode ser facilmente removido durante a destilação devido ao seu baixo ponto de ebulição. Entretanto, essa separação não é completa e traços de aldeídos são encontrados no óleo fúsel (WELSH & WILLIAMS, 1989).

O óleo fúsel é removido durante o processo de retificação do álcool. Destilarias modernas são projetadas para operações contínuas garantindo uma eficiente separação do óleo fúsel.

Essa separação pode ser fortemente afetada pelas condições de retificação. Manutenção das condições de equilíbrio é fundamental para uma efetiva separação (PATIL *et al.,* 2002). Mas isto é difícil, uma vez que eficiências de colunas não são 100%.

Em plantas de destilações contínuas, o óleo fúsel é geralmente retirado da coluna de retificação, onde o produto de topo é o etanol (95% em massa) e o de fundo são chamados de "spent less" (praticamente água pura). Essa separação é baseada no fato de que o comportamento do óleo fúsel depende da concentração de etanol. Quando no óleo fúsel há elevadas concentrações de etanol, sua volatilidade torna-se menor de a do próprio etanol. E quando em baixas concentrações de etanol, o óleo fúsel acaba se tornando o componente mais volátil dos dois. Sendo assim, o óleo fúsel tende a se acumular na região intermediária da coluna de retificação, onde a concentração de etanol é cerca de 40-47 % em volume. Acima e abaixo desta região, a massa de óleo fusel em etanol, é menor (PATIL *et al.,* 2002).

Devido à sua complexa composição e limitada solubilidade em água, a separação do óleo fúsel torna-se difícil. O óleo fúsel na ausência de água tem ponto de ebulição entre 128-137 °C e normalmente, mesmo sendo menos volátil que a água, ele permanece no produto final. Na presença de água, entretanto, o ponto de ebulição da mistura se torna menor que o da água pura como conseqüência da imiscibilidade deles (WELSH & WILLIAMS, 1989).

A qualidade e a quantidade de óleo fúsel gerados durante a produção de álcool dependem do tipo e método de preparação do caldo usado para fermentação, condições e ambiente sob as quais a fermentação procede e o método de remoção de óleo fúsel (PATIL *et al.*, 2002).

Principais componentes de óleo fúsel são o etanol (13%), butanol (15%) e álcoois amílico (51%). Componentes restantes são pequenas proporções de outros álcoois secundários e água (15%). Entretanto, o principal constituinte do óleo fúsel é o álcool isoamílico (VAUCLAIR *et al*., 1996; KÜÇÜK & CEYLAN, 1998; PÉREZ *et al*., 2001; CECCATO-ANTONINI & SILVA, 2002; AZANIA *et al.*, 2003) que provém da decomposição de isoleucina, aminoácido proveniente da hidrólise de proteínas da levedura (CODISTIL, 1978).

Dependendo do substrato utilizado, presença de substâncias nitrogenadas, condições de fermentação e destilação, o rendimento de óleo fúsel pode variar de 1 a 11 litros por 1000 litros de álcool produzido (Tabela 3.2) (PATIL *et al*., 2002). A proporção média de óleo fúsel proveniente de uma usina de álcool é estimada em 2,5 litros cada 1000 litros de etanol (PERÉZ *et al.,* 2001).

PATIL *et al*., 2002 observou que o álcool destilado de batatas tem uma maior quantidade de óleo fúsel, o qual é praticamente álcool isoamílico puro. O álcool produzido de grãos tem mais óleo fúsel do que o álcool destilado de uvas. O óleo fúsel de grãos consiste principalmente de álcool isoamílico, enquanto o das uvas tem mais álcool butílico, além de ácidos graxos voláteis. Este comportamento pode ser observado na tabela 3.3

Tabela 3.3 Rendimento de óleo fúsel a partir de diferentes substratos.

Substrato	Rendimento em % v/v de álcool produzido
Melaço de cana	0,1 a 0,5
Caldo de cana Evaporado	0,1 a 0,2
Malte de milho	0,25 a 0,3
Milho	0,4 a 0,5
Trigo	0,2 a 0,3
Batata	0,5 a 1,1

Fonte: PATIL *et al.,* 2002

A Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) realizou no período de 02 a 15 de agosto de 2009, o 2º levantamento das informações do andamento da safra de cana-de-açúcar da temporada 2009/2010. O estudo indicou um crescimento de 4,79% devendo atingir uma produção de 27,96 milhões de litros de álcool na próxima safra. Isto significa que, de acordo com a estimativa de produção de álcool e sua proporção em óleo fúsel, serão gerados aproximadamente 70 mil litros de óleo fúsel sem aplicação direta nas unidades produtoras.

No Brasil, o preço de venda do óleo fúsel é de cerca de R$ 0,40/litro e depende quase que exclusivamente da quantidade de álcool isoamílico presente, que é o constituinte em maior teor no óleo fúsel (AZANIA, 2007).

Como a presença de óleo fúsel no produto final deteriora a qualidade do álcool, o mesmo deve ser removido durante a fase de retificação no processo de produção do álcool. Porem, a remoção do óleo fúsel sempre será acompanhada por frações de etanol, que terá que ser reprocessado (PATIL *et al.,* 2002).

Segundo PATIL *et al.,* (2002) é importante que os produtores de álcool tenham uma compreensão clara dos fatores que podem favorecer a formação do óleo fúsel para que esta seja evitada durante a fase de fermentação. São eles:

Condição de levedura pobre em nitrogênio produz quantidades maiores de óleo fúsel. Até mesmo a forma na qual o nitrogênio é fornecido afeta o rendimento do óleo fúsel.

A quantidade de óleo fúsel aumenta com tempos de fermentação mais longos. No caso de melaço de cana, atinge um valor máximo e permanece constante depois disso.

A formação do óleo fúsel é fortemente retardada quando sua concentração atinge 0,4% e inibida completamente entre 0,7 e 8,0% em relação ao volume de fermentado.

PÉREZ *et al.,* (2001) analisou amostras de óleo fúsel coletadas em 3 diferentes usinas do estado de São Paulo. A Tabela 3.4 mostra o resultado da análise cromatográfica dessas amostras identificadas como OF1, OF2 e OF3. Observou-se através destes resultados que os álcoois isoamilíco e isobutilíco são os compostos majoritários.

Segundo PATIL *et al.*, (2002), a composição de óleo fúsel pode ser reportada como:

Low Boilling Point (LBF): Fração com ponto de ebulição abaixo de 132 °C à pressão de 1 atm.

High Boilling Point (HBP): Fração com ponto de ebulição acima de 132 °C à pressão de 1 atm.

A LBF constitui a maior fração de óleo fúsel, geralmente entre 95-98% v/v e sua composição que pode se facilmente determinada por cromatografia gasosa.

Tabela 3.4 Concentração média em g/l de 3 diferentes amostras de óleo fúsel

Composto	OF1	OF2	OF3
Álcool metilíco	26,9	17,7	5,0
Álcool etilíco	46,9	12,0	26,4
Álcool n-propilíco	14,5	6,5	14,6
Álcool isoamílico	380	367	425
Álcool isobutílico	133	140	201
Acetato de metila	ND	$8,7 \times 10^{-4}$	ND
Acetato de amila	$3,7 \times 10^{-4}$	ND	ND
3-pentanol	$1,1 \times 10^{-4}$	ND	$8,3 \times 10^{-5}$
Álcool n-butílico	$2,7 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-4}$
Acetato de hexila	$2,3 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-4}$
n-octanol	$1,4 \times 10^{-4}$	$9,8 \times 10^{-4}$	ND
n-decanol	$1,2 \times 10^{-4}$	ND	$9,0 \times 10^{-5}$
Álcool n-amílico	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$
Formiato de etila	$1,1 \times 10^{-4}$	ND	$9,4 \times 10^{-4}$
Álcool 2-butílico	$1,3 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$
Benzoato de metila	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3}$
Acetaldeído	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-3}$
Propionaldeído	$1,9 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$

Fonte: PÉREZ *et al.*, 2001

A tabela 3.5 mostra o resultado da composição (LBF) de quatro amostras de óleo fúsel de diferentes procedências identificadas como A, B, C, D. A análise dos dados deixa clara a grande variação na concentração dos componentes de óleo fusel.

Tabela 3.5 Composição de óleo fúsel de baixo ponto de ebulição (LBF)

	Amostras			
	A	B	C	D
Componentes	%v/v	%v/v	%v/v	%v/v
Água	18,00	5,93	5,15	30,0
Etanol	8,0	1,23	0,057	7,90
Isopropanol	0,5	19,00	2,23	1,50
n-propanol	18,00	3,20	0,25	Ni
Isobutanol	5,50	1,83	0,227	3,40
n-butanol	6,00	4,53	0,366	4,40
3-merilbutanol + metilbutanol	41,00	60,00	85,23	46,80
Álcool n-amílico	3,00	--	--	--
Ácidos Livres	0,01	--	--	--
Acetal	--	1,33	0,124	--
Isobutirato de etila	--	0,73	0,163	--
Correspondentes ao HBF	0,00	2,22	4,0	2,00

Fonte: PÉREZ *et al.*, 2001

Os constituintes de HBF podem ser classificados em três grupos:

1. Ácidos (10-25% v/v)

2. Básicos (5-10% v/v)

3. Neutros (60-80% v/v)

A fração ácida consiste de ácidos graxos como capróico, caprílico, pelargônico, cáprico, láurico e os seus ésteres etílicos. A fração básica consiste principalmente em tri e tetrametil pirazinas. A presença de dietil e trimetil pirazinas também é notada. A fração básica é constituída de substâncias insaponificáveis como alcoóis com alto ponto de ebulição e terpenos.

O resíduo não volátil contém, ainda, hidrocarboneto de elevada massa molar como $C_{15}H_{26}$ e $C_{15}H_{28}$. Até mesmo a ocorrência de meleno ($C_{30}H_{60}$) também é informada sendo atribuída às ceras presentes na cana.

3.3.3 Utilização do óleo fúsel

Em vários países, boa parte do óleo fúsel gerado é consumido em caldeiras nas próprias usinas para completar a demanda de energia. (DŐRMŐ *et al*., 2004; KÜÇÜK & CEYLAN, 1998; GÜVENÇ *et al*., 2007). Quando é vendido, é retirado na forma bruta, com grandes quantidades de água e etanol (KÜÇÜK & CEYLAN, 1998).

De acordo com ALMAZAN *et al*., (1998), o álcool amílico, isoamílico, n-butanol e outros compostos podem ser separados por processos de destilação mas que não são realizados pelas usinas, e sim pelas empresas que o adquirem para comercializá-lo.

Do óleo fúsel, pode-se extrair o 2-metil-butanol (álcool amílico ativo) que tem aplicação na síntese de cristais líquidos e possui um grande valor comercial (ZHOU, 1996).

Em países como a Índia, a principal aplicação do óleo fúsel é servir como matéria prima barata para obtenção dos alcoóis amílicos e butílicos que são separados do por destilação (PATIL *et al.,* 2002).

Em AZANIA *et al.,* (2004) o óleo fúsel foi utilizado como herbicida. Foi observado inibição da emergência de plântulas de "*Sida rhombifolia"* e "*Brachiaria decumbens"*, que são consideradas importantes infestantes na cultura da cana-de-açúcar.

Certos microorganismos como "*Williopsis saturnus*" podem converter álcoois superiores nos acetatos correspondentes, por exemplo, a concentração de acetato isoamílico pode ser aumentada pela adição de óleo fúsel como uma fonte barata de mais álcoois em meio de fermentação (VANDAMME & SOETAERT, 2002; YILMAZTEKIN *et al.,* 2009)

Os ésteres obtidos a partir de álcoois de óleo fúsel podem ser usados industrialmente como solventes, extratores, agentes aromatizantes, medicinais e plastificantes (GÜVENÇ *et al*., 2007).

Pesquisas têm sido realizadas para utilizá-la como um aditivo para melhorar o índice de octanas na gasolina ou para a produção de aromas naturais e lubrificantes (DŐRMŐ *et al*., 2004).

Segundo STUPIELLO, 1987 *apud* PIACENTE, 2005, o óleo fúsel é empregado como matéria prima na refinação de onde se extraem álcoois com diversos graus de pureza para a elaboração de outras substâncias químicas.

A utilização do óleo fúsel como matéria prima na produção de biodiesel foi um procedimento promissor nos estudos de FREITAS & SOBRAL, 2007 e LIU *et al*., 2010.

A principal aplicação atual para o fúsel, dentre as estudadas, é a separação do álcool isoamílico, o qual é matéria-prima para a produção de acetato de amila ou isoamila, fixador para a indústria de perfumes e agente purificador para ácido fosfórico.

4. EQUIPAMENTOS DE MEDIÇÃO E FUNDAMENTOS TEÓRICOS: UMA CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO

Nos dias atuais as técnicas de medição e o desenvolvimento de novos processos e produtos estão demandando análises cada vez mais sofisticadas para atender às especificações de mercado e ambientais. Tendo-se também em consideração que há maior possibilidade de compra destes equipamentos, nessa dissertação pretende-se dar uma contribuição nesta questão. Uma compilação de equipamentos e sua respectiva teoria serão descritas neste capítulo de maneira a agregar conhecimento. Além disso, foram escolhidos 03 diferentes tipos de matéria prima das mais importantes hoje como aplicações. Isto nunca foi feito em um trabalho de tese ou dissertação, embora muito útil. Pretende-se, assim, chamar a atenção para este tipo de abordagem que vem garantir qualidade de resultados e formação de recursos humanos em área tecnológica.

4.1 ANÁLISES TÉRMICAS

A definição usualmente aceita para análise térmica foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) sendo, subseqüentemente, adotada tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM) (WENDHAUSEN *et al*., 2002).

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas (Figura 4.1) nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. Desta forma, a análise térmica tem seu campo de atuação voltado ao estudo de: processos como catálises e corrosões, propriedades

térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações (WENDHAUSEN *et al*., 2002).

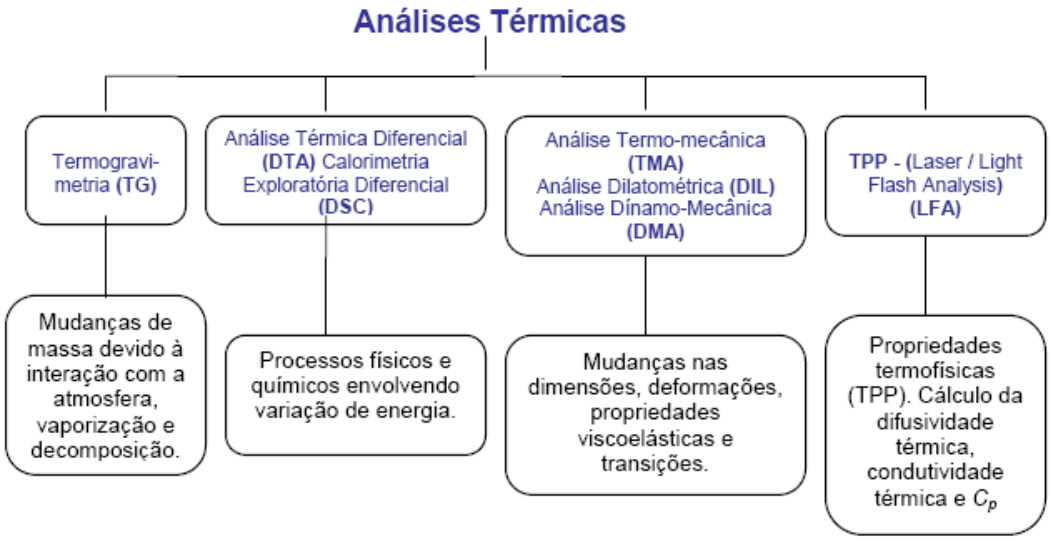


Figura 4.1 Algumas das principais técnicas termoanalíticas (WENDHAUSEN *et al*., 2002)

Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas, destacam-se a Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Mecânica Térmica (TMA) e Análise Mecânica Dinâmica (DMA).

Com a necessidade de suprir a carência de informações da Analise Térmica Diferencial (DTA), foi desenvolvido um procedimento alternativo conhecido como Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry), que tem se tornado o mais usual de todos os métodos térmicos (LUCAS *et al.*, 2001).

4.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC), também conhecida por calorimetria diferencial de varredura, é uma análise térmica na qual as diferenças no fluxo de calor da substância da

referência são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura controlada (SKOOG *et al.*, 2002). Assim, é possível acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc (IONASHIRO, 2005).

Dispositivos precisos de medição de temperatura, como termopares, termômetros de resistência e pirômetro óptico, estavam todos completamente estabelecidos na Europa no final do século XIX. Como resultado, foi inevitável que eles fossem logo aplicados em sistemas químicos a elevadas temperaturas. Então, LeChatelier (1887), um estudioso tanto de mineralogia quanto de pirometria, introduziu o uso de curvas apresentando mudanças nas taxas de aquecimento como uma função do tempo, dT_s / dt versus t, para identificar argilas (WENDHAUSEN *et al*., 2002).

Vários instrumentos novos e modificações foram desenvolvidos durante a década de 60. A maior inovação foi o desenvolvimento da calorimetria exploratória diferencial (DSC) (WENDHAUSEN *et al*., 2002). O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963, para definir um sistema desenvolvido pela empresa norte-americana Perkin-Elmer (BERNAL *et al*., 2002).

O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações. (WENDHAUSEN *et al*., 2002). A diferença básica entre a calorimetria exploratória diferencial e a análise térmica diferencial é que a primeira é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças em energias. Na segunda, são registradas as diferenças em temperaturas (SKOOG *et al*., 2002).

Dois tipos de métodos são empregados para se obter os dados de calorimetria exploratória diferencial. O primeiro é denominado de DSC de compensação de potência e o segundo de DSC de fluxo de calor. Embora os dois métodos forneçam a mesma informação, a instrumentação para os dois é fundamentalmente diferente (SKOOG *et al*., 2002).

Os dois tipos de DSC foram estudados por HŐHNE (1991), que descreveu ambos os equipamentos como capazes de fornecer dados satisfatórios em processos envolvendo entalpia, com uma precisão da ordem de 1-2 %. Os equipamentos de compensação de potência são, geralmente, limitados a temperaturas até 725 ºC, enquanto os de fluxo de calor podem operar até 1500 ºC.

4.1.1.1 DSC de Compensação de Potências

No DSC de compensação de potências, a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, atuando assim, como termômetros resistivos e aquecedores.

Esta técnica consiste em um calorímetro, que mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos, sendo que a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados, porém idênticos, ambos mantidos a temperatura constante. Caso a amostra sofra alterações de temperatura promovidas por um evento, endotérmico ou exotérmico, os termopares detectam a diferença de temperatura entre ela e a referência, com o equipamento modificando automaticamente a potência de entrada de um dos fornos, a fim de igualar prontamente a temperatura de ambos (WENDHAUSEN *et al.,* 2002).

A Figura 4.2 mostra um esquema de um calorímetro de compensação de potências para a realização de medidas de DSC. O instrumento tem dois fornos independentes, um para aquecimento da amostra e outro para aquecimento da referência. Os fornos são geralmente pequenos, pesando cerca de um grama cada um, uma característica que permite altas velocidades de aquecimento, resfriamento e equilíbrio. Os fornos estão embutidos em um sistema grande de dissipação de calor de temperatura controlada. Acima dos fornos, estão os suportes para amostra e referência, que têm termômetros de resistência de platina (Pt) embutidos para monitorar as temperaturas dos dois materiais continuamente (SKOOG *et al*., 2002).

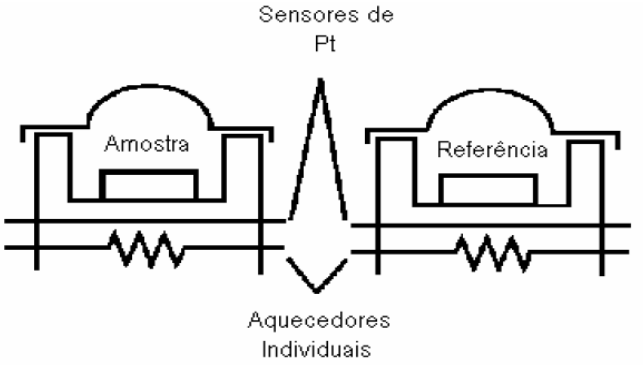


Figura 4.2 Esquema do DSC de compensação de potências (SKOOG *et al*., 2002)

4.1.1.2 DSC de Fluxo de Calor

No DSC de fluxo de calor, a diferença no fluxo de calor sobre a amostra e a referencia é medida conforme a temperatura é aumentada (ou diminuída) linearmente (SKOOG *et al*., 2002).

A amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal (Figura 4.3). A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco (BERNAL *et al*.,2002).

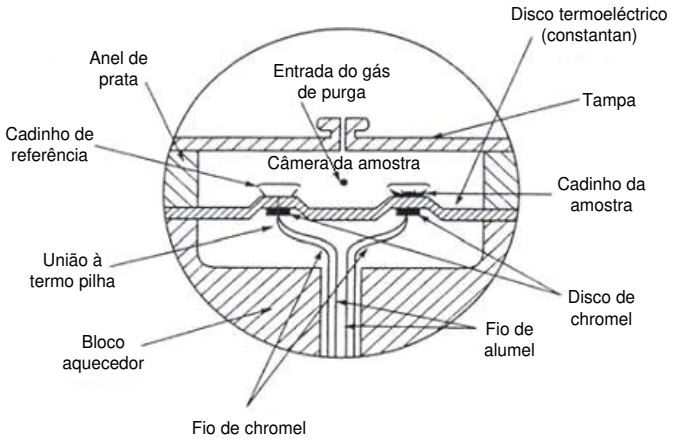


Figura 4.3 - Esquema de uma célula do DSC com fluxo de calor (SKOOG *et al*., 2002)

O calor flui tanto na amostra como no material de referência através de um disco termoelétrico de constantan aquecido. Pequenos cadinhos com a amostra e o material de referência são colocados na plataforma formada pelo disco de constantan. O calor é transferido através do disco para a amostra e a referência através das panelas. O fluxo de calor diferencial para a amostra e a referência é monitorado por termopares de área de Chromel / constantan formados pela junção entre a plataforma de constantan e os discos de Chromel conectados na parte de baixo das plataformas. A temperatura da amostra é estimada por meio de uma junção Chromel / Alumel sob o disco da amostra (SKOOG *et al.,* 2002).

4.1.1.3 Cadinhos de DSC

Os cadinhos utilizados em DSC são produzidos desde materiais altamente condutores de calor, como platina, até alumina. Estes cadinhos são vulgarmente conhecidos como "panelinha" devido ao seu formato. No DSC por compensação de potências cada cadinho é colocado em um forno, no DSC por fluxo de energia os cadinhos são colocados em cada lado da base de platina, permitindo, assim, o fluxo de calor entre a amostra e a referência (WENDHAUSEN *et al.,* 2002).

4.1.1.4 Aquisição e Tratamento das Curvas

O registro gráfico da técnica DSC, em ambas as técnicas de fluxo de calor e de compensação de potências são expressas em temperatura ou tempo (°C, min) no eixo X e em fluxo de calor (mW/mg) no eixo Y. O fluxo de calor é dividido pela massa e desta maneira a curva passa a não ser afetada pela quantidade de massa que compõe o cadinho. Quanto maior a massa existente no cadinho, maior é a quantidade de calor liberada / absorvida no processo (WENDHAUSEN *et al.,* 2002).

Transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos, mesmo que eles possam sobrepujar um ao outro. A área do pico diretamente sob a curva mW/mg é proporcional à entalpia ΔH envolvida no processo endotérmica / exotérmica,

expresso em Quilojoule por Quilograma, ou, Joule por grama (J/g). Transições de segunda ordem, como a transição vítrea (T_g), são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de "degraus". Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica. (WENDHAUSEN *et al*., 2002).

Uma curva típica resultante de um experimento DSC para uma amostra genérica é representada na Figura 4.4 (BERNAL *et al*.,2002).

