VANDERLEI GARCIA

SUBPRODUTO DE DESTILARIA DE ÓLEO FÚSEL: CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTUDO DE SUA APLICAÇÃO INDUSTRIAL

SÃO CAETANO DO SUL
2008

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

VANDERLEI GARCIA

SUBPRODUTO DE DESTILARIA DE ÓLEO FÚSEL: CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTUDO DE SUA APLICAÇÃO INDUSTRIAL

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Análise e Controle de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Fejfar

SÃO CAETANO DO SUL
2008

Garcia, Vanderlei

Subproduto de destilaria de óleo fúsel : Caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial / São Caetano do Sul, SP:CEUN-EEM,2008.98p

Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2007

1. Óleo Fúsel – Caracterização da composição e estudo de sua aplicação industrial I. Garcia, Vanderlei. II. Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário. Escola de Engenharia Mauá. III. Título.

SUMÁRIO

1-INTRODUÇÃO.....pág. 1

2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....pág. 2

2.1-Origem do óleo fúsel.....pág. 2

2.2-Remoção do óleo fúsel.....pág. 4

2.3-Purificação do óleo fúsel.....pág. 6

2.4-Composição do óleo fúsel.....pág. 6

2.5-Utilização do óleo fúsel.....pág. 10

2.6-Processo de destilação do óleo fúsel.....pág. 11

2.7-Ésteres.....pág. 13

2.7.1-Generalidades.....pág. 13

2.7.2-Estruturas dos ésteres.....pág. 14

2.7.3-Métodos de obtenção.....pág. 15

2.7.4-Transesterificação.....pág. 18

2.7.5-Propriedades físicas dos ésteres.....pág. 21

2.7.6-Propriedades químicas dos ésteres.....pág. 22

2.8-Processos de destilação.....pág. 27

2.8.1-Princípios gerais da destilação.....pág. 27

2.8.2-Conceito de estágio de equilíbrio.....pág. 28

2.8.3-Destilação fracionada.....pág. 29

2.8.4-Destilação descontínua.....pág. 32

2.8.5-Destilação azeotrópica.....pág. 35

3-ENSAIOS EXPERIMENTAIS.....pág. 37

3.1-Coleta de amostras.....pág. 37

3.2-Evaporação e destilação.....pág. 38

3.2.1-Materiais para evaporação do resíduo de óleo fúsel.....pág. 38

3.2.2-Procedimento para montagem do evaporador.....pág. 39

3.2.3-Procedimento para evaporação do resíduo de óleo fúsel.....pág. 41

3.3-Destilação fracionada do resíduo evaporado.....pág. 41

3.3.1-Materiais para a destilação fracionada.....pág. 42

3.3.2-Procedimento para destilação fracionada do resíduo evaporado.....pág. 45

3.4–Análise qualitativa por espectrometria de massas.....pág. 46

3.5-Análise quantitativa por cromatografia gasosa.....pág. 47

3.5.1-Procedimento para análise cromatográfica.....pág. 48

3.6-Testes de aplicação.....pág. 49

3.6.1-Escolha das amostras para os testes de aplicação.....pág. 50

3.6.2-Preparo das formulações de tinta para os testes de aplicação.....pág. 51

3.6.3-Temperatura mínima de formação de filme.....pág. 52

3.6.3.1-Materiais e procedimentos para determinar a TMMF.....pág. 53

3.6.4 – Resistência à lavabilidade.....pág. 54

3.6.4.1-Materiais e procedimentos para o teste de resistência à lavabilidade.....pág. 54

3.6.5-Determinação do brilho.....pág. 56

3.6.5.1-Materiais e procedimentos para a determinação do brilho.....pág. 56

3.6.6-Determinação da diferença de cor.....pág. 57

3.6.6.1-Materiais e procedimentos para a determinação da diferença de cor.....pág. 57

3.6.7-Determinação da consistência.....pág. 58

3.6.7.1-Materiais e procedimentos para a determinação da consistência.....pág. 59

3.6.8-Determinação do pH, densidade e aparência.....pág. 60

3.6.8.1- Materiais e procedimentos para determinação do pH, densidade e aparência.....pág. 60

4-RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....pág. 61

4.1-Resultados preliminares e escolha da melhor amostra para estudo.....pág. 61

4.2-Resultados da evaporação do resíduo de óleo fúsel.....pág. 62

4.3-Resultados da destilação fracionada do resíduo de óleo fúsel evaporado.....pág. 66

4.4-Resultados da análise qualitativa por espectrometria de massas.....pág. 68

4.5-Resultados da análise quantitativa por cromatografia.....pág. 79

4.6-Resultados dos testes de desempenho.....pág. 84

4.6.1-Resultados da temperatura mínima de formação de filme.....pág. 84

4.6.2-Resultados da resistência à lavabilidade.....pág. 84

4.6.3-Resultados da determinação do brilho.....pág. 85

4.6.4-Resultados da determinação da diferença de cor.....pág. 85

4.6.5-Resultados da determinação da consistência.....pág. 86

4.6.6-Resultados de pH, densidade e aparência.....pág. 87

5-DISCUSSÃO.....pág. 89

5.1-Análise qualitativa: comparação dos resultados experimentais com os da literatura.....pág. 89

5.2-Fatores favoráveis à formação do resíduo de óleo fúsel .....pág. 89

5.3-Fatores que podem minimizar a formação do resíduo de óleo fúsel .....pág. 90

5.4-Recuperação do álcool isoamílico reprocessando os ésteres de isoamila.....pág. 91

5.5-Aplicação do resíduo de óleo fúsel como coalescente.....pág. 92

5.6-Outras aplicações possíveis na indústria.....pág. 92

6-CONCLUSÃO.....pág. 94

7-REFERENCIAS.....pág. 95

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original".

Albert Einstein

Para Angélica, minha querida esposa, e Victor, filho amado, pelo apoio e pela alegria de todos os dias.

AGRADECIMENTOS

A Oxiteno S/A Indústria e Comércio, pelo apoio e fornecimento dos recursos materiais.

A todos os colegas que colaboraram com este trabalho, em especial aos amigos dos laboratórios de pesquisa e controle da qualidade.

Ao Prof. Dr. José Luiz Fejfar pela orientação desta dissertação.

RESUMO :

O objetivo deste trabalho foi identificar os principais componentes e indicar uma possível aplicação industrial para o resíduo pesado, que sobra, após a destilação do óleo fúsel para obtenção do álcool isoamílico. O estudo foi desenvolvido nas instalações da Oxiteno S/A Indústria e Comércio localizada no município de Mauá, São Paulo, Brasil. Os principais componentes foram identificados por espectrometria de massas, seguida de análise quantitativa por cromatografia gasosa de alta resolução. Os resultados indicaram a presença majoritária de ésteres isoamílicos de ácidos graxos, como por exemplo, o octanoato de 3-metilbutila e o decanoato de 3-metilbutila, além de alguns componentes de valor comercial como o farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol; CAS 4602-84-0) e o nerolidol (3,7,11-trimetil-1,6,10-dodecatrien-3-ol; CAS 7212-44-4). Quanto a aplicação industrial a revisão bibliográfica sobre os ésteres indicou que os componentes majoritários identificados durante o estudo podem ser utilizados como coalescentes para fabricação de tintas e, para confirmar esta possibilidade, foram feitas formulações de tinta acrílica acrescidas com resíduo de óleo fúsel. Os resultados dos ensaios específicos da indústria de tintas, como por exemplo, resistência à abrasão e temperatura mínima de formação de filme, demonstraram que o resíduo de óleo fúsel possui propriedades coalescentes.

PALAVRAS-CHAVE : Óleo fúsel. Composição. Ésteres. Coalescente

ABSTRACT :

The objective of this work was to identify the main components and indicate a possible industrial application for the heavy residue that is left after the fusel oil distillation for the isoamyl alcohol obtainment. The study was developed at the facilities of Oxiteno S/A Indústria e Comércio, located in the municipality of Mauá, São Paulo, Brazil. The main components were identified by mass spectrometry, followed by quantitative analysis by high-resolution gaseous chromatography. The results indicated the majoritary presence of fatty acids esters of isoamyl alcohol, such as, for instance, 3-methylbutyl octanoate and 3-methylbutyl decanoate, besides some components with commercial value, such as farnesol (3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol; CAS 4602-84-0), and nerolidol (3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol; CAS 7212-44-4). As to the industrial application, the bibliographic review about the esters indicated that the majoritary components identified during the study can be used as coalescents for the manufacture of paints, and to confirm this possibility acrylic paint formulations added of fusel oil residues were made. The paint industry specific essay results, such as, for instance, abrasion resistance and minimum film formation temperature, demonstrated that fusel oil residues have coalescent properties.

KEY WORDS: Fusel oil. Composition. Esters. Coalescent.

1- INTRODUÇÃO

Nos últimos anos um grande aumento no preço do petróleo, principal produto da matriz energética global, tem levado o mundo a buscar alternativas. O etanol desponta como a principal promessa e o Brasil seu principal produtor. Em 2004 o Brasil produziu 25 bilhões de litros de álcool, gerando cerca de 62,5 milhões de litros de óleo fúsel. Os Estados Unidos pretendem até 2030 aumentar de 2,5 % para 30% a participação do etanol no combustível para automóveis e isto significará um consumo anual de 230 bilhões de litros de etanol. A perspectiva de crescimento na produção de etanol é grande e com ela crescerá muito a oferta de óleo fúsel subproduto das usinas de álcool e, conseqüentemente a geração do resíduo de óleo fúsel. Fica evidente que conhecer a composição deste resíduo e propor meios para seu aproveitamento industrial torna-se interessante devido às quantidades disponíveis hoje e num futuro próximo.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica a seguir se inicia pela origem e composição do óleo fúsel, passando pelo processo de aproveitamento industrial desta matéria orgânica e a conseqüente geração do subproduto final, cujo estudo da composição e possível aproveitamento é o tema desta dissertação.

2.1 - ORIGEM DO ÓLEO FÚSEL

Sempre que um açúcar contido em um substrato é fermentado em condições satisfatórias a mistura conterá, além de etanol, quantidades consideráveis de outras substâncias variadas que surgem do metabolismo celular. As principais entre estas substâncias achadas no fermentado são álcoois pesados, sais inorgânicos, ácidos, óleos essenciais, e gases como dióxido de carbono. O fermentado também contém substâncias sólidas como células de fermento, gomas de fermento, albuminóides, substâncias de pectina, fosfatos orgânicos complexos e glicogênio, (PATIL, 2002).

O termo fusel oil (Finkel) 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 álcoois superiores obtidos em várias fases do processo de purificação de álcool como será apresentado mais adiante. Os álcoois Isoamílico e isobutílico são os principais constituintes do óleo fúsel sendo os álcoois n-amílico, n-butílico e isopropanol em menores quantidades. Na produção de metanol, há um descarte constituído principalmente de metanol, água e impurezas orgânicas e que também são chamadas de óleo fúsel, (PATIL, 2002).

A composição do óleo fúsel varia conforme as condições e materiais utilizados na fermentação sendo descrito como um líquido oleoso de odor desagradável contendo

aproximadamente 60% em peso de álcoois e faixa de destilação entre 122 e 138°C (WINDHOLZ, 1976).

No óleo fúsel também se encontram álcool etílico, propílico, butílico, hexílico, heptílico e outros, além de ácidos, ésteres e aldeídos. No óleo fúsel não se encontra o n-pentanol que comumente é confundido com o álcool isoamílico (HAWLEY, 1985).

No Brasil o óleo fúsel é a fração menos volátil obtida durante o processo de destilação de álcool combustível.

A produção de álcool em uma usina de porte médio pode alcançar 1,5 milhões de litros por dia sendo que a proporção média de óleo fúsel é estimada em 2,5 litros para cada 1000 litros de álcool produzido (PERES, 2001).

Na Turquia são produzidos aproximadamente 30 milhões de litros de álcool por ano sendo que, para cada 1000 litros de etanol destilado são produzidos aproximadamente 1 litro de acetaldeído e 5 litros de óleo fúsel (KÜÇÜK, 1998).

Na China são produzidos cerca de 2 milhões de toneladas de álcool todos os anos que rendem aproximadamente 0,3% em volume de óleo fúsel (ZHOU,1996).

A qualidade e quantidade de óleo fúsel gerado durante a produção de álcool dependem do tipo e método de preparação do caldo usado para fermentação, condição e ambiente sob as quais a fermentação procede e o método de remoção de óleo fúsel. 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 de álcool. Porém a remoção de óleo fúsel sempre será acompanhada por frações de etanol, que terá de ser reprocessado e, portanto seria assim vantajoso se a quantidade de óleo fúsel presente no fermentado fosse reduzida de maneira mais simples e menos cara durante a fase de fermentação (PATIL, 2002).

Alguns dos fatores que influenciam a formação de óleo fúsel durante a fase de fermentação são :

- Condição de fermentação pobre em nitrogênio produz quantidades maiores de óleo fúsel, até mesmo a forma na qual o nitrogênio é provido afeta o rendimento do óleo fúsel (PATIL, 2002). Segundo TRÍBOLI (1995) o fósforo e o nitrogênio são nutrientes geralmente adicionados como fosfato monoácido de amônio, sendo o fósforo importante na produção alcoólica, pois participa diretamente do ciclo fermentativo, já o nitrogênio é fundamental para o crescimento celular.

- Para uma cepa de fermento específica, existe um limite de temperatura ótimo que propicia seletividade mais alta e conseqüente aumento de rendimento para o etanol (PATIL, 2002).

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

- A formação do óleo fúsel é fortemente retardada quando sua concentração atinge 0.4%v e completamente inibida em concentrações entre 0,7 e 0,8% em relação ao volume de fermentado.

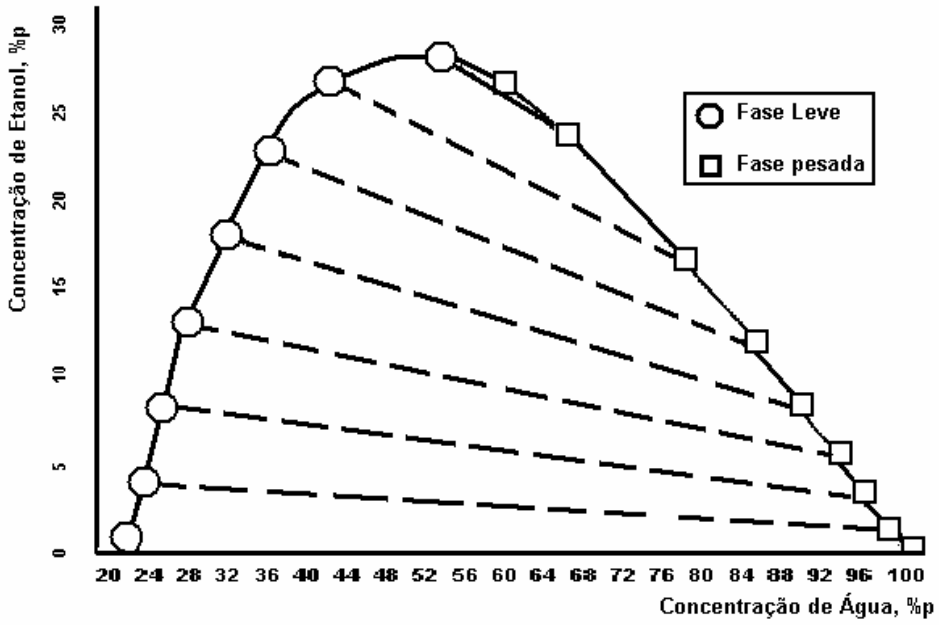
- Intervalo de tempo mais longo entre fermentação e destilação tende a aumentar a quantidade de álcoois alifáticos mais altos, (PATIL, 2002).

2.2 - REMOÇÃO DO ÓLEO FÚSEL

As destilarias antigas costumavam operar no conceito de destilações em bateladas com cortes intermediários de produtos entre as temperaturas de 105 e 135°C, armazenando cada fração num determinado tanque. As unidades modernas para destilação de etanol são projetadas para operações contínuas, garantindo uma eficiente separação do óleo

fúsel. Mas a operação da planta apresenta uma série de controles necessários devido à peculiaridade desse processo de destilação. Em unidades contínuas, o óleo fúsel normalmente é alimentado na seção de retificação (parte superior da coluna), sendo que no topo se obtém o etanol (95 % em volume) e pelo fundo da coluna faz-se a retirada da água. Ressalta-se que a separação também é baseada nas variações de concentração de etanol no óleo fúsel, quando no óleo fúsel há elevadas concentrações de etanol, sua volatilidade torna-se menor que a do próprio etanol e quando em baixas concentrações de etanol o óleo fúsel acaba se tornando o componente mais volátil dos dois. Assim, o óleo fúsel tende a permanecer na região superior da coluna (retificação), onde a concentração do etanol varia entre 40 a 47 % em volume (PATIL, 2002).

Segundo PATIL, (2002) outra peculiaridade do processo de destilação do óleo fúsel pode ser visualizada no diagrama da figura 1 (água/etanol/álcool isoamilico) a 30°C. Como modelo o álcool isoamílico pode ser considerado com propriedades idênticas ao óleo fúsel.



FONTE – PATIL, 2002

FIGURA 1 – DIAGRAMA DE FASES ÁGUA/ETANOL/ÁLCOOL ISOAMÍLICO

Dependendo da região dessa curva de equilíbrio, o óleo fúsel pode se deslocar para dentro ou fora da região bifásica em função da temperatura de operação e da concentração de etanol no prato da coluna (que são determinados pelo balanço material e energético da coluna, em função das vazões de vapor e da razão de refluxo de operação da coluna), portanto, dependendo da condição de operação, o óleo fúsel pode se dividir em duas novas correntes (ou camadas), que, se ocorrerem dentro da coluna de destilação, formarão uma mistura de baixa volatilidade tornando impossível a separação (PATIL, 2002).

2.3 - PURIFICAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL

Em vários países boa parte do óleo fúsel gerado é consumido em caldeiras nas próprias usinas e quando vendido o óleo fúsel é retirado das usinas de álcool na forma bruta, com grandes quantidades de água e etanol, (KÜÇÜK, 1998). Há usinas que utilizam decantadores para remoção de boa parte da água juntamente com o etanol já que a mistura de álcoois superiores presentes no óleo fúsel é muito pouco solúvel em água. Há relatos nos quais o óleo fúsel é purificado com uso de adsorventes como o carvão vegetal ou ainda que o teor de água seja diminuído com uso de soluções salinas saturadas, (PATIL, 2002).

2.4 - COMPOSIÇÃO DO ÓLEO FÚSEL

O rendimento do óleo fúsel obtido em plantas comerciais varia entre 1 e 11 litros por 1000 litros de álcool produzido (base absoluta) dependendo do substrato utilizado, presença de substâncias nitrogenadas, condições de fermentação e destilação conforme apresentado na tabela 1.

TEBELA 1 – 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
Batatas	0,5 a 1,1

FONTE - PATIL, 2002

A tabela 2 resume os resultados provenientes das amostras correspondentes a diferentes etapas da safra 1997/1998 de três usinas produtoras de álcool identificadas na tabela 2 como OF1, OF2 e OF3. Observa-se através destes resultados que os álcoois isoamílco e isobutílico são os componentes majoritários. Foram encontrados baixos teores de ésteres e aldeídos detectados nas amostras analisadas o que não descarta a possibilidade da sua exploração futura. Os resultados foram obtidos por cromatografia gasosa de alta resolução com a técnica de adição de padrão (PERES, 2001).

TABELA 2 – TEORES MÉDIOS DE COMPOSIÇÃO EM AMOSTRAS DE ÓLEO FÚSEL

	Concentração média em g/L em 3 séries de amostras para cada usina		
Composto	OF1	OF2	OF3
Álcool metílico	26.9	17.7	5.0
Álcool etílico	46.9	12.0	26.4
Alcool n-propílico	14.5	6.5	14.6
Álcool isoamílico	380	367	425
Álcool isobutílico	133	140	201
Acetato de metila	ND	8.7 x 10 -4	ND
Acetato de amila	3.7 x 10 -4	ND	ND
3-pentanol	1.1 x 10 -4	ND	8.3 x 10 -5
Álcool n-butílico	2.7 x 10 -3	2.3 x 10 -3	6.0 x 10 -4
Acetato de hexila	2.3 x 10 -4	2.5 x 10 -4	5.8 x 10 -4
n-octanol	1.4 x 10 -4	9.8 x 10 -4	ND
n-decanol	1.2 x 10 -4	ND	9.0 x 10 -5
Álcool n-amílico	1.7 x 10 -3	2.1 x 10 -3	3.1 x 10 -5
Formiato de etila	1.1 x 10 -4	ND	9.4 x 10 -4
Álcool 2-butílico	1.3 x 10 -4	2.0 x 10 -3	3.0 x 10 -5
Benzoato de metila	1.4 x 10 -3	1.6 x 10 -3	9.3 x 10 -5
Acetaldeído	1.2 x 10 -2	1.0 x 10 -2	5.2 x 10 -5
Propionaldeído	1.9 x 10 -3	3.1 x 10 -3	2.8 x 10 -5

ND- não detectado FONTE – (PERES, 2001)

Segundo PATIL, (2002) a composição de óleo fúsel pode ser informada como:

- Low Boiling Point (LBF) : Fração com ponto de ebulição abaixo de 132°C a pressão de 1 atm

- High Boiling Point (HBF) : Fração com ponto de ebulição acima de 132°C a pressão de 1 atm

A LBF constitui a maior fração do óleo fúsel geralmente entre 95-98% v/v. A composição da LBF pode ser analisada com precisão por cromatografia líquida - gasosa. A tabela 3 mostra os resultados de composição obtidos por vários pesquisadores em amostras de procedências diferentes identificadas como 18,19,20 e 14 ficando clara a grande variação na concentração dos componentes do óleo fúsel, (PATIL, 2002).

TABELA 3 – COMPOSIÇÃO DE ÓLEO FUSEL DE BAIXO PONTO DE EBULIÇÃO (LBF)

	Amostras			
	18	19	20	14
Componentes	% v/v	% v/v	% v/v	% v/v
Água	18.00	5.93	5.15	30.00
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-metilbutanol + 2-metilbutanol	41.00	60.00	85.23	46.80
Álcool n-amílico	3.00	ni	ni	ni
Ácidos livres	0.01	ni	ni	ni
Acetal	ni	1.33	0.124	ni
Isobutirato de etila	ni	0.73	0.163	ni
Correspondente ao HBF	0.00	2.22	4.00	2.00

*Relatado como propanol

FONTE - (PATIL, 2002)

O óleo fúsel HBF foi estudado por muitos pesquisadores. Na tabela 4 se observa uma grande variação de resultados quanto à composição, isto se deve provavelmente às diferentes técnicas utilizadas para preparo da amostra (PATIL, 2002).