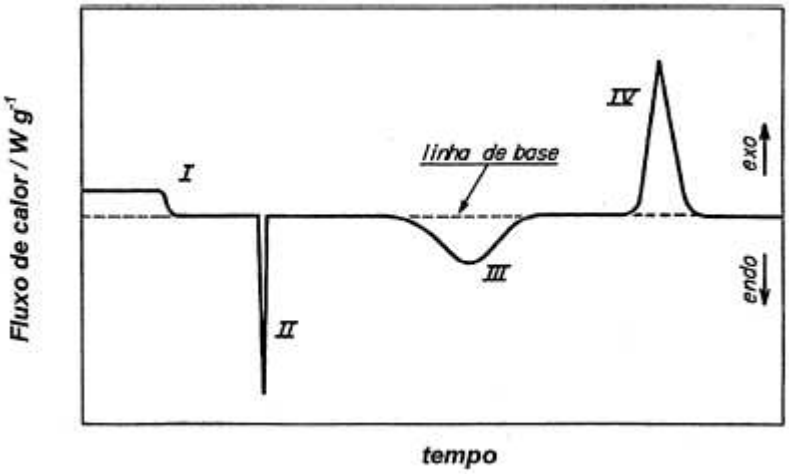


Figura 4.4 Curva genérica para um experimento DSC/DTA. I) mudança de linha de base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico (BERNAL *et al*.,2002)

A forma, a posição e o número de picos endotérmicos e exotérmicos em função da temperatura, obtidos nas curvas de DSC podem ser utilizados para identificar uma substância, bem como verificar seu comportamento térmico em relação a amostras de mesma natureza (FONSECA *et al*., 2003). Portanto, torna-se importante conhecer como fatores externos podem afetar estas características para análise adequada dos resultados e sua reprodutibilidade (BERNAL *et al*.,2002).

Segundo LUCAS *et al*., (2001) os resultados em uma análise de DSC podem ser influenciados por fatores instrumentais e por fatores associados à amostra. Os fatores instrumentais mais significativos são a velocidade de variação de temperatura, o dispositivo que contém a amostra, o sensor de temperatura e a forma de registro. A amostra pode influenciar o resultado pelo seu tamanho, pela forma de empacotamento, pelo tamanho e distribuição das partículas que a constituem, pela atmosfera em que a análise é realizada e pelo tratamento prévio.

4.1.1.5 Calibração do Equipamento

Lucas *et al.,* (2001) afirma que é importante ter certeza de que a temperatura na qual o pico aparecerá é realmente a temperatura na qual a transformação ocorre e a troca de calor envolvida é correta. Assim, é necessário calibrar o instrumento utilizando uma amostra-padrão. A análise é realizada com o compartilhamento da referência contendo a cápsula vazia e o compartilhamento da amostra contendo outra cápsula com a substância padrão.

Estes padrões apresentam variação de entalpia conhecida, normalmente de fusão, e a área do pico deste processo é comparada com a área do processo apresentado pela amostra. A Tabela 4.1 apresenta alguns exemplos de padrões normalmente utilizados (BERNAL *et al*.,2002).

Tabela 4.1 Padrões normalmente usados em calibração do DSC

Padrão	Ponto de Fusão (°C)	ΔH_{fus} ($J.g^{-1}$)
Índio	156,4	28,5
Estanho	231,9	60,25
Chumbo	327,4	22,80
Zinco	419,5	108,40
Alumínio	660,4	397,00

Fonte: BERNAL *et al*., 2002

4.1.1.6 Capacidade Calorífica Específica (Cp)

Uma das principais informações que proporciona o equipamento de DSC é a capacidade calorífica específica, também conhecida como calor específico. É definida como uma grandeza física dada pelo quociente entre o calor fornecido por unidade de massa de uma substância e a sua elevação de temperatura, isto é, corresponde à energia que é necessário fornecer à unidade de massa de uma substância, para que a sua temperatura se eleve de um grau. Sua unidade no sistema internacional é J/kg.K.

Para o cálculo da capacidade calorífica especifica das amostras, o equipamento utiliza o método da comparação com a safira através da seguinte a equação (4.1)

$$Cp = \frac{HF \times ms}{HFs \times m} \times Cp_s \tag{4.1}$$

Onde:

HF = fluxo de calor

HFs= fluxo de calor da safira

Cps = Capacidade calorífica específica da safira

A utilização da safira (α=Al2O3) como método de comparação se dá devido ao fato deste ser um material estável termicamente. Seus valores de capacidade calorífica específica estão estabelecidos em toda a faixa de temperatura que trabalha o equipamento e estão contidos no software de medição.

4.1.1.7 Aplicações do DSC

Como aplicações do DSC podem ser citadas:

- Estudo de eventos térmicos - calor específico, pureza, polimorfismo, transição vítrea, gelatinização, cinética de reações, comportamento de fusão e cristalização;

- Identificação de substâncias – através da forma, posição e número de picos endotérmicos ou exotérmicos em função da temperatura;

- Determinação quantitativa de substâncias - pois o calor da reação é proporcional à quantidade de substância;

- Identificação, composição quantitativa de materiais e estabilidade térmica e oxidativa – sendo utilizada na área de polímeros, metalúrgica, geologia, cerâmica e alimentos;

- Determinação da estabilidade térmica, oxidação em óleos vegetais (DANTAS, 2006).

4.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO

4.2.1. Reologia

A reologia é denominada de *rheo-deformação* e *logya-ciência*, ou seja, reologia é definida como ciência que estuda o modo pelo qual a matéria se deforma ou escoa, quando submetidas a forças externas (MACHADO, 1996 *apud* JÚNIOR, 2007). Conforme TOLEDO (1991) apud JÚNIOR (2007) é a ciência que estuda a resposta de um material à aplicação de uma tensão ou deformação. A variação contínua da taxa ou grau de deformação em função das forças ou tensões aplicadas caracteriza um escoamento (MACHADO, 1996 apud JÚNIOR, 2007).

As características de deformação e escoamento de um dado material, isto é, suas propriedades reológicas, irão depender da massa molar, da possibilidade de formação de ligações inter-moleculares, da forma que a molécula adota em solução, de sua concentração, da temperatura em que são efetuadas as medidas e da intensidade da força aplicada sobre o material (BURGALASSI, 2000; WILLIAMS, 1971; NAÉ, 1993).

Segundo SCHARAMM (2006), a reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões. Corpos neste contexto podem ser sólidos, líquidos ou gases. Os sólidos ideais deformam-se elasticamente. A energia requerida para a deformação é completamente recuperada quando a tensão é removida. Fluidos ideais, tais como líquidos e gases deformam-se irreversivelmente; eles fluem. A energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da tensão.

Há dois tipos principais de fluidos: Newtonianos e não-Newtonianos. Os fluidos Newtonianos possuem um valor de viscosidade invariável a uma temperatura constante, enquanto que para os fluidos não-Newtonianos a viscosidade aparente depende da taxa de cisalhamento.

4.2.2 Propriedades dos Fluídos

A propriedade do fluido que tem a maior influência nas características de escoamento é a viscosidade, a qual descreve a magnitude da resistência ao escoamento devido as forças de cisalhamento dentro de um fluido (SINGH & HELDMAN, 1993). A medição da viscosidade de fluidos primeiramente requer a definição dos parâmetros envolvidos no fluxo. Isaac Newton foi o primeiro a expressar a lei básica da viscosimetria, descrevendo o comportamento de fluxo de um líquido ideal, segundo a equação 4.2:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \qquad 4.2$$

onde, τ é tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}) e η é a viscosidade newtoniana (mPa.s).

Um modelo de placas paralelas ajudará a definir a tensão e a taxa de cisalhamento, conforme ilustrado na Figura 4.5:

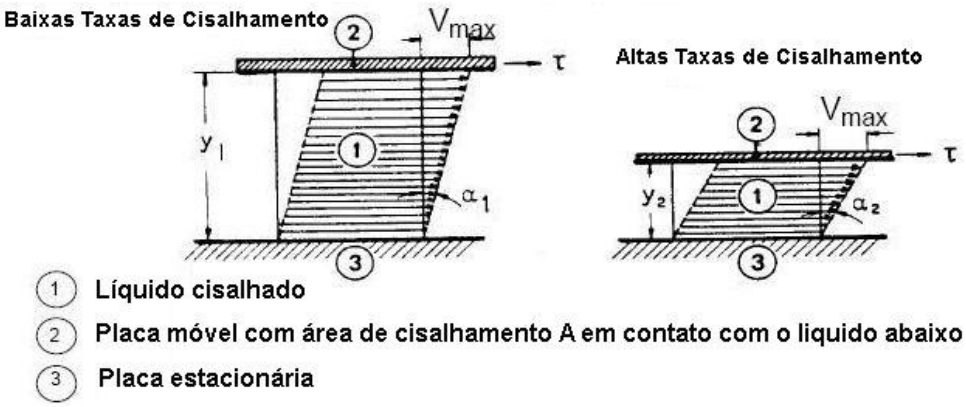


Figura 4.5 Fluxo entre duas placas paralelas (SCHARAMM, 2006)

A tensão de cisalhamento (Equação 4.3) pode ser definida como uma força F aplicada tangencialmente em uma área A, sendo a interface entre a placa superior e o líquido abaixo, gerando um fluxo na camada líquida. A velocidade do fluxo que pode ser mantida com uma força constante é controlada pela resistência interna do líquido, ou seja, por sua viscosidade (SCHARAMM, 2000).

$$\tau = \frac{F\ (força)}{A(área)} = \frac{N(Newton)}{m^2} = Pa \text{ [Pascal]} \qquad (4.3)$$

A tensão de cisalhamento provoca um fluxo, cuja velocidade máxima Vmax se encontra na camada superior do líquido e diminui através do tamanho da abertura y até Vmin = 0 na camada mais baixa em contato com a placa estacionária (Figura 2.5). No fluxo laminar, uma camada infinitamente fina de líquido desliza sobre a outra e esse gradiente de velocidade é denominado de taxa de cisalhamento e é definido como uma diferencial (Equações 4.4 e 4.5):

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \qquad (4.4)$$

onde:

$$\dot{\gamma} = \frac{\frac{m}{s}}{m} = \frac{1}{s} = [s^{-1}] \tag{4.5}$$

No caso das duas placas paralelas com gradiente de velocidade linear, a equação diferencial reduz para (Equação 4.6):

$$\dot{\gamma} max = \frac{Vmax}{y} [s^{-1}] \tag{4.6}$$

Nota-se que o ponto acima de γ indica que a taxa de cisalhamento é derivada do tempo da deformação causada pela ação da tensão de cisalhamento sobre a lâmina de um liquido.

A viscosidade, portanto, pode ser expressa matematicamente ao dividir a tensão pela taxa de cisalhamento. Com o aumento da taxa de cisalhamento (Figura 4.6), partículas rígidas se orientam em direção ao fluxo. Alinhamentos de moléculas ou partículas permitem que elas escorreguem umas pelas outras mais facilmente. Nas moléculas poliméricas, os entrelaçamentos entre elas podem ser desfeitos e as moléculas se orientam em direção ao fluxo. Partículas esféricas podem ser deformadas para uma forma mais alongada e com o cisalhamento agregado podem ser quebrados (SCHARAMM, 2006).

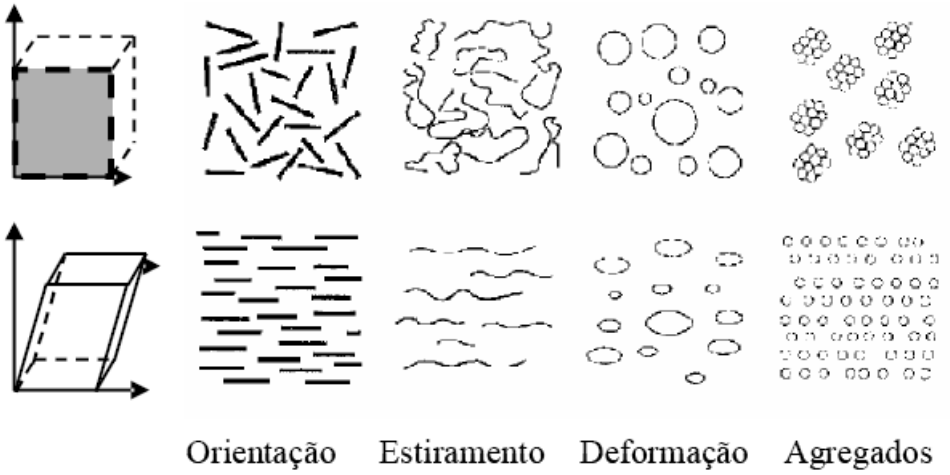


Figura 4.6 Representação esquemática de líquido em repouso (em cima) e após a aplicação de uma taxa de cisalhamento (abaixo) (SCRAHAMM, 2006)

4.2.3 Curvas de Viscosidade e de fluxo

A correlação entre tensão e taxa de cisalhamento define o comportamento de fluxo de um líquido (Figura 4.7). O diagrama é chamado de "curva de fluxo".

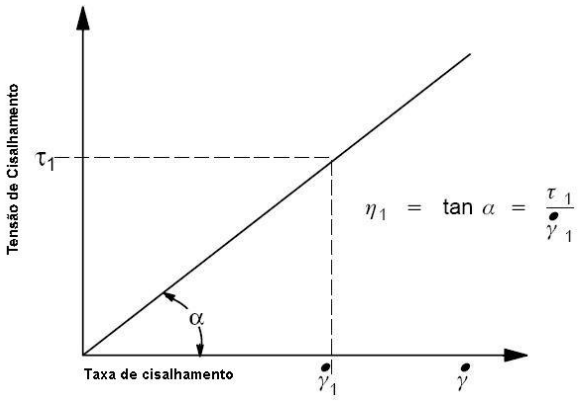


Figura 4.7 Curva de fluxo para um fluido newtoniano (SCHARAMM, 2006)

Esse é o tipo mais simples de uma curva de fluxo. A viscosidade na equação 4.2 é assumida como constante e independente de *versus* $\dot{\gamma}$.

Outro diagrama comum é: η *versus* $\dot{\gamma}$. Este diagrama é chamado de "curva de viscosidade" (figura 4.8).

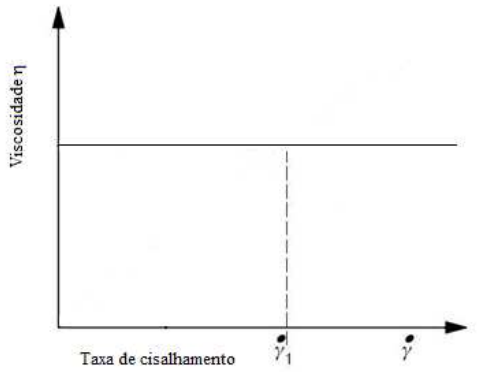


Figura 4.8 Curva de viscosidade de um líquido Newtoniano (SCHARAMM, 2006)

A curva de viscosidade mostrada na Figura 4.8 corresponde à curva de fluxo da Figura 4.7. As medidas de viscosidade sempre resultam, em primeiro lugar, em uma curva de fluxo. Os resultados são, então, rearranjados matematicamente para que se possa traçar a curva de viscosidade correspondente. Os diferentes tipos de curva de fluxo têm seus correspondentes tipos de curvas de viscosidade (SCHARAMM, 2006).

4.2.4. Classificação Reológica dos Fluidos

Um fluido é como uma substância que se deforma continuamente quando é submetido um esforço constante, sem se importar quão pequeno seja este esforço. De todas as propriedades dos fluidos, a viscosidade requer uma maior atenção no estudo do fluxo de um fluido

(STREETER, 1996). A viscosidade é a propriedade do fluido que descreve a magnitude da resistência devido às forças cisalhantes dentro do fluido (SHARMA *et al*., 2000).

Os fluidos podem ser classificados como líquidos newtonianos e não-newtonianos. Os newtonianos são aqueles em que a viscosidade não é afetada por mudanças da taxa de cisalhamento. Todos os outros fluidos que não apresentam esse comportamento são chamados de não-newtonianos. Além disso, os fluidos não newtonianos ainda podem ser classificados em: viscoelásticos, dependentes e independentes do tempo. Um exemplo da classificação simples do comportamento reológico dos fluidos é apresentado na Figura 4.9.

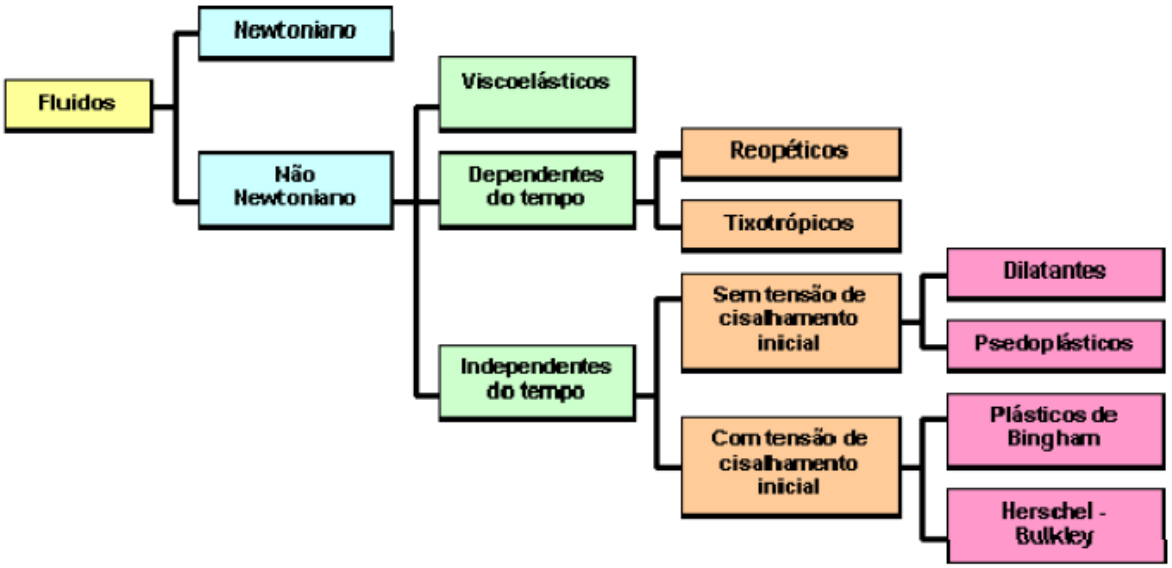


Figura 4.9 Classificação dos fluidos segundo comportamento reológico (STEFFE, 1996)

A Figura 4.10 mostra o comportamento reológico do fluido newtoniano e dos fluidos não newtonianos e a seguir é dada uma breve descrição sobre cada um deles.

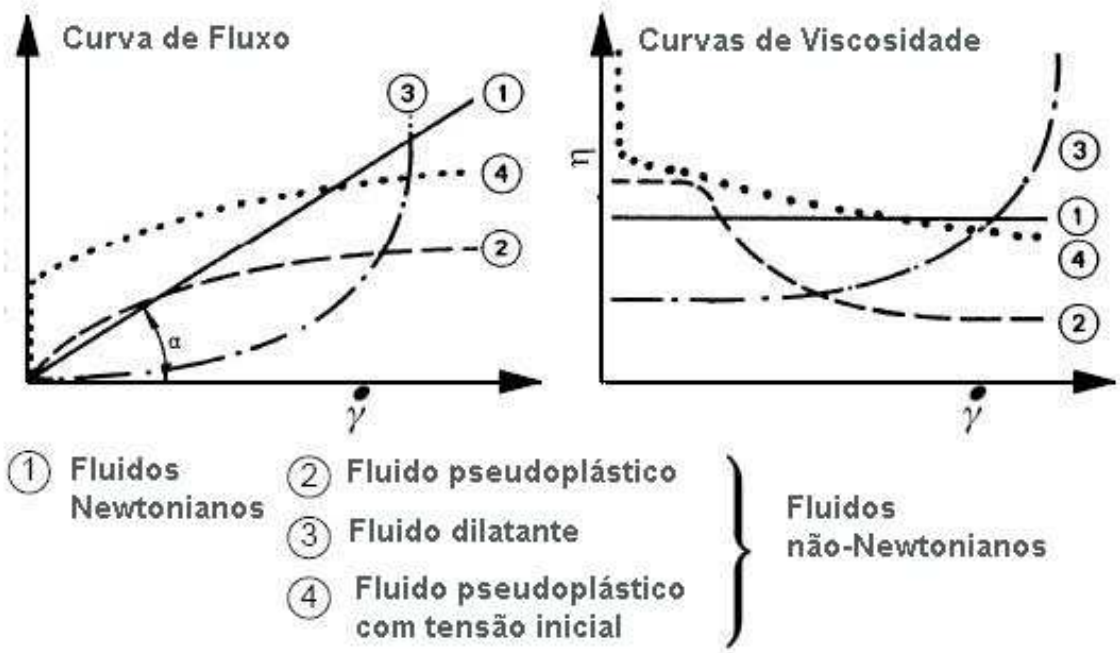


Figura 4.10 Curvas de escoamento de fluidos newtoniano e não newtonianos (SCHARAMM, 2000)

4.2.4.1 Fluidos Newtonianos

As propriedades reológicas de fluidos newtonianos são independentes da taxa de cisalhamento e do histórico anterior de cisalhamento e dependentes somente da composição e temperatura (VIDAL, 2000). Para um fluido newtoniano ideal, a tensão de cisalhamento é uma função linear da taxa de cisalhamento e a constante de proporcionalidade para esta relação μ é chamada de viscosidade newtoniana (SHARMA *et al*., 2000).

Como exemplos de fluidos newtonianos, podem-se citar: líquidos simples (como a água), soluções de baixa massa molar, os óleos e soluções poliméricas (SHARMA *et al*. 2000).

4.2.4.2 Fluidos Não-Newtonianos

Os fluidos viscosos não-newtonianos não apresentam proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento (IBARZ & BARBOSA-CÁNOVAS, 1996). Os fluidos não-newtonianos podem ser dependentes ou independentes do tempo. Para os fluidos não-newtonianos independentes do tempo, à temperatura e composição constantes, a viscosidade aparente depende da taxa de cisalhamento ou da tensão de cisalhamento (RAO & RIZVI, 1986).

4.2.4.2.1 Fluidos Não-Newtonianos Independentes do Tempo

São aqueles cujas propriedades reológicas independem do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento. São ainda divididos em:

A) Sem tensão inicial – são aqueles que não necessitam de uma tensão de cisalhamento inicial para começarem a escoar. Dentro desta classe, destacam-se:

4.2.4.2.1.1 Fluidos Pseudoplásticos

Neste grupo encontra-se a maioria dos fluidos de componentes de comportamento não-newtoniano. São fluidos independentes do tempo, sem tensão residual, que começam a escoar sob a ação de tensões de cisalhamento infinitesimais (VIDAL, 2000).

Este tipo de fluido demonstra um decréscimo na viscosidade com um aumento na tensão de cisalhamento (MCCLEMENTS, 2009), sendo que a taxa de cisalhamento versus a tensão de cisalhamento forma uma linha convexa (SHARMA *et al*., 2000).

Esses fluidos em repouso apresentam um estado desordenado e quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada. Quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação. Conseqüentemente, a viscosidade aparente será menor (HOLDSWORTH, 1971).

Como exemplos de fluidos pseudoplásticos, podem ser citados: massas de cerâmica e de cimento, polpa de frutas, caldos de fermentação, melaço de cana, polímeros fundidos e produtos de origem vegetal.

4.2.4.2.1.2 Fluídos Dilatantes

Os fluidos dilatantes apresentam o comportamento inverso ao fenômeno da pseudoplasticidade, ou seja, a viscosidade do fluido aumenta à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Esse tipo de fluxo somente é encontrado em líquidos que contém uma alta proporção de partículas rígidas insolúveis em suspensão (BOURNE, 1982).

B) Com tensão inicial – são os que necessitam de uma tensão de cisalhamentos inicial para começarem a escoar. Dentre os fluidos desta classe, encontram-se:

4.2.4.2.1.3 Fluidos de Bingham

O comportamento plástico de Bingham se caracteriza como um comportamento Newtoniano onde a curva de fluxo apresenta uma tensão limite, ou seja, o fluxo só ocorre depois de vencida uma determinada tensão limite para o cisalhamento; a partir daí o fluido passa a se comportar linearmente quanto à variação da tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento.

Como exemplos, podem se citados: produtos alimentícios com alto teor de gordura (chocolate, manteiga, margarina), fluidos de perfuração de poços de petróleo, algumas suspensões de sólidos granulares.

4.2.4.2.1.4 Herschel-Bulkley

Também chamado de Bingham generalizado. Este tipo de fluido também necessita de uma tensão inicial para começar a escoar. Entretanto, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é linear.

4.2.4.2.2 Fluidos Não-Newtonianos Dependentes do Tempo

Os fluidos que possuem este tipo de comportamento apresentam propriedades que variam, além da tensão de cisalhamento, com o tempo de aplicação desta tensão, para uma velocidade de cisalhamento constante.

4.2.4.2.2.1 Tixotropia e Reopexia

Materiais tixotrópicos e reopécticos exibem, respectivamente, aumento e diminuição na tensão de cisalhamento (e viscosidade aparente) sob tempo e taxa de cisalhamento fixo. Ambos os fenômenos podem ser irreversíveis, reversíveis ou parcialmente reversíveis. Há uma concordância geral que o termo tixotropia refere-se ao decréscimo da viscosidade tempo-dependente, devido ao cisalhamento e subseqüente recuperação da viscosidade quando o cisalhamento é interrompido.

A Figura 4.11 apresenta as curvas de escoamento para os fluidos dependentes do tempo:

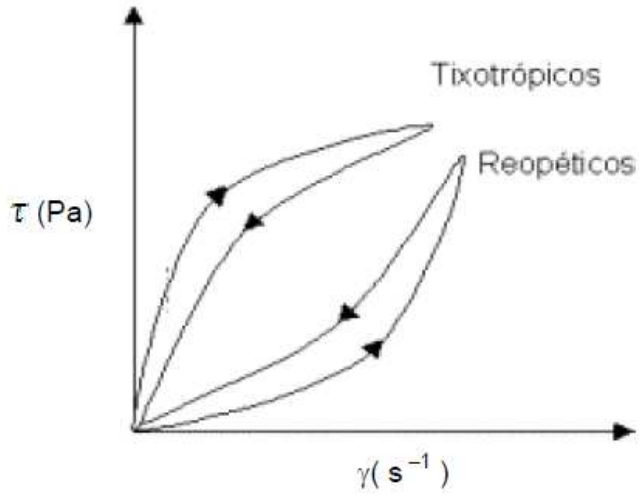


Figura 4.11 Curvas de escoamento para os fluidos dependentes do tempo (SHARMA *et al*., 2000)

4.2.4.2.2.1 Fluidos Viscoelásticos

Existem fluidos que exibem muitas características de sólidos, são os chamados viscoelásticos. Os fluidos viscoelásticos são substâncias que apresentam propriedades viscosas e elásticas acopladas.

A viscosidade é a propriedade de todos os fluidos independentemente se eles exibem ou não comportamento elástico; no entanto, muitos fenômenos não podem ser descritos simplesmente em função da viscosidade e o seu comportamento elástico deve ser levado em consideração. A Figura 4.12 apresenta o comportamento dos fluidos viscosos e elásticos quando submetidos ao cisalhamento. Durante a agitação ou mistura, os fluidos viscoelásticos podem subir no rotor impulsor em num fenômeno conhecido como efeito Weissenberg (SHARMA *et al.,* 2000).

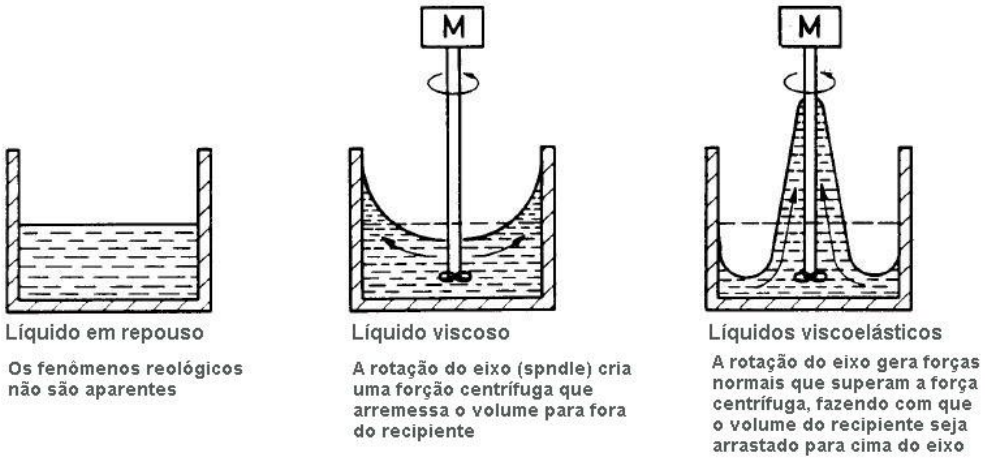


Figura 4.12 Comportamento cisalhante diferente para cada líquido viscoso e elástico (SCHARAMM, 2000)

4.2.5. Modelos Reológicos

A modelagem prevê meios para representar uma larga quantidade de dados reológicos em termos de uma simples expressão matemática. Muitas formas de equações são possíveis, no entanto, um modelo geral que se aplique a todas as situações não existe.

Segundo SCHARAMM (2000), o ajuste de curvas reológicas tem duas principais vantagens:

• No controle de qualidade é mais fácil definir as faixas de tolerância em torno dos coeficientes padrão do que regressão, do que comparar curvas padrões com um fluxo em particular.

• Comparar resultados de testes obtidos por diferentes reômetros frequentemente requer valores de tensão de cisalhamento/viscosidade a uma taxa de cisalhamento específica, as quais provavelmente não são muito idênticas com as taxas de cisalhamento dos pontos de dados da curva de fluxo em regime-permanente. Um cálculo de regressão que determinará a melhor equação de ajuste permitirá em segundos calcular qualquer valor intermediário de tensão de cisalhamento/viscosidade necessários para a comparação com outros dados reológicos.

Dos modelos reológicos existentes, os mais comumente utilizados são: Ostwald-De-Waelle (Lei da Potência), Herschel-Bulkley, Casson e Mizrahi-Berk. Abaixo, eles serão apresentdos (PELEGRINE, 1999).

4.2.5.1 Ostwald-De-Waelle (Lei da Potência)

Neste modelo, também conhecido como Lei da Potência, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação é dada pela equação (4.7), sendo necessários dois parâmetros (K e n) para caracterizar o comportamento reológico do fluido.

$$\tau = K\dot{\gamma}^{n} \tag{4.7}$$

ou

$$\log_{10} \tau = \log_{10} K + n\log_{10} \gamma \quad (4.8)$$

onde:

K = Índice de consistência (Pa.s)

n = Índice de comportamento (adimensional)

γ = Taxa de cisalhamento (s-1)

τ = Tensão de cisalhamento (Pa)

Ao se dividir a equação 4.8 pela taxa de cisalhamento (log10 γ),obtêm-se a equação que governa a viscosidade aparente dos fluidos pseudoplásticos (Equação 4.9):

$$\eta_{ap=}\frac{K}{\gamma}+n \quad (4.9)$$

Neste caso, a viscosidade aparente do fluido diminui à medida que a tensão de cisalhamento aumenta. Se na Equação 4.9 o índice de comportamento reológico n for > 1 o fluido é considerado dilatante, o qual corresponde ao fenômeno inverso da pseudoplasticidade, pois a viscosidade do fluido aumenta à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Se n for <1 o fluido é H

4.2.5.2 Herschel-Bulkley

Este modelo é uma modificação do modelo da Lei da Potência, sendo que a presença da tensão de cisalhamento inicial no modelo de Herschel-Bulkley é o único que diferencia esses

dois modelos matemáticos. Foi desenvolvido para fluidos pseudoplásticos que possuem tensão incial de escoamento. Sua equação pode ser descrita por (Equação 4.10):

$$\tau = K_H \gamma^{n_H} + \sigma_{oH} \tag{4.10}$$

Onde:

τ = Tensão de cisalhamento (Pa)

σ_{OH} = Tensão de cisalhamento inicial (Pa)

K_H = Índice de consistência

n_H = Índice do comportamento do fluido (Pa.s^n)

γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})

4.2.5.3 Casson

Casson (1959) desenvolveu este modelo para uma suspensão de partículas interagindo em um meio Newtoniano, obtendo a seguinte expressão matemática (Equação 4.11):

$$\tau^{\frac{1}{2}} = K_{oc} + K_c \gamma^{\frac{1}{2}} \tag{4.11}$$

onde:

γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})

τ = Tensão de cisalhamento (Pa)

Koc = Tensão inicial

Kc = Viscosidade plástica de Casson

4.2.5.4 Mizrahi-Berk

Obtido pela modificação da equação de Casson, foi proposto (Mizrahi & Berk, 1972) para ser utilizado no escoamento de suco de laranja concentrado e suspensões de partículas interagindo entre si em um meio pseudoplástico, que se resume na equação a seguir (Equação 4.12):

$$\sigma^{\frac{1}{2}} - K_{oM} = K_M \gamma^{n_M} \tag{4.12}$$

onde:

σ = Tensão de cisalhamento (Pa)

K_M = Índice de consistência

n_M = Índice de comportamento do fluido

K_{OM} = Raíz quadrada da tensão inicial

γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})

4.2.6 Medidas Reológicas

A determinação das propriedades reológicas de um fluido implica na determinação simultânea da tensão de cisalhamento e taxa de deformação, num mesmo ponto do aparelho de medição. Instrumentos comuns, capazes de medir essas propriedades podem ser colocados em duas categorias gerais (Figura 4.13): tipo rotacional ou tipo tubo.

Os critérios para a escolha devem envolver, principalmente: a natureza do material; se é de baixa ou alta viscosidade; se é elástico ou não; a dependência da temperatura na viscosidade, etc. Outra importante consideração é a precisão e a exatidão requeridas e se as medidas são para controle de qualidade ou para pesquisa.

Muitos estão comercialmente disponíveis, outros (viscosímetros de tubo) são facilmente fabricados. O custo varia enormemente para estes equipamentos. Um viscosímetro capilar de vidro pode ser encontrado a preço baixo, enquanto que para um instrumento rotacional capaz de medir a propriedades dinâmicas e diferenças normais de tensão o valor pode ser bem alto.

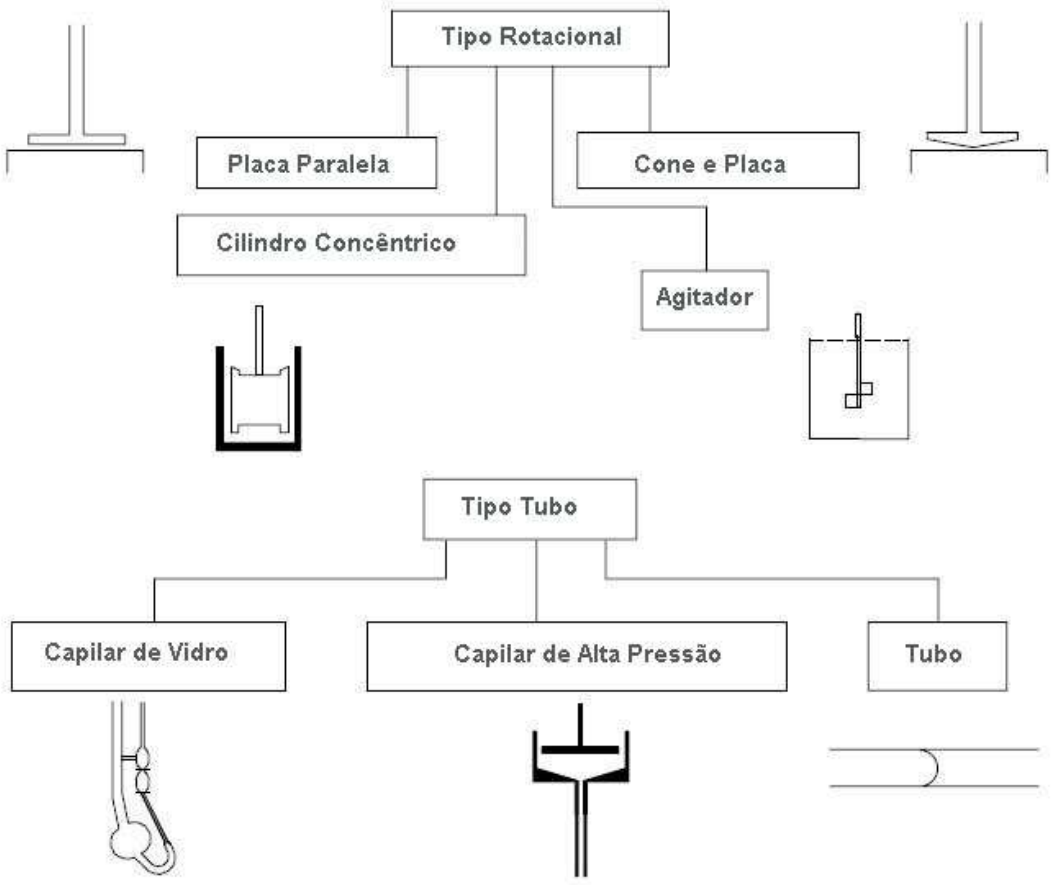


Figura 4.13 Equipamentos reológicos comuns divididos em duas principais categorias (STEFFE, 1996)

Para determinação das propriedades reológicas de um fluido são utilizados equipamentos que podem apresentar diferentes configurações, nas quais as mais comuns são: Sistemas Capilares e Sistemas Rotacionais.

4.2.6.1 Sistemas Capilares (Viscosímetros)

Os viscosímetros de tubo são muito úteis na coleta de dados de viscosidade. Esses instrumentos podem ser colocados em duas categorias básicas: capilares de vidro (Figura 4.14), freqüentemente chamados de viscosímetros de tubo em forma de U, devido à sua semelhança com a letra U, e capilares de alta pressão (Figura 4.15). Ambos estabelecem uma diferença de pressão para criar o fluxo (SHARMA, 2000).

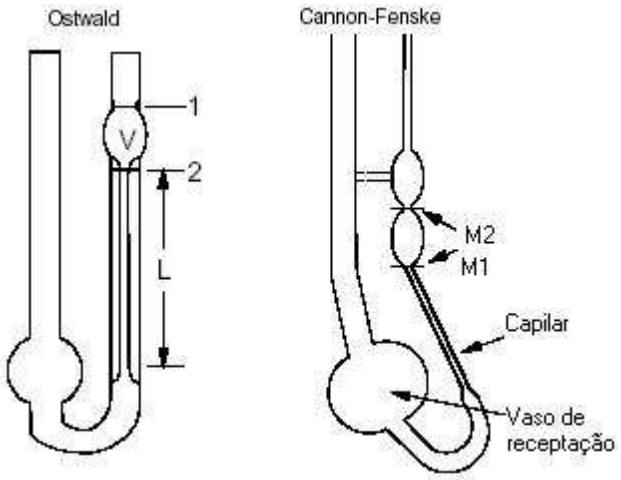


Figura 4.14 Viscosímetros capilares de vidro de Ostwald e Cannon-Fenske (Tubo – U) (STEFFE, 1996)

Onde:

V = Volume

L = Comprimento

M1 = Ponto de medida 1

M2 = Ponto de medida 2

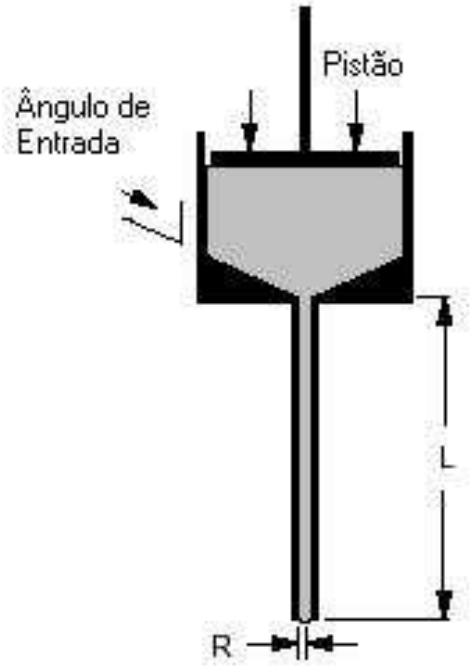


Figura 4.15 Viscosímetro capilar de alta pressão (STEFFE, 1996)

Onde:

L = Comprimento

R = Raio

Em ambos os viscosímetros, o fluido escoa em um tubo de seção circular, devido à diferença entre as pressões de entrada e saída do mesmo, as quais podem ser geradas pela gravidade ou outros meios mecânicos. A partir dos dados geométricos e experimentais, calcula-se a viscosidade do fluido.

Para fluidos que mostram um comportamento de fluxo newtoniano, a viscosidade é determinada pela equação de Hagen-Poiseuille (Equação 4.13):

$$\mu = \frac{\frac{D\Delta p}{4L}}{\frac{32Q}{\pi D^3}} = \frac{\sigma}{\gamma} \tag{4.13}$$

onde:

D = diâmetro interno do tubo

L = comprimento do tubo

Q = Vazão

Δp = queda de pressão ao longo de L

μ = viscosidade

γ = Taxa de cisalhamento

σ = Tensão de cisalhamento

4.2.6.2 Sistemas Rotacionais (Reômetros)

A medida dos parâmetros reológicos baseia-se na determinação da relação entre o torque necessário e a velocidade de rotação de um corpo que se encontra imerso ou em contato com o

fluido. No caso do reômetro Searle, ilustrado na Figura 4.16, determina-se o torque necessário para manter constante a velocidade de rotação e no reômetro Couette, ilustrado na Figura 4.17, aplica-se um torque e mede-se a velocidade correspondente. O tipo de reômetro rotacional mais comum é do tipo Searle (SCHARAMM, 2006).

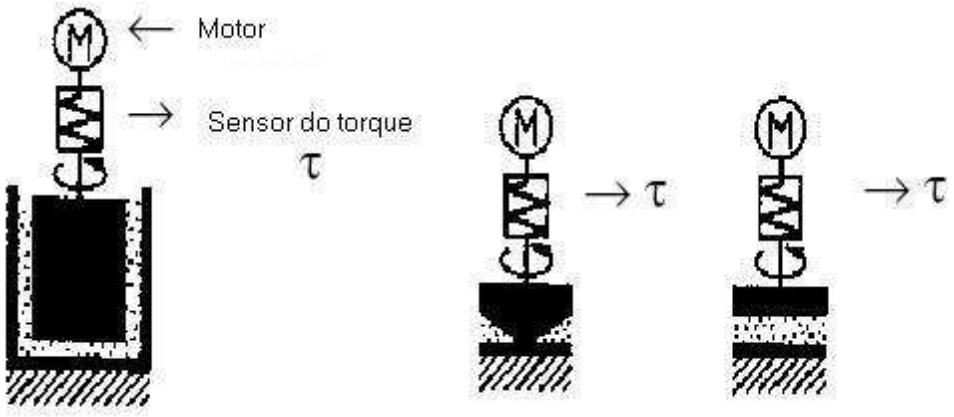


Figura 4.16 Esquema de funcionamento do reômetro rotacional tipo Searle (cilindro concêntrico, cone-placa e placa-placa) (SCHARAMM, 2006)

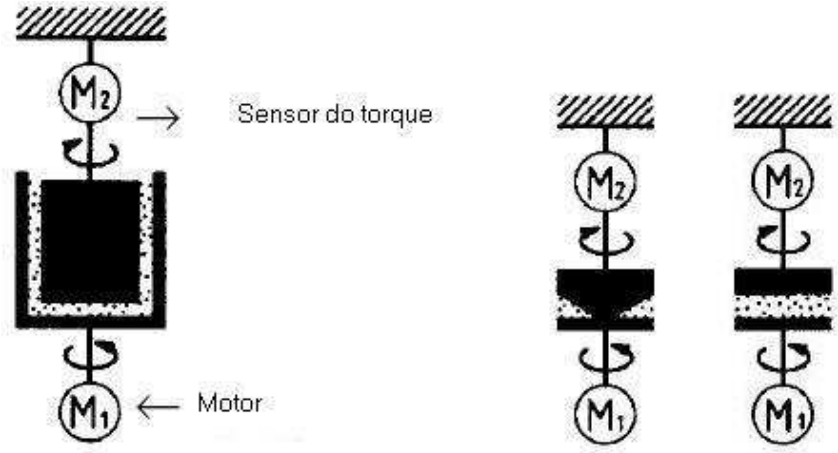


Figura 4.17 Esquema de funcionamento do reômetro rotacional tipo Couette (Cilindro concêntrico, cone-placa e placa-placa) (SCHARAMM, 2006)

As principais vantagens na utilização dos reômetros rotacionais é que esse tipo de equipamento permite uma medida contínua da relação taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento e uma faixa mais ampla de taxa de cisalhamento, quando comparado aos capilares, permitindo também a análise de comportamentos dependentes do tempo (PELEGRINE, 1999).

Um reômetro pode apresentar várias configurações, dependendo da geometria dos corpos rotacionais. Dessa forma, os reômetros rotacionais podem ser do tipo cilindros concêntricos, cone e placa e placas paralelas.

4.2.6.2.1 Reômetro Rotacional de Cilindros Concêntricos

Esse instrumento consta de dois cilindros, sendo que apenas um deles gira a uma certa velocidade angular, enquanto o outro permanece imóvel (PELEGRINE, 1999).

O reômetro de cilindro concêntrico é um instrumento que opera em uma faixa de taxa de cisalhamento moderada, fazendo deste uma boa escolha para coleta de dados utilizados em muitos cálculos de engenharia (STEFFE, 1996). Estes equipamentos mantêm uma velocidade de rotação constante que corresponde a certa taxa de cisalhamento, e a tensão de cisalhamento é obtida através da medida do torque no cilindro de medida, que pode ser o fixo ou o rotativo (PELEGRINE, 1999). A Figura 4.18 apresenta um esquema do reômetro de cilindro concêntrico.

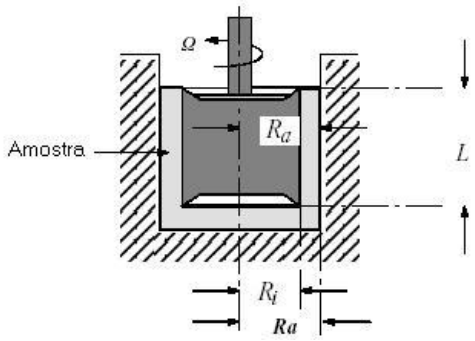


Figura 4.18 Diagrama esquemático do reômetro de cilindro concêntrico (SCHARAMM, 2006)

onde:

Ω = Velocidade do rotor

Ra = Raio do rotor

Ri = Raio do cilindro de medida

L = Altura do rotor

4.2.6.2.2 Reômetro Rotacional de Cone e Placa

Estes equipamentos são constituídos de uma placa plana horizontal (regime estacionário) e um cone invertido (com a ponta cortada), cujo vértice encontra-se muito próximo da placa (Figura 4.19). No entanto, no cálculo dos parâmetros reológicos, considera-se o cone com a ponta inteira. De acordo com SCHARAMM (2006), os ângulos dos cones em um sistema cone-placa comercial são normalmente muito pequenos (α=0,0174 rad, (1^o)), sendo este tipo de sistema recomendado para materiais sem partículas e com alta viscosidade.