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO DE ÓLEO FUSEL DE ALTO PONTO DE EBULIÇÃO (HBF)

	Amostras			
	18	19	20	14
	% v/v	% v/v	% v/v	% v/v
Componentes	de Óleo Fúsel	de Óleo Fúsel	de Óleo Fúsel	de HBF
Álcool n-amílico	ni	0.108	ni	1.6 % Bases orgânicas de odor pungente
Valerato de etila	ni	0.033	ni	
n-hexanol	0.23	0.039	ni	
Furfural	0.16	0.017	ni	
n-heptanol	0.26	0.022	ni	
n-octanol	0.86	0.022	ni	
Valerato de n-amila		0.050	ni	
n-nonanol	ni	0.017	ni	6% Mistura dos ácidos Capróico e Pelargônico
Pelargonato de etila	ni	0.067	ni	
n-octalato de isoamila	ni	0.084	ni	
Pelargonato de isoamila	ni	0.100	ni	
Pelargonato de n-amila	ni	0.230	ni	
Caporato de isoamila	ni	0.660	1.200	
Caporato de n-amila	ni	0.571	ni	
Laurato de isoamila	ni	0.930	0.230	57.6% Ésteres de ácidos livres
Laurato de n-amila	ni	0.410	ni	
Laurato de n-octila	ni	0.147	ni	
Miristato de n-octila	ni	0.134	ni	
Meleno	0.05			24.3% Álcoois superiores e terpenos
Resíduo não volátil	ni	0.790	0.290	
Ácido caprílico	ni	ni	0.590	
Ácido cáprico	ni	ni	0.040	
Ácido laurico	ni	ni	0.034	
Éster capróico	ni	ni	0.400	
Caprato de etila	ni	ni	0.200	
Laurato de etila	ni	ni	0.170	
Caprilato de isoamila	ni	ni	0.120	
Miristato de isoamila	ni	ni	0.100	
Palmitato de isoamila	ni	ni	0.025	
Estearato de isoamila	ni	ni	ni	
Não identificados	ni	0.022	ni	
Tratamento da amostra	Destilação fracionada	Destilação fracionada	Destilação fracionada + químico	Somente Químico

ni - não informado

FONTE – (PATIL, 2002)

Os componentes 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 e a presença de dietil e trimetil pirazinas também é notada. A fração neutra é constituída de insaponificáveis como álcoois com alto ponto de ebulição e terpenos, o resíduo não volátil contém ainda hidrocarboneto de elevado peso molecular 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. A tabela 4 mostra três resultados de analises típicos do HBF, (PATIL, 2002).

2.5 - UTILIZAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL

A utilização do óleo fúsel como solvente é muito limitada, podendo ser usado para a desnaturação do álcool ou como antiespumante para o melaço durante a produção de açúcar. Recentes estudos sugerem várias alternativas de aproveitamento do óleo fúsel, como por exemplo, promover a esterificação de seus componentes com ácido acético ou butírico para produzir ésteres que possuem aplicação como flavorizantes, sendo que há também relatos de que estes ésteres são compatíveis como plastificantes para poli (cloreto de vinila) (KÜÇÜK, 1998).

Segundo ZHOU, (1996) 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.

No contexto de países como a Índia a principal aplicação do óleo fúsel é servir como matéria-prima barata para obtenção dos álcoois amílicos e butílicos que são separados do óleo fúsel por destilação, (PATIL, 2002).

2.6 - PROCESSO DE DESTILAÇÃO DE ÓLEO FÚSEL

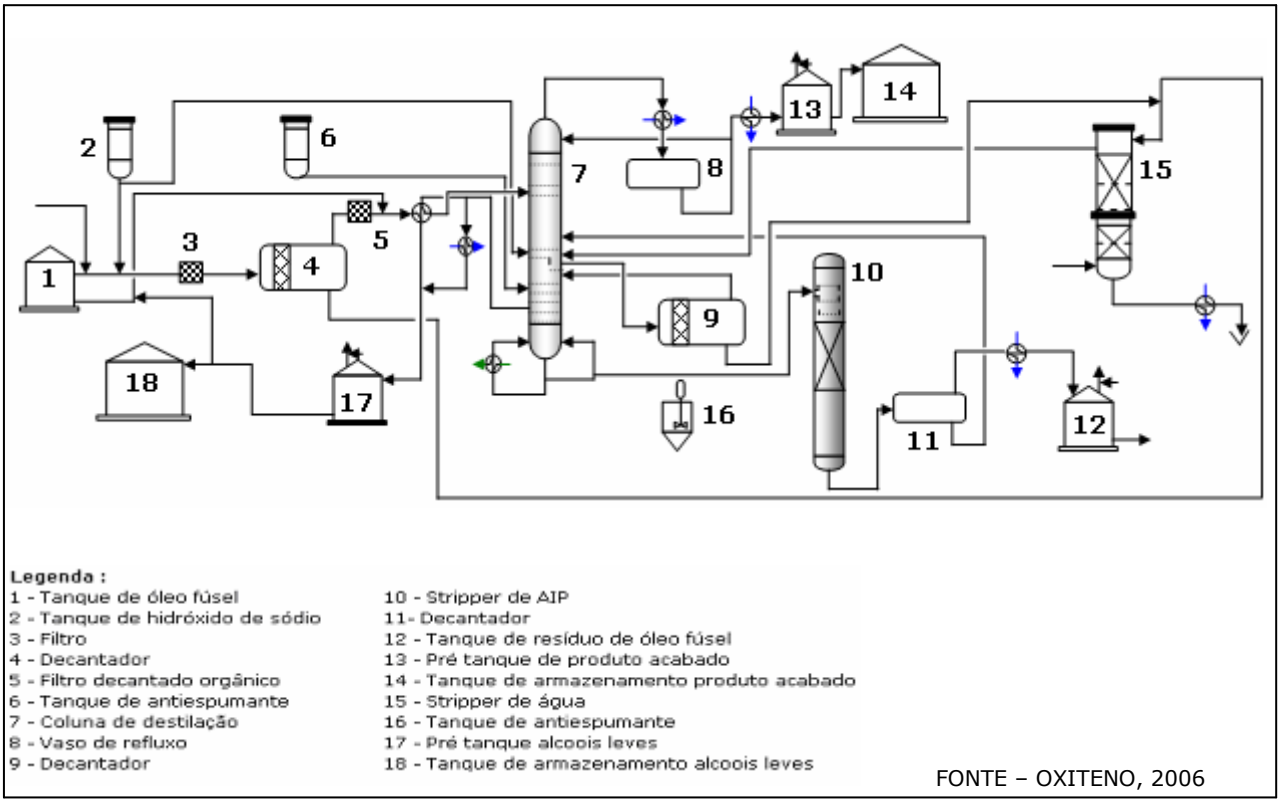
A descrição a seguir é uma síntese do processo de destilação empregado pela empresa Oxiteno S/A em sua unidade na cidade de Mauá – SP, onde é gerado o subproduto que é o foco desta dissertação.

O óleo fúsel é recebido a granel e estocado em um tanque de armazenamento que irá alimentar a unidade de destilação que tem como objetivo a produção de isobutanol e álcool amílico, conhecidos comercialmente como AIB e AIP respectivamente.

O óleo fúsel é enviado à unidade de destilação e neutralizado por meio de mistura em linha com condensado de vapor e solução de NaOH, esta corrente é filtrada e segue para um vazo decantador onde ocorrerá a separação de duas fases sendo que, a fase superior é rica nos álcoois de interesse e a fase inferior é rica em água com pequena quantidade de álcoois. Esta primeira operação tem como finalidade eliminar o excesso de água presente no óleo fúsel. A fase superior do decantador, rica em álcoois, é enviada para a coluna de destilação no prato 36. Esta coluna tem um total de 70 pratos valvulados e a carga térmica é fornecida por vapor de 25 kgf/cm³. Os vapores de topo da coluna são uma mistura rica em álcoois leves sendo que uma parte é refluxada para a coluna e outra parte é estocada em tanques de armazenamento, que serão posteriormente reprocessados nesta mesma unidade para extração do álcool isobutílico (AIB). Na fase intermediária da coluna, no prato 32 formam-se duas fases líquidas que devem ser constantemente removidas, esta corrente recebe a adição de NaOH e vai para um vaso decantador para que ocorra uma melhor separação de fases. A fase superior retorna para a coluna de destilação alimentando o prato 31 enquanto que a fase inferior deste decantador segue para um "*stripper*" para recuperação dos álcoois nela contidos.

No prato 5 da coluna de destilação é feita a retirada do álcool isoamílico (AIP) com pureza superior a 99% em peso, que segue para o tanque de armazenamento como produto final.

Pelo fundo da coluna é feita uma purga para eliminação dos componentes pesados que são diluídos com condensado de vapor para que não solidifiquem, sendo então, enviados para uma outra coluna tipo "*stripper*", para recuperar parte do AIP contido, sendo que o topo deste "*stripper*" rico em AIP retorna para a coluna de destilação e o fundo segue para um outro vaso decantador. Neste vaso decantador ocorre nova separação de fases sendo que a fase aquosa retorna para a coluna de destilação e a fase orgânica, muito pobre nos álcoois de interesse, é enviada para um tanque de armazenamento e que posteriormente, é destinada como resíduo, sendo normalmente destinado para co-processamento em fornos para produção de cimento.



FONTE – OXITENO, 2006

FIGURA 2 – UNIDADE PARA DESTILAÇÃO DE ÓLEO FÚSEL

2.7 – ÉSTERES

A revisão bibliográfica a seguir apresenta, com algum detalhamento, os ésteres, suas propriedades e métodos de obtenção fundamentais, que serão interessantes e necessários na discussão deste trabalho.

2.7.1 GENERALIDADES

O estudo desta classe de compostos orgânicos é importante por causa de sua existência na natureza (condimentos e perfumes) e por sua vasta aplicação na indústria como solventes, na síntese de polímeros, em síntese orgânica, etc. Os ésteres têm com freqüência odores agradáveis bem definidos que possibilitam seu emprego como aditivos sintéticos de alimentos e bebidas, (GRIFFIN, 1969).

Segundo STOCK, (1962) os ésteres têm importante aplicação na indústria de tintas e vernizes onde são empregados como solventes, plastificantes e secantes. Os ésteres de ácidos graxos superiores alcançaram certa importância como plastificantes, como por exemplo, o estearato de butila que é solúvel em quase todos os solventes e plastificantes e em mistura com outros componentes forma lacas que se caracterizam por uma grande estabilidade a ação da luz e do frio.

Nos Estados Unidos se encontram no mercado numerosos ésteres do ácido oléico aplicados como plastificantes, na Alemanha se utiliza oleato de tetra-hidrofurfurilo por apresentar boa estabilidade à ação do frio e da luz, (STOCK, 1962).

Segundo AMARAL, (1980) analogamente ao que ocorre com os ácidos minerais, os ácidos carboxílicos reagem com álcoois formando ésteres, de formula geral RCOOR'. Por meio deste método foi obtido o primeiro éster (acetato de etila) nos meados do século XVII, por Lauraquais. A maioria dos ésteres que existem na natureza são ésteres de glicerina, chamados tri-glicerídeos sendo os principais constituintes dos óleos e gorduras.

Encontram-se igualmente em diversas essências de frutas, sendo constituídos, nesses casos, de ácidos monocarboxílicos de baixo peso molecular e álcoois superiores. As ceras são também fontes naturais de ésteres formados de ácidos e de álcoois superiores.

2.7.2 – ESTRUTURA DOS ÉSTERES

Todos os ésteres podem ser considerados formalmente derivados da reação de um ácido carboxílico com álcool ou fenol, figura 3.

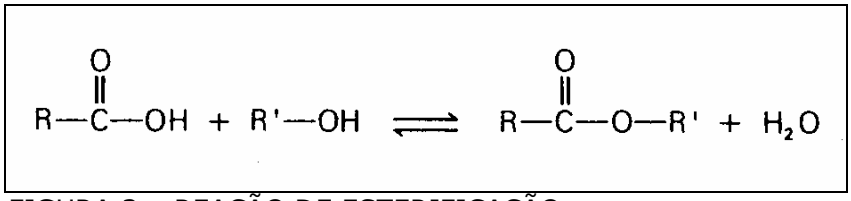


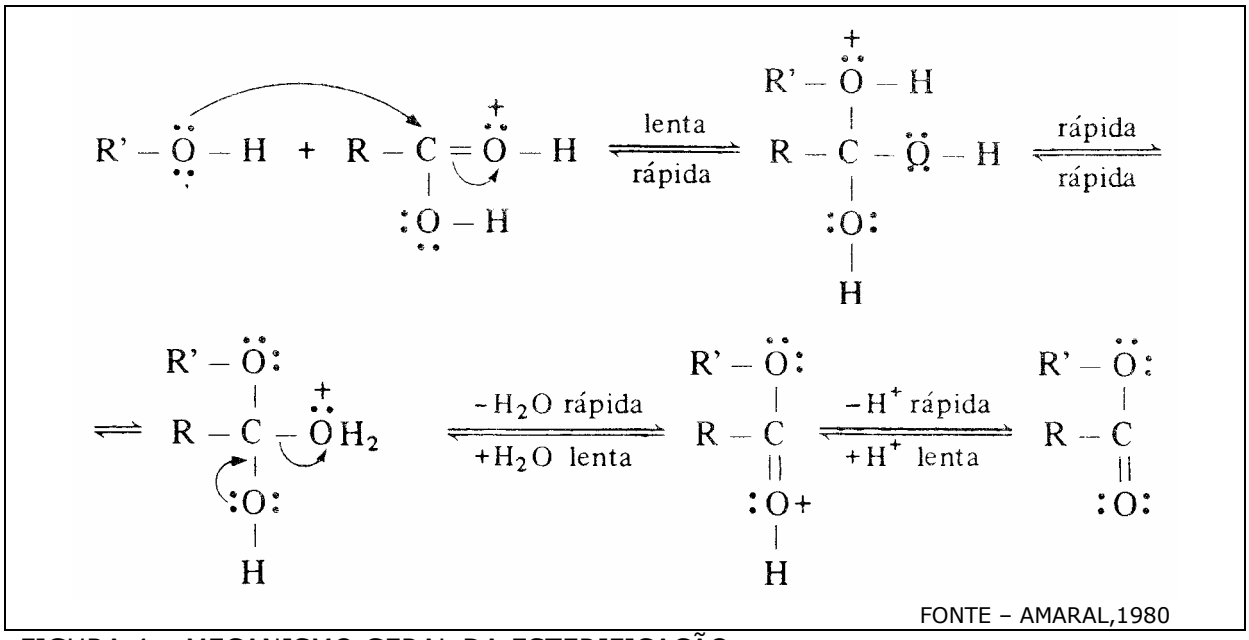
FIGURA 3 – REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

O carbono carbonílico dos ésteres é suscetível a um ataque nucleófilo, já que os nucleófilos fortes podem ocasionar reações de substituição nucleofílica.

2.7.3 - MÉTODOS DE OBTENÇÃO

Em presença de ácidos minerais fortes (por exemplo, H_2SO_4 ou HCl), os ácidos carboxílicos reagem com os álcoois formando ésteres e água sendo que para alguns ácidos mais reativos como fórmico e trifluoracético não há necessidade de catálise, (MARCH, 1984).

A esterificação direta de um ácido com um álcool primário ou secundário dá resultados satisfatórios quando realizada com refluxo de álcool em excesso (que atua como reagente e solvente) com ácido carboxílico em meio ácido, (GRIFFIN, 1969). Neste caso o excesso de álcool atua no deslocamento do equilíbrio da reação na direção dos produtos. O mecanismo de reação comumente proposto para essa reação é dada na figura 4.



FONTE – AMARAL,1980

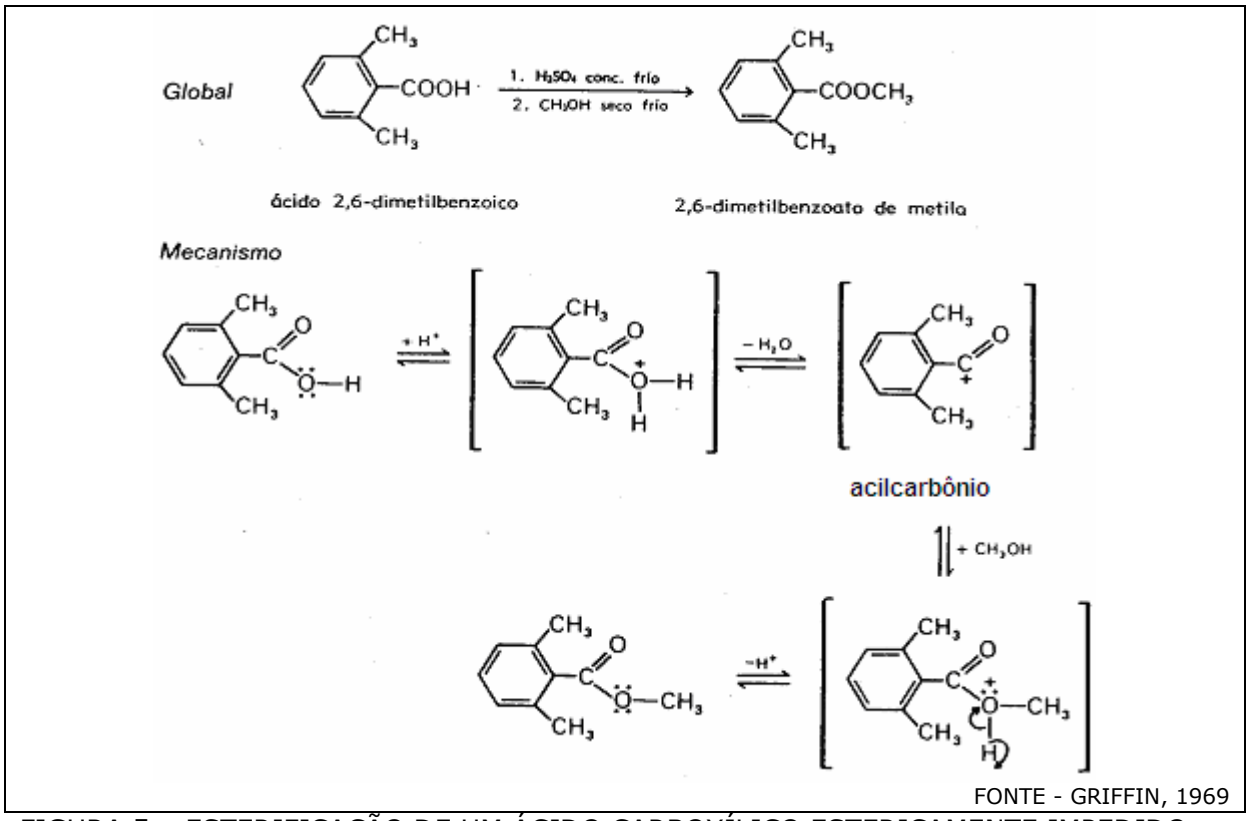
FIGURA 4 – MECANISMO GERAL DA ESTERIFICAÇÃO

Esta reação de equilíbrio se conhece com o nome de esterificação de Fischer. Os álcoois terciários na presença de ácido eliminam água facilmente; os fenóis reagem muito vagarosamente e são esterificados por outros métodos assim como os ácidos que possuem impedimento estérico, (GRIFFIN, 1969).

Segundo MARCH, (1984) como a reação de Fischer é reversível, para se obter rendimentos máximos há procedimentos que deslocam o equilíbrio no sentido de formação do éster como, por exemplo, utilizar álcool em excesso e eliminar a água formada ou o éster por destilação. Quando R' é metil, o mais comum é direcionar o equilíbrio adicionando excesso de metanol; quando R' é etil, é preferível remover a água por destilação azeotrópica.

Estudos cinéticos mostram que a etapa mais lenta é o ataque do álcool sobre o ácido protonado conforme figura 4. Na prática, o equilíbrio é deslocado para o lado do éster, usando-se um grande excesso de um dos reagentes (o que for mais disponível e/ou mais facilmente separado dos produtos após a reação) e destilando-se a água formada, normalmente, sob forma de uma mistura azeotrópica com o solvente da reação como, por exemplo, benzeno (AMARAL, 1980).

GRIFFIN, (1969) descreve um método de esterificação para os ácidos carboxílicos estericamente impedidos como os ácidos benzóicos orto substituídos (figura 5) no qual o ácido orgânico é dissolvido em ácido sulfúrico concentrado e adicionado lentamente sobre o álcool anidro frio, nesta condição, a formação do íon acilcarbônio, estabilizado por ressonância, alivia a tensão estérica do ácido inicial promovendo a reação já que, a forma volumosa da geometria tetraédrica não permite a formação de um intermediário adequado para que ocorra a esterificação de Fischer.

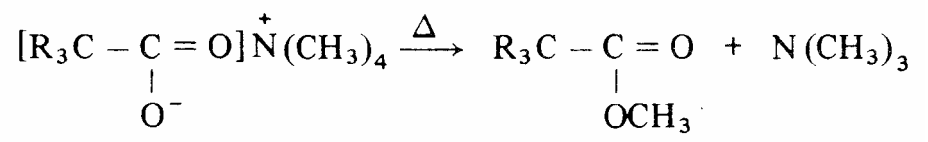


FONTE - GRIFFIN, 1969

FIGURA 5 – ESTERIFICAÇÃO DE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO ESTERICAMENTE IMPEDIDO

Segundo AMARAL (1980), a velocidade de esterificação diminui quando existirem ramificações no ácido carboxílico aromático e na ausência de substituintes na posição orto, a esterificação direta se desenvolve de maneira similar aos ácidos carboxílicos não aromáticos, já a presença de um substituinte em orto diminui a velocidade, enquanto que dois, substituintes em orto praticamente impedem a reação.