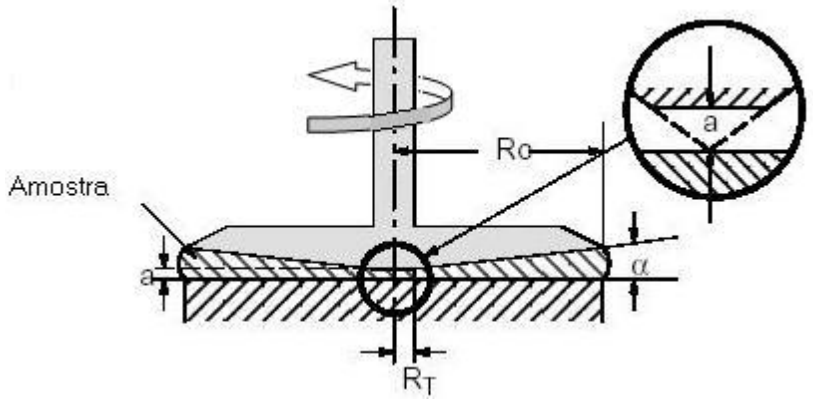


Figura 4.19 Sistema cone-placa com o cone cortado (SCHARAMM, 2006)

onde:

a = Altura da ponta removida

α = Ângulo do cone

RC = Raio externo do cone

RT = Raio do corte

A vantagem deste sistema em relação ao de placas paralelas é que a taxa de deformação é constante ao longo da superfície do cone. Portanto, cada ponto de medida correspondente a um valor da taxa de deformação, e não a uma média de valores (PELEGRINE, 1999).

4.2.6.2.3 Reômetro Rotacional de Placas Paralelas

Reômetros desse tipo são constituídos de duas placas paralelas em forma de disco, distantes a uma altura "gap" uma da outra (Figura 4.20). Essa distância pode ser variada, obtendo-se diferentes faixas de taxa de cisalhamento. Maiores taxas de cisalhamento são alcançadas com placas de maior diâmetro e menor distância entre elas (PELEGRINE, 1999).

Da mesma maneira que o sistema de cilindros concêntricos, qualquer uma das duas partes pode girar para medir o torque necessário (VIDAL, 2000).

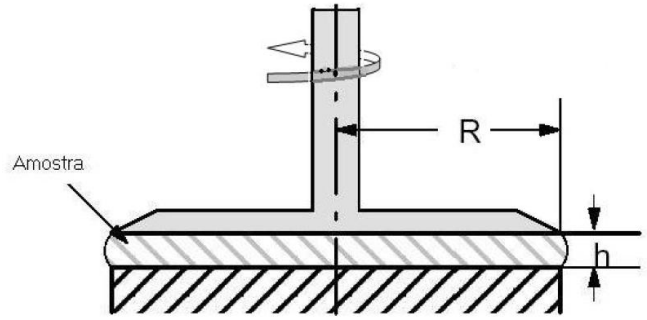


Figura 4.20 Sistema de placas paralelas (PELEGRINE, 1999)

Onde

R = Raio da placa

h = distância entre as placas (gap)

O sistema placa-placa é determinado pelo raio R da placa e a distância h entre as placas, sendo que esta distância pode variar (diferentes taxas de cisalhamento), não podendo ser menor que 0,3 mm e maior que 3 mm. O sistema placa-placa é indicado para materiais não-homogêneos, com partículas grandes. A altura entre as placas deve ser três vezes maior que o tamanho da maior partícula do material a ser medido reologicamente (SCHARAMM, 2000).

4.3 DETERMINAÇÃO DE UMIDADE POR KARL FISCHER

Karl Fisher, em 1953, propôs um reagente que possibilitou a determinação de pequenas quantidades de água em diversos tipos de amostras. O processo pode ser resumido como a reação de dióxido de enxofre sobre uma solução de iodo numa mistura que contem uma base (B) e um álcool (R - OH). A reação ocorre em duas etapas, como representado abaixo (Equação 4.14 e 4.15), onde uma molécula de iodo é consumida para cada molécula de água presente (AQUINO, 2005).

$$B\,I_2 + BSO_2 + B + H_2O \rightarrow 2BH^+I^- + {}^+B{-}SO_3^- \quad (4.14)$$

$${}^+B{-}\,SO_3^- + ROH \rightarrow BH^+ROSO_3^- \quad (4.15)$$

A titulação de Karl Fischer talvez seja, hoje, a titulação realizada em maior escala, principalmente devido à necessidade de monitoramento de umidade, uma vez que esse parâmetro é utilizado para o controle de qualidade e caracterização de inúmeros materiais.

Uma grande quantidade de aparelhos automáticos ou mecanizados e reagentes são comercializados para realizar a determinação de H_2O em amostras sólidas ou liquidas através da titulação de Karl Fischer (AQUINO, 2005).

4.3.1 Reagente de Karl Fischer

O reagente de Karl Fischer em sua forma original é composto por iodo, óxido de enxofre IV, piridina e metanol, sendo que o iodo e a água são consumidos na razão 1:1 como descrito por KOLTHOFF, 1957 *apud* MADURO, 2005. Devido à toxidade e instabilidade dos reagentes originais, geralmente, o metanol e a piridina são substituídos por substâncias mais estáveis e menos nocivas. Ao invés da piridina, são utilizadas outras bases como imidazol ou dietanolamina. Essas sustâncias variam de acordo com o fabricante dos reagentes e das aplicações (AQUINO, 2005). Com este reagente podem ser determinadas pequenas quantidades de água.

Segundo Maduro (2005), existem vários tipos de reagente de Karl Fischer, então é necessário saber os componentes e, aproximadamente, a quantidade de água da amostra para fazer uma seleção correta. Independentemente do reagente utilizado, ele é considerado muito dessecante, logo o aparelho usado para colocar e liberar o reagente, bem como o frasco de titulação, foram desenvolvidos com o objetivo de proteger tanto o reagente como a amostra de um contato maior com o ar, sendo necessária a utilização de um agitador magnético para misturar o conteúdo do frasco durante a titulação.

4.3.2 Métodos de titulação

Existem dois métodos diferentes na determinação de água por Karl Fischer: o método de titulação volumétrica e o método de titulação coulométrica.

No método de titulação volumétrica, o iodo necessário para a reação com água é previamente dissolvido (a solução contém I_2) e o teor de água é determinada pela medida da quantidade de iodo consumida como um resultado da reação com água em uma amostra.

No método de titulaçao coulométrica, em primeiro lugar, o iodo é produzido pela eletrólise do reagente contendo íons iodeto e, então, o teor de água em uma amostra é determinada medindo a quantidade de eletricidade que é necessária para a eletrólise.

Apesar da geração coulométrica de titulante apresentar vantagens em relação à adição volumétrica, no que diz respeito à facilidade de automação, essa última pode ser bastante útil para titulações onde o teor de água é elevado, o que consumiria muito tempo de geração coulométrica para se alcançar o ponto final (AQUINO, 2005),

Segundo MADURO (2005) a titulação volumétrica possui três passos importantes:

1) Liberação do reagente titulante de Karl Fischer contendo iodo dentro do frasco

de titulação através de uma bureta com enchimento por pressão.

2) Detecção do ponto final da titulação usando um eletrodo de platina.

3) Cálculo do ponto final baseado no volume gasto de reagente de Karl Fischer.

Por ser o reagente de Karl Fischer um dessecante poderoso, a amostra e o reagente devem ser protegidos contra a umidade atmosférica em todos os procedimentos (PARK & ANTONIO, 2006). A titulação pode ser influenciada pelo pH, umidade do ambiente, compostos com o carbono da ligação C=O ativo, compostos orgânicos com enxofre (MADURO, 2005).

O método introduzido por Karl Fischer é considerado extremamente simples, conveniente e preciso, por determinar a água em suas várias formas como adsorção, cristalização, oclusão, etc. (MADURO, 2005). A determinação do ponto final da reação pode ser visual, isto é, quando for percebido um pequeno excesso de titulante. A viragem ocorre de amarelo para uma coloração parda.

4.4 CONCLUSÃO

A escolha do método de análise, o seu entendimento teórico e a correta metodologia de execução devem ser adequadamente avaliadas para que a exatidão dos resultados seja a maior possível. Esses conceitos necessitam estar plenamente estabelecidos para garantir a confiabilidade de respostas.

Os resultados mostraram que as técnicas estudadas de DSC (calorimetria exploratorial diferencial) e Reometro necessitam um maior cuidado na realização dos experimentos; cuidados estes que vão desde a operação do equipamento, até mesmo a introdução da amostra. Outras, como o viscosímetro capilar e o titulador volumétrico de Karl Fischer, são consideravelmente simples, fornecendo resultados rápidos e precisos.

Tendo realizado um estudo aprofundado das técnicas de medições, sua teoria, possíveis aplicações e limitações, torna-se possível a realização de um trabalho experimental.

5. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O objetivo deste capítulo é descrever os materiais, os equipamentos e as metodologias empregadas no desenvolvimento experimental deste trabalho. Primeiramente, descreveu-se a procedência das matérias-primas. A seguir, foram descritas as metodologias utilizadas, sendo detalhadas as especificidades de análise de cada matéria-prima.

5.1 MATÉRIAS PRIMAS

5.1.1 Petróleo

As amostras de petróleos utilizadas na realização dos experimentos foram originárias do trabalho "*Caracterização das Correntes do Processo de Destilação Molecular aplicado a Frações Pesadas de Petróleo e Desenvolvimento de Correlações da Curva PEV*" desenvolvido no laboratório LPDS/FEQ/UNICAMP por LOPES, 2008.

Foi enviado pelo CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello - PETROBRAS) o resíduo atmosférico ETA (400 °C +). Esse resíduo foi alimentado no destilador molecular de filme descendente que gerou duas correntes: a de destilado e a de resíduo.

As matérias primas de estudos foram o petróleo de alimentação do destilador molecular e os produtos gerados: a corrente de destilado e a corrente de resíduo destilados a 166° C (Figura 5.1).

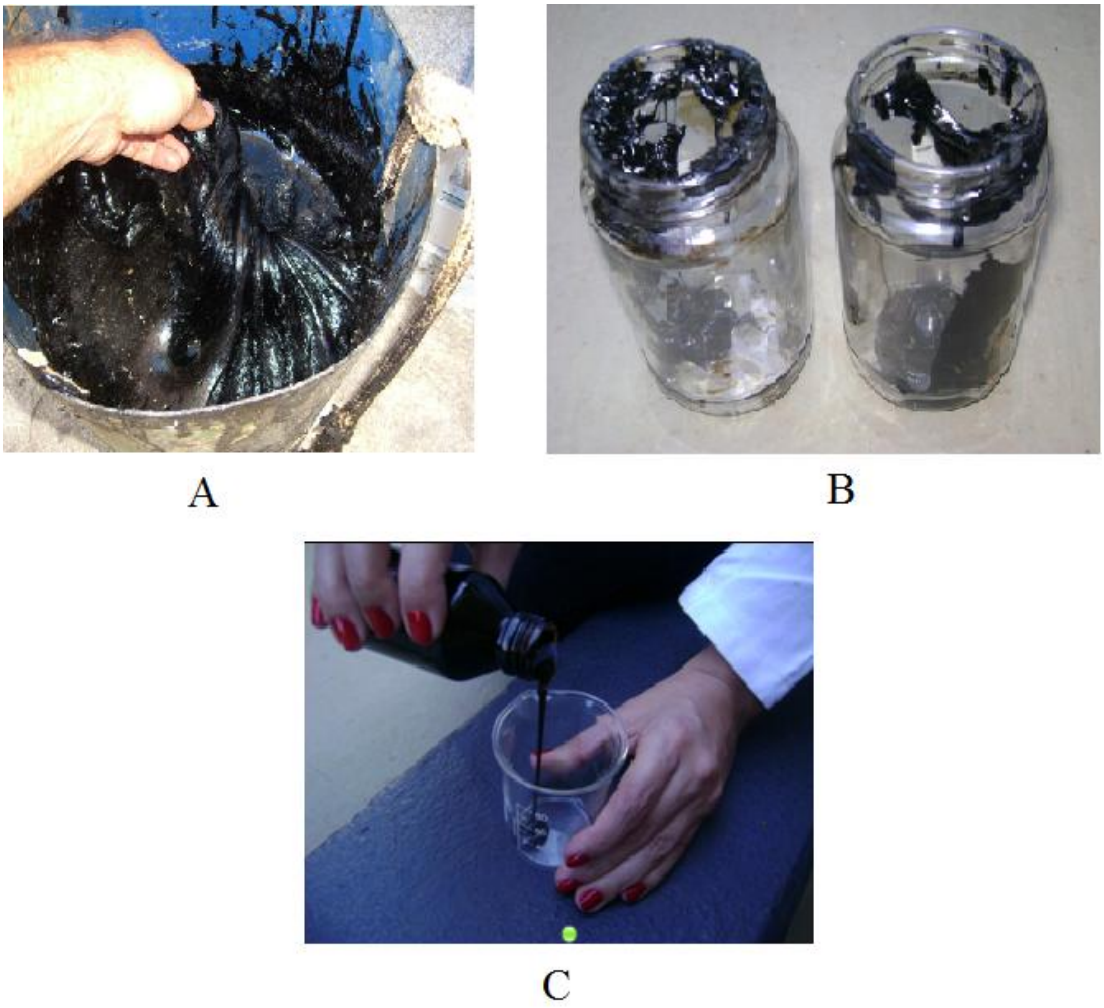


Figura 5.1 Amostras de petróleos. A) Resíduo atmosférico, B) Resíduo da destilação molecular, C) Fração destilada.

5.1.2 Biodiesel

O biodiesel utilizado foi produzido no laboratório LPDS/FEQ/UNICAMP por LIMA *et al.,* 2009. A matéria prima utilizada foi óleo de soja refinado (Soya). As reações foram realizadas utilizando álcool etílico anidro (Synth), hidróxido de sódio (Synth) como catalisador. O equipamento utilizado foi um reator em batelada com agitação continua (Quimis). A reação foi realizada utilizando 1% de NaOH e razão molar etanol: óleo de soja de 6:1. Na Figura 5.2 pode ser observada uma foto do biodiesel analisado.

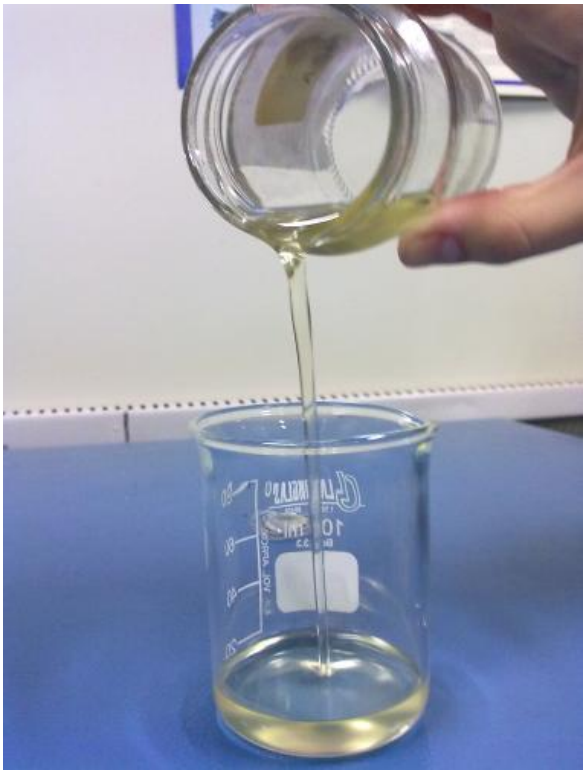


Figura 5.2 – Amostra de Biodiesel de Soja Refinado

5.1.3 Óleo Fúsel

A amostra analisada de óleo fúsel foi coletada de um tanque de armazenamento na usina Iracema localizada na cidade de Iracemápolis – SP. Com o intermédio do pesquisador Daniel Ibraim Pires Atala do CTC (Centro de Tecnologia Canavieira). Foi feita uma visita na área interna da usina e reconhecimento do local de coleta. Na Figura 5.3 pode ser observada a amostra de óleo fúsel estudada.

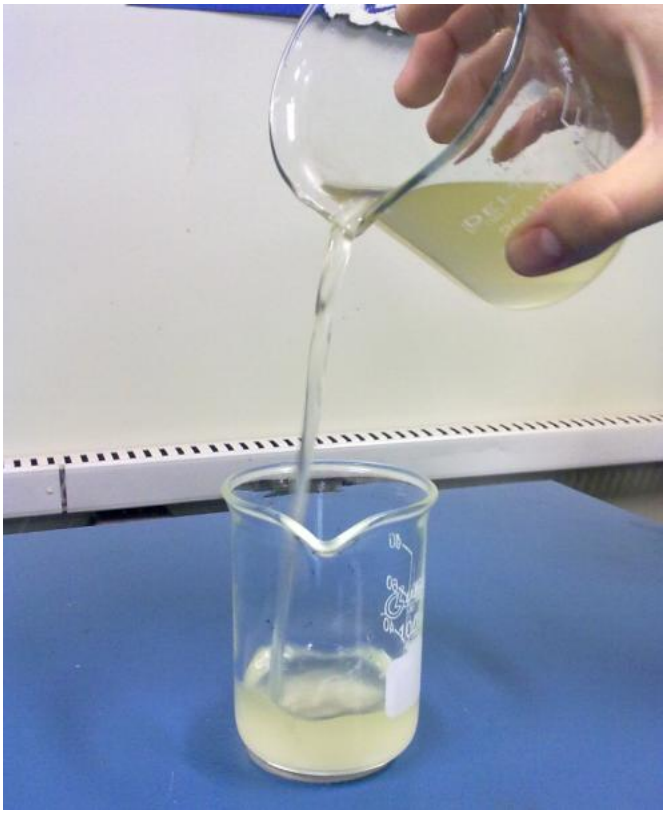


Figura 5.3 Amostra de Óleo Fúsel

5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.2.1 Análises Térmicas

A análise térmica dos diferentes materiais foi efetuada através da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (*DSC*) em equipamento modelo *DSC-823e*, marca *Mettler Toledo* (Figura 5.4) instalado no laboratório LOPCA/FEQ/UNICAMP.

Figura 5.4 Calorímetro Diferencial de Varredura (*DSC*)

Antes de iniciar as análises das amostras foi feito uma limpeza do equipamento utilizando procedimento padrão. Com o forno do equipamento vazio foi realizada uma varredura entre 300 e 600°C sob uma atmosfera de oxigênio com fluxo de 50 mL/min com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O calorímetro foi, então, calibrado por um método de avaliação automática de resultados (*indium check*). Esse método é baseado em medições de temperaturas de calor de fusão do elemento químico Índio (*In).* Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em uma faixa de temperatura de 120 - 180 ° C, com peso de elemento índio (*In*) de 6,3 mg. O cadinho com Índio é posicionado no compartimento de amostra e, como referência, faz-se uso de uma cápsula de alumínio vazia (cadinho e tampa).

Após os procedimentos de limpeza e calibração procedeu-se a analisar as amostras propostas neste trabalho. Em balança digital (Figura 5.5) cada amostra foi pesada dentro de um cadinho de alumínio de 40 µL. Em seguida, o cadinho foi tampado e prensado (Figura 5.5) para então ser colocado dentro do forno, junto a outro cadinho de referência, o qual está vazio

(Figura 5.6). A tampa de cada cadinho é furada para ajudar na liberação de possíveis vapores ou gases obtidos pelo aquecimento das amostras. Com a amostra e a referência no forno, foi programado o sistema de operação do *DSC*, mediante o software *START METTLER*.

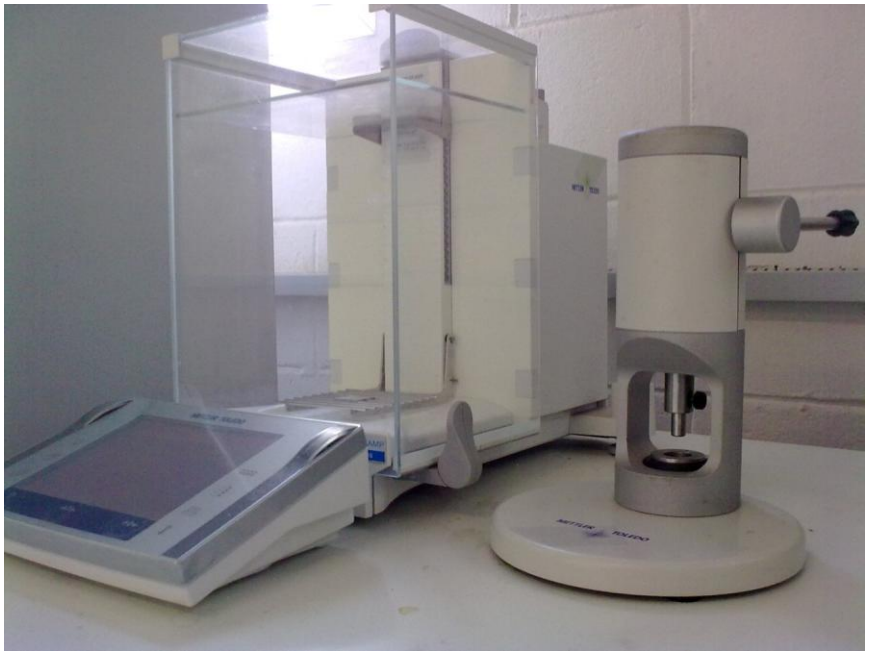


Figura 5.5 Balança digital e prensa utilizada as análises de DSC

Figura 5.6 Forno do DSC contendo cadinho de referência.

O cálculo de capacidade calorífica (Cp) foi realizado a partir dos resultados das análises de DSC para os diferentes materiais baseando-se na ASTM E1269, que utiliza a safira sintética (α-óxido de alumínio) como padrão para as medidas de Cp por DSC. Fez-se então a corrida do branco, utilizando o cadinho de amostra vazio. Seguidamente, corrida com o material de referência (safira) e posteriormente análise de cada amostra. Na utilização desse procedimento é necessário realizar as corridas de branco e safira utilizando o mesmo método de análises das amostras estudadas.

A entalpia de vaporização foi determinada utilizando o cálculo de integração de área do pico de vaporização (normalizada), permitindo, desta forma, a determinação desta propriedade para os diferentes materiais estudados neste trabalho.

5.2.1.1 Biodiesel

Para as análises de biodiesel de soja, utilizou-se nitrogênio com fluxo de 50 mL/min variando a temperatura de 25- 600 ºC com taxa de aquecimento de 10°C/min. Essa metodologia foi utilizada de acordo com alguns estudos realizados de biodiesel. (ALBUQUERQUE *et al* 2006, , CONCEIÇÃO *et al.,* 2004, DANTAS *et* al, 2007, MONTEIRO, 2008)

5.2.1.2 Óleo Fúsel

Para as análises de óleo fúsel utilizou-se nitrogênio com fluxo de 50 mL/min variando a temperatura de 25- 350 ºC com taxa de aquecimento de 10°C/min. Não foram encontrados na literatura estudos referente a este material. Utilizou-se, então, o mesmo método de análise para a amostra de biodiesel variando apenas a temperatura final com a intenção de otimizar o processo. Sabe-se que este material não suporta elevadas temperaturas.

5.2.2 Comportamento Reológico

O estudo das análises reológicas das amostras foi feito via dois equipamentos: Reômetro rotacional e Viscosímetro.

5.2.2.1 Comportamento Reológico via Reômetro Rotacional

O reômetro utilizado foi o HAAKE RheoStress 6000, da marca Thermo Scientific, pertencente ao laboratório LOPCA/FEQ/UNICAMP. Uma foto do equipamento pode ser vista na Figura 5.7.

Figura 5.7 Reômetro HAAKE Rheo Stress 6000

Os números indicados na Figura acima correspondem a: 1-Suporte de medição fixo constituído por motor para a rotação, sistema de amortecimento de ar, controlador de temperatura e medidas de força normal; 2 – Sensor de placa (rotor); 3-placa mãe; 4-controlador de temperatura; 5-controlador elétrico.