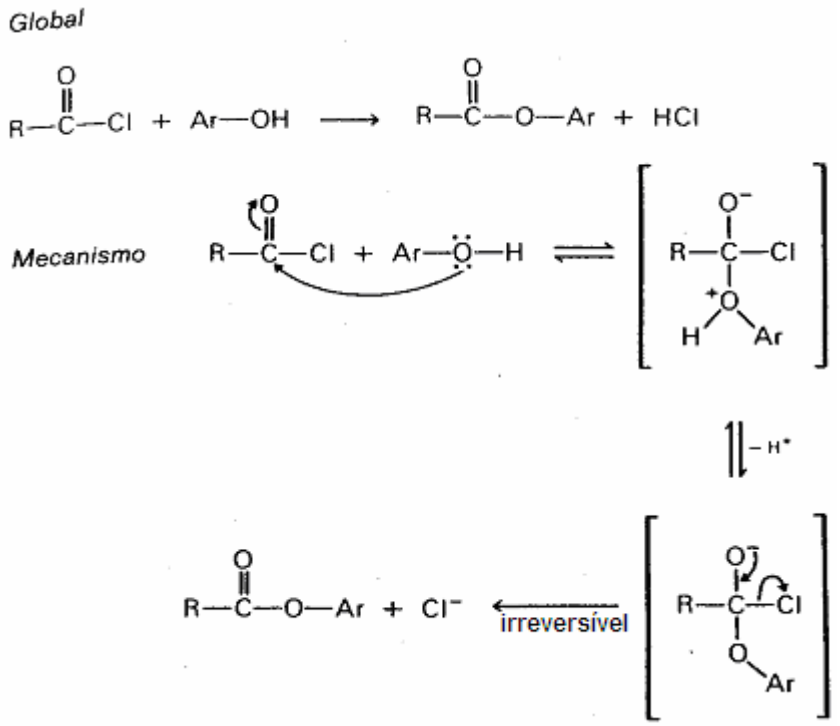
A preparação de ésteres de ácidos impedidos estericamente pode ser feita pela decomposição de seus sais quaternários de amônio, conforme reação da figura 6.



FONTE – AMARAL, 1980

FIGURA 6 – ESTERIFICAÇÃO VIA DECOMPOSIÇÃO DE UM QUATERNÁRIO DE AMÔNIO

A esterificação direta de um fenol com ácido carboxílico em presença de ácido mineral é muito lenta e segundo GRIFFIN (1969), se forem utilizados derivados de ácidos mais reativos como os cloretos de ácidos e os anidridos é possível deslocar o equilíbrio para o lado do éster e aumentar a velocidade de reação conforme figura 7.



FONTE – GRIFFIN, 1969

FIGURA 7 – MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO COM USO DE UM CLORETO DE ÁCIDO

Neste caso, o excesso de ácido clorídrico não reverterá a reação já que o íon cloreto é um nucleófilo fraco e não ataca com eficácia o grupo carbonila do éster.

2.7.4 - TRANSESTERIFICAÇÃO

Na esterificação dos ácidos, o álcool é o reagente nucleófilo e na hidrólise dos ésteres por sua vez, o álcool é deslocado por um reagente nucleófilo, sendo assim pode-se concluir que um álcool é capaz de deslocar outro álcool de um éster. Esta alcoólise (cisão por intermédio de um álcool) de um éster denomina-se transesterificação figura 8.

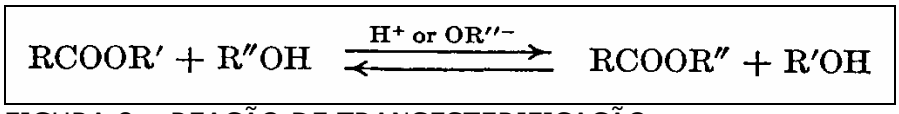
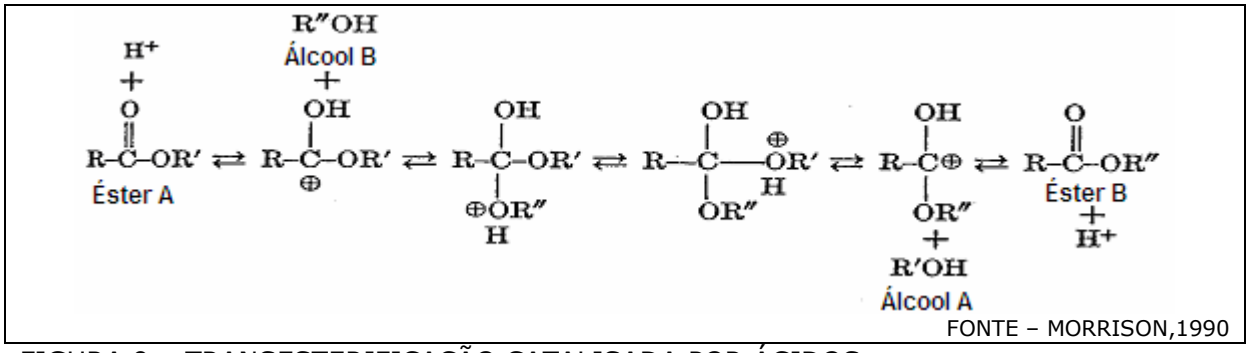


FIGURA 8 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

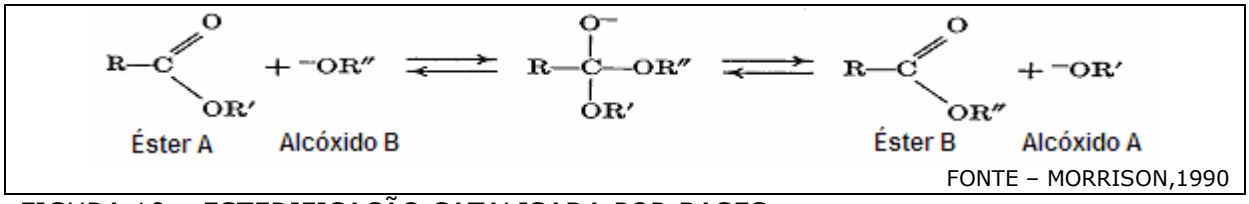
Segundo MORRISON (1990), a transesterificação pode ser catalisada por ácidos (H_2SO_4 ou HCl anidro) e bases (usualmente um íon alcóxido). Tanto num caso como no outro , o mecanismo de reação é idêntico aos já mencionados anteriormente. No caso da transesterificação catalisada por ácidos figura 9.



FONTE – MORRISON,1990

FIGURA 9 – TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDOS

No caso da transesterificação catalisada por base figura 10



FONTE – MORRISON,1990

FIGURA 10 – ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR BASES

Sendo a transesterificação uma reação de equilíbrio, para deslocar o equilíbrio em direção ao éster B torna-se necessário utilizar o álcool B, em grande excesso relativamente à quantidade estequiométrica, ou então remover um dos produtos da reação à medida que se forma. O segundo método, quando viável, é o melhor, visto permitir levar a reação até completo esgotamento dos reagentes, como exemplificado por GRIFFIN (1969) em que a mistura metanol-acrilato de metila possui o menor ponto de ebulição (61 – 63°) e sua remoção do meio reacional faz aumentar o rendimento dos produtos, conforme figura 11.

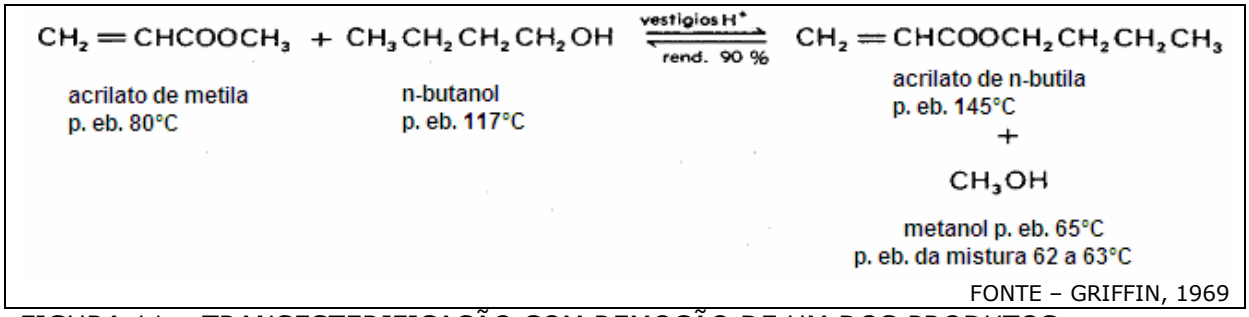


FIGURA 11 – TRANSESTERIFICAÇÃO COM REMOÇÃO DE UM DOS PRODUTOS

A transesterificação ocorre comumente em altas temperaturas e com catalise ácida ou básica, entretanto, em alguns casos especiais a alcoólise de um éster pode ser conseguida também em condições neutras. BITTNER (1975), propõe um conveniente método para transesterificação em condições neutras e a baixas temperaturas utilizando como catalisador um sal quaternário de fosfônio formado a partir da trifenilfosfina e dietilazodicarboxilato figura 12.

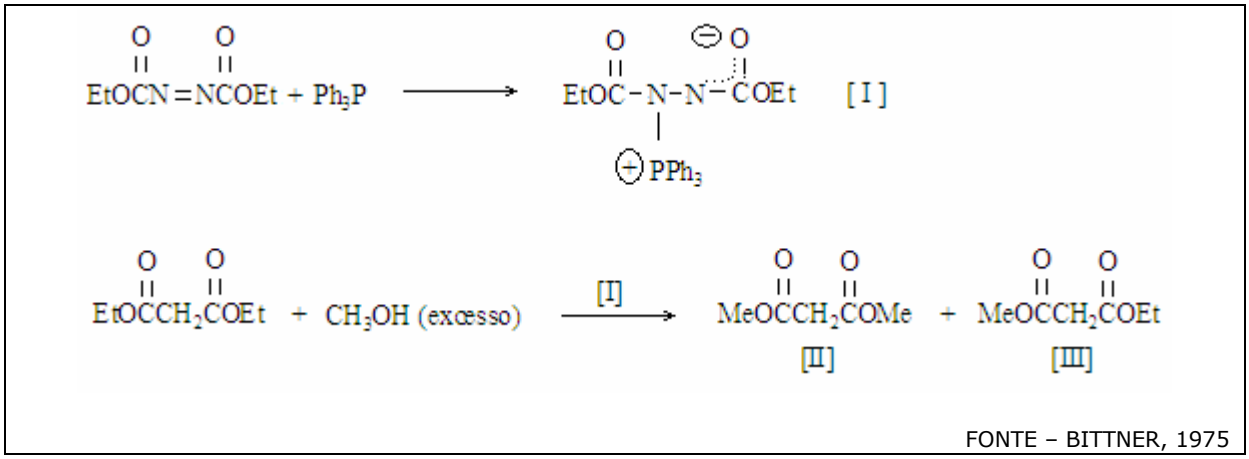


FIGURA 12 – TRANSESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÕES NEUTRAS A BAIXA TEMPERATURA

O experimento descrito por BITTNER (1975), foi realizado sob condições neutras e a baixa temperatura, obtendo-se bom rendimento com tempos de reação relativamente curtos em alguns casos. Os resultados obtidos transesterificando uma série de ésteres de ácido dicarboxílico com diferentes alcoóis (figura 13) mostrou melhor rendimento quando se utilizou metanol e etanol e não houve reação quando se utilizou propanol e isopropanol.

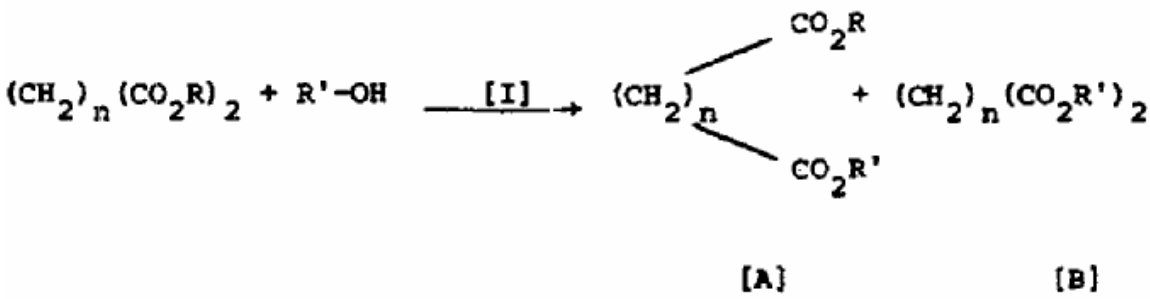
No método proposto por BITTNER (1975), os ésteres monocarboxílicos apresentaram reação mais lenta em condições amenas e a metanólise de ésteres pesados também ocorreu, já os ésteres metílicos não reagiram com álcoois pesados conforme tabela 5.

TABELA 5 – RENDIMENTO DA TRANSESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÕES NEUTRAS E A BAIXA TEMPERATURA

				Rendimento, %[2]	
n	R	R'	Tempo, hora [1]	[A]	[B]
0	Et	Me	0.5	5	95
1	Et	Me	1.5	12	88
2	Et	Me	4	61	20[3]
2	Et	Me	24	7	92
3	Et	Me	24	45	6[3]
0	Me	Et	0.5	6	94
0	Me	Pr	0.5	15	76[3]
0	Me	iso-Pr	24	não reagiu	
1	Me	Et	24	54	23[3]
2	Me	Et	24	32	5
1	Et	Pr	48	não reagiu	
1	Pr	Me	1.5	7	93
1	Pr	Et	2	25[3]	
2	Pr	Et	2	12[3]	

1- A mistura reativa foi preparada a 0°c sob atmosfera de nitrogênio e em seguida aquecida até a temperatura ambiente.
2 - Calculado por cromatografia gasosa.
3 - Remanescente da mistura inicial.
n - Número de grupos metileno.

FONTE – (BITTNER,1975)



FONTE – BITTNER, 1975

FIGURA 13 – TRANSESTERIFICAÇÃO DE UMA SÉRIE DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

Segundo KOSKIKALLIO (1968), a alcoólise não catalisada de ésteres ocorre. Entretanto é geralmente lenta e mascarada pela rapidez das reações catalisadas por ácidos ou bases. Para os álcoois primários e secundários a taxa de alcoólise não catalisada para o éster RCH_2CO_2Et decresce de acordo com o grupo R: C_6H_5CO > CH_3CO > EtO_2C > EtO. Reações de alcoólise não catalisada também foram observadas em dietil oxalato, malonato e fumarato.

2.7.5 – PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ÉSTERES

A presença do grupo C=O confere aos derivados de ácidos como os ésteres, caráter polar, sendo via de regra líquidos, menos densos que a água e apresentam ponto de ebulição normal, devido à ausência de pontes de hidrogênio, presentes nos ácidos carboxílicos. Os ésteres são solúveis na maioria dos compostos orgânicos usuais sendo que a solubilidade em água está limitada aos ésteres que têm de três a cinco átomos de carbono. Um grande número de ésteres são voláteis, possuindo um odor geralmente agradável, sendo que alguns deles são usados na indústria de perfumes e como flavorizantes em alimentos.

TABELA 6 - PONTOS DE EBULIÇÃO DE ALGUNS ÉSTERES

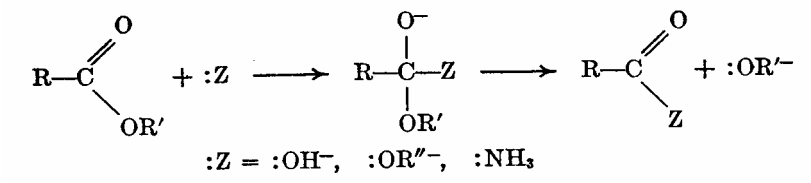
Nome	Fórmula	Ponto de ebulição (°C)
Acetato de metila	CH_3COOCH_3	57,5
Acetato de etila	$CH_3COOC_2H_5$	77
Acetato de n-propila	CH_3 - $COOC_3H_7$	102
Acetato de n-butila	CH_3 - $COOC_4H_9$	126
Acetato de n-pentila	$CH_3COOC_5H_{11}$	148
Acetato de isopentila	CH_3C00 (1) C_5H_{11}	142
Acetato de n-octila	$CH_3COOC_8H_{17}$	210
Acetato de benzila	CH_3COOCH_2 - C_6H_5	214
Acetato de fenila	$CH_3COOC_6H_5$	196
Formiato de etila	$HCOOC_2$ H_5	54
Acetato de etila	$CH_3COOC_2H_5$	77
Propionato de etila	$C_2H_5COOC_2H_5$	99
n-Butirato de etila	$C_3H_7COOC_2H_5$	121
n-Valerato de etila	$C_4H_9COOC_2H_5$	146
Estearato de etila	$C_{17}H_{35}COOC_2H_5$	215/15 mmHg
Fenilacetato de etila	C_6H_5 - $CH_2COOC_2H_5$	226
Benzoato de etila	$C_6H_5COOC_2H_5$	213

FONTE - (AMARAL, 1980)

A absorção no infravermelho ocorre entre 1750 - 1730 cm^{-1} no que tange ao grupo C = O, e entre 1300 – 1180 cm^{-1} no que concerne ao grupo C - O. Ambas as absorções referem-se à vibração de estiramento, (AMARAL, 1980).

2.7.6 – PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS ÉSTERES

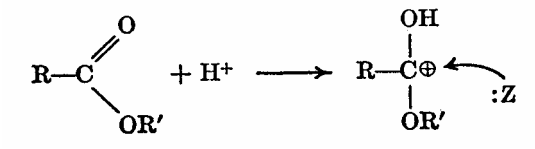
Os ésteres apresentam a reação de substituição nucleófila típica dos derivados dos ácidos carboxílicos. O ataque ocorre no carbono carbonílico, deficiente de elétrons e traduz-se na substituição do grupo –OR’ por –OH, - OR’’ ou NH_3 conforme figura 14.



FONTE – MORRISON, 1990

FIGURA 14 – SUBSTITUIÇÃO NUCLEÓFILA DOS DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

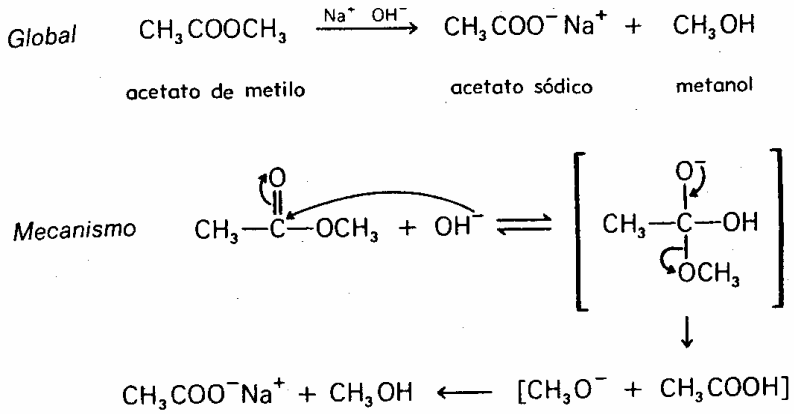
Estas reações realizam-se por vezes em presença de ácido (figura 15). Nestas condições, o H^+ liga-se ao oxigênio do grupo carbonila, (MORRISON, 1990).



FONTE – MORRISON, 1990

FIGURA 15 – ATAQUE NUCLEÓFILO NA PRESENÇA DE UM ÁCIDO

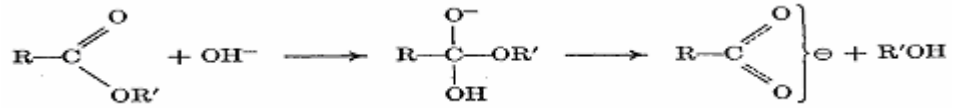
Os ésteres sofrem reação de hidrólise catalisada por um ácido sendo uma reação reversível; o mecanismo é o inverso da esterificação de Fischer, entretanto se utilizada uma base (figura 16) a reação não será reversível, pois uma parte desta será consumida formando um sal carboxílico. Esta reação se chama saponificação, processo de fabricação de sabão, (GRIFFIN, 1969).



FONTE – GRIFFIN, 1969

FIGURA 16 – HIDRÓLISE DE UM ÉSTER CATALISADO POR UMA BASE

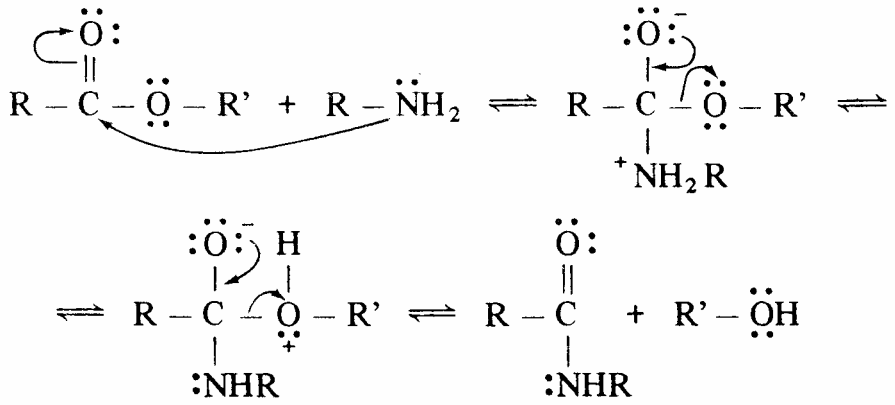
Segundo MORRISON (1990), os ésteres carboxílicos hidrolisam-se, com formação de um ácido carboxílico e de um álcool ou um fenol, quando aquecidos em meio aquoso, ácido ou alcalino. Em condições alcalinas (figura 17), obtem-se o ácido carboxílico sob a forma do respectivo sal sendo que, por uso de um ácido forte pode-se gerar o respectivo ácido carboxílico. Os álcalis promovem a hidrólise dos ésteres por fornecerem um reagente fortemente nucleófilo, o OH^- . A reação é essencialmente irreversível, pois o íon carboxilato, estabilizado por efeito de ressonância, tem pouca tendência a reagir com os álcoois.



FONTE – MORRISON, 1990

FIGURA 17 – REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO

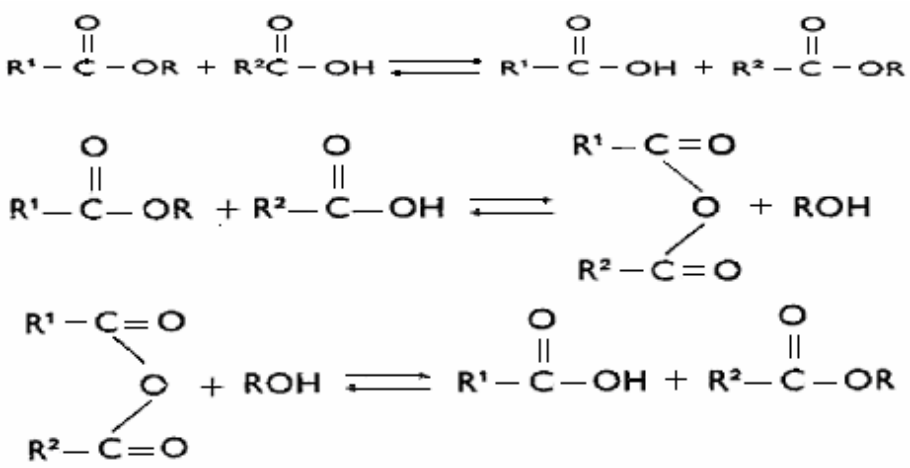
SATCHELL (1963) propõe um experimento em que a reação de um éster com amônia ou aminas primárias produz as amidas por meio do ataque nucleofílico da base nitrogenada ao grupo carbonila, originando um intermediário tetraédrico, em seguida, processa-se a eliminação de um grupo alcoxila. Estas reações podem ainda se processar em meio anidro, aquoso ou alcoólico e quando se trata de ésteres muito resistentes pode-se aquecê-los em solução alcoólica de amônia em meio fechado, ou utilizar alcóxido de sódio como catálise básica adicional, conforme figura 18.



FONTE – AMARAL, 1980

FIGURA 18 – REAÇÃO DE UM ÉSTER COM AMÔNIA OU AMINA PRIMÁRIA

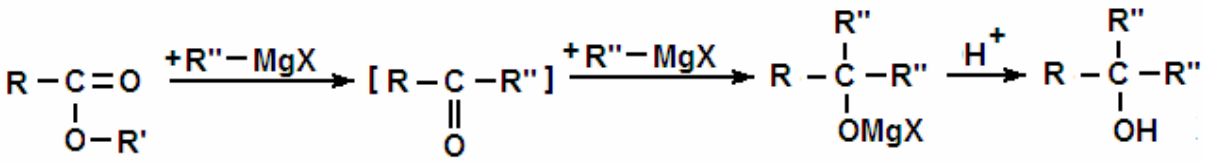
Segundo KOSKIKALLIO (1968), a reação de um éster com ácido carboxílico é conhecida como acidólise e se processa conforme a figura 19, e quando produzem anidridos estes são normalmente instáveis em água e rapidamente se hidrolisam a ácido carboxílico. Em alguns casos a acidólise é um método viável para síntese de ésteres.



FONTE – KOSKIKALLIO, 1968

FIGURA 19 – ACIDÓLISE DE ÉSTERES.

Segundo AMARAL (1980), a reação de ésteres com compostos de Grignard é um método viável para preparar álcoois terciários, sendo que cetonas são os componentes intermediários e, em situações especiais podem ser isoladas, entretanto, estas cetonas reagem rapidamente com compostos de Grignard e o produto final da reação é o álcool terciário, conforme a figura 20.



FONTE – AMARAL, 1980

FIGURA 20 – REAÇÃO DE UM ÉSTER COM COMPOSTO DE GRIGNARD

A redução de ésteres, em condições apropriadas pode levar aos álcoois. Os reagentes mais usados para efetuar essa redução são hidreto de lítio e alumínio e, sódio em álcool (AMARAL, 1980).

$$R - CO_2R' \xrightarrow{\text{redução}} R - CH_2 - OH$$

FONTE – AMARAL, 1980

FIGURA 21 – REDUÇÃO DE ÉSTERES PARA FORMAÇÃO ÁLCOOIS

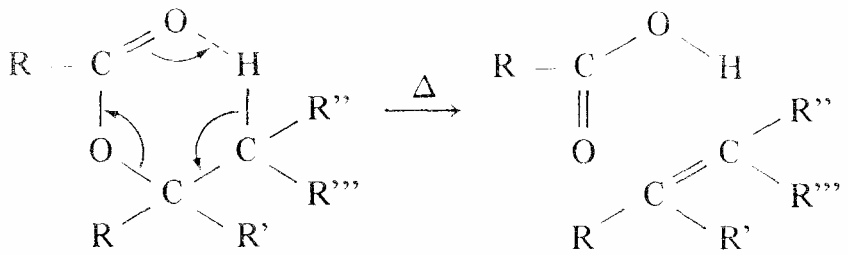
Por meio da condensação de Claisen que ocorre em meio alcalino, duas moléculas de éster produzem acetoésteres, (AMARAL, 1980).

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5 + H-CH_2-CO_2C_2H_5 \xrightarrow[-C_2H_5OH]{B^-} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CO_2C_2H_5$$

FONTE – AMARAL, 1980

FIGURA 22 – CONDENSAÇÃO DE CLAISEN

Ainda segundo AMARAL (1980), pode-se obter olefinas pelo aquecimento pirolítico de ésteres que possuem um átomo de hidrogênio no carbono β do grupo alcoxila, a aproximadamente 500 °C, o que resulta em perda de uma molécula de ácido e em produção de alcenos, conforme figura 23.



FONTE – AMARAL, 1980

FIGURA 23 – AQUECIMENTO PIROLÍTICO DE UM ÉSTER PARA FORMAR ALCENOS

2.8 - PROCESSOS DE DESTILAÇÃO

A seguir uma breve revisão bibliográfica dos processos de destilação que no contexto desta dissertação será importante para explicar a origem do subproduto que motivou este trabalho.

2.8.1 PRINCÍPIOS GERAIS DA DESTILAÇÃO

A destilação é um método de separação extensamente estudado sendo que os primeiros estudos científicos documentados surgiram ainda antes da Idade Média.

Segundo PERRY & CHILTON, (1980) os processos de separação por destilação ocorrem mediante a criação de duas ou mais zonas coexistentes e que têm diferenças na temperatura, na pressão, na composição ou no estado da fase. Cada componente desta mistura que se quer separar reagirá de maneira única às diferentes vizinhanças oferecidas por estas zonas. Por isso, quando o sistema evolui para o equilíbrio, cada componente terá uma concentração diferente em cada zona, e isto leva a uma separação entre elas.

O processo de separação por destilação adota como zonas coexistentes, as fases vapor e líquido em temperatura e pressão essencialmente iguais. Diversos obstáculos instalados na coluna forçam o contato íntimo entre o vapor quente ascendente e o líquido condensado descendente. A intenção desses obstáculos é promover várias etapas de vaporização e condensação da matéria. Quanto maior a quantidade de estágios de vaporização-condensação e quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e mais purificada é a matéria final, como demonstrado na figura 24 que representa um esquema de destilação fracionada por batelada de uma mistura binária onde é possível verificar os perfis de concentração e temperatura na coluna, sendo que a cor verde representa o componente mais volátil da mistura.

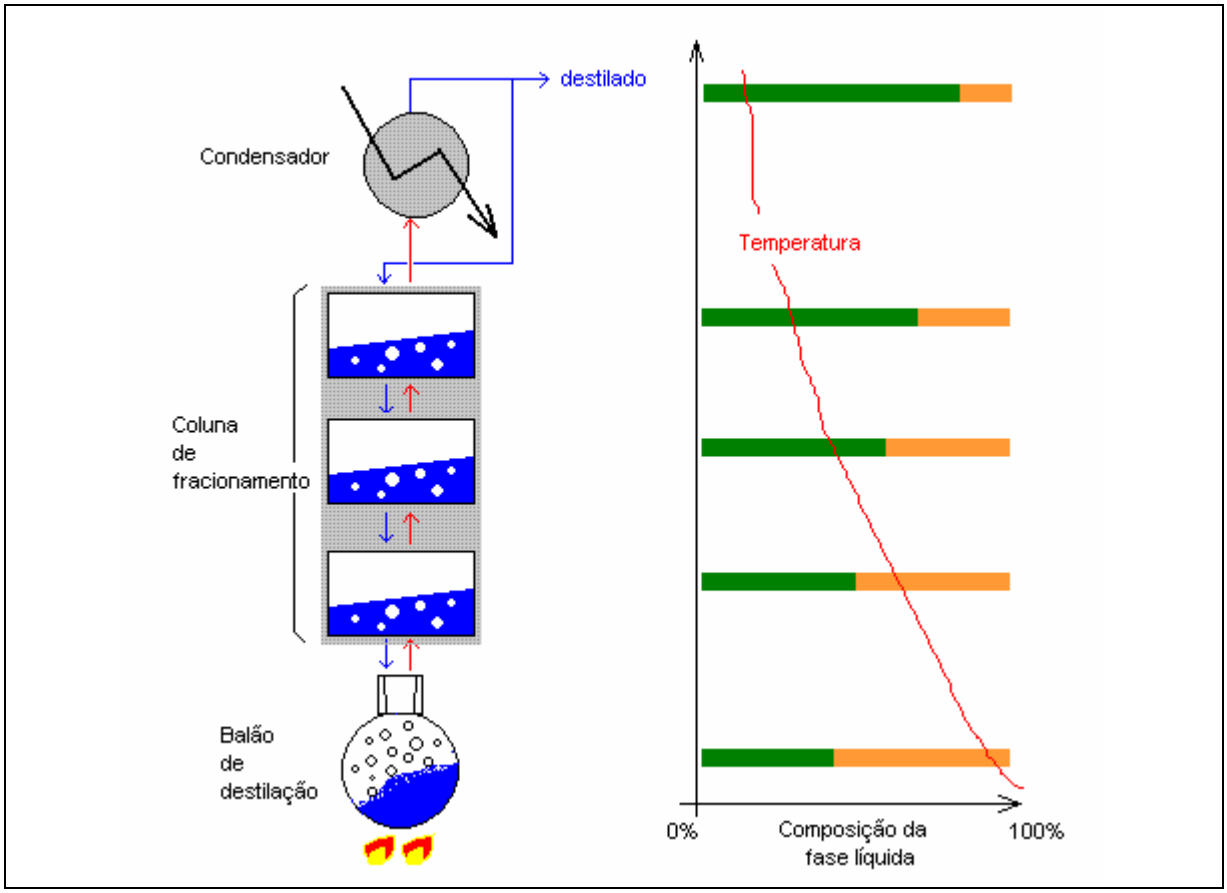


FIGURA 24 - ESQUEMA DE DESTILAÇÃO FRACIONADA DE UMA MISTURA BINÁRIA E PERFIS DE CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA

2.8.2 - CONCEITO DO ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO

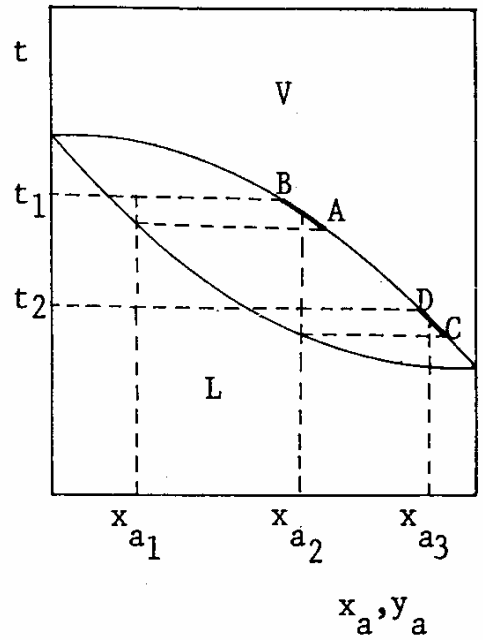
Os processos de transferência de energia e de massa em uma coluna de destilação real são muito complicados para que se possa fazer um modelo direto e para contornar esta dificuldade, segundo PERRY & CHILTON, (1980) pode ser utilizado o modelo do estágio de equilíbrio onde as correntes de líquido e de vapor que deixam uma etapa ou estágio de equilíbrio estão em completo equilíbrio uma com a outra, e se podem usar as relações termodinâmicas para determinar as concentrações nas duas correntes. A coluna hipotética composta pelo que denominamos por pratos teóricos é projetada para efetuar a separação especificada para a coluna real. O número de pratos teóricos deve ser então convertido ao número real de pratos por meio da eficiência do prato ou da bandeja, que descreve a medida em que o desempenho de uma bandeja real reproduz o desempenho

de um prato teórico. Ainda segundo PERRY & CHILTON, (1980) a adoção do modelo dos pratos teóricos divide o projeto de uma coluna de destilação em três partes importantes. A primeira é a da reunião dos dados e métodos termodinâmicos necessários para prever as composições das fases em equilíbrio. A segunda é a do cálculo do número de pratos teóricos necessários para realizar a separação dos componentes de interesse, ou do cálculo da separação que será conseguida com um dado número de estágios de equilíbrio. A terceira é a da conversão do número de estágios de equilíbrio ao número equivalente de pratos reais.

2.8.3 - DESTILAÇÃO FRACIONADA

Segundo LATOURRETTE, (1983) se considerarmos uma solução de dois líquidos miscíveis, "a" e "b", de pontos de ebulição próximos, em geral uma simples destilação é insuficiente para a obtenção do grau de separação adequado, e deve-se então recorrer a um conjunto de sucessivas destilações. Exemplificando, seja Xa_1 a composição inicial da solução submetida a uma destilação simples e parcial até a temperatura t_1 conforme demonstrado na figura 25.

Seja Xa_2, a composição do condensado, que está entre as abscissas dos pontos A e B. Destile-se em seguida parcialmente este condensado até à temperatura t_2. A composição do vapor formado variará agora entre as abscissas de C e D; seja Xa_3, o valor médio final. Continuando com o procedimento indicado, a pressão constante, verifica-se que a composição do destilado tenderá para 100 % do constituinte "a" mais volátil à medida que o número de destilações sucessivas aumenta.

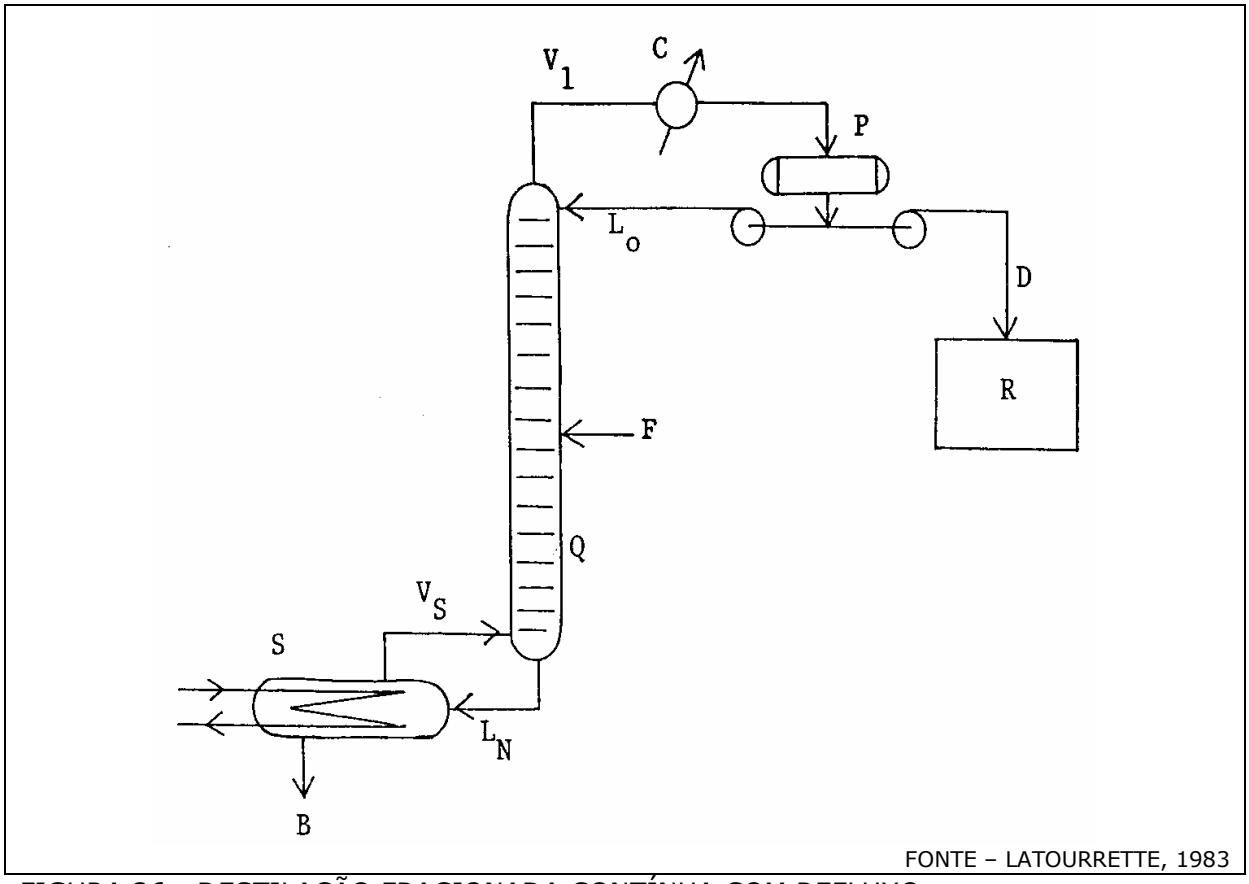


FONTE – LATOURRETTE, 1983

FIGURA 25 – EFEITO DE DESTILAÇÕES SUCESSIVAS NA COMPOSIÇÃO DO DESTILADO

No caso de a mistura líquida formar um azeótropo, o enriquecimento do destilado no componente mais volátil (e, consequentemente, o enriquecimento do resíduo no componente menos volátil) é limitado pela composição azeotrópica, tal como facilmente se concluiria considerando os diagramas temperatura-composição correspondentes. Em geral, porém, as sucessivas destilações não são realizadas independentemente, recorrendo-se antes às chamadas colunas de fracionamento.

Segundo LATOURRETTE, (1983) uma destilação fracionada, quando alimentada de forma contínua e capaz de compensar o destilado e o refinado produzido é chamada de estacionária. A figura 26 representa esquematicamente uma destilação fracionada contínua com refluxo. S, Q, C, P e R representam, respectivamente, o ebulidor (caldeira), a coluna, o condensador, o coletor de refluxo e o depósito de produto destilado. A alimentação F é introduzida na coluna, sendo D o destilado, B o refinado (resíduo), L_o o refluxo do destilado e V_s o vapor produzido na caldeira. As condições de operação estacionárias são obtidas após um período inicial de partida em que a coluna funciona a refluxo total (D = 0).



FONTE – LATOURRETTE, 1983

FIGURA 26 - DESTILAÇÃO FRACIONADA CONTÍNUA COM REFLUXO

Conforme descrito por PERRY & CHILTON, (1980) o material da alimentação (F) a ser separado em frações entra por um ou mais pontos ao longo do casco da coluna e em virtude da diferença de densidade entre o vapor e o líquido, este desce pela coluna, cascateando de bandeja para bandeja, enquanto o vapor sobe na coluna, entrando em contato com o líquido.

Ao chegar no fundo da coluna o líquido é parcialmente vaporizado num refervedor ou ebulidor (S), gerando o vapor do refervedor que retorna à coluna. O restante do líquido no fundo da coluna é drenado como produto de cauda. O vapor que atinge o topo da coluna é resfriado e condensado a líquido num condensador. Parte do líquido retorna à coluna como refluxo, para formar a contracorrente líquida. O restante do vapor do topo é recolhido como produto ou destilado de topo.

Este modelo do fluxo global na coluna de destilação indica a existência de correntes e contracorrentes de vapor e de líquido que entram em contato em todas as bandejas ao longo da coluna. As fases vapor e líquido em um dado prato se aproximam do equilíbrio térmico, de pressão e de composição na medida em que o contato entre ambas é eficiente.

Os componentes leves (mais voláteis, com temperatura de ebulição mais baixa) tendem a se concentrar na fase vapor, enquanto os mais pesados (menos voláteis, com ebulição mais alta) tendem para a fase líquida. O resultado destas tendências é uma fase vapor que se torna mais rica nos componentes leves à medida que sobe na coluna e uma fase líquida que se torna mais rica nos componentes pesados em consonância com a sua descida pelas bandejas. A separação global que se consegue entre o produto de topo e o produto de cauda depende principalmente das volatilidades relativas dos componentes, do número de pratos na coluna e da razão entre as taxas de líquido e as taxas de vapor.

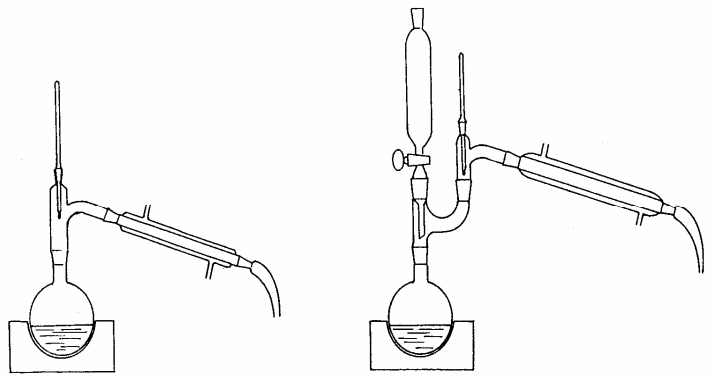
Quando a alimentação é introduzida num ponto mediano da coluna, esta fica dividida numa seção superior, que é freqüentemente denominada a seção de retificação, e uma seção inferior chamada também de seção de extração. Os termos ficam bastante imprecisos nas colunas com alimentação múltipla ou em colunas em que há extração de um produto intermediário mediante uma corrente lateral, além da retirada pelas duas correntes terminais.

2.8.4 - DESTILAÇÃO DESCONTÍNUA

A destilação descontínua é o processo que visa separar uma quantidade específica de um líquido (a carga) em seus componentes. O processamento descontínuo é usado extensamente nos laboratório e nas unidades de pequena produção, em que o mesmo equipamento pode servir para várias misturas, (PERRY & CHILTON, 1980).

Os processos laboratoriais de destilação consistem frequentemente na adição prévia ao destilador da solução a destilar; o destilador não é alimentado durante a destilação e esta é interrompida uma vez obtido o destilado, ou o resíduo, com a composição pretendida. Trata-se de um processo não estacionário, pois as composições de destilado e refinado (ou resíduo) variam com o tempo uma vez que cada porção de destilado é mais rica no componente mais volátil do que o líquido de onde provém. Pretendendo-se mais destilado, a destilação é repetida desde o início. As destilações por batelada são particularmente utilizadas quando envolvem quantidades pequenas de material, sendo, portanto, a sua aplicação predominantemente laboratorial, embora por vezes se utilizem na indústria (LATOURRETTE, 1983).