O reômetro é constituído de um sensor placa-placa. O equipamento está projetado para fazer medições de deflexão da amostra quando uma força (torque) é aplicada. Opera num

amplo intervalo de taxas de cisalhamento e, em especial, é adequado para medições a baixas taxas de cisalhamento e altas viscosidades, como as apresentadas nas frações e cortes pesados de petróleo.

As funções do equipamento foram estabelecidas e controladas através do software RheoWin 3 (versão 1.0), que opera com elementos de trabalho (*Job Elements*), com funções específicas, que permitem ao usuário, definir a metodologia da análise.

5.2.2.1.1 Petróleo

Na determinação da viscosidade em função da temperatura, os resíduos, tanto da destilação atmosférica como o da destilação molecular, foram submetidos a um intervalo de temperatura de 100 a 210 ºC, a uma taxa de cisalhamento constante de $10s^{-1}$.

Para a fração destilada, partiu-se de uma temperatura inicial mais baixa. O intervalo de temperatura analisado foi de 20 a 100 ºC. A taxa de cisalhamento foi mantida constante em 10 s^{-1}.

Em uma primeira etapa, a temperatura inicial foi mantida constante, com desvio máximo de ±0,20 ºC. Após atingir a temperatura desejada, a amostra a ser analisada foi colocada sobre a placa dando-se inicio à análise.

Na determinação do comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, fixou-se um valor de temperatura variando-se a taxa.

Para as amostras de resíduos, a temperatura foi fixada em 82,2 ºC e a taxa variando em um intervalo de 0 a 30 s^{-1}. Para a fração destilada, a temperatura mais baixa de 40 ºC foi mantida com variação de taxa 0 a 200 s^{-1}.

Esses intervalos de temperatura e escolha de taxa baseiam-se em estudos realizados anteriormente por alguns trabalhos do grupo (LIÑAN, 2009). Em geral, para materiais altamente viscosos, é recomendado realizar determinações a baixos valores de taxa de cisalhamento, para garantir resultados mais confiáveis.

5.2.2.1.2 Biodiesel

Na determinação da viscosidade em função da temperatura, a amostra de biodiesel de soja foi analisada em uma faixa de temperatura de 25 a 200 ºC, a uma taxa de cisalhamento constante de $100s^{-1}$. Esse valor alto de taxa pode ser explicado pelo fato do biodiesel ser um material menos viscoso. Como mencionado anteriormente, o valor da taxa na realização dos experimentos deve ser inversamente proporcional à viscosidade.

Da mesma forma, esperou-se que as placas atingissem a temperatura inicial para se dar inicio a análise.

Para verificar o comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, fixou-se uma temperatura 40 ºC num intervalo de taxa de 100 a $200s^{-1}$.

Esse procedimento experimental foi baseado em estudos também desenvolvidos anteriormente pelo grupo de pesquisa (SILVA *et al*., 2009).

5.2.2.1.3 Óleo Fúsel

Por esse material ser novo em estudos do grupo, optou-se por utilizar as mesmas condições das análises da amostra de biodiesel devido à viscosidade ser próxima a do biodiesel. Utilizou-se uma temperatura constante de análise de 30 ºC devido à degradação que ocorre no material a temperaturas acima desse valor.

5.2.2.2. Comportamento Reológico via Viscosímetro Capilar

Para avaliar a variação da viscosidade com a temperatura utilizou, também, equipamento Viscosímetro Stabinger SVM 3000 da marca Anton Paar conforme mostrado na Figura 5.8.

Figura 5.8 Viscosimetro Stabinger SVM 3000.

O viscosímetro *Stabinger SVM 3000* é um viscosímetro de rotação com geometria cilíndrica. Está construído segundo o modificado princípio de Couette, com o tubo exterior em rotação e o objeto de medição no interior, com uma rotação mais lenta. O SVM 3000 trabalha segundo um novo princípio de medição e fornece, com só 2,5 mL de amostra, valores de medição para a viscosidade dinâmica e cinemática, bem como a densidade. (DIRECT INDUSTRY CATALOG SEARCH, 2010).

O equipamento é constituído de dois sistemas de medição, como se observa na Figura 5.9. O primeiro, formado por um par de cilindros concêntricos rotacionais coaxiais, que medem a viscosidade dinâmica da amostra, e o segundo, formado por sistema de oscilação na forma de um tubo “U”, através do qual é medida a massa específica da amostra.

Durante o ensaio, a amostra de líquido é colocada na célula de medição, que é termostatizada, através de um sistema Peltier que gira a uma velocidade constante. A viscosidade dinâmica da amostra é determinada nesta célula, a partir do equilíbrio entre a velocidade rotacional no cilindro interno que, está sob influência do esforço de cisalhamento da amostra, e de uma corrente eddy produzida pelo campo magnético de rotação. Seguidamente,

a amostra passa pela outra célula também termostatizada, onde é determinada a massa específica à temperatura do ensaio. Através da divisão do valor da viscosidade dinâmica, pelo valor da massa especifíca é calculada a viscosidade cinemática da amostra (ADÃO *et al*., 2005). O método ASTM utilizado para a realização dos ensaios é o D7042. (ASTM D-7042).

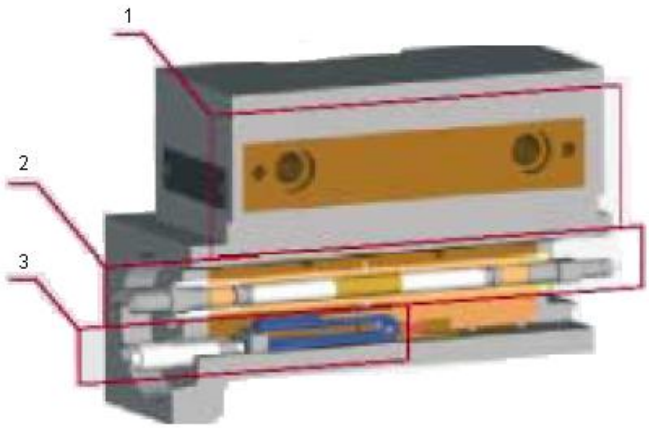


Figura 5.9 Células de medição completa (ADÃO *et al.,* 2005)

Os números indicados na Figura representam: 1- Elemento Peltier, 2- Célula de Viscosidade, 3- Célula de massa específica.

Esse equipamento checa variações de temperatura na ordem de mais ou menos 0,005 °C e mantém a amostra em equilíbrio térmico durante o tempo do ensaio. Normalmente, os desvios encontrados nos resultados são devidos à sujeira no capilar proveniente de contaminações da amostra anteriormente injetadas que não foi removida adequadamente (ADÃO *et al*., 2005).

A manipulação da amostra que envolve desde a preparação da amostra, enchimento da célula, limpeza e secagem da célula até a manutenção satisfatória do equipamento também é outra causa de desvios no resultado encontrado. O desvio padrão esperado por manipulação da amostra pode ser reduzido de acordo com os cuidados do operador, limpeza do sistema e ajuste correto e está na ordem de 3%.

5.2.2.2.1 Petróleo

Determinação da viscosidade dinâmica, cinemática e densidade da amostra foram obtidas via viscosímetro. Devido à alta viscosidade dos resíduos de petróleo, somente a fração destilada obtida da destilação molecular foi analisada. As amostram foram analisadas num intervalo de 40 a 100 ºC. Para os petróleos, temperaturas inferiores a 40 ºC geralmente não são medidas neste instrumento de análise devido também à alta viscosidade. A introdução de materiais altamente viscosos nesse tipo de equipamento pode danificar o capilar, pois provoca entupimento e instabilidade nas medidas.

5.2.2.2.2 Biodiesel

Na determinação da viscosidade dinâmica, cinemática e densidade da amostra de biodiesel através do viscosímetro capilar, foram feitas medidas aumentando a temperatura de 10 em 10 ºC. Com a finalidade de se aproximar dos valores obtidos pelo reômetro, partiu-se de uma temperatura inicial de 20 ºC chegando a 100 ºC.

5.2.2.2.3 Óleo Fúsel

Na realização do experimento com a amostra de óleo fúsel, partiu-se também da temperatura de 20 ºC não sendo possível atingir o valor máximo de 100 ºC. A última temperatura registrada para essa amostra foi de 80 ºC, pois a partir dessa temperatura observou evaporação do material e a leitor do equipamento não se manteve estável.

5.2.3 Determinação da Umidade

As porcentagens de água nas amostras estudadas foram determinadas por titulação volumétrica de Karl Fisher, em equipamento de marca Metrohm, modelo 841 Titrando, acoplado ao software Tiamo 1.2.1. Uma foto do equipamento pode ser vista na Figura 5.10.

Figura 5.10 Titulador volumétrico de Karl Fischer

A solução de Karl Fischer utilizada foi uma solução Hydranal – Composite 5K, código 34816 (Fluka). Antes de dar início às análises, foi necessário realizar uma calibração do equipamento. Essa calibração tem a finalidade de padronizar a solução de Karl Fisher. Essa padronização utiliza água deionizada para determinar o fator de correção ou fator KF da solução. Foi encontrando o valor de 5,3888mg/ml que passou a fazer parte dos cálculos realizados pelo software.

Tanto para as análises do biodiesel como do óleo fúsel o procedimento de medida foi o mesmo. Pesou-se uma quantidade de massa da amostra original e adicionou-se no frasco de titulação (Figura 5.11).

Figura 5.11 Esquema do Vaso de Titulador Karl Fischer Volumétrico.

Um pequeno excesso de iodo livre é detectado pelo eletrodo indicador de fio duplo de Pt, isto tanto para o Karl Fischer coulométrico como para o volumétrico. Quando toda água da amostra for consumida, a reação cessa. A determinação do ponto final da reação pode ser visual, isto é, quando for percebido um pequeno excesso de titulante. A viragem ocorre de amarelo para uma coloração parda.

O equipamento de Karl Fischer utilizado fornece diretamente a porcentagem de água da amostra, sendo necessário fornecer a massa de amostra adicionada no frasco de titulação. O volume de reagente de Karl Fischer gasto na titulação da amostra é então utilizado nos cálculos do teor de umidade.

Os cálculos realizados são:

$$A\%p/p = \frac{VF}{m * 10}$$

$$F = \frac{mg_{água}}{ml_{K.F}}$$

onde:

V = ml da solução de K.F. gasto na titulação;

F = o fator de correção da solução de K.F.;

m = massa em gramas da amostra analisada;

$mg_{água}$ = miligramas de água;

$ml_{K.F.}$ = mililitros de solução de Karl Fischer.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e a discussão dos materiais e métodos estudados. As caracterizações físico químicas de uma amostra de petróleo, biodiesel e óleo fúsel foram realizadas, determinando-se alguns parâmetros tais como: capacidade calorífica, entalpia de vaporização, viscosidade, densidade e umidade.

6.1 ANÁLISE TÉRMICA

No estudo da análise térmica dos materiais, utilizou-se a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O equipamento utilizado nesse estudo foi um DSC de fluxo de calor.

6.1.1 Calibração com Elemento Índio

Antes de dar início ao estudo térmico dos materiais, foi feita uma calibração do equipamento de DSC. Essa calibração fez-se via elemento padrão índio e o perfil calorimétrico da análise pode ser visto na Figura 6.1.

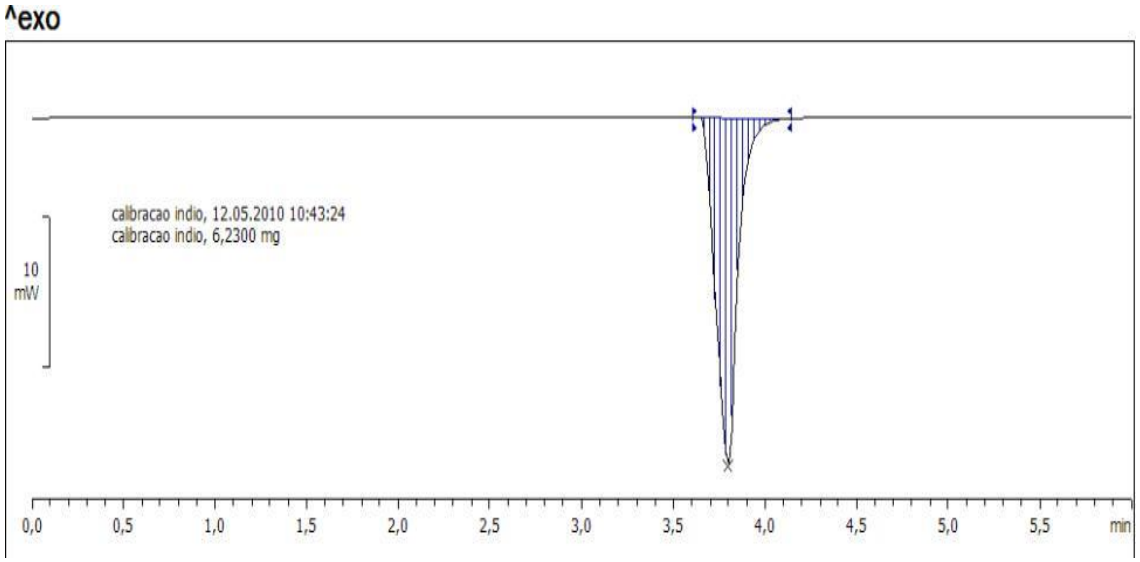


Figura 6.1 Curva de DSC do elemento Índio utilizado para calibração

A temperatura de pico obtida pelo software referente à temperatura de fusão da amostra do elemento índio foi de 156, 93 °C com uma entalpia de 29,36 $J.g^{-1}$. Em BERNAL *et al*.,2002 o valor é reportado como 156,4 °C a temperatura de fusão com entalpia de 28.5 $J.g^{-1}$.

Essa análise pôde ser utilizada também como validação de dados. Valores obtidos comparados com os da literatura são bem próximos, garantindo, assim, resultados confiáveis para as posteriores análises.

6.1.2 Perfil Calorimétrico do Biodiesel de Soja Refinado

O perfil calorimétrico do biodiesel de soja refinado obtido nas condições de análises pode ser visto na Figura 6.2. Uma única transição endotérmica pode ser observada com temperaturas de pico 333,75 ºC e entalpia de vaporização de 191,96 J/g. Este evento térmico esta associado à vaporização de ácidos graxos que formam as moléculas de triacilgliceróis presentes no biodiesel.

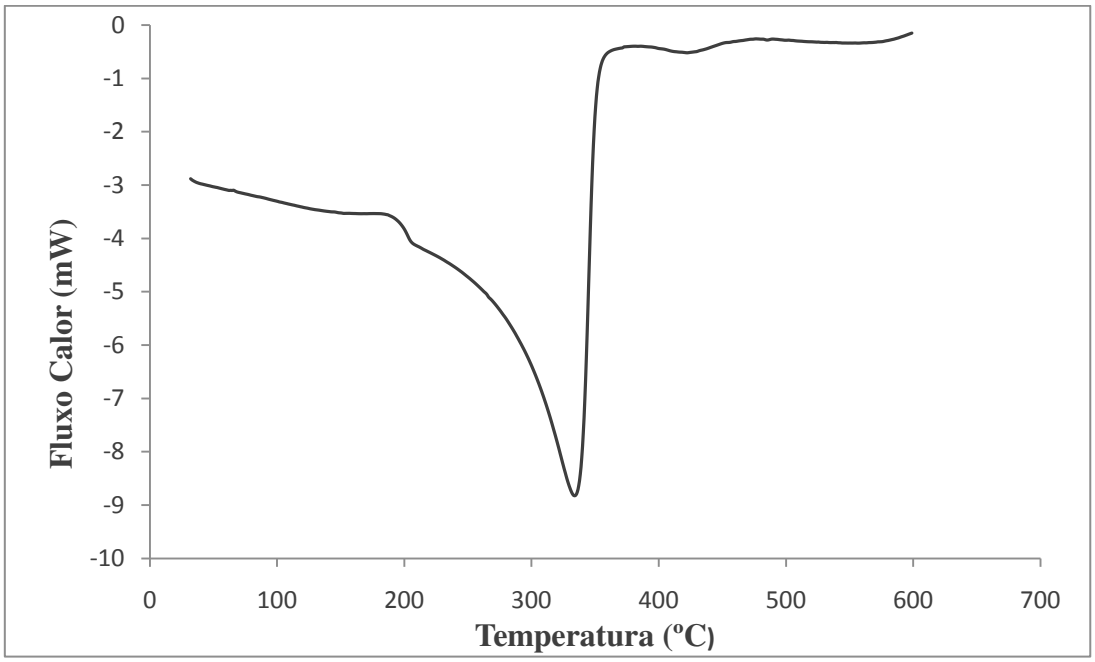


Figura 6.2 Curva de DSC do biodiesel de soja refinado

A parte selecionada na Figura 6.3 representa a área utilizada no cálculo da entalpia de vaporização por integração da área correspondente a este evento térmico com temperatura de pico incial de 273,40 ºC e final de 333,75 ºC.

As ondulações verificadas em 180 e 400 ºC podem estar relacionadas com a variação do fluxo de nitrogênio durante a corrida de análise, uma vez que não é observado nas curvas de DSC para o biodiesel, outros processos térmicos nesse intervalo de temperatura. (ALBUQUERQUE *et al.,* 2006, , CONCEIÇÃO *et al.,* 2004, DANTAS *et al.,* 2007, MONTEIRO, 2008). Durante o procedimento experimental, foi necessário verificar o fluxo e, algumas vezes, o reajuste foi realizado. A curva de entalpia total do sistema pode ser observada na Figura 6.4

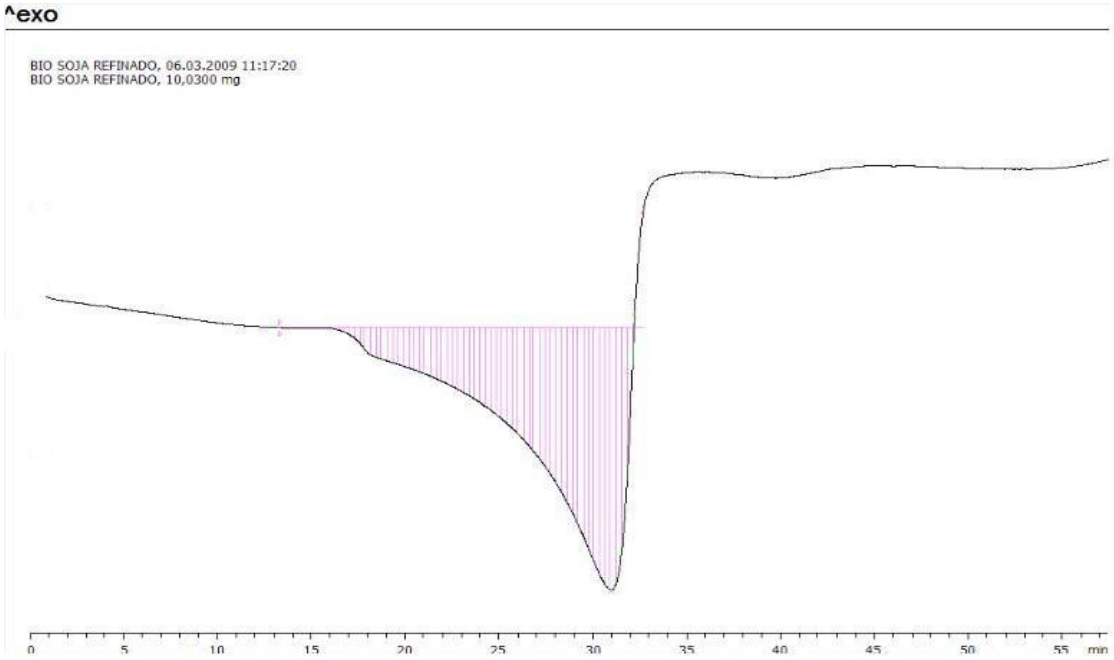


Figura 6.3 Curva de DSC para cálculo de entalpia de vaporização do biodiesel de soja refinado

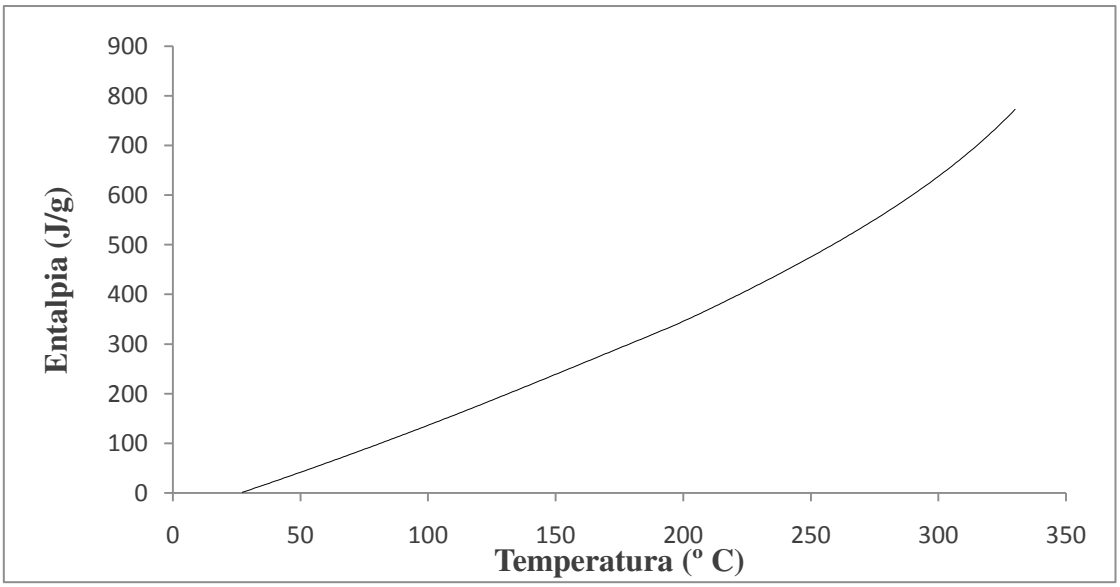


Figura 6.4 Curva de DSC para entalpia total do sistema de biodiesel de soja refinado

A Figura 6.5 representa a curva de capacidade calorífica específica obtida para o biodiesel de soja no intervalo de temperatura de 40 a 130 ºC estudado pois, neste intervalo de temperatura não ocorreu nenhum evento térmico. O software do equipamento utiliza para cálculo dos valores de Cp a equação (4.1) discutida anteriormente.

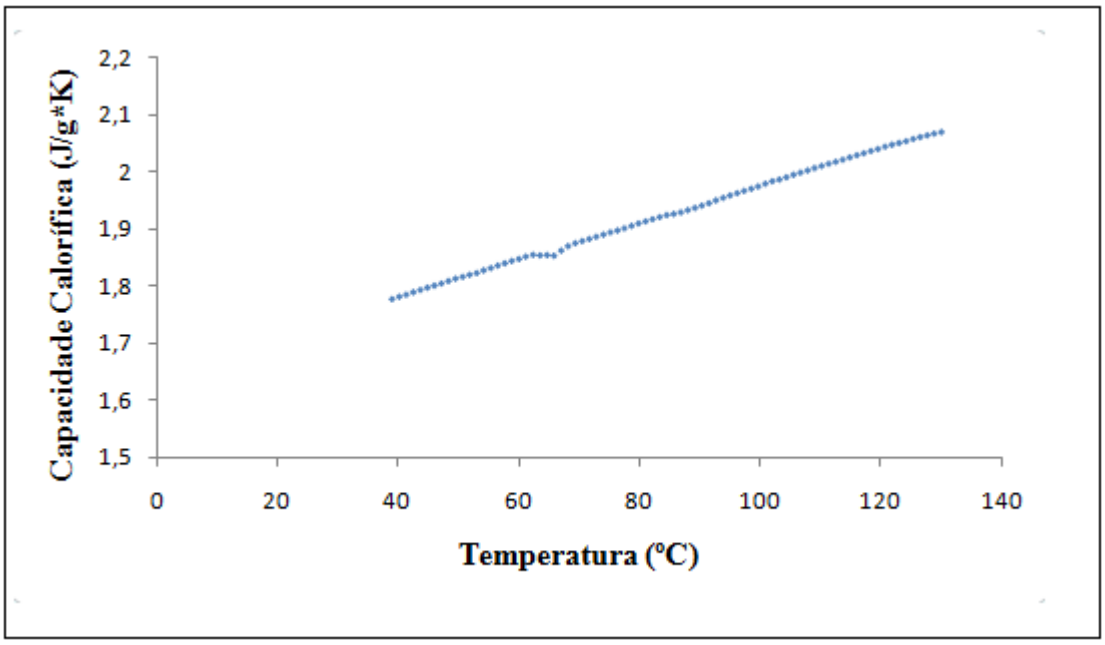


Figura 6.5 - Curva de DSC para capacidade calorífica do biodiesel de soja refinado

6.1.3 Perfil Calorimétrico do Óleo Fúsel

O perfil calorimétrico do óleo fúsel obtido no intervalo de temperatura estudado pode ser visto na Figura 6.6. Uma única transição endotérmica é observada com temperatura de pico de 113,08 º C e entalpia 386,74 J/g. Essa transição está associada ao processo de vaporização da amostra. Análises reológicas posteriores puderam auxiliar na conclusão desta afirmação, pois a amostra não suportou medidas a altas temperaturas.