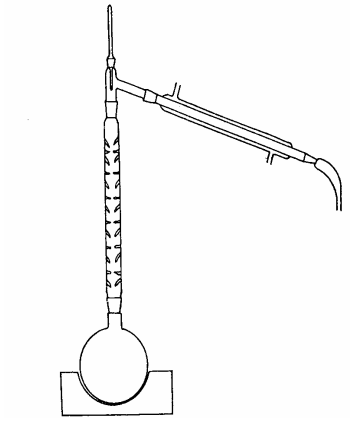
Segundo PERRY & CHILTON, (1980) em muitas instalações o material a ser separado pode conter elevado teor de sólidos ou pode conter alcatrão ou resinas que entupiriam ou incrustariam uma unidade de processamento contínuo. O uso da unidade descontínua pode manter os sólidos separados e possibilitar a respectiva remoção no término do processo. A figura 27 representa exemplos de montagens habituais para destilações simples à pressão atmosférica.



FONTE – LATOURRETTE, 1983

FIGURA 27 - MONTAGEM PARA DESTILAÇÕES SIMPLES À PRESSÃO ATMOSFÉRICA

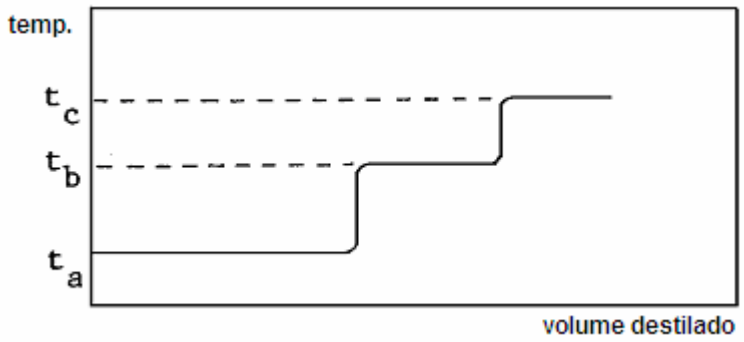
Em laboratórios há uma grande variedade de montagens para se promover uma destilação fracionada, o esquema da figura 28 é o exemplo mais comum utilizado em processos por batelada.



FONTE – LATOURRETTE, 1983

FIGURA 28 – ESQUEMA PARA DESTILAÇÃO FRACIONADA POR BATELADA

Segundo LATOURRETTE, (1983) uma destilação fracionada ideal de uma solução é capaz de produzir frações de destilado a temperaturas definidas (figura 29), ao contrário da destilação normal na qual o gráfico temperatura-volume de destilado geralmente não apresenta um patamar exceto tratando-se de um azeótropo ou de um líquido puro em que a temperatura de ebulição é constante ao longo de toda a destilação.



FONTE – LATOURRETTE, 1983

FIGURA 29 – PERFIL TEMPERATURA & VOLUME DE DESTILAÇÃO FRACIONADA IDEAL

Contudo, o gráfico real temperatura-volume de destilado, na destilação fracionada, afasta-se do indicado, correspondendo às subidas de temperatura a variações apreciáveis

de volume de destilado. Estas zonas correspondem a misturas de componentes com composição variável, e diminuem a eficiência da destilação, devendo ser minimizadas, por exemplo, recorrendo ao isolamento térmico da coluna e ao aumento da razão de refluxo, mas tendo o cuidado de evitar a inundação da coluna a qual reduziria a área de contacto líquido-vapor enquanto a pressão de gás ascendente forçaria o líquido para cima.

2.8.5 - DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

Misturas azeotrópicas caracterizam-se por terem o mesmo teor de seus componentes tanto na fase líquida quanto na fase vapor. Para que uma destilação simples funcione como processo de purificação, é necessário que a fase vapor da mistura seja mais rica no componente que se quer purificar, por exemplo etanol, em comparação com o teor deste mesmo componente na fase líquida. Como uma mistura azeotrópica não apresenta este enriquecimento na fase vapor, não ocorre purificação (STICHLMAIR,1998).

No exemplo do etanol, qualquer tentativa de se purificar o álcool hidratado através de uma destilação simples a concentrações maiores que 96,5°GL é falha, porque o etanol e a água contida nele formam uma mistura azeotrópica (STUPIELLO, 1972)

Para contornar este problema usa-se a destilação azeotrópica. No caso do etanol este método consiste em juntar ao álcool hidratado um composto que forme uma segunda mistura azeotrópica com o etanol e a água, e que seja ao mesmo tempo pouco miscível em água quando frio. Um exemplo de solvente bastante utilizado é o clicohexano que é adicionado no topo da coluna de destilação para formar uma mistura azeotrópica ternária, ciclohexano-água-álcool, com ponto de ebulição inferior ao do etanol anidro (azeótropo de mínimo). Por causa deste ponto de ebulição inferior, a mistura azeotrópica vai para o topo da coluna. O etanol anidro é retirado do fundo da coluna com aproximadamente 99,7°GL (STUPIELLO, 1972)

A mistura azeotrópica ciclohexano-água-etanol retirada do topo é condensada e encaminhada a um decantador instalado na parte superior do corpo da coluna, onde se formam duas fases : uma superior, rica em ciclohexano, que retorna à coluna, e outra inferior, rica em água, que é enviada para uma outra coluna para recuperação do ciclohexano presente na água (STUPIELLO, 1972).

3 - ENSAIOS EXPERIMENTAIS

A seguir será descrita a fase experimental, iniciando-se pela coleta das amostras, passando pelos processos de evaporação e destilação, identificação dos componentes e finalizando nos testes de aplicação.

3.1 – COLETA DE AMOSTRAS

A coleta das amostras foi feita em um tanque de armazenamento de resíduo de óleo fúsel com capacidade aproximada de 100 toneladas e que no momento da amostragem estava com 85 % de sua capacidade. Como o resíduo de óleo fúsel é pouco solúvel em água este tanque apresentava separação de fases, sendo a fase superior rica em compostos orgânicos e a inferior rica em água. Esta separação de fases dificultou a obtenção de uma amostra representativa e por este motivo foram coletadas quatro amostras em diferentes pontos, sendo que a primeira amostragem, chamada de corrida, consistiu em mergulhar no tanque um pescador (figura 30) com um frasco de amostragem que se abriu quando tocou o fundo do tanque, sendo então içado com uma velocidade adequada para que fossem coletadas frações iguais de todos os níveis do tanque. O frasco içado não deveria chegar completamente cheio, se isto tivesse ocorrido a amostra deveria ser descartada e a amostragem repetida.

FIGURA 30 – PESCANTE PARA COLETA DE AMOSTRA

Para a amostragem de fundo foram coletadas duas amostras sendo que para a primeira foi utilizado o mesmo pescante usado para a amostra corrida (figura 30), porém o frasco após tocar o fundo do tanque se abriu e permaneceu em repouso até que estivesse completamente cheio, para então ser içado.

A segunda amostra de fundo foi feita na descarga da bomba de descarregamento onde a amostra foi recolhida em uma bombona plástica.

Para amostragem de topo foi utilizado o mesmo pescante usado para a amostra corrida, entretanto o frasco de coleta desceu aberto e a amostra coletada no nível mais superficial do tanque.

3.2 – EVAPORAÇÃO E DESTILAÇÃO

No planejamento do experimento foi considerado como importante o uso de amostras com propriedades físico-químicas diferentes para que, nos testes de aplicação, se obtivessem formulações diferenciadas, com performances também diferenciadas e a destilação foi o processo escolhido para obtenção destas amostras. Foi necessário fazer uma evaporação prévia da amostra para eliminar compostos pesados (possivelmente sabões, devido à presença de soda) que formaram muita espuma e impossibilitaram uma primeira tentativa de destilação fracionada. A seguir estão descritos os materiais e métodos utilizados na evaporação e na segunda etapa, que foi a destilação fracionada.

3.2.1 - Materiais para evaporação do resíduo de óleo fúsel

Balão de destilação de 2 litros com 3 bocas esmerilhadas (item 2 figura 31)

Condensador de bolas com juntas esmerilhadas (item 5 figura 31)

Cabeça de destilação (tipo pescoço de cisne) com juntas esmerilhadas (item 3 figura 31)

Suporte universal (item 6 figura 31)

Garras e pinças (item 7 figura 31)

Tampos de teflon com flange roscada para fixação termômetro (item 8 figura 31)

Manta elétrica de aquecimento com capacidade para balão de 2 litros (item 1 figura 31)

Variador de voltagem tipo Varivolt potência 1.5 Kva máximo

Termômetro de vidro (imerso no liquido) tipo ASTM 3C de 0 a 400 °C (item 4 figura 31)

Graxa de silicone

Fita de Teflon®

Faixa térmica isolante (item 11 figura 33)

Fita isolante comum (item 9 figura 31)

Tubo de vidro com bico afilado para alimentação de nitrogênio (item 12 figura 33)

Mangueiras de silicone (item 10 figura 31)

3.2.2 - Procedimento para montagem do evaporador

Montado todo o conjunto conforme figura 31 e lubrificadas todas as juntas esmerilhadas com graxa de silicone, para melhorar a vedação e evitar que as juntas se colassem devido a alcalinidade da amostra, foi utilizado fita tipo Teflon®.

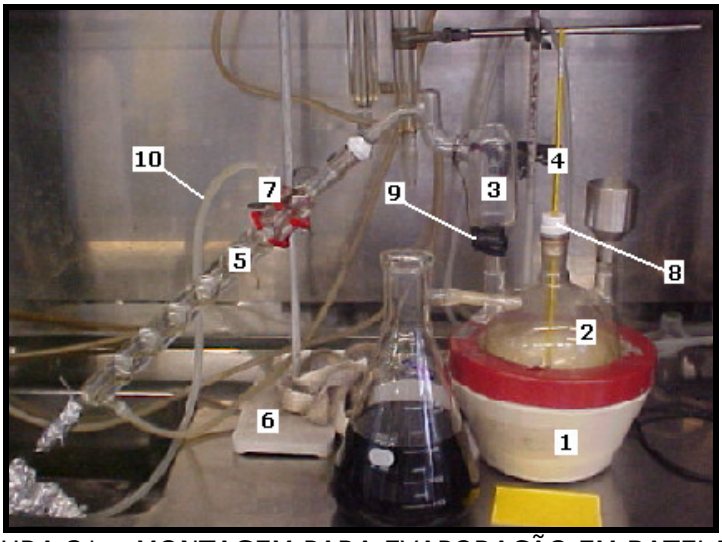


FIGURA 31 – MONTAGEM PARA EVAPORAÇÃO EM BATELADA

Após montar e ajustar o conjunto, as juntas foram reforçadas externamente com fita isolante comum (item 9 figura 31) para que não se soltassem durante a elevação da temperatura.

Na boca central do balão de destilação, foi instalado o termômetro ajustado bem próximo ao fundo do balão e na outra boca foi instalado um tubo de vidro conectado a uma linha de nitrogênio com controle de vazão.

FIGURA 32 – ALIMENTAÇÃO DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO

Após adição da amostra (figura 32) o tubo para injeção de nitrogênio foi ajustado (item 12 figura 33) pouco acima da superfície do líquido.

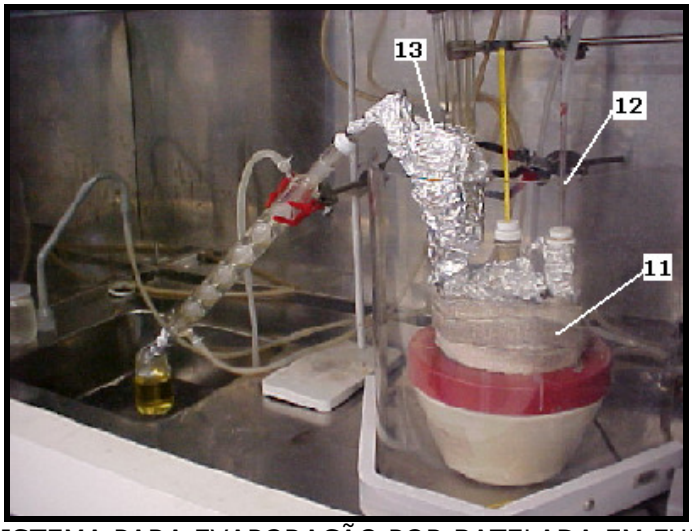


FIGURA 33 – SISTEMA PARA EVAPORAÇÃO POR BATELADA EM FUNCIONAMENTO

A cabeça de destilação (tipo pescoço de cisne) foi isolada com várias camadas de papel alumínio (item 13 figura 33) e o balão de destilação envolto em fita térmica (item 11 figura 33).

3.2.3 - Procedimento para evaporação do resíduo de óleo fúsel

Após todo sistema estar montado e alimentado, iniciou-se o aquecimento ajustando o variador de voltagem e sempre monitorando a temperatura para que a ebulição não fosse turbulenta, evitando assim que o material do balão inundasse a cabeça de destilação e o condensador.

Foram realizadas seis bateladas com aproximadamente 1500 gramas cada uma e retiradas de 5 a 7 frações de 150 mL por batelada mais o resíduo que restou no fundo do balão. Estas frações foram numeradas

A corrente de nitrogênio foi utilizada para minimizar o efeito da formação de espuma nas frações iniciais e para ajudar a arrastar os vapores mais pesados nas frações finais.

Toda a evaporação foi executada à pressão ambiente, sendo registrados os parâmetros mais significativos como temperatura, velocidade de evaporação, formação de espuma, massa carregada de cada batelada e massa de cada fração.

3.3 - DESTILAÇÃO FRACIONADA DO RESÍDUO EVAPORADO

O objetivo da destilação fracionada foi obter amostras com diferentes composições que foram utilizadas para os testes de identificação e aplicação.

3.3.1 - Materiais para a destilação fracionada

A destilação fracionada foi realizada em uma unidade piloto que dispunha de uma coluna de vidro com 2 polegadas de diâmetro e 10 pratos tipo Oldershaw, com sistema digital de controle (SDCD) que permitiu o monitoramento e controle dos parâmetros de temperatura, pressão e razão de refluxo durante todo o processo

A seguir a descrição dos principais equipamentos:

Manta de aquecimento (item1 figura 34)

Balão de destilação de 5 litros com quatro bocas esmerilhadas (item 2 figura 34)

Termo-elemento para medir a temperatura do fundo do balão (item 3 figura 34)

Agitador com controle de velocidade (item 4 figura 34)

Termo-elemento para indicação de temperatura (item 5 figura 34 e figura 35)

Manta isolante (item 6 figura 34)

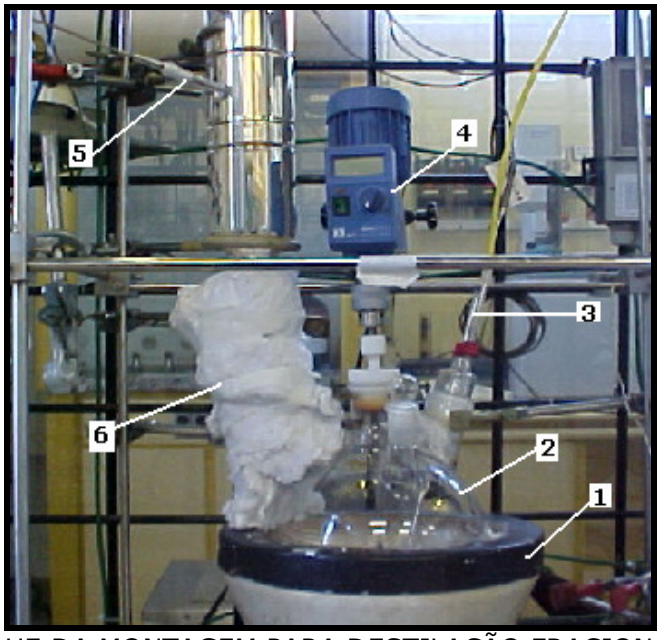


FIGURA 34 – DETALHE DA MONTAGEM PARA DESTILAÇÃO FRACIONADA POR BATELADA

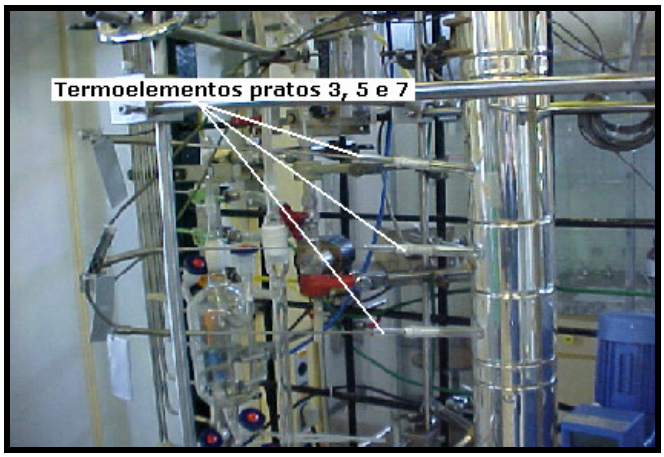


FIGURA 35 – DETALHE TERMO-ELEMENTOS

Cabeça de destilação para a segunda fase (item 7 figura 36)

Sistema para controle de refluxo (item 8 figura 36)

Atuador magnético para controle de refluxo (item 9 figura 36)

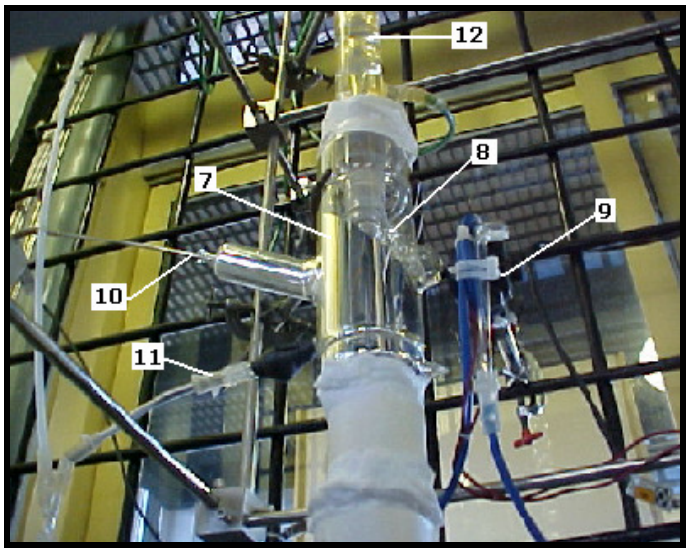


FIGURA 36 – DETALHE DA CABEÇA DE CABEÇA DE REFLUXO

Termo-elemento para medição da temperatura de topo (item 10 figura 36);

Saída para retirada de amostra de topo (item 11 figura 36)

Condensador do 2º estágio (item 12 figura 36)

Quadro de vácuo para retirada de amostras (item 13 figura 37)

FIGURA 37 – DETALHE DO QUADRO DE VÁCUO PARA COLETA DE DESTILADO

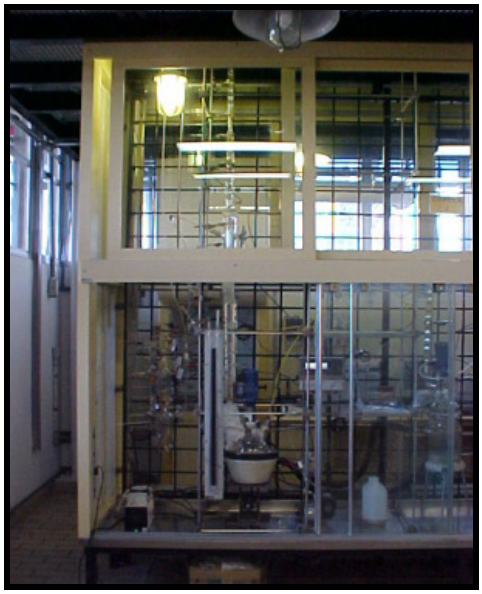


FIGURA 38 – VISÃO GERAL DO EQUIPAMENTO DE DESTILAÇÃO FRACIONADA

Conforme pode ser visualizado na figura 38, todo equipamento foi montado dentro de uma capela com sistema de exaustão.

3.3.2 - Procedimento para destilação fracionada do resíduo evaporado

Após todo sistema ter sido cuidadosamente montado foi feito teste de estanqueidade a 50mmHg e carregados 3800 g de amostra de resíduo de óleo fúsel evaporado no balão. Em seguida a pressão foi ajustada para 100 mmHg e iniciado o aquecimento com a potência da manta ajustada para 50 %. Quando chegou vapor no topo da coluna o controlador de refluxo (L/D) foi acionado e ajustado na razão 1:1. Foram coletadas frações a cada 300 ml de destilado, num total de 13 frações identificadas como "*Refúsel Destilado"* fração 1 a 13, conforme tabela 20 (página 66).

Pelo fato do sistema ser todo de vidro foi definido, por questões de segurança que a temperatura de fundo seria limitada em no máximo 220°C ou até que 90% da carga tenha sido destilada, o que ocorresse primeiro.

Todo o processo de destilação foi controlado e monitorado por um sistema digital (figura 39) que registrou as variações de pressão e temperatura. Também foram registradas a carga carregada, a temperatura e a pressão no momento da coleta das frações.

FIGURA 39 – SISTEMA DIGITAL PARA CONTROLE DA DESTILAÇÃO FRACIONADA

3.4 - ANÁLISE QUALITATIVA POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS.

Foi utilizado um cromatógrafo a gás Agilent modelo 6890, acoplado a um espectrômetro de massas HP-MSD 5973 com analisador quadrupolo adequado para massas moleculares de 20 a 600.

A separação dos componentes foi feita em coluna capilar de sílica fundida CP-SIL 5 marca Chrompack (100% dimetilpolisiloxano) , comprimento 30 metros, diâmetro 0.32 mm e espessura do filme 1.20 microns.

Foi utilizado o programa *"Agilent-Chemstation"* para integração e identificação dos componentes por espectrometria de massas por meio da biblioteca NIST versão 1.6d de 24/06/1994 distribuído pelo Standard Reference Data Program pertencente ao *"National Institute of Stantards and Technology"* dos Estados Unidos da América. As condições do cromatógrafo estão descritas na tabela 7.

TABELA 7 – PARÂMETROS DO GCMS PARA ANÁLISE QUALITATIVA

Parâmetros	Ajuste	Unidade
Temperatura do vaporizador	250	°C
Pressão na cabeça da coluna	12	psi
Purga contínua (hélio)	112	mL/min
Razão de divisão	100/1	
Modo de injeção	split	
Temperatura do detector (MSD)	320	°C
Temperatura da interface	220	°C
Temperatura inicial do forno	100	°C
Tempo inicial	2,0	minutos
Velocidade de aquecimento 1	40	°C/min
Temperatura 2	200	°C
Tempo 2	1,5	minutos
Velocidade de aquecimento 2	20	°C/min
Temperatura final	280	°C
Tempo final	15	minutos

O método de análise cromatográfico foi desenvolvido experimentalmente com a finalidade primordial de separar os componentes mais significativos, evitando a

sobreposição dos mesmos no cromatograma, facilitando assim a interpretação dos espectros de massa.