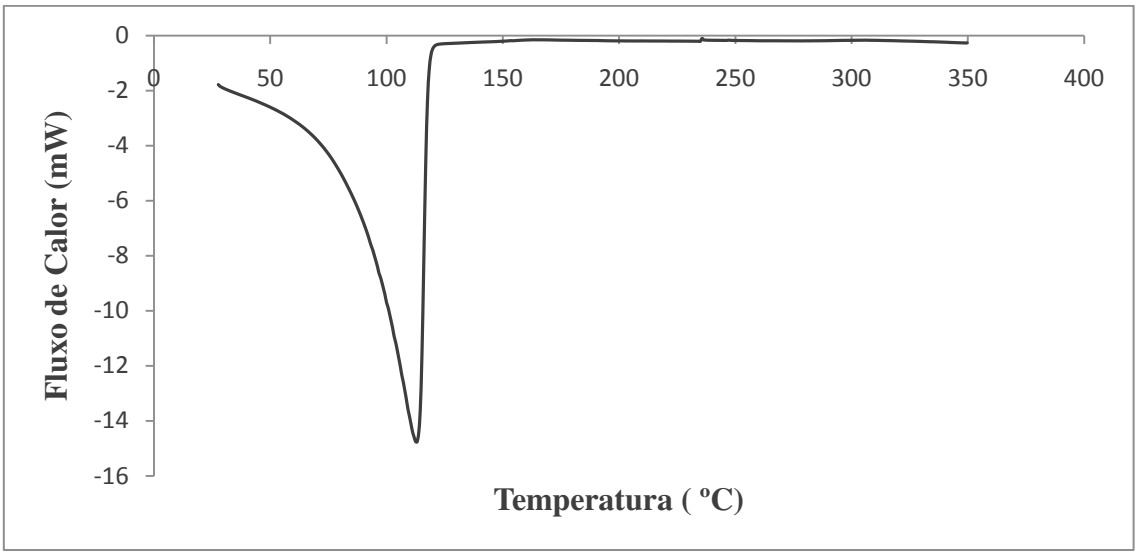


Figura 6.6 Curva de DSC do óleo fúsel

Na Figura 6.7 a área hachurada representa a área selecionada para calcular a entalpia de vaporização do óleo fúsel com temperatura de de pico incial de 36,05 ºC e final de 117,33 ºC. A Figura 6.8 representa o comportamento da entalpia total do sistema.

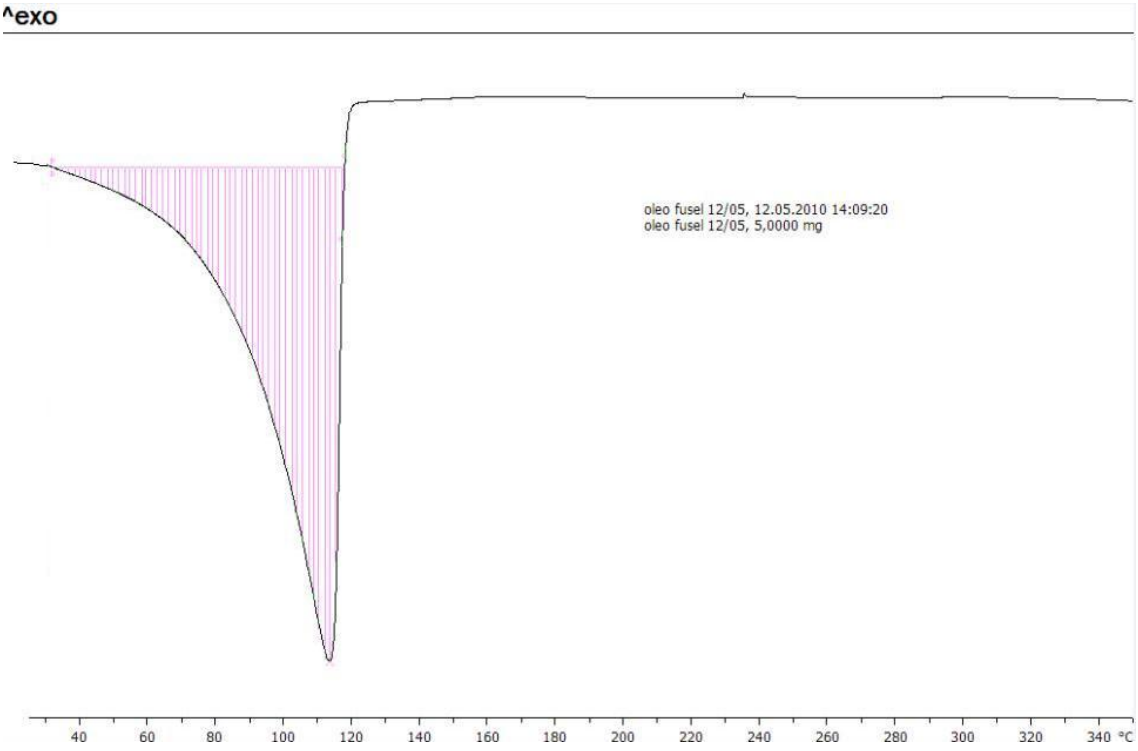


Figura 6.7 Curva de DSC para cálculo de entalpia de vaporização do óleo fúsel

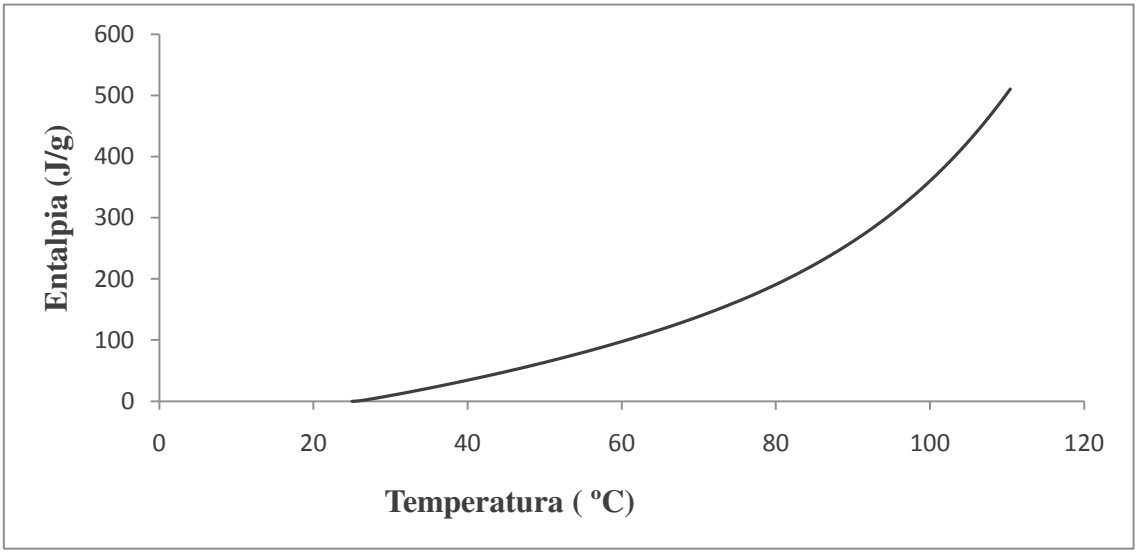


Figura 6.8 – Curva de DSC para entalpia total sistema de óleo fúsel.

Para o óleo fúsel não foi possível obter dados de capacidade calorífica, pois desde o inicio, a temperaturas baixas analisadas, o material já demonstrou começo de evaporação. Como há perda de massa, portanto, o cálculo de Cp não pôde ser realizado.

6.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO

Nos últimos tempos, a reologia tem ganhado um importante significado, em conseqüência da elevação da concorrência e dos custos que fazem com que as indústrias

busquem métodos de controle de qualidade no processamento, e se possível, predizer as qualidades dos novos produtos, já durante seu desenvolvimento. Assim, o conhecimento

reológico dos produtos é essencial para várias aplicações, entre as quais, dimensionamento de uma bomba, filtros, tubulações e avaliação do controle de qualidade (JÚNIOR, 2007).

O comportamento reológico das matérias primas utilizadas foi analisado via reômetro rotacional e viscosímetro capilar. Abaixo, a discussão separadamente de cada uma dessas técnicas é apresentada e, em seguida, uma comparação e complementação entre elas.

6.2.1 Comportamento Reológico via Reômetro Rotacional

6.2.1.1 Petróleo

Uma das características mais importantes de um óleo lubrificante é sua viscosidade que deve variar o mínimo possível em altas temperaturas. Óleos lubrificantes são definidos como leves ou pesados de acordo com suas viscosidades cinemáticas a 40ºC e peso molecular (SBAITE, 2003).

TISSOT & WELTE (1978) afirmam que a presença abundante de resinas e asfaltenos em óleos lubrificantes resultam na alteração de suas propriedades físico-químicas como a densidade específica e a viscosidade.

A Figura 6.9 mostra o comportamento da viscosidade dos resíduos de petróleos com a variação da temperatura. Do processo de destilação molecular, duas correntes são formadas: a de destilado e a de resíduo. Através da figura 6.9 pode-se observar a elevada viscosidade do resíduo da destilação molecular comparado ao resíduo atmosférico. A medida que a temperatura aumenta, os valores da viscosidade se aproximam, tendendo a zero. A fração destilada apresentará, portanto, uma fração mais leve, e subseqüente, menor valor de viscosidade (figura 6.9).

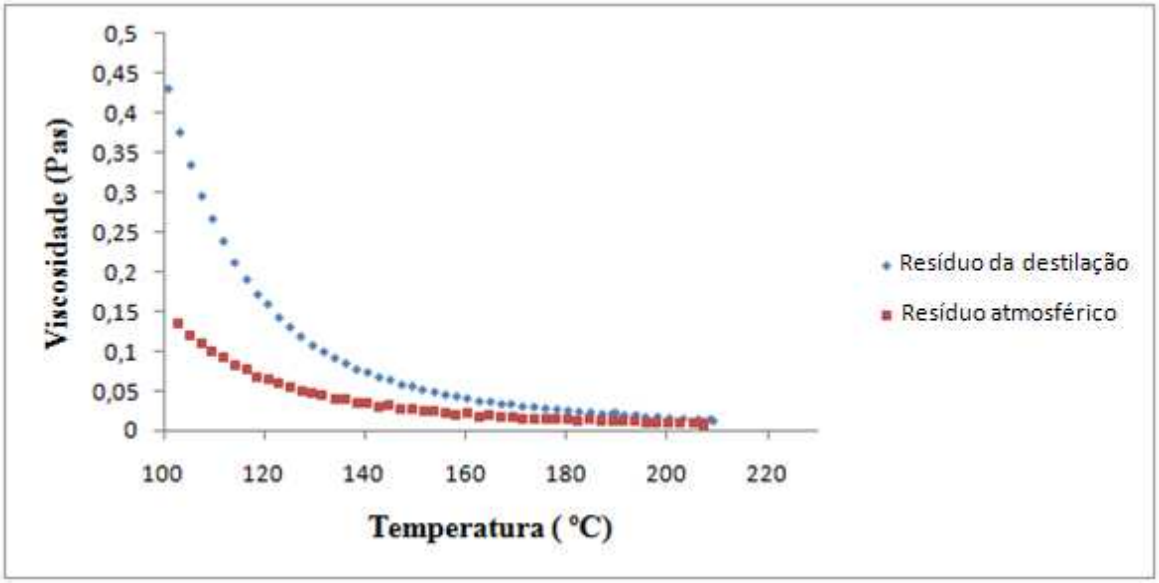


Figura 6.9 Variação da viscosidade em função da temperatura dos resíduos de petróleo

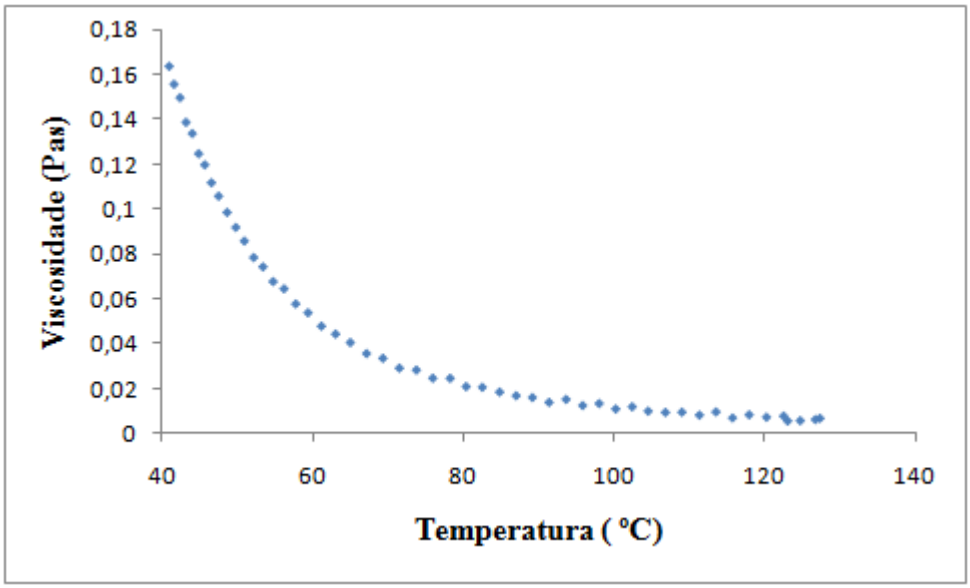


Figura 6.10 Variação da viscosidade em função da temperatura da fração destilada de petróleo

Para uma temperatura de 100 °C encontram-se valores de viscosidade para resíduo da destilação molecular, resíduo atmosférico e fração destilada de 0,43 Pa.s, 0,134 Pa.s e 0,01094 Pa.s, respectivamente, confirmando o aspecto mais pesado do resíduo que se obtém através da destilação molecular.

Afim de classificá-lo como fluido newtoniano ou não, os perfis de tensão de cisalhamento e viscosidade foram obtidos. Nas Figuras 6.11 e 6.12 esse comportamento pode ser observado. A tensão de cisalhamento apresentou um crescimento linear constante enquanto a viscosidade permaneceu constante com a variação da taxa de cisalhamento. Essa carateristica o classifica como um fluido perfeitamente newtoniano.

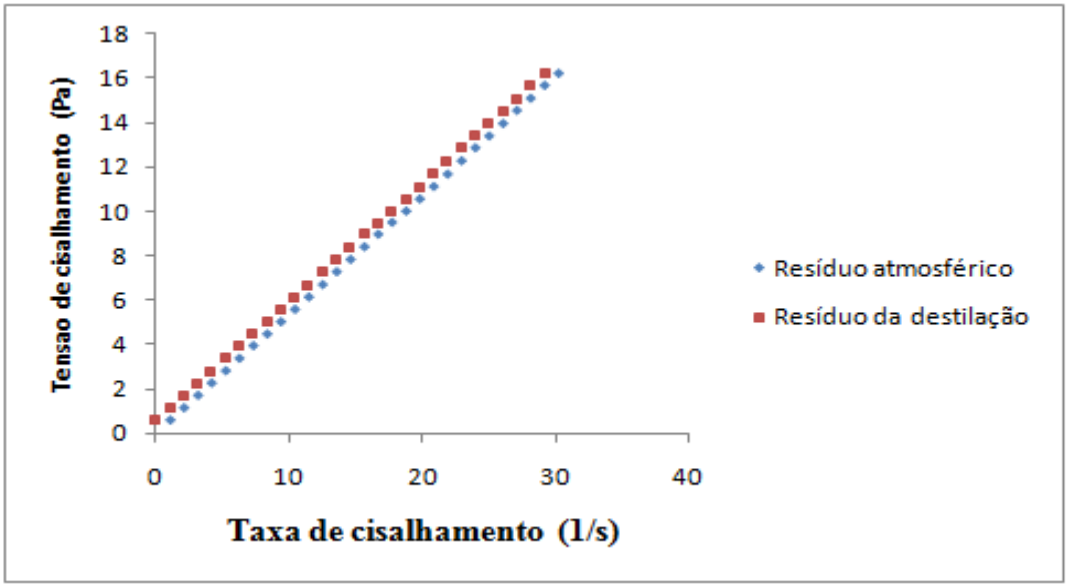


Figura 6.11 Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para os resíduos de petróleo

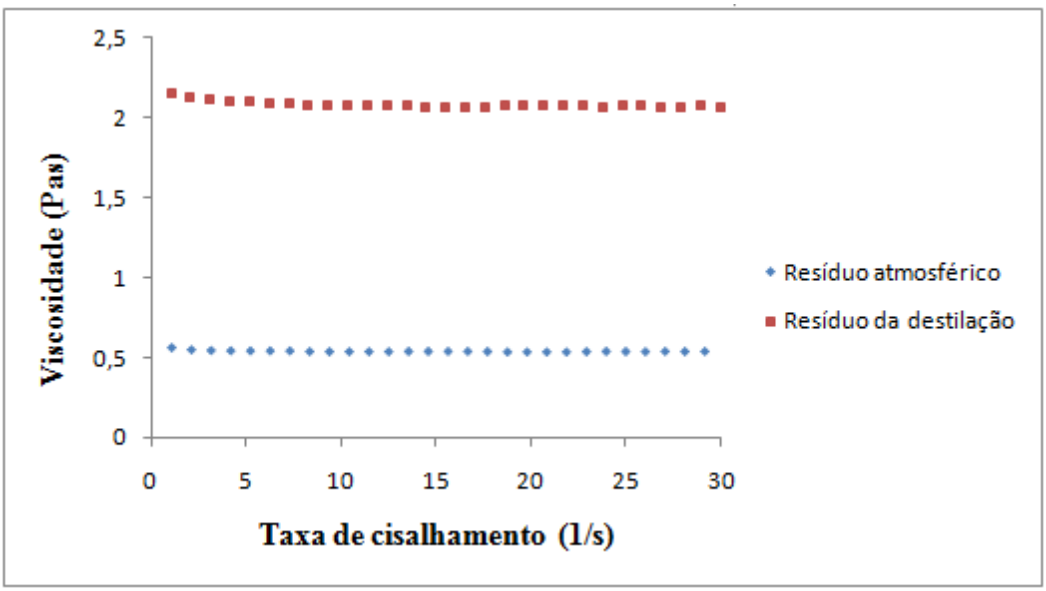


Figura 6.12 Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para os resíduos de petróleo

Na temperatura analisada (82,2 ºC) o resíduo da destilação e o resíduo atmosférico apresentaram viscosidades praticamente constantes em 2,07 Pa.s e 0,035Pa.s respectivamente

O mesmo comportamento newtoaniano pôde ser observado para a fração destilada do petróleo. A tensão de cisalhamento apresentou crescimento linear (Figura 6.13), enquanto a viscosidade se manteve constante com a variação de taxa de cisalhamento (Figura 6.14).

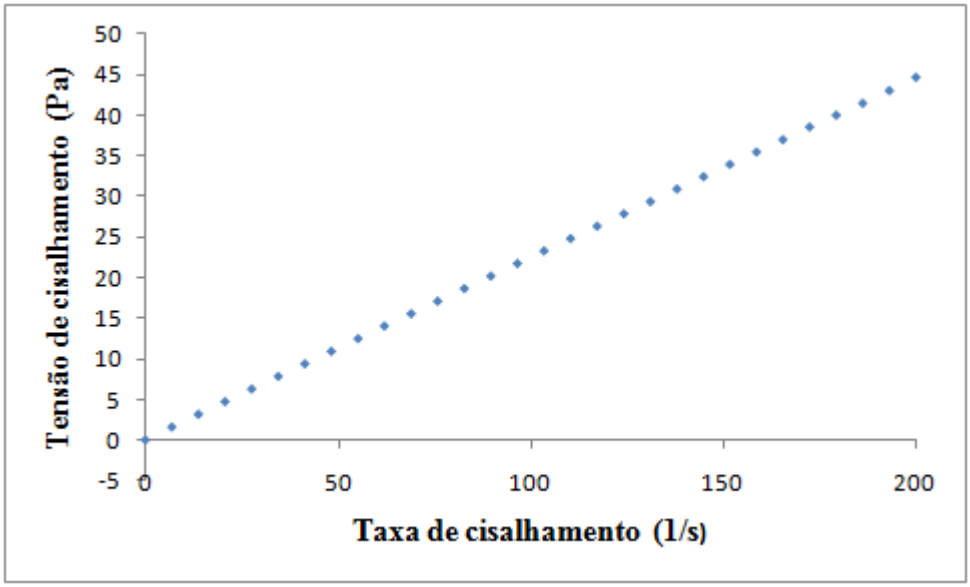


Figura 6.13 Variação da tensão com a taxa de cisalhamento para a fração destilada de petróleo

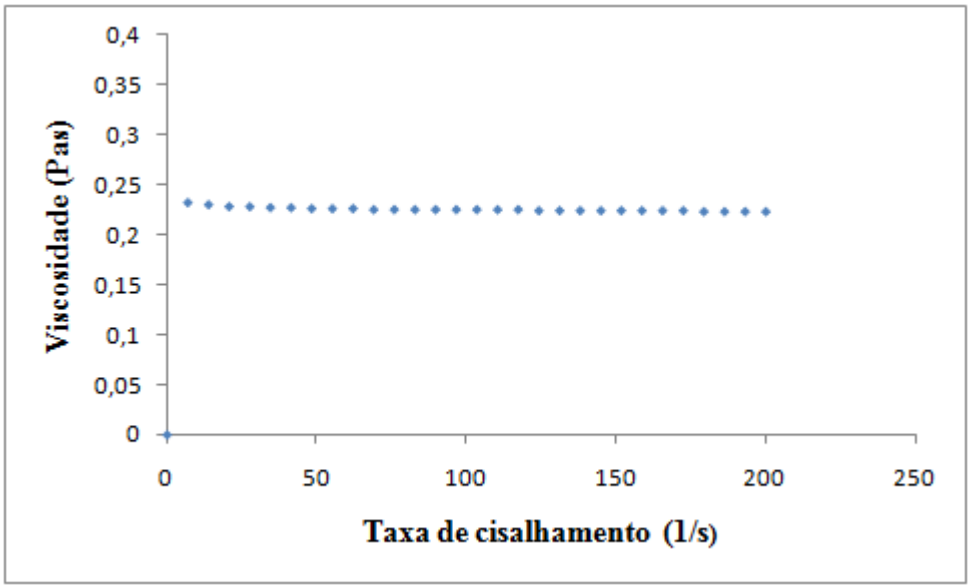


Figura 6.14 Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para a fração destilada de petróleo

Na temperatura analisada (40 ºC) a fração destilada apresentou uma viscosidade praticamente constante em 0,225 Pa.s independente da variação da taxa de cisalhamento (Figura 6.15).

6.2.1.2 Biodiesel

Segundo MORETO e FETT (1998) a viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação; é portanto, função das dimensões das moléculas e de sua orientação, ou seja, aumenta a hidrogenação. RIBEIRO E SERAVALLI (2004) afirmam que para o triglicerídeos, quanto menor for seu peso molecular mais alto será o seu grau de insaturação; as forças de atração entre as moléculas determinam a densidade e outras propriedades físicas, como a viscosidade.

A viscosidade relativamente alta dos óleos, superior ao da água, se deve às atrações intermoleculares das grandes cadeias dos ácidos graxos, que constituem os triglicerídeos.

Em geral as viscosidades dos óleos decrescem com o aumento da insaturação, pois a hidrogenação provoca um pequeno aumento da viscosidade.

Os óleos que contêm ácidos graxos de baixa massa molecular são ligeiramente menos viscosos que os com alta massa molecular, mas como em outros líquidos, nos óleos, também a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, havendo uma relação linear entre o logarítimo da viscosidade e o da temperatura (JÚNIOR, 2007).

A Figura 6.15 ilustra a variação da viscosidade do biodiesel de soja em função da temperatura. Pode–se verificar que conforme aumentou o tempo de degradação houve um aumento da viscosidade. A viscosidade, é portanto, inversamente proporcional a temperatura. Esse comportamento também é observado nas análise de óleos vegetais.

A uma temperatura inicial de 25 ºC o biodiesel apresentou viscosidade dinâmica de 0,005023 Pa.s (5,023 mPa.s) chegando a uma viscosidade dinâmica de 0,00113 Pa.s (1,13 mPa.s) em temperatura correspondente a 135 ºC.

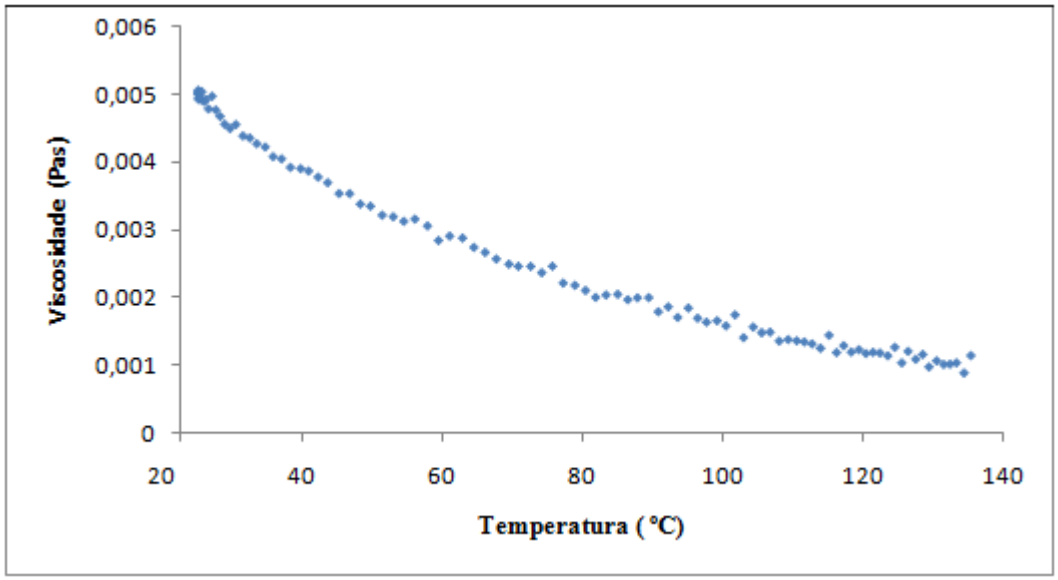


Figura 6.15 Viscosidade do biodiesel de soja refinado em função da temperatura

A Figura 6.16 representa a variação da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento. Juntamente, a viscosidade dinâmica pode ser observada conforme variação da taxa de cisalhamento. A temperatura foi mantida constante em 40 °C. Como mostra a figura, não houve grandes variações nos valores da viscosidade, permanecendo praticamente constante em 0,0041 Pa.s (4,1 m Pa.s). Esse comportamento é esperado para biodiesel em geral (CONCEIÇÃO *et al.,* 2005; SANTOS, 2005; BROCK *et al.,* 2008)., que caracteriza-o como um fluido newtoniano, uma vez que a viscosidade é constante para qualquer valor de taxa de cisalhamento.

TATE *et al.,* (2006) realizaram um levantamento de dados experimentais da viscosidade cinemática de biodiesel derivados de óleo de canola, óleo de soja e óleo de peixe em diferentes temperaturas na faixa de 20 a 300 °C. Foi observado que a viscosidade decresce com a temperatura seguindo uma relação logarítmica.

Os óleos vegetais normalmente apresentam valores altos de viscosidade e o processo de transesterificação diminui significantemente estes valores. Em BROCK *et al*., (2008) o valor medido para o óleo de soja a temperatura de 40 °C foi de 29,5 mPa.s., valor relativamente alto quando comparado ao biodiesel de soja medida na mesma temperatura (4,2 mPa.s).

Outra característica que confirma o comportamento newtoniano do biodiesel de soja é a relação linear entra a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (Figura 6.17). Este comportamento obedece à equação do fluido newtoniano como foi mostrado no item 4.2.2.

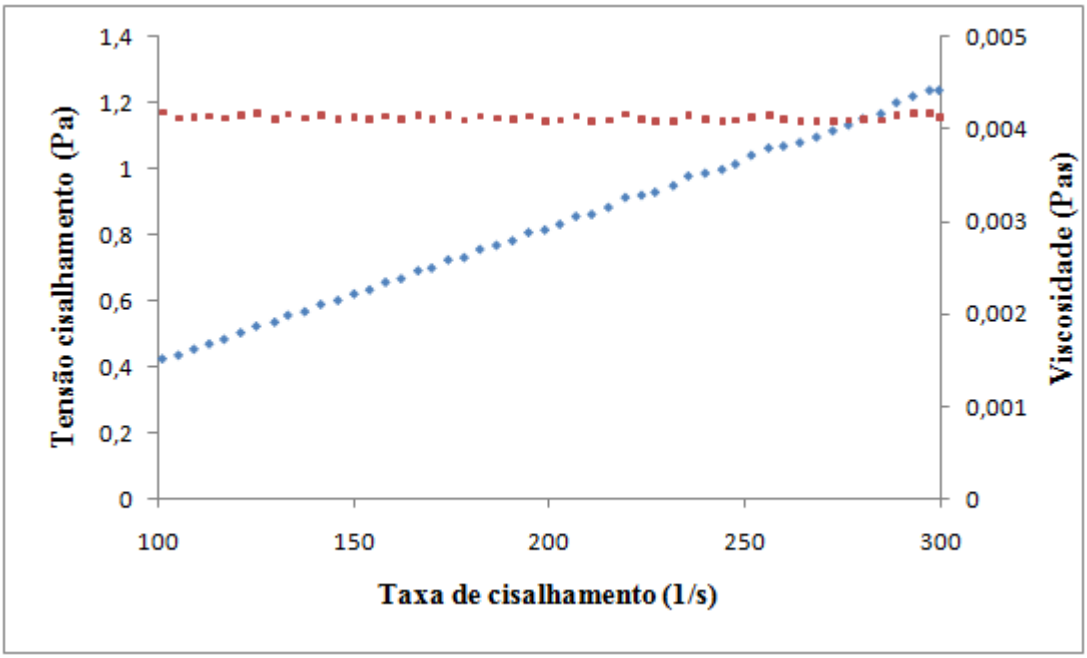


Figura 6.16 Tensão de cisalhamento X taxa de cisalhamento X viscosidade do biodiesel de soja

6.2.1.3 Óleo Fúsel

O comportamento da viscosidade do óleo fúsel variando-se a temperatura pode ser observado na figura 6.17. Assim como no biodiesel de soja analisado, à medida que se aumenta a temperatura, os valores de viscosidade diminuem. Para temperaturas acima de 80 ºC os valores de viscosidade não obedecem a essa regra. Isso se deve ao fato de que a esta temperatura, o material já está praticamente degradado. As Análises térmicas feitas no DSC mostraram que o óleo fúsel, a partir da temperatura de 36,05 ºC começa a ser volatilizado e a temperatura de 117,33 ºC todo o material já foi degradado. Isso explica os valores desorientados a partir de 80 ºC nessa análise feita através do reômetro.

Comparado com os resultados obtidos para o biodiesel de soja, o óleo fúsel não apresenta uma curva logaítmica perfeita para a variação da viscosidade com a temperatura. Isso se deve ao fato de o óleo fusel ser uma mistura de compomentes (VAUCLAIR *et al*., 1996; KÜÇÜK, & CEYLAN, 1998; PÉREZ *et al*., 2001; CECCATO-ANTONINI & SILVA, 2002; AZANIA *et al.,* 2003).

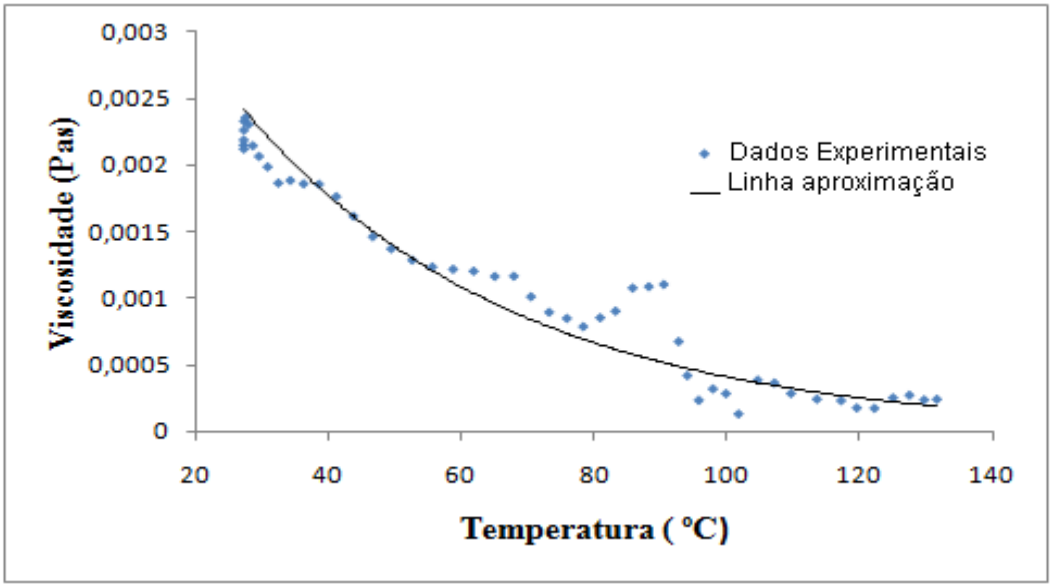


Figura 6.17 Viscosidade do óleo fúsel em função da temperatura

Na Figura 6.18 está representada a variação da taxa, tensão e viscosidade do óleo fúsel a uma temperatura constante, a fim de caracterizá-lo como fluido newtoniano ou não. A temperatura foi mantida em 30 ºC a fim de se aproximar aos valores obtidos para o biodiesel, que foi calculado a temperatura de 40 ºC. Optou-se por uma temperatura um pouco mais baixa devido à degradação inicial que o material sofre a temperatura de 36,05 ºC. Analisando a Figura, pode-se concluir que a viscosidade permaneceu praticamente constante em aproximadamente 0,0027 Pa.s (2,7 mPa.s) com variação na taxa de cisalhamento. Essa tendência, juntamente com a relação linear da tensao de cisalhamento com a taxa de cisalhamento, faz do óleo fúsel, um material de comportamento também newtoniano.

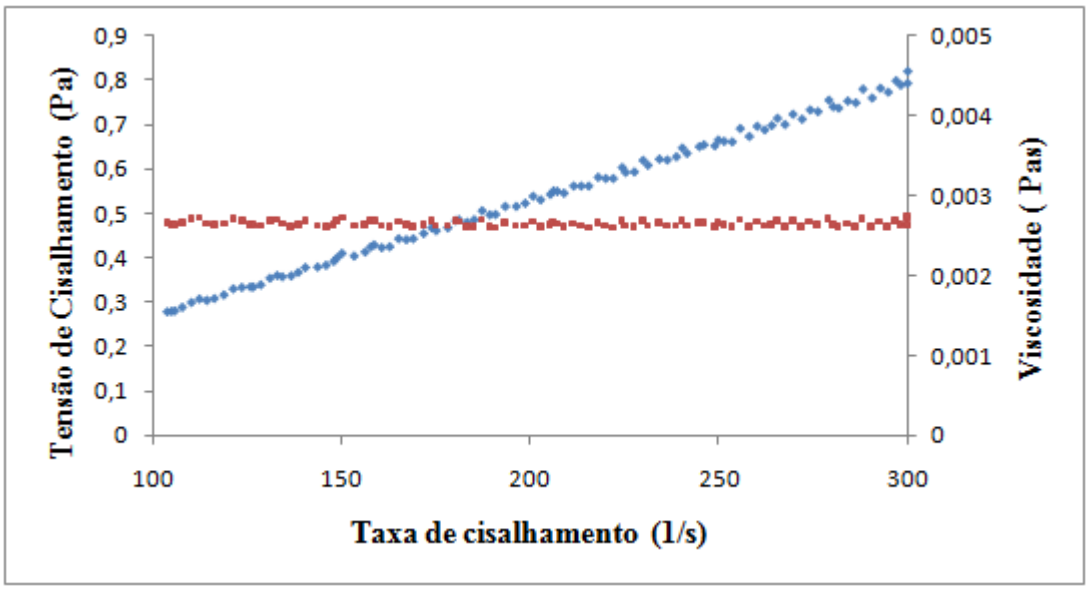


Figura 6.18 Tensão de cisalhamento X taxa de cisalhamento X viscosidade do óleo fúsel

6.2.2. Comportamento Reológico via Viscosímetro Capilar

6.2.2.1 Petróleo

Das três amostras de petróleo estudadas, somente a fração destilada pôde ser analisada via viscosímetro capilar. A elevada viscosidade do resíduo atmosférico e do resíduo da destilação molécula não permitiu a introdução da amostra no capilar do equipamento. As medidas foram realizadas em triplicata, e a média de seus valores está apresentada na Tabela 6.1

Tabela 6.1 Propriedades da fração destilada de petróleo obtidas em viscosímetro capilar

Temperatura (ºC)	Viscosidade Dinâmica (mPa.s)	Viscosidade Cinemática (mm^2/s)	Densidade (g/cm^3)
40	215,88	230,88	0,9350
50	105,71	113,83	0,9287
60	57,753	62,6179	0,9223
70	34,382	37,537	0,9159
80	22,029	24,216	0,9097
90	15,026	16,632	0,9034
100	10,753	11,985	0,8971

6.2.2.2 Biodiesel

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. Comparado com o diesel mineral, o biodiesel apresenta maior densidade. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LOBO *et al*., 2009).

A Tabela 6.2 apresenta valores de viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e densidade obtidas via viscosímetro capilar a partir da variação de temperatura. As análises foram determinadas em triplicata, e a média de seus valores está representada abaixo.

Tabela 6.2 Propriedades do biodiesel de soja obtidas em viscosímetro capilar

Temperatura (ºC)	Viscosidade Dinâmica (mPa.s)	Viscosidade Cinemática (mm^2/s)	Densidade (g/cm^3)
20	6,6443	7,5482	0,8802
30	5,1584	5,9081	0,8731
40	4,1090	4,7457	0,8658
50	3,3495	3,9013	0,5656
60	2,7836	3,2700	0,8512
70	2,3523	2,7872	0,8440
80	2,0148	2,4081	0,8367
90	1,7493	2,1093	0,8293
100	1,5338	1,8654	0,8222

A mesma tendência inversamente proporcional da temperatura com a viscosidade é observada.

A norma ASTM não considera relevante a densidade do biodiesel como parâmetro de qualidade. Tanto para a resolução brasileira, como para a norma européia, os métodos de análise da densidade do biodiesel são os mesmos comumente aplicados aos derivados de petróleo. A norma européia estabelece valores de densidade entre 860 a 900 kg m-3 (LOBO *et al*., 2009)

A densidade medida a temperatura de 20 ºC, conforme especificação da ANP foi de 0,8802 g/cm^3 . Esse valor se encontra em conformidade com o esperado para os biodieseis de soja estudados na literatura (FERRARI *et al.,* 2005, BRANDÃO *et al.,* 2006).

6.2.2.3 Óleo Fúsel

A Tabela 6.3 apresenta as medidas para as propriedades do óleo fúsel. O mesmo comportamento observado nas análises com o equipamento reômetro pôde ser visto na relação da viscosidade com a temperatura. As análises foram obtidas em triplicata, e a média de seus valores estão representados abaixo.

Tabela 6.3 Propriedades do óleo fúsel obtidas em viscosímetro capilar

Temperatura (ºC)	Viscosidade Dinâmica (mPa.s)	Viscosidade Cinemática (mm^2/s)	Densidade (g/cm^3)
20	3,8695	4,6335	0,8328
30	2,8095	3,4054	0,8250
40	2,1021	2,5734	0,8169
50	1,6165	1,9992	0,8086
60	1,2711	1,5888	0,8000
70	1,0082	1,2743	0,7912
80	0,8103	1,0363	0,7819

Medidas para temperaturas superiores a 80 ºC não foram determinadas. Após atingir essa temperatura o leitor do equipamento não se manteve constante, devido ao processo de degradação do material. Assim como no equipamento reômetro, medidas acima dessa temperatura não foram possíveis de determinar.

Em GARCIA, 2008 a densidade a 20 ºC obtida para uma amostra de óleo fúsel foi de 0,8745 g/cm^3, valor próximo ao encontrado experimentalmente, que foi 0,8328 g/cm^3. Valores referentes à viscosidade desse subproduto isoladamente, não foi encontrado na literatura

6.2.3 Comparação Entre as Análises Utilizando os Dois Métodos Anteriores

A partir de dados de viscosidade dinâmica dos dois equipamentos discutidos anteriormente foi feita uma comparação entre os valores obtidos.

6.2.3.1 Petróleo

A Figura 6.19 mostra os valores da viscosidade dinâmica obtidos via os dois equipamentos. Através da figura, pode se observar que os valores são bem próximos e se coincidem à medida que a temperatura se aumenta.

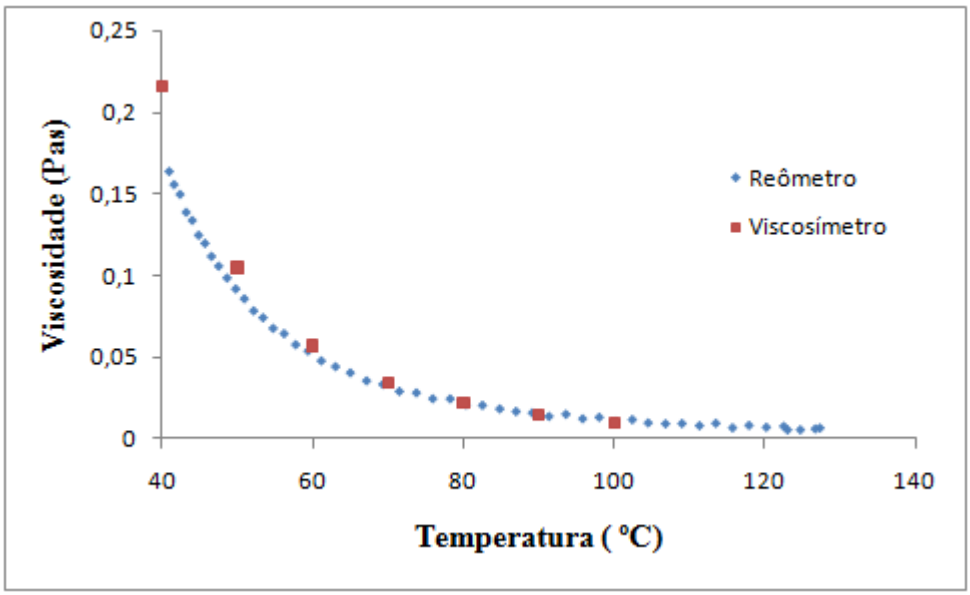


Figura 6.19 Valores de viscosidade dinâmica da fração destilada de petróleo obtidos via reômetro e viscosímetro

6.2.3.2 Biodiesel

Conforme mostra a Figura 6.20, os valores de viscosidade dinâmica obtidos via os dois equipamentos são muito próximos. Se levarmos em consideração a escala em que foi

construído o gráfico, podemos afirmar que os valores de viscosidade são praticamente os mesmos, com uma variação muito pequena para cada um desses valores.

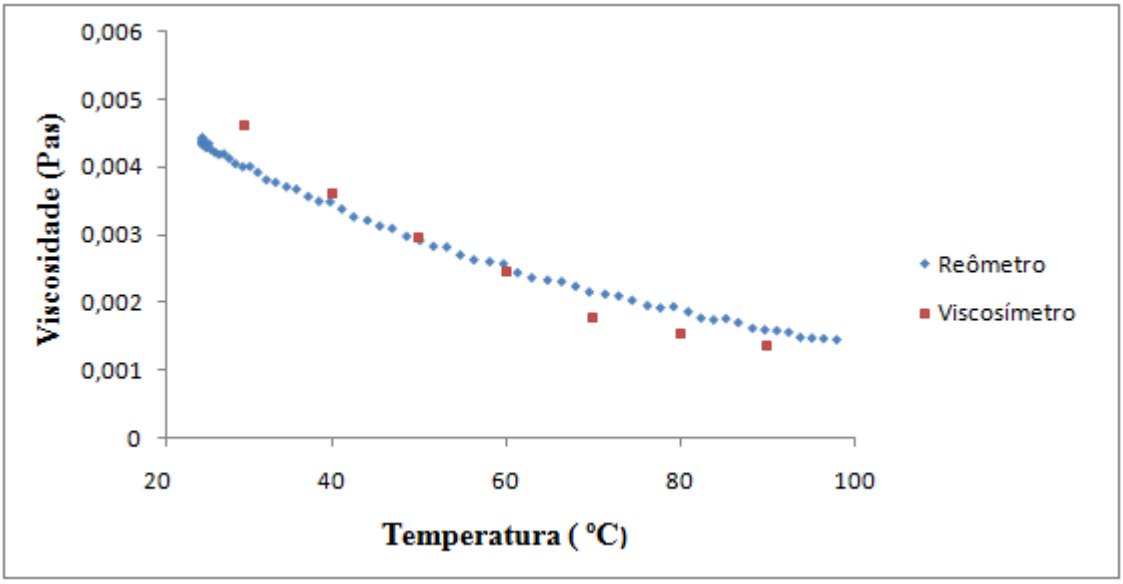


Figura 6.20 Valores de viscosidade dinâmica de biodiesel de soja obtidos via reômetro e viscosímetro

6.2.3.3 Óleo Fúsel

Já na comparação dos equipamentos para a análise do óleo fúsel, essa aproximação não é tão expressiva (Figura 6.21). As temperaturas mais baixas, os valores da viscosidade dinâmica não são tão próximos para os dois equipamentos. À medida que se aquece o material, elas se aproximam chegando a um valor de viscosidade praticamente igual a temperatura de 70 °C.