3.5 - ANÁLISE QUANTITATIVA POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Os principais componentes identificados foram quantificados por cromatografia gasosa em condições analíticas semelhantes às utilizadas na análise qualitativa. As amostras contendo o padrão interno foram injetadas em um cromatógrafo a gás equipado com coluna capilar de alta resolução com fase adequada para análise dos componentes de interesse. Após separação os componentes foram identificados conforme indicado pela espectrometria de massa e quantificados pelo método de padronização interna.

Foram utilizados os seguintes padrões cromatográficos com no mínimo 99% em peso de pureza: etanol, isopropanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol, álcool isoamílico, álcool n-amilico, hexanol, sec-butanol, octanoato de metila, decanoato de metila, dodecanoato de metila e tetradecanoato metila.

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Cromatógrafo gasoso marca HP modelo 6890 equipado com coluna capilar de alta resolução e detector de ionização de chama nas seguintes condições:

TABELA 8 – PARÂMETROS DO CROMATÓGRAFO PARA ANÁLISE QUANTITATIVA

Parâmetros	Ajuste	Unidade
Vazão hidrogênio da chama	30	mL/min
Vazão de ar da chama	350	mL/min
Pressão na cabeça da coluna	25	Kpa
Make-up (nitrogênio)	29	mL/min
Purga de septo (hidrogênio)	3	mL/min
Vazão da coluna (hidrogênio)	0,7	mL/min
Velocidade linear	15	cm/s
Purga contínua (hidrogênio)	107	mL/min
Temperatura do vaporizador	250	℃
Temperatura do detector (FID)	250	℃
Temperatura inicial do forno	100	℃
Tempo inicial	1,5	minutos
Velocidade de aquecimento	40	℃/min
Temperatura final	280	℃
Tempo final	15	minutos

- Software de integração HP Chemstation.
- Microseringa de 5 microlitros.
- Coluna capilar CP-SIL 5 CB marca Chrompack (100% dimetilpolisiloxano) , comprimento 30 metros, diâmetro 0.32 mm e espessura do filme 1.20 microns.
- Balança analítica com precisão de 0,1 mg.
- Frasco do tipo penicilina lacrável com capacidade de 10 ou 15 ml

3.5.1 - Procedimento para análise cromatográfica

Foi preparada uma mistura de calibração pesando-se as massas dos padrões conforme tabela 9.

TABELA 9 – PADRÃO PARA CALIBRAÇÃO CROMATOGRÁFICA

Componente	Massa corrigida, g	Concentração, % peso
etanol	0,0453	4,31
n-propanol	0,0182	1,73
isobutanol	0,3552	33,77
n-butanol	0,0152	1,45
álcool isoamílico	0,4052	38,52
álcool n-amílico	0,0180	1,71
octanoato de metila	0,0638	6,07
decanoato de metila	0,0324	3,08
dodecanoato de metila	0,0343	3,26
tetradecanoato de metila	0,0630	5,99
hexanol - padrão interno	0,1312	
total sem o padrão interno	1,0518	99,89

Foi utilizado como padrão interno o hexanol, adicionado na amostra no momento da análise.

Para calibração foram injetados 0,5 μL da mistura padrão em duplicata nas condições indicadas na tabela 8 e os valores de fatores de resposta e tempos de retenção são apresentados na tabela 10.

TABELA 10 – TEMPOS DE RETENÇÃO E FATORES DE RESPOSTA

Componente	Tempo de retenção, minutos	Fator de resposta
etanol	1,9220	2,90260E-05
n-propanol	2,1620	2,26052E-05
isobutanol	2,4170	1,91324E-05
n-butanol	2,5870	2,02341E-05
álcool isoamílico	3,0260	1,89316E-05
álcool n-amílico	3,2360	1,75291E-05
hexanol - Padrão interno	4,0190	1,79212E-05
octanoato de metila	6,0690	1,86970E-05
decanoato de metila	7,6730	1,63770E-05
dodecanoato de metila	9,2670	1,48087E-05
tetradecanoato de metila	10,8230	1,40929E-05

Nas amostras analisadas por espectrometria de massa não foram identificadas quantidades significativas de ésteres metílicos, entretanto o padrão de calibração foi feito com estes componentes (pois estavam disponíveis) para que seus fatores de correção fossem utilizados para quantificar os ésteres amílicos, esta tentativa foi abandonada porque os fatores de correção variaram significativamente com o aumento do peso molecular como demonstrado na tabela 10. Nas amostras analisadas os componentes de maior interesse são os ésteres de amila e por este motivo foi utilizado o fator de resposta do álcool isoamílico para fazer a quantificação dos componentes. Após a calibração as amostras foram pesadas em balança analítica aproximadamente 1 grama de cada amostra e adicionado cerca de 0.13 g de Hexanol como padrão interno, em seguida as amostras foram injetadas no cromatógrafo nas mesmas condições da calibração e quantificadas pela técnica de padronização interna.

3.6 - TESTES DE APLICAÇÃO

O conhecimento da composição do resíduo de óleo fúsel como sendo majoritariamente uma mistura de ésteres graxos direcionou a revisão bibliográfica desta dissertação para o estudo dos ésteres e suas propriedades, onde foram encontradas citações sobre aplicação dos ésteres graxos como plastificantes ou coalescentes na produção de tintas (FAZENDA, 1993), (STOCK, 1962), (AMARAL, 1980).

Para testar uma possível aplicação como coalescente, foram preparadas formulações de tinta com diferentes amostras derivadas do resíduo de óleo fúsel e medida sua aplicabilidade por meio de ensaios físico-químicos, usualmente empregados na indústria de tintas.

Para medir o desempenho destas formulações foi utilizado como referência um produto já consagrado no mercado conhecido comercialmente como Texanol que é um coalescente auxiliar para tintas látex, com evaporação lenta e insolúvel em água. Ele proporciona boas características de desempenho, como resistência à fricção, desenvolvimento da cor e estabilidade na embalagem para as tintas. É um coalescente auxiliar para polímeros de emulsão e possui estabilidade hidrolítica, possibilitando sua utilização com uma ampla variedade de emulsões de látex, inclusive acrílica de alto pH utilizados neste trabalho, (EASTMAN, 2006).

3.6.1 ESCOLHA DAS AMOSTRAS PARA OS TESTES DE APLICAÇÃO

As amostras escolhidas para os testes de aplicação foram as seguintes:

- Refúsel evaporado (ver item 4.2 página 62 ou tabela 19 página 65);
- Refúsel destilado fração 4 (ver item 3.3.2 página 45 e tabela 20 página 66);
- Refúsel destilado fração 9 (ver item 3.3.2 página 45 e tabela 20 página 66);
- Refúsel destilado média (de porções iguais) de todas as frações entre 3 a 13 (ver item 3.3.2 página 45 e tabela 20 pagina 66);
- Texanol (ver item 3.6 página 50)
- Formulação base (ver item 3.6.2 e tabela 11 página 51)

Foram escolhidas estas amostras com o intuito de verificar as alterações das propriedades de aplicação com a variação da composição. Não foram testadas amostras

do resíduo de óleo fúsel tal qual, por causa das consideráveis concentrações de voláteis como o etanol e água e também devido à presença de compostos pesados que foram desprezados como resíduo, nos processos de evaporação e destilação e portanto sua composição não foi estudada, como já descrito em seções anteriores.

3.6.2 PREPARO DAS FORMULAÇÕES DE TINTA PARA OS TESTES DE APLICAÇÃO

Cada amostra foi testada nas concentrações de 1% e 2% em peso adicionadas na formulação base indicada na tabela 11 que é uma sugestão emprega pela Oxiteno para formular látex acrílico semi-brilho. A mistura considerada como base (isenta de plastificante) leva todos os componentes exceto a amostra. O componente identificado como emulsão acrílica estirenada é um ligante conhecido comercialmente por Acronal 295 D fabricado pela BASF e é empregado na fabricação de tintas látex, massas de recobrimento, materiais de fibras, aglomerados e para recobrimento de tecidos. É uma dispersão aquosa aniônica de um copolímero acrílico-estireno, isenta de plastificantes (BASF, 2004).

TABELA 11 – COMPOSIÇÃO DA FORMULAÇÃO BASE PARA TESTE DE DESEMPENHO

Matéria - Prima	% Peso
Nitrito de Sódio	0,03
Tetrapirofosfato de Sódio	0,05
HEC - Hidroxietilcelulose	0,15
Monoetilenoglicol	1,5
Amina	0,45
Ultrasperse PA 44	0,35
Renex 95	0,15
Antiespumante	0,1
Bactericida	0,15
Fungicida	0,05
Dióxido de Titânio	21,5
Caulim	3,5
Carbonato de Cálcio Precipitado	1,5
Acronal 295 D (Emulsão Acrílica Estirenada)	35.00
Antiespumante	0,25
AMOSTRA A SER TESTADA	1,0 OU 2,0
Modificador Reológico Primal RM 5	2,3
Espessante Acrílico Primal TT935	0,3
Água Potável	30,67

FONTE – Formulação sugerida, (OXITENO, 2006)

Com as amostras incorporadas de maneira idêntica na formulação da tabela 11 foram executados os seguintes ensaios: temperatura mínima de formação de filme (TMFF), densidade, lavabilidade, opacidade, brilho e viscosidade, além pH, e aparência após teste de estabilidade a 60°C. Somente o ensaio TMFF foi executado com formulações que continham 1 e 2 % em peso de amostra. Os demais ensaios foram feitos nas formulações que continham 2% em peso de amostra. Todos os ensaios serão descritos a seguir.

3.6.3 - TEMPERATURA MÍNIMA DE FORMAÇÃO DE FILME

A integridade satisfatória do filme de emulsões de pintura requer que enquanto a fase aquosa evapora a porção resinosa do veículo coalesça num filme contínuo. Baixa temperatura prejudica a fluidez da partícula de resina e sendo assim, sua habilidade de coalescer. Portanto veículos capazes de suportar baixas temperaturas são requeridos e a TMFF é um importante aspecto de qualidade dos veículos de emulsão (ASTM D 2354,1998).

Segundo FAZENDA, (1995) é difícil classificar o melhor coalescente para cada sistema polimérico, haja vista que cada sistema tem um determinado coalescente cuja performance é melhor. Baseando-se nesta realidade pode-se destacar alguns critérios dos mais significativos a serem levados em consideração na escolha do coalescente :

- O coalescente deve ser um bom solvente para o polímero dado;
- Deve ser facilmente incorporado ao sistema e se deixar absorver com as partículas de polímeros, sem influenciar a estabilidade do sistema;
- Deve ter alto ponto de ebulição e não formar nenhum ponto azeótropo com a água para não se volatilizar juntamente com ela;

- Também é importante e estabilidade de hidrólise do agente coalescente. De outro modo poderia ocorrer na estocagem por períodos mais longos, uma piora ou perda das características de coalescência.

A formação do filme das resinas obtidas pelo processo de emulsão ocorre por coalescência, ou seja, à medida que a água evapora ou é absorvida pelo substrato, as partículas se fundem, formando uma película homogênea e contínua. A coalescência não envolve modificações químicas, porém, uma má formação do filme pode resultar em tintas com propriedades muito aquém daquelas pré-estabelecidas (FAZENDA, 1995).

Neste método de teste a temperatura mínima de formação de filme (TMFF) é determinada por observação visual de quebra ou branqueamento em filmes secos sobre um substrato que tenha um gradiente de temperatura controlado (ASTM D 2354,1998).

3.6.3.1 - Materiais e procedimentos para determinar a TMMF

Para este teste foi utilizado o equipamento RHOPOINT modelo MFFT-60 (figura 40) onde a amostra foi aplicada de modo uniforme sobre uma placa provida de controle eletrônico de temperatura com resfriamento numa das extremidades e aquecida na extremidade oposta, capaz de proporcionar um gradiente de temperatura controlada e medido ao longo da placa que é dividida em 10 zonas.

FIGURA 40 – EQUIPAMENTO PARA MEDIR A TMFF MODELO MFFT-60

O gradiente de temperatura foi programado conforme o resultado esperado na amostra a ser ensaiada conforme tabela 12.

TABELA 12 – PROGRAMAS DE TEMPERATURA PARA EQUIPAMENTO MODELO MFFT-60

Modelo MFFT - 60	Programa de Temperatura Padrão					
	Range 1	Range 2	Range 3	Range 4	Range 5	Range 6
Temperatura da extremidade direita,°C	+ 13	+ 18	+ 23	+ 33	+ 50	+ 60
Temperatura da extremidade esquerda, °C	- 5	0	+ 5	+ 15	+ 23	+ 33

FONTE – Manual do fabricante RHOPOINT INSTRUMENTATION LTD, 1995.

Depois de o filme ter secado, procurou-se por descontinuidades evidenciadas por branqueamento ou quebra, ou ambos onde, como resultado foi considerado a menor temperatura na qual o filme ainda era contínuo como sendo a temperatura mínima de formação de filme, conforme pode ser visualizado na figura 40 acima.

3.6.4 - RESISTÊNCIA À LAVABILIDADE

A durabilidade de uma tinta látex pode ser avaliada pela sua resistência à abrasão que pode ser medida por um ensaio que emprega um equipamento capaz de reproduzir condições severas de lavabilidade por meio de uma escova que oscila sobre o filme de tinta até desgastá-lo e o resultado é obtido em número de ciclos, quanto mais ciclos mais resistente é o filme de tinta, (NBR 14940, 2003).

3.6.4.1 - Materiais e procedimentos para o teste de resistência à lavabilidade

As formulações ensaiadas foram homogeneizadas e estendidas sobre uma placa de PVC, utilizando um extensor no sentido longitudinal da placa com tempo de extensão de 3 a 5 segundos e posta a secar por sete dias em ambiente com troca de ar à temperatura de (25 ± 2°C) e umidade relativa de (60 ± 5)% sobre uma superfície nivelada. Para este ensaio foi utilizado o equipamento Abrasion Tester modelo AG 8100 (figura 41) onde a placa de PVC com o filme de tinta foi devidamente fixada e no centro desta placa foi inserido um calço de borracha para aumentar a área de atrito e antes da escova ser

acionada, foi adicionada sobre a superfície do filme de tinta 10 gramas de pasta abrasiva (composição tabela 13) e 5 mL de água.

TABELA 13 – COMPOSIÇÃO DA PASTA ABRASIVA PARA ENSAIO DE RESISTÊNCIA À LAVABILIDADE

Componente	Massa, % peso	Observação
Água destilada	49,8	
Hidroxi-etil-celulose	0,9	viscosidade 4000 a 6000 cp (solução aquosa)
Antiespumante	0,1	
Nonilfenol etoxilado	2,0	9 a 10 moles de óxido de eteno
Hexametafosfato de sódio	2,0	
Bactericida	0,2	
Quatzo # 400	45,0	sem retenção na peneira de 400 mesh

O equipamento foi então acionado e as passadas da escova sobre a superfície do filme de tinta foram contadas como ciclo, (NBR 14940, 2003).

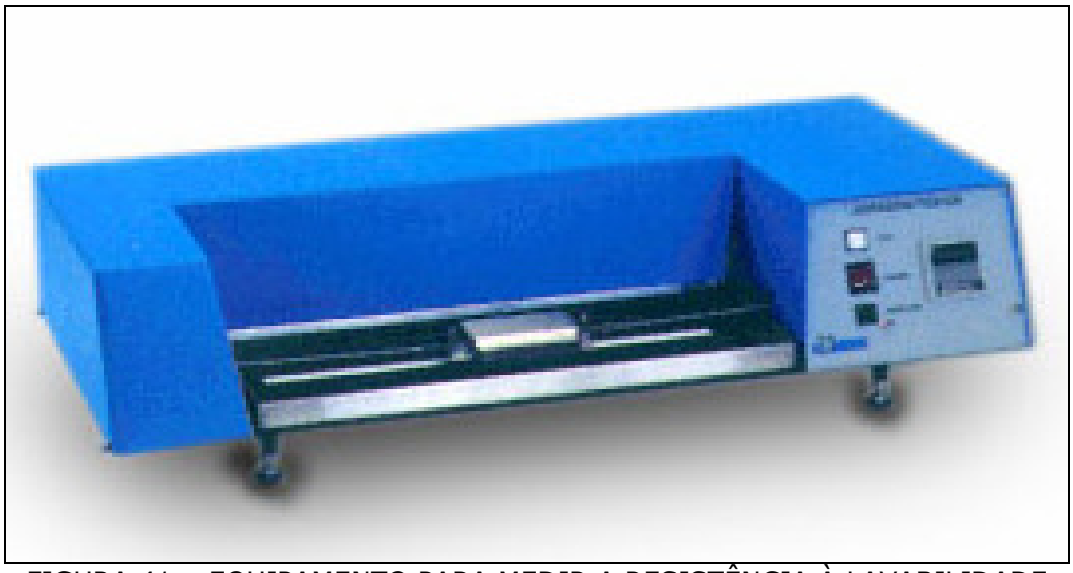


FIGURA 41 – EQUIPAMENTO PARA MEDIR A RESISTÊNCIA À LAVABILIDADE

O ensaio foi finalizado quando se obteve um desgaste na forma de uma linha contínua na película sobre o ressalto (figura 42)

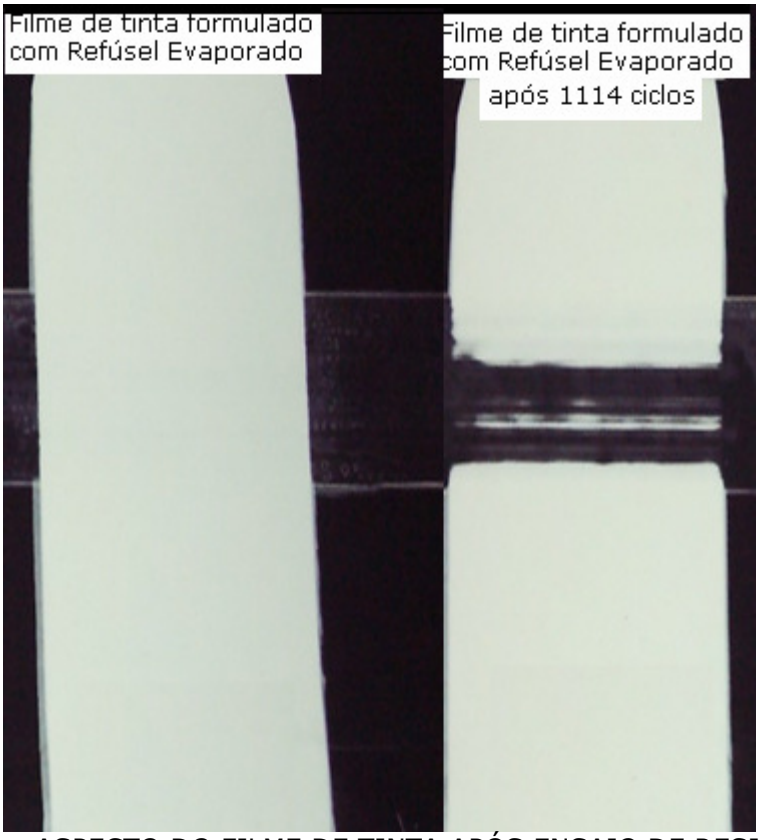


FIGURA 42 – ASPECTO DO FILME DE TINTA APÓS ENSAIO DE RESISTENCIA À LAVABILIDADE

3.6.5 - DETERMINAÇÃO DE BRILHO

O brilho é uma medida importante para avaliação do desempenho de películas de tintas e vernizes para construção civil e o método descrito a seguir se baseia na medida fotoelétrica da luz incidente nos ângulos de 20, 60 e 85 graus diretamente na superfície da película, (Projeto ABNT 02:115.29-007, 2004).

3.6.5.1 - Materiais e procedimentos para a determinação de brilho

As formulações ensaiadas foram homogeneizadas e aplicadas com um extensor sobre uma placa de vidro plano e secas por 24 horas na posição horizontal em ambiente com troca de ar, à temperatura de 25±2°C e umidade relativa de 60±5%. Foram preparadas duas placas para cada formulação, sendo uma com espessura de 150 microns e outra com espessura de 75 microns.

Para a medida do brilho foi utilizado o equipamento modelo BYK-Micro-Tri-Gloss (figura 43) capaz de medir nos ângulos de 20°, 60° e 85°C.

FIGURA 43 – EQUIPAMENTO PARA MEDIÇÃO DE BRILHO MODELO BYK-MICRO-TRI-GLOSS

3.6.6 - DETERMINAÇÃO DA DIFERENÇA DE COR

O método que será descrito a seguir tem como finalidade avaliar a diferença de cor entre superfícies pintadas, não fluorescentes, através de medida instrumental visando avaliar o desempenho de tintas para construção civil, (Projeto ABNT 02:115.29-30,2002). Para as amostras analisadas a diferença de cor foi interpretada como mais escura/mais clara e os resultados expressos como opacidade.

3.6.6.1 Materiais e procedimentos para determinação da diferença de cor

As formulações ensaiadas foram homogeneizadas e aplicadas com um extensor sobre uma cartela Leneta (folha de PVC, figura 44) forma WB e colocados na posição horizontal, à temperatura de 25± 2°C e umidade relativa de 60 ±5% por 10 minutos e em seguidas foram secas em estufa com circulação de ar, à temperatura de 55 ±5°C por 30 minutos. Foram preparadas duas cartelas para cada formulação, sendo uma com espessura de 150 microns e outra com espessura de 75 microns.

Para medida da opacidade foi utilizado o equipamento modelo BYK-Color-Sphere (figura 44) capaz de detectar 3 funções de onda, que representam a sensibilidade do olho humano para as cores primárias (vermelho, verde, azul) e escala de preto a branco, com valores de 0 (preto) à 100 para branco.