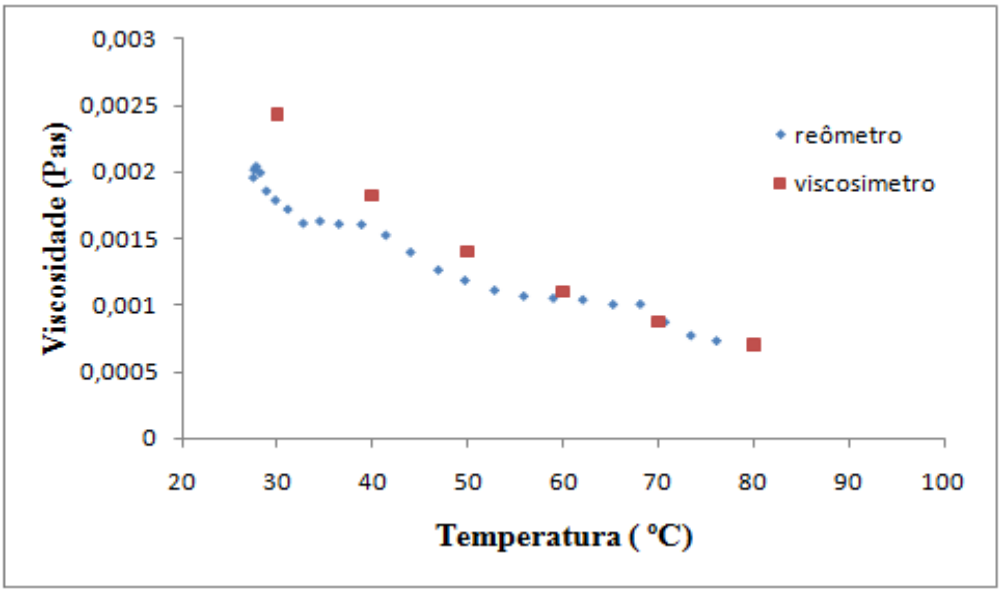


Figura 6.21 Valores de viscosidade dinâmica de óleo fúsel obtidos via reômetro e viscosímetro

6.3 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

Existem alguns questionamentos sobre a eficácia da determinação de água pelo método de Karl Fischer para amostras com uma percentagem alta de água. No entanto, testes com água pura foram realizados e foi encontrada uma percentagem de água de 99,83%, mostrando, assim, que o aparelho disponível tem a capacidade de realizar este tipo de análise (MACHADO, 2007).

6.3.1 Biodiesel

A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de hidroscopicidade, o

teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento (LOBO *et al.,* 2009). Sabe-se também que a presença de água e sedimentos causa um aumento de acidez no óleo.

Para os padrões de qualidade na comercialização do biodiesel exigidos pela ANP o valor máximo permitido de águas e sedimentos é de 0,05% volume.

Na tabela 6.4 os valores da porcentagem de água referentes à amostra de biodíesel analisada pelo equipamento Karl Fischer. As análises foram feitas em triplicata e a média delas calculada.

Tabela 6.4 Porcentagens de água na amostra de biodiesel de soja

Amostra	% Água
1	0,122
2	0,118
3	0,117
Média	0,119

Dentro dos parâmetros de qualidade exigidos pela ANP, esse biodiesel encontra-se inapropriado para comerciazação, podendo ser desidratado facilmente mediante a adição de um desumidificante como o sulfato de sódio anidro (SILVA, 2006).

6.3.2 Óleo Fúsel

A tabela 6.5 apresenta o resultado da análise da porcentagem de água para a amostra de óleo fúsel. Também realizada em triplicata, seus valores e média podem ser visto na tabela a seguir.

Tabela 6.5 Porcentagens de água na amostra de óleo fúsel

Amostra	% Água
1	11,062
2	11,039
3	11,108
Média	11,06

Este valor de 11,06% de água está de acordo com os valores encontrados na literatura para o óleo fusel (PÉREZ *et al.,* 2002).

Uma correlação com a Figura 6.6 pode ser feita. Em aproximadamente 100 °C, o pico endotérmico é característico dessa expressiva quantidade de água.

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho de dissertação cumpriram as expectativas para os objetivos planejados inicialmente. As conclusões dos resultados mais importantes serão apresentadas a seguir.

A análise térmica mediante *DSC* demonstrou ser uma ferramenta útil na determinação de eventos térmicos nos materiais estudados. Valores de capacidade calorífica e entalpia de vaporização foram facilmente determinados e seus resultados foram condizentes com o estudado na literatura. Antes de iniciar as análises, foi necessário um estudo sobre a técnica de medição. Um conhecimento prévio sobre o comportamento térmico do material a ser analisado deve ser compreendido e, então, um método de análise é estabelecido de acordo com a finalidade desejada.

O comportamento reológico dos diferentes materiais foram determinados via dois equipamentos: Reômetro Rotacional e Viscosímetro Capilar. Através do equipamento reômetro foi possível a determinação de um maior número de pontos em tempos relativamente curtos. Opera em um amplo intervalo de taxas de cisalhamento e é adequado para medições a baixas taxas de cisalhamento e altas viscosidades. Já para o viscosímetro capilar, as medidas exigem um maior tempo. O aumento da temperatura é controlado manualmente e a cada medida é necessário esperar a estabilização do equipamento e, então, anota-se o valor calculado. Porém, é pratico no cálculo de valores a temperaturas específicas. Fácil operação e análise de resultados. Quando comparados, os dois equipamentos mostraram valores correspondentes para as amostras estudadas.

A técnica de Karl Fischer utilizada na determinação da quantidade de água é considerada uma técnica simples e de respostas rápidas. O equipamento fornece diretamente o valor da porcentagem de água no material analisado em um tempo menor que um minuto, após a introdução do material. A operação do equipamento é simples, e o software utilizado é de fácil compreensão.

Das técnicas estudadas, todas mostraram ser eficientes na caracterização dos materiais estudados. As técnicas de DSC e Reômetro são mais complexas e exigiram um estudo prévio aprofundado da técnica de medição. Seus softwares são mais elaborados, uma vez que são aplicáveis a inúmeras determinações.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros podem-se citar:

1) Estudo aprofundado de outras técnicas experimentais de caracterizações de equipamentos disponíneis no laboratório, como por exemplo, o osmômetro de vapor e cromatógrafos.

2) Separação dos componentes do óleo fúsel, técnica que foi discutida anteriomente na revisão bibliográfica que caracterizar cada fração separadamente.

3) Uma vez separados os componentes do óleo fúsel, testá-lo na produção do biodiesel via álcool isoamílico.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÃO, B.; DIAS, J. C. M; SILVA, P. F. R.; FARO, M. S. *Método alternativo para o ensaio de viscosidade cinemática em petróleo e derivados.* Encontro para a qualidade de laboratórios rede metrológica do Estado de São Paulo – REMESP, 2005.

ALBUQUERQUE, G. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES Jr., V. J.; SOUZA, A. G. *Avaliação Reológica e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola e Misturas*. Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), 2006.

ALMAZAN, O.; GONZALEZ, L.; GALVEZ, L. *The sugarcane, its by-products and co-products.* Asociacion de Tecnicos Azucareros de Cuba. *Food Agric. Res.* Council, Réduit, Mauritius, p. 13-18, 1998.

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2010. Disponível em: http://www.anp.gov.br/ acessado em maio/2010.

AQUINO, E. V. *Titulação em fluxo monossegmentado.* Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas-SP 2005.

ARIZA, O. J. C. *Avaliação da técnica de craqueamento térmico de resíduos pesados e ultra - pesados de petróleo utilizando radiação laser* . Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química(FEQ/UNICAMP), 2008.

ASTM D-7042. *Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity.*

ASTM E-1269-05. *Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry*.

AZANIA, A. A. P. M. Potencialidade Herbicida do Óleo Fúsel. Tese de doutorado. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. UNESP. Jaboticabal – SP 2007

AZANIA, A. A. P. M.; AZANIA, C. A. M.; MARQUES, M. O.; PAVANI, M. C. M. D. Emergência e desenvolvimento de guanxuma (Sida rhombifolia), capim-braquiária (Brachiaria decumbens) e cana-de-açúcar (Saccharum spp.) influenciados por subprodutos da destilação do álcool. Planta Daninha, v. 22, n. 3, p. 331-336, 2004.

AZANIA, A. A. P. M.; MARQUES, M. O.; PAVANI, M. C. M. D.; AZANIA, C. A. M. *Germinação de sementes de Sida rhombifolia e Brachiaria decumbens influenciada por vinhaça, flegmaça e óleo fúsel.* Planta Daninha, v. 21, n. 3, p. 443-449, 2003.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P.; Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, p. 363-378, 2004.

BATISTELLA, C. B., Tecnologia *da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos da Química Fina*. Tese de Doutorado, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. *Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC*. Quím. Nova [online], v. 25, n.5, pp. 849-855. ISSN 0100-4042, 2002.

BIODIESELBR – O verdadeiro portal do biodiesel. Disponível em http://www.biodieselbr.com/ Acessado em março, 2010.

BOURNE, M. C., *Food texture and viscosity: concept and measurement*. New York: Academic Press, p.325, 1982.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUZA, A.G.; CONCEIÇÃO, M.M.; MOURA, K. R. M. *Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de soja.* Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodisel, Artigos Técnicos – Científicos. Brasília-DF, v. II, p. 127, 2006.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEVSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M .L; OLIVEIRA, J. V. *Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais.* Ciência e tecnologia de alimentos, n. 28(3), p.564-570, 2008.

BURGALASSI, S. et al. *Xyloglucan as a novel vehicle for timolol: pharmacokinetics and pressure lowering activity in rabbits.* J. Ocular Pharmacol. Ther. v. 16, p. 497, 2000.

CANDEIA, R. A. Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias. Tese de doutorado. Unversidade Federal da Paraíba. Departamento de Química. João Pessoa, 2008

CASSON, N. A. *Flow equation for pigmento-oil suspensions of the printing ink type, in Rheology of Disperse Suspensions*. C.C. Mill (Ed.) Pergamon press, New York, 1959.

CAVALETT, O.; ORTEGA, E. *Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil.* Journal of Cleaner Production, Volume 18, Issue 1, January, p. 55-70, 2010.

CECCATO-ANTONINI, S. R.; SILVA, P. C. *Produção de pseudo-hifas e extensões semelhantes a hifas em linhagens industriais de leveduras induzida por álcool isoamílico.* Brazilian Journal of Microbiology, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 1-8, 2002.

CENTRO DE INTELIGÊNCIA DA SOJA. *Notícia 08/11/2007*. Disponível no site: http://www.cisoja.com.br - Acesso em 16/04/2010.

CODISTIL. *Fermentação alcoólica - destilação.* Piracicaba: Departamento de Engenharia, p. 110, 1978.

CONAB (Companhia Nacional de abastecimento). Disponível em: www.conab.gov.br - Acesso em: 23 out. 2009.

CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, N. A.; FREITAS, J. C. O.; CANDEIA, R. A., DANTAS, H. J.; BEZERRA, A. F.; SANTOS, J. C. O.; CARDOSO, O.; JUNIOR, J. R. S.; SILVA, C. C.; JUNIOR, A. J. F.; SOUZA, A. G. *Degradação térmica do biodiesel de mamona*. I Congresso Brasileiro de Mamona, Natal, 2004.

DANTAS H. J. *Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (Gossypium hisutum).* Dissertação de mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2006.

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; PETRÔNIO, F. FILHO, A.; SOUZA, A. G. *Estudo Térmico e Reológico do Óleo e Biodiesel de Gergelim.* I Congresso Norte Nordeste de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2007.

DEMIRBAS, A. *Biodiesel fuel from vegetable oil via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey.* Energy Conversion and Managemen. 44:2093-2109, 2003.

DEMIRBAS, A. *Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections.* Energy Conversion and Management, v.49, p. 2106-2116, 2008.

DIRECT INDUSTRY CATALOG SEARCH. Disponível em: http://pdf.directindustry.es/pdf/anton-paar/svm-3000-viscosimetro-stabinger/16352-51929-_2.html.

DŐRMŐ, N., BELAFI-BAKO, K., BARTHA, L., EHRENSTEIN, U., Gubicza, L.: *Manufacture of an environmental-safe biolubricant from fusel ol by enzymatic esterification in solvent-free system.* Biochem Eng. Journal, 21 (3) 229-234, 2004.

EMBRAPA SOJA. *Tecnologia de Produção de Soja – Paraná 2007*. Londrina, PR, 2010. Disponível em: http://www.cnpso.embrapa.br/index.php - Acesso em: 07/02/2010.

ENCINAR, J.M.; GONZALEZ, J.F; RODRIGUEZ, J.J.; TEJEDOR, A. *Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of Cynara cardunculus L. oils with ethanol. Energy and Fuel.* V. 16, p. 443–450, 2002.

ERCIYES, A.T.; ISHIKAWA, H.; INUZUKA, M.; HIRAOKA, S.; MORI, H. E.; YAMADA, I. *Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure.* I.CHEM.E. Symposium Series, v. 1, A359-A371, 1987.

ETHANOL BRASIL BLOG. Disponível em http://ethanolbrasil.blogspot.com/2010_03_13_archive.html Acessado em março, 2010

FARAH, M.A. *Apostila de Caracterização de Petróleo e seus produtos, Programa de Trainees* PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

FERELLA, F.; MAZZIOTTI DI CELSO, G; De MICHELIS, I.; STANISCI, V.; VEGLIÒ, F. Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production. Fuel 89, 36–42, 2010

FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. *Biodiesel from soybean: characterization and consumption in an energy generator.* Química Nova, vol.28, no.1, p.19-23, 2005.

FONSECA, M. M.; YOSHIDA, M. I.; FORTES, I. C. P. *Uso de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no monitoramento da qualidade da gasolina. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.* Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2003.

FREITAS, J. C. R.; SOBRAL, A. D. *Obtenção de biodiesel através do óleo fúsel*. Trabalho apresentado no 47 º cbq. Natal – RN, 2007

FREGOLENTE, L.V., MORAES E. B., MARTINS P. F., BATISTELLA, C. B., WOLF MACIEL, M. R., AFONSO, A. P., REIS, M. H. M., *Eneichment of natural products using an integrated solvent-free process: Molecular distillation*, 8th Distillation & Absorption, Londres, p. 648, 2006.

GARCIA, V. *Subproduto* de *destilaria de óleo fúsel***:** Caracterização *da composição química e estudo de sua aplicação industrial.* Dissertação de mestrado. *Escola de Engenharia de Mauá. São Caetano do Sul, 2008.*

GÜVENÇ.; N. KAPUCU, H.; KAPUCU, Ö.; AYDOGAN and Ü. MEHMETOGLU. *Enzymatic esterification of isoamyl alcohol obtained from fusel oil: Optimization by response surface methodology*. Enzyme and Microbial Technology, v.40, p. 778–785, 2007.

HÖHNE, G. W. H., *Remarks on the calibration of differential scanning calorimeters.* J. Thermal Anal, 37, 1991.

HOLDSWORTH, S. D*. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products*. Journal of Texture Studies, v.2, n.4, p.393-418, 1971.

IBARZ, A., BARBOSA-CÁNOVAS, G. V*. Operaciones unitarias en la ingeniería dealimentos*. Technomic. Publishing companing, Inc. Pennsylvania – USA : 85 – 204, 1996.

IONASHIRO, M. G.; *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial.* São Paulo, Giz Editorial, 2005.

JÚNIOR, A. C. *Imobilização de lipase de Candida antarctica B em quitosana para obtenção de biodiesel por trasesterificação do óleo de mamona.* Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (UFSC), 2007.

KUCEK, K. T. *Otimização da Transesterificação Etílica do Óleo de Soja em Meio Alcalino.* Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2004.

KÜÇÜK, Z.; CEYLAN, K. *Potential utilization of fusel oil: a kinetic approach for production of fusel oil esters through chemical reaction*. Turkish Journal of Chemistry, Ankara, v. 22, p. 289-300, 1998.

LIMA, J. R. O; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. *Biodiesel de babaçu (Orbignya sp.) obtido por via etanólica.* Química Nova, 30: 600, 2007.

LIÑAN, L. Z. *Modelagem e simulação do processo de destilação molecular e determinação experimental aplicado a resíduos pesados de petróleos*. Dissertação de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UNICAMP), 2009.

LIU Y., TAN H., ZHANG X., Yan Y., HAMEED B.H. *Effect of monohydric alcohols on enzymatic transesterification for biodiesel production. Chemical Engineering Journal*, 157 (1), pp. 223-229, 2010

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. *Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos*. Química Nova. vol.32, n.6. pp. 1596-1608, 2009.

LOPES, M. S. *Caracterização das correntes do processo de destilação molecular aplicado a frações pesadas de petróleo e desenvolvimento de correlações da curva PEV.* Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UNICAMP), 2008.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.; *Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, e-papers: Rio de Janeiro, 2001.

MA, F.; HANNA, M. A. *Biodiesel Production: a review*. Bioresource Technology**,** 70:1-15, 1999.

MACHADO, A. B. Estudos do processo de extração liquido-liquido para a purificação do acido acrilico. Tese de Mestrado. Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007.

MADURO, R. M*. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Nicotina + Água + Extratante.* Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UNICAMP), 2005.

MARQUES, B. A. *Considerações Ambientais e Energéticas na Fase de Pós-Colheita de Grãos: Estudo de Caso do Estado do Paraná*. . Dissertação de Mestrado. Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2006.

MCCLEMENTS, J. *Food Biopolymers and Colloids Research Laboratory*. University of Massachusetss Amherst. Disponível em : http://www.unix.oit.umass.edu/~mcclemen/581Rheology.html Acesso em : outubro/2009.

MEDRANO, M. F. *Avaliação da Sustentabilidade do Biodiesel de Soja no Brasili* Dissertação de mestrado, Universidade de Brasilia, Centro de desenvolvimento sutentável, 2007.

MIZRAHI, S., BERK, Z. *Flow behavior of concentrated orange juice: mathematical treatment.* Journal of Texture. n.1, V.3. p.69-79, 1972.

MONTEIRO, O. S. *Análise química do óleo essencial da Pimenta dioica Lindl e sua aplicação como atrativo de abelhas euglossina.* Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.* São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MOTHÉ, C. G.; JUNIOR C. S. Petróleo pesado e ultrapesado. Reservas e produção mundial. *TN Petróleo*, n. 57, p. 76-81, 2007.

NAÉ, H. N. *Introduction to Rheology. In: Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries.* Laba, D. (Ed.). New York, NY: Marcel Dekker, 1993.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. *Utilization of used frying oil for the production of biodiesel.* Química Nova, 23:531-537, 2000.

OMACHI, I. H., RODRIGUES, L. G., STOLF, M., CANNAVAL, R., SOBREIRO, R. *Produção de biomassa florestal para exportação: o caso da AMCEL. Biomassa & Energia / Rede Nacional de Biomassa para Energia***.** Viçosa: RENABIO: UFV. v. 1, n. 1, p. 29-36, 2004.

PAHL, G.; Biodiesel, Growing a New Energy Economy, v. 1, Canada, 2005

PARK, K. J.; ANTONIO, G. C. *Análises de materiais biológico.* Faculdade de Engenharia Agrícula. UNICAMP, 2006.

PATIL, A. G.; KOOLWAL, S. M.; BUTALA, H. D*. Fusel oil: composition, removal and potential utilization.* International Sugar Journal, Pune, v. 104, n. 1238, p. 51-63, 2002.

PELEGRINE, D. H. *Comportamento Reológico das polpas de manga e abacaxi.* Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP, 1999.

PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W*. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel.* Química Nova, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 10-12, 2001.

PIACENTE, F. J. *Agroindustria Canavieira e o Sistema de Gestão Ambiental: O Caso das Usinas Localizadas Nas Bacias Hidrográficas Dos Rios Piracicaba, Capivarí e Jundiaí*. Dissertação de mestrado. Instituto de Economia/UNICAMP, 2005.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. *Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil*. Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento. v. 31, p. 28-37, 2003.

RAO, M. A., RIZVI, S. S*. Engineering properties of foods.* New York, Marcel Dekker, 1986.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. *Química de Alimentos*. Instituto Mauá de Tecnologia. Editora Edgard Blucher Ltda, 1ª edição, São Paulo, p.194. 2004.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, M. G. O.; DANTAS, J. P.; CONCEIÇÃO, M. M.; ATHAIDE-FILHO, P. F.; SOUZA, A. G. *Comparative study of specific heat capacities of some vegetable oils obtained by DSC and microwave.* J. Therm. Anal Cal., v. 79 283–287, 2005.

SBAITE, P. *Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular*. Tese de Doutorado, Laboratório de

Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.

SBAITE, P., VASCONCELOS, C.J.G., BATISTELLA, C.B., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R., MEDINA, L., KUNERT, R. *Evaluation Of Some Kinds Of Lubricants Through Molecular Distillation And Optimization.* 53rd Canadian Chemical Engineering Conference (CSCHE), Hamilton, Canadá, v.1 p.1-1, 2003.

SCRAHAMM, G. *Reologia e Reometria. Fundamentos Teóricos e Práticos*. São Paulo: Artliber, p. 240, 2006.

SHARMA, S. K., MULVANEY, S. J., RIZVI, S. S. H. *Food processing engineering : theory and laboratory experiments*. United States of America: Wiley-Interscience, p. 348, 2000.

SILVA, N. L. *Otimização das variáveis de processo da transesterificação (etanólise) do óleo de mamona: produção de biodiesel*. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UNICAMP), 2006.

SILVA, N. L.; BASTISTELLA, C. B.; JARDINI, A. L.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. *Biodiesel properties from six raw materials*. Artigo publicado no VIII IBEROAMERICAN CONFERENCE ON PHASE EQUILIBRIA AND FLUID PROPERTIES FOR PROCESS DESIGN – EQUIFASE, Algarves, Portugal. 2009

SIMONNE, A. H.; SMITH, M.; WEAVER, D. B.; VAIL, T.; BARNES, S.; WEI, C.I. *Retention and changes of soy isoflavones and carotenoids in immature soybean seeds (Edamame), during processing.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48:6061-6069, 2000.

SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R. *Introduction to food engineering*, Academic Press, San Diego, 1993.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; *Princípios de análise instrumental*, 5ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª ed. Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2006.

STEFFE, J. F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*, 2ª Ed. Freeman Press, East Lansing, Michigan State, USA, p. 418, 1996.

STREETER, V. L. *Mecánica de fluidos*. México : McGraw Hill. 594p, 1996.

TATE, R. E., WATTS, K. C., ALLEN, C. A. W., WILKIE, K. I. *The viscosities of three biodiesel fuels at temperature up to 300°C.* Fuel, v. 85, p. 1010- 1015, 2006,

TISSOT, B. P., WELTE, D. H. *Petroleum Formation and Ocurrenc. A New Approach to Oil and Gas Exploration.* Berlin Heidelberg, New York. Springer-Ver-lag, 1978, 538 pp., 243, 1978.

VANDAMME, E. J.; SOETAERT, W. *Bioflavours and fragrances via fermentation and biocatalysis.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology 77, p. 1323–1332, 2002.

VAUCLAIR, C.; TARJUS, H.; SCHAETZEL, P. *Permselective properties of PVA_PAA blended membrane used for dehydration of fusel oil by pervaporation.* Journal of Membrane Science, Oxford, n. 125, p. 293-301, 1996.

VIDAL, J. R. M. B. *Comportamento reológico da polpa de manga (Mangífera indica LKeitt).* Tese de doutorado. Campinas, SP, 2000.

WELSH, F.W.; WILLIAMS, R. E. *Lipase mediated production of flavour and fragrance esters from fusel oil.* Journal of Food Science. 54(6), 1565-1568, 1989.

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. *Apostila de Análises Térmicas.* Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 2002.

WILLIAMS, D. J. *Introduction to polymer rheology.* Polymer Science and Engineering. (ed.) New Jersey: Prentice-Hall, p. 275, 1971.

WINTER, A. *Caracterização de frações ultrapesadas de petróleo nacional por meio do processo de destilação molecular*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UNICAMP), 2007.

YILMAZTEKIN, M., ERTEN, H. and CABAROGLU, T. *Enhanced production of isoamyl acetate from beet molasses with addition of fusel oil by Williopsis saturnus var. saturnus*. Food Chem 112, 290–294. 2009

ZHOU, R. Q. *Separation of Active Amyl Alcohol and Isoamyl Alcohol.* Chemical Engineering. Tsinghua University. Beijing. N° 1. 5p. 1996.