FIGURA 44 – EQUIPAMENTO PARA MEDIR A OPACIDADE MODELO BYK-COLOR-SPHERE

3.6.7 - DETERMINAÇÃO DA CONSISTÊNCIA

A viscosidade de uma tinta é importante para a aplicação. A tinta deve ser fluida o suficiente para aplicação sem escorrimento em superfícies verticais. Por outro lado, uma tinta muito viscosa também trará comprometimentos na aplicação, diretamente relacionados com alastramento e nivelamento. A determinação da viscosidade depende da natureza da tinta, se ela tiver comportamento newtoniano, pode-se determinar a viscosidade pelos métodos do Copo Ford n° 4 ou pelo método Krebs-Stormer. Para tintas tixotrópicas, o método Brookfield é mais adequado. Em qualquer um desses métodos, a temperatura durante a execução é um fator muito importante. Pequenas variações na temperatura podem causar grandes alterações na viscosidade, (ASTM D 562, 2005).

3.6.7.1 - Materiais e procedimentos para determinação da consistência

A medida de viscosidade foi realizada conforme a norma ASTM D562 (2005) que determina o uso de um viscosímetro Stormer (figura 45) em conjunto com a carta de interpolações de Krebs. O aparelho é constituído de uma haste com duas pás, acionada por ação de um peso que a faz girar. A haste e o viscosímetro têm os detalhes de construção fixados na norma ASTM D562. A viscosidade, no caso, é a resistência oferecida pela tinta ao giro da haste. Quanto mais viscosa a tinta, maior foi o peso necessário para girar a haste. O peso e o tempo, em segundos, necessários para que a haste executasse 100 revoluções, forneceram através de tabela a correspondente unidade Krebs (UK) de viscosidade.

FIGURA 45 – VISCOSÍMETRO STORMER

Para execução do ensaio foram transferidos 500 mL de cada amostra para um frasco de lata com diâmetro de 85 mm e a temperatura condicionada para 25 °C. A faixa ideal de trabalho do aparelho era de 27 a 33 segundos, seja qual fosse o peso necessário, para completar as 100 revoluções, conforme descrito no procedimento ASTM D562.

3.6.8 – DETERMINAÇÃO DO pH, DENSIDADE E APARÊNCIA.

A medida do pH teve como objetivo observar o comportamento das formulações quanto a estabilidade química, um decréscimo do pH poderia significar degradação dos ésteres com possível formação de ácidos. Variações na aparência como separação de fases, alterações na cor ou a formação de grumos também foram observadas.

3.6.8.1 - Materiais e procedimentos para determinação do pH, densidade e aparência.

A determinação do pH não necessitou nenhum procedimento especial e as amostras foram medidas diretamente em um potenciômetro com eletrodo combinado de vidro. O ensaio de aparência foi visual e a densidade medida em um densímetro automático a 25°C.

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - RESULTADOS PRELIMINARES E ESCOLHA DA MELHOR AMOSTRA PARA ESTUDO

Conforme já descrito anteriormente, foram coletadas quatro amostras que foram analisadas previamente para que se pudesse eleger a mais adequada às finalidades do experimento, conforme tabela 14:

TABELA 14 – RESULTADOS PRELIMINARES PARA ESCOLHA DA MELHOR AMOSTRA

Amostra	Água, % peso		pH, tal qual, 25°C		Alcalinidade, NaOH, %peso		Densidade, g/cm³	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Topo do tanque	6,53	6,26	9,4	9,4	0,42	0,44	0,8745	0,8726
Amostra corrida	7,83	34,38	9,3	9,5	0,49	0,43	0,8804	0,9465
Bomba de descarregamento	64,40	64,60	9,6	9,7	0,32	0,31	0,9916	0,9923
Fundo do tanque	42,05	44,61	9,6	9,7	0,43	0,37	0,9748	0,9753

Como as amostras apresentaram separação de fases, as análises preliminares foram feitas em duplicata sendo que, nas colunas identificadas como "1" estão os resultados da fase superior rica em compostos orgânicos e nas colunas identificadas como "2" estão os resultados da fase inferior, rica em água. A amostra escolhida para a realização dos experimentos foi a do topo do tanque, pois se apresentou homogênea e com maior concentração de orgânicos.

Definida a melhor amostra, foram então coletados, mais 20 litros e analisada sua composição por cromatografia gasosa (tabela 15) para se saber a proporção dos componentes a serem identificados no decorrer do estudo. Os valores obtidos indicaram que a amostra escolhida possuía aproximadamente 75 % em peso de componentes desconhecidos, cujos ensaios para identificação e quantificação serão descritos a seguir.

TABELA 15 – COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA DO TOPO DO TANQUE

Componentes	Amostra 1, %p	Amostra 2, %p
etanol	2,29	2,22
n-propanol	0,48	0,48
isobutanol	7,22	7,12
n-butanol	3,04	3,02
álcool isoamílico	5,21	5,18
álcool n-amílico	<0,10	<0,10
não identificados	75,03	75,52
água, (Karl Fisher)	6,53	6,26

O método cromatográfico empregado foi o mesmo utilizado na análise quantitativa e nas mesmas condições descritas anteriormente, na tabela 8.

4.2 - RESULTADOS DA EVAPORAÇÃO DO RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL

O processo de evaporação foi bastante dificultado pela natureza da amostra, sendo que a primeira batelada teve que ser descartada, pois após o recolhimento da primeira fração (aproximadamente 150 mL) houve intensa formação de espuma, que foi se adensando e se fechando sobre a superfície do líquido, até interromper o fluxo de vapor que, por sua vez, com o aumento da temperatura, acabou por romper esta camada de forma brusca inundando todo o sistema. Para contornar este problema nas outras bateladas foi utilizada a injeção de nitrogênio sobre esta camada de espuma impedindo que a mesma se fechasse, mantendo o fluxo de vapor para o condensador. Foi observado também que entre a 2ª e 3ª fração a temperatura atingiu aproximadamente 220 °C e a camada de espuma se dissipou completamente. Após a 3ª fração a injeção de nitrogênio foi posicionada no fundo do balão para auxiliar no arraste dos vapores e aumentar a velocidade da evaporação até seu término.

A tabela 16 apresenta os parâmetros e principais eventos ocorridos na evaporação da 2ª batelada sendo que, as outras 5 bateladas apresentaram as mesmas características.

TABELA 16 - REGISTRO DOS EVENTOS DA EVAPORAÇÃO 2ª BATELADA

Data	21/6/2005				
Batelada n°	2				
Massa carregada, g	1487 g				
Pressão	698 mm Hg				
Termômetro	ASTM 3C				
Observações	**Hora**	**t, °C**	**% aquecimento**	**Nitrogênio**	**massa, g**
Aquecimento inicial	19:30	32	80	não	
Em aquecimento	20:08	53.5	140	não	
Em aquecimento	21:15	67.0	200	não	
Em aquecimento	20:20	90.8	140	não	
Inicio da evaporação	20:22	92.6	140	não	
Inicio da evaporação	20:32	96.1	180	não	
Retirada a 1ª fração	20:45	121.0	180	não	175
Formação descontrolada de espuma, o aquecimento foi cortado					
Destilação reiniciada	21:15	68	200	alta vazão na superfície	
Liberação de fumos brancos	21:20	170	200	alta vazão na superfície	
Retirada da 2ª fração	21:40	201.4	200	alta vazão na superfície	154
Espuma dissipada, evaporação lenta	21:45	228	200	injeção submersa com vazão reduzida	
Aumento da vazão da evaporação	21:50	266	200	injeção submersa com vazão reduzida	
Alta vazão de evaporação	21:53	270	200	injeção submersa com vazão reduzida	
Retirada a 3ª fração	22:00	280	200	injeção submersa com vazão reduzida	156
Retirada 4ª fração	22:07	287.8	200	injeção submersa com vazão reduzida	215
Presença de gotas de água no destilado, possível degradação	22:10	293	200	injeção submersa com vazão reduzida	
Retirada 5 ª fração	22:15	301.3	200	injeção submersa com vazão reduzida	175
Retirada 6ª fração	22:25	344.5	200	injeção submersa com vazão reduzida	168
Retirada 7ª fração	22:40	400	200	injeção submersa com vazão reduzida	153
Finalizada a destilação	22:45		0	injeção submersa com vazão reduzida	
Resíduo de fundo					291

O aspecto das frações pode ser visualizado na figura 46 onde a primeira fração, mais clara apresentou separação de fases devido a presença de água.

O resíduo que sobrou no fundo do balão de destilação apresentava coloração negra com textura de cera endurecida mas tornava-se fluido em torno de 60 °C, sendo facilmente removido por lavagem com água quente. Este resíduo foi desprezado.

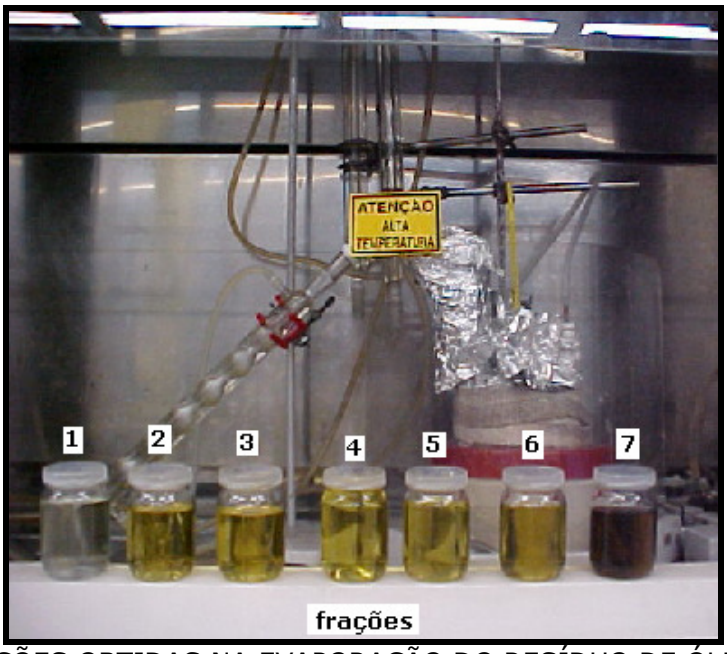


FIGURA 46 – FRAÇÕES OBTIDAS NA EVAPORAÇÃO DO RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL

O rendimento do somatório das frações evaporadas desta batelada foi de 80.4% em peso (tabela 17). As outras cinco bateladas apresentaram resultados semelhantes.

TABELA 17 - RENDIMENTO DA EVAPORAÇÃO 2ª BATELADA

	Massa gramas	Rendimento % peso
Carga alimentada	1487	
Frações	1196	80,4
Resíduo	99	6,7
Perdas	192	12,3

A perda pode ser atribuída aos fumos brancos liberados na fase de formação de espuma, quando foi necessário aumentar a vazão de nitrogênio e com isto os vapores passaram muito rápido pelo condensador, não havendo contato suficiente para troca de calor e condensação destes fumos que foram arrastados para fora do sistema.

Na tabela 18 estão os resultados da composição da primeira fração de 3 das 6 bateladas evaporadas e que não foram consideradas interessantes para as próximas fases do experimento por apresentarem composição conhecida, grande quantidade de água e de álcoois e por apresentar separação de fases.

TABELA 18 – COMPOSIÇÃO DA 1ª FRAÇÃO EM TRÊS DAS BATELADAS EVAPORADAS

	Primeiras frações, % em peso.		
Componentes	2ª batelada	5ª batelada	6ª batelada
etanol	14,22	14,56	13,69
n-propanol	2,14	2,03	2,12
isobutanol	27,24	26,38	28,85
n-butanol	8,73	8,68	9,91
álcool isoamílico	8,82	10,00	11,01
álcool n-amílico	<0,10	<0,10	<0,10
água,(Karl Fisher)	38,65	38,15	34,22

O método cromatográfico empregado foi o mesmo utilizado na análise quantitativa e nas mesmas condições descritas na tabela 8.

Para a próxima etapa de evaporação foram descartadas as 1ª frações de cada batelada e misturadas todas as demais, na tabela 19 estão os resultados da composição cromatográfica e o teor de água. Esta mistura foi identificada como refúsel evaporado.

TABELA 19 – COMPOSIÇÃO DA MISTURA DAS FRAÇÕES EVAPORADAS (REFÚSEL EVAPORADO)

Componentes	Resultados, % em peso
etanol	0,11
n-propanol	0,10
isobutanol	2,11
n-butanol	1,37
álcool isoamílico	4,81
álcool n-amílico	<0.10
água, (Karl Fisher)	0,58
não identificados	90,72

O objetivo da evaporação foi atingido, pois com a separação do resíduo de fundo e de boa parte da água e dos álcoois leves, aumentou-se a concentração dos componentes não identificados, que passou de 75 % para aproximadamente 90 % em peso.

4.3 - RESULTADOS DA DESTILAÇÃO FRACIONADA DO RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL EVAPORADO

Conforme descrito nos itens 3.2 e 4.2 para a etapa de destilação fracionada foi utilizada a mistura das frações obtidas na evaporação pois, nas quatro primeiras tentativas de destilação do resíduo de óleo fúsel tal qual, ocorreu formação de espuma que inundou a coluna impedindo a destilação.

TABELA 20 - REGISTRO DOS EVENTOS DA DESTILAÇÃO FRACIONADA

	Data	14/7	14/7	14/7	14/7	14/7	14/7	14/7	14/7
	Hora	18:42	19:03	19:48	20:01	21:15	21:52	23:10	23:35
Fração			1ª	2ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª
Pressão	mmHg	98.4	99.6	98	99	99	100.1	99.2	99.2
Variac-Va	escala	50	50	50	50	60	60	60	60.0
L/D		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Prato 7	°C	36.3	57.2	63.6	67.6	106.2	140.1	152,5	159.7
Prato 5	°C	39.4	59.6	67.8	70.8	109.2	144.8	157.0	165.2
Prato 3	°C	42.7	66.7	73.9	79.9	124.4	160.5	173.0	181.6
Fundo	°C	90.6	103.5	128.4	135.3	186.8	205.7	214.0	218.9
Massa	g		42,10	233,20	48,50	247,60	259,40	253,30	251,80
	Data	15/7	15/7	15/7	15/7	15/7	15/7	15/7	
	Hora	00:04	01:33	02:28	03:21	04:15	05:22	07:45	
Fração		7ª	8ª	9ª	10ª	11ª	12ª	13	
Pressão	mmHg	98.9	22.9	23.1	23.7	24.1	22.1	20.8	
Variac-Va	escala	60.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	55.0	
L/D		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
Prato 7	°C	168.1	138.8	136.6	138.1	134.3	122.2	134.7	
Prato 5	°C	173.3	144.7	145.9	146.7	141.9	135.7	147.4	
Prato 3	°C	189.2	158.6	160.4	162.0	161.6	163,8	174.5	
Fundo	°C	224.2	191.1	194.2	198.4	202.8	210.6	219.0	
Massa	g	257,80	258,50	256,60	260,00	257,20	255,20	271,80	

Na tabela 20 estão registrados os principais eventos e parâmetros da destilação sendo que, após a 7ª fração, a temperatura de fundo já estava muito além do limite estabelecido de 220°C e foi necessário reduzir a pressão para continuar a destilação.

A grande variação no perfil da coluna de destilação (figura 47) foi uma indicação de que se estava obtendo frações com composições diferentes umas das outras, com isto o objetivo desta etapa foi atingido.

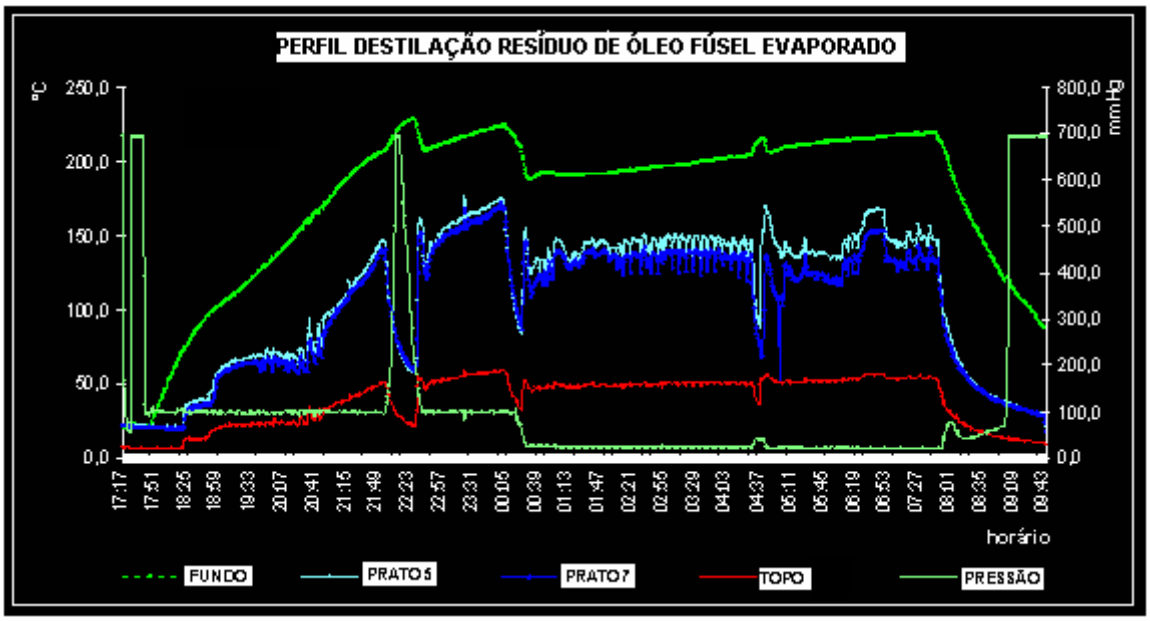


FIGURA 47 – PERFIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO DA DESTILAÇÃO FRACIONADA

Na tabela 21 podemos verificar o percentual de recuperação das frações da destilação sendo que as perdas foram atribuídas aos sucessivos processos de transferência de volume e a um vazamento ocorrido na mangueira que ligava a saída do destilado ao quadro de vácuo que superaqueceu e precisou ser substituída entre as frações 4 e 5.

TABELA 21 – RENDIMENTO DA DESTILAÇÃO FRACIONADA

	Massa (em gramas)	Recuperado (% peso)
Carga alimentada	3806	
Frações	3153	82,8
Resíduo	600	15,8
Perdas	53	1,4

O resíduo de fundo não foi destilado até o fim por limitações do equipamento no que se referia a temperatura e pressão. O resíduo de fundo era de cor âmbar escura e manteve-se líquido mesmo após o resfriamento do sistema.

4.4 - RESULTADOS DA ANÁLISE QUALITATIVA POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Considerando todas as amostras analisadas foram detectados aproximadamente 80 componentes voláteis diferentes sendo que, 27 foram identificados e quantificados.

A figura 48 é o cromatograma da amostra identificada como "Refúsel Tal Qual", obtido no espectrômetro de massas e a figura 49 representa o espectro de massas referente ao componente eluído no tempo de retenção 11.24 minutos e que foi identificado como decanoato de 3-metilbutila.

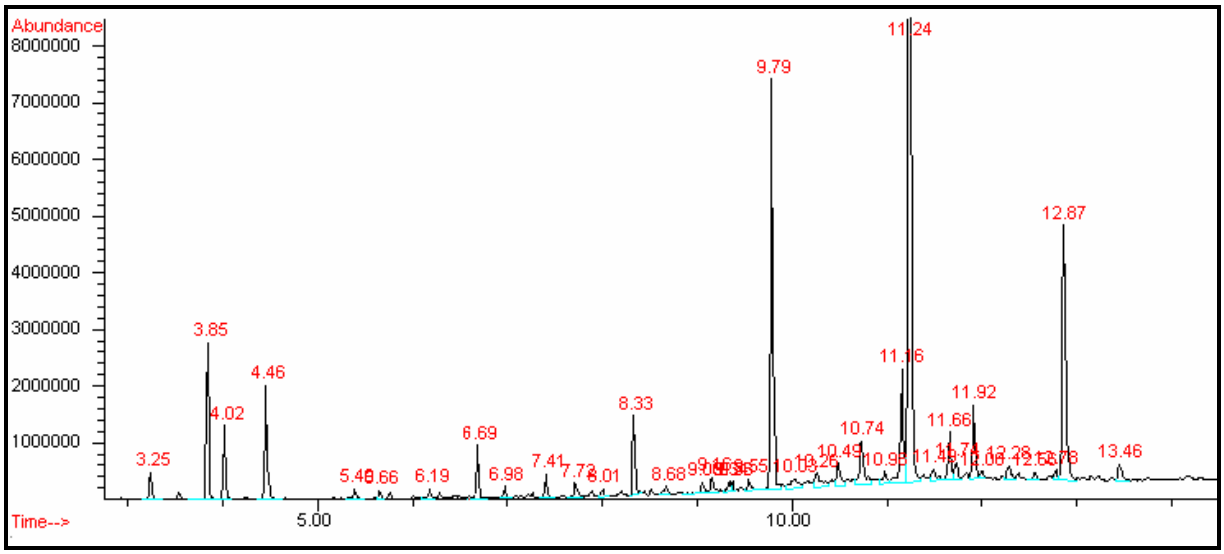


FIGURA 48 - CROMATOGRAMA TÍPICO REFUSEL TAL QUAL

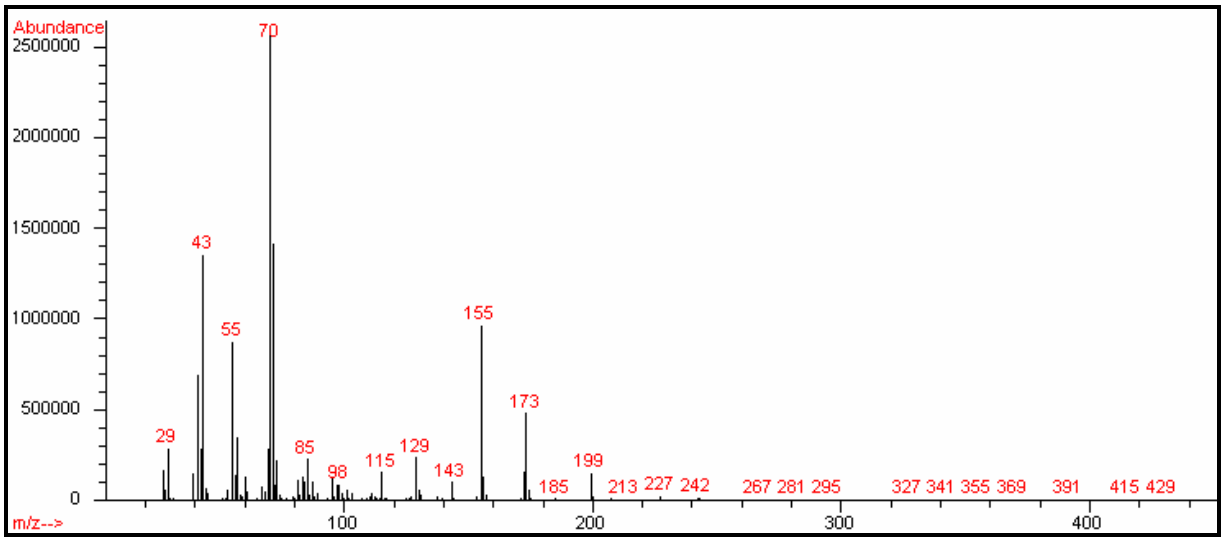


FIGURA 49 - ESPECTRO DE MASSAS DO DECANOATO DE 3-METILBUTILA

A seguir, as figuras 50 a 57 são os cromatogramas e respectivos espectros de massas obtidos da amostra de "refúsel tal qual", para identificação dos principais componentes.

O componente identificado em cada figura está destacado por um circulo pontilhado ou seta.

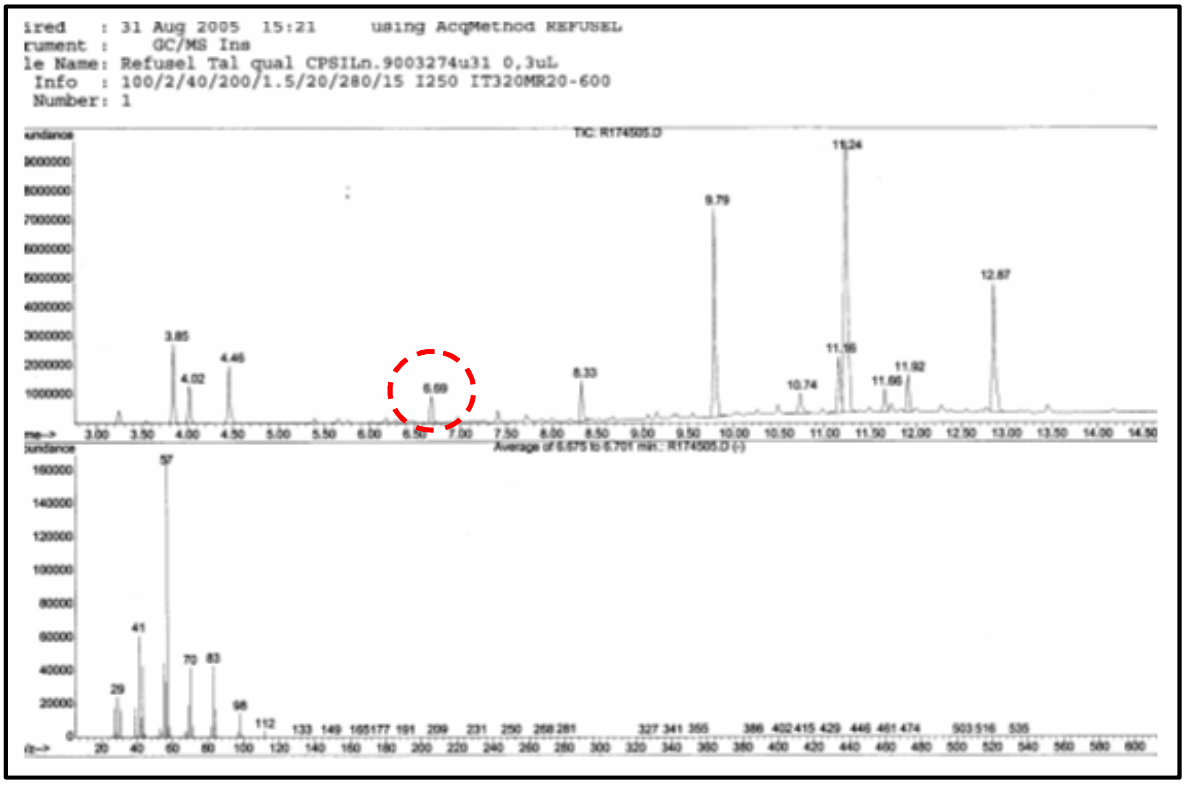


FIGURA 50 - ESPECTRO DE MASSAS DO 2-ETIL-HEXAN-1-OL

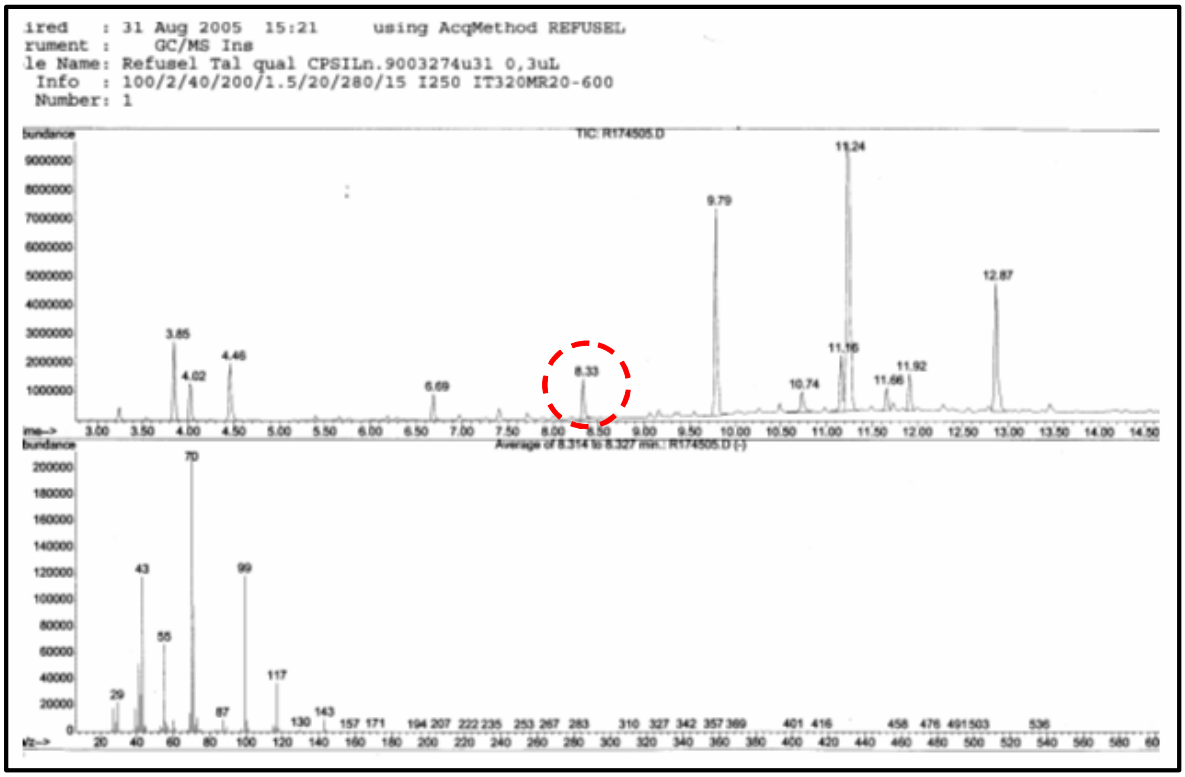


FIGURA 51 - ESPECTRO DE MASSAS DO HEXANOATO DE 3-METILBUTILA

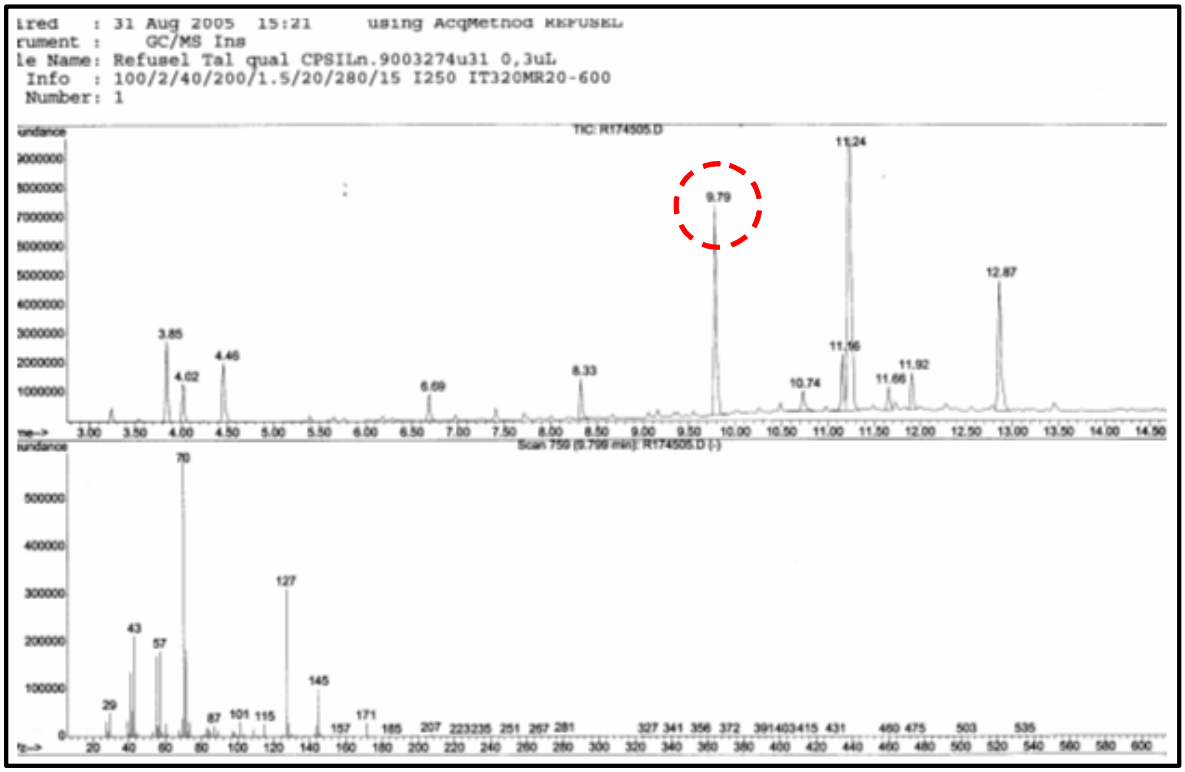


FIGURA 52 - ESPECTRO DE MASSAS DO OCTANOATO DE 3-METILBUTILA

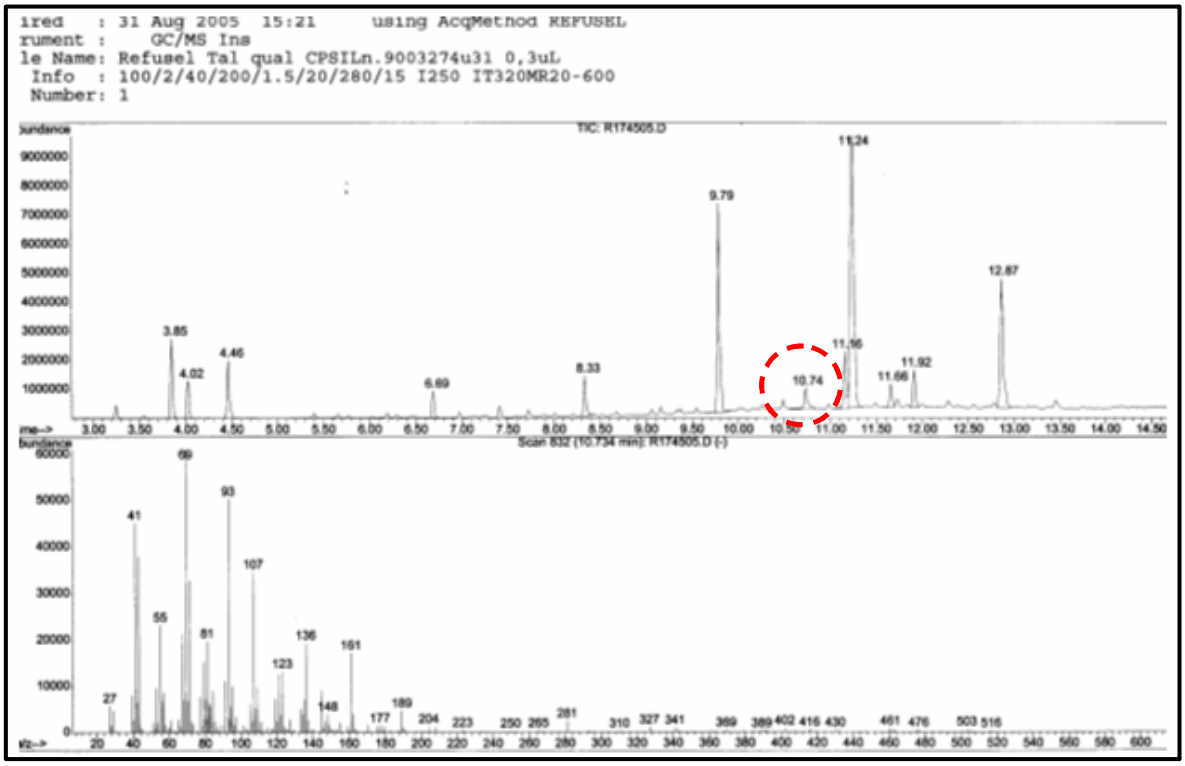


FIGURA 53 - ESPECTRO DE MASSAS DO NEROLIDOL

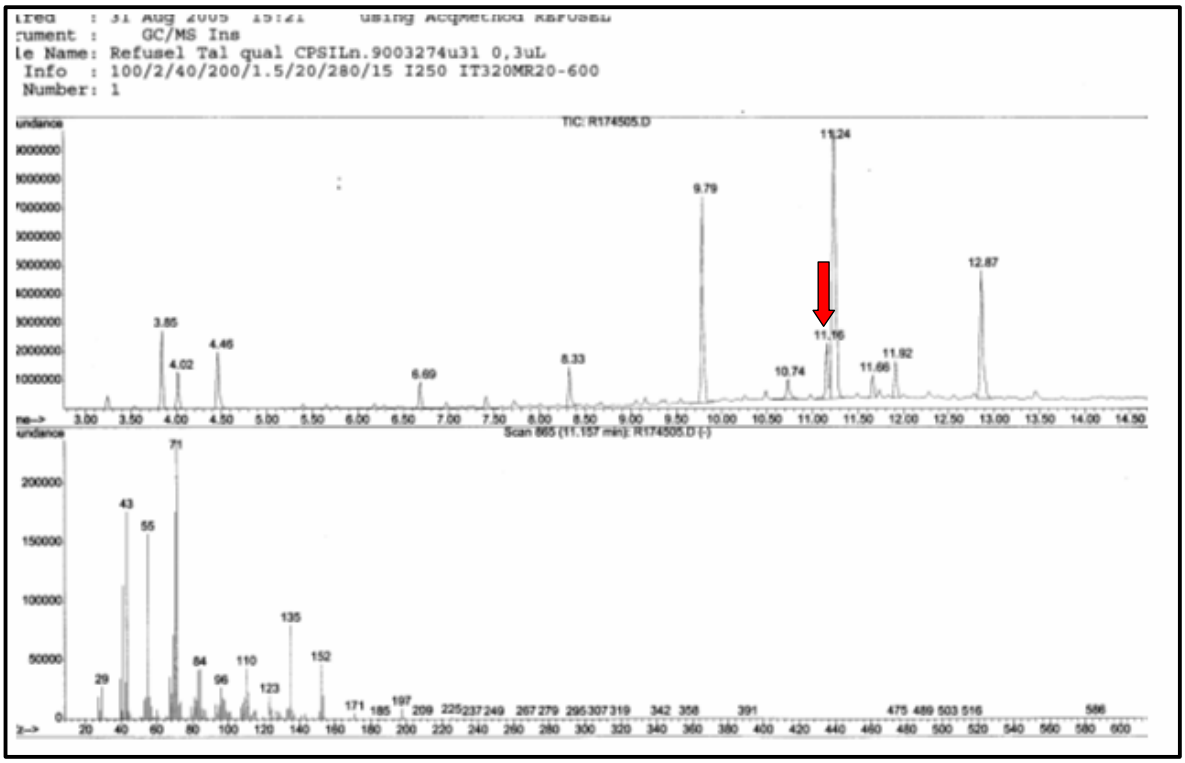


FIGURA 54 - ESPECTRO DE MASSAS DO 4-DECENOATO DE 3-METILBUTILA

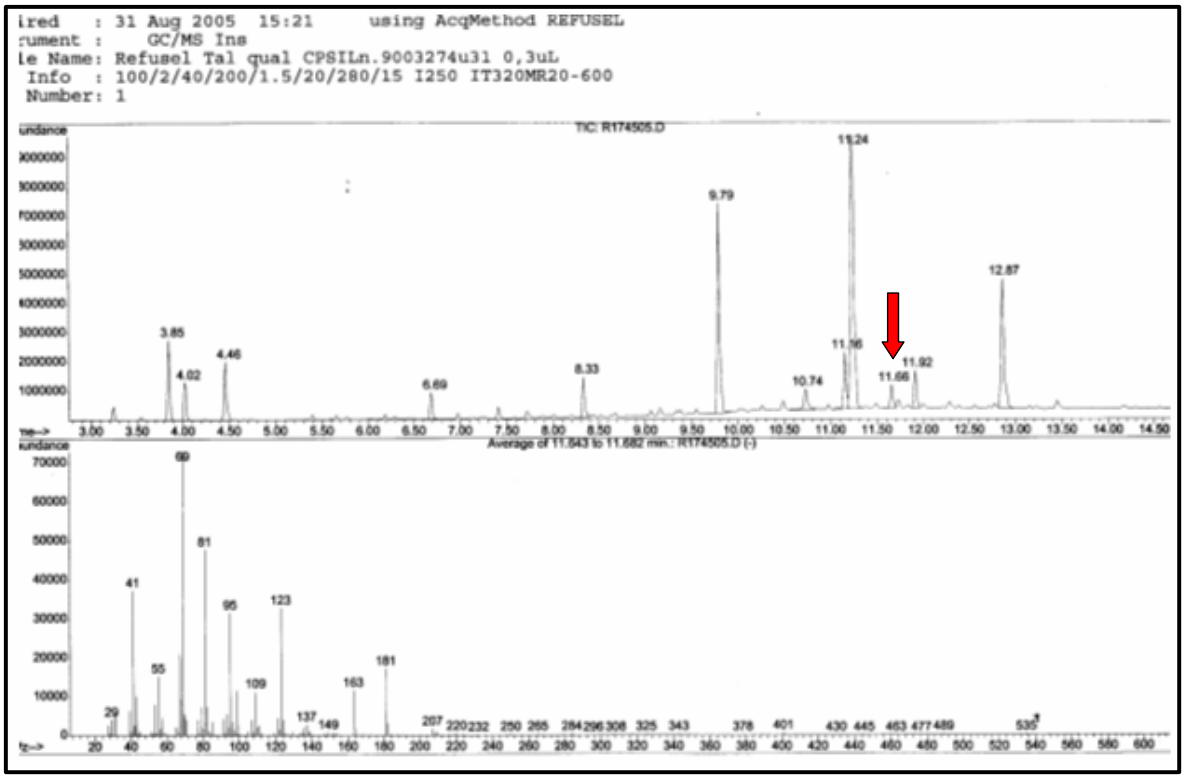


FIGURA 55 - ESPECTRO DE MASSAS DO 3,7,11-TRIMETIL-6,10-DODECADIEN-1-OL

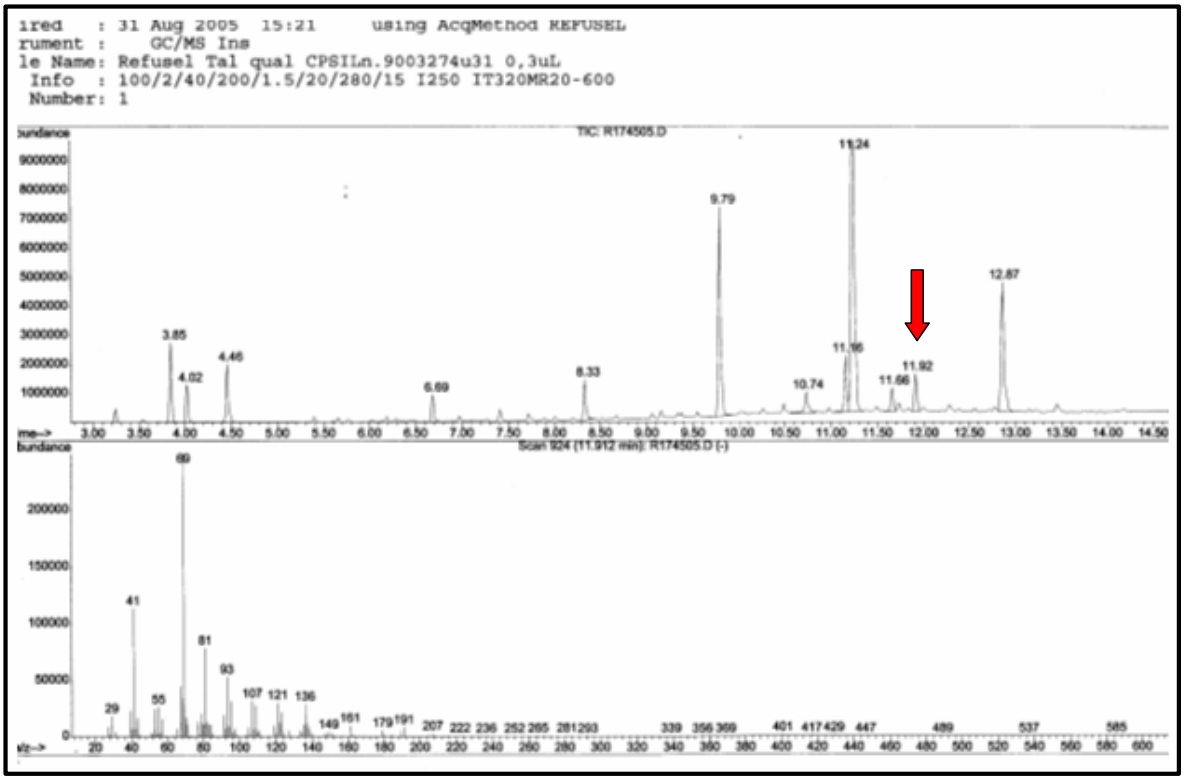


FIGURA 56 - ESPECTRO DE MASSAS DO 3,7,11-TRIMETIL-2,6,10-DODECATRIEN-1-OL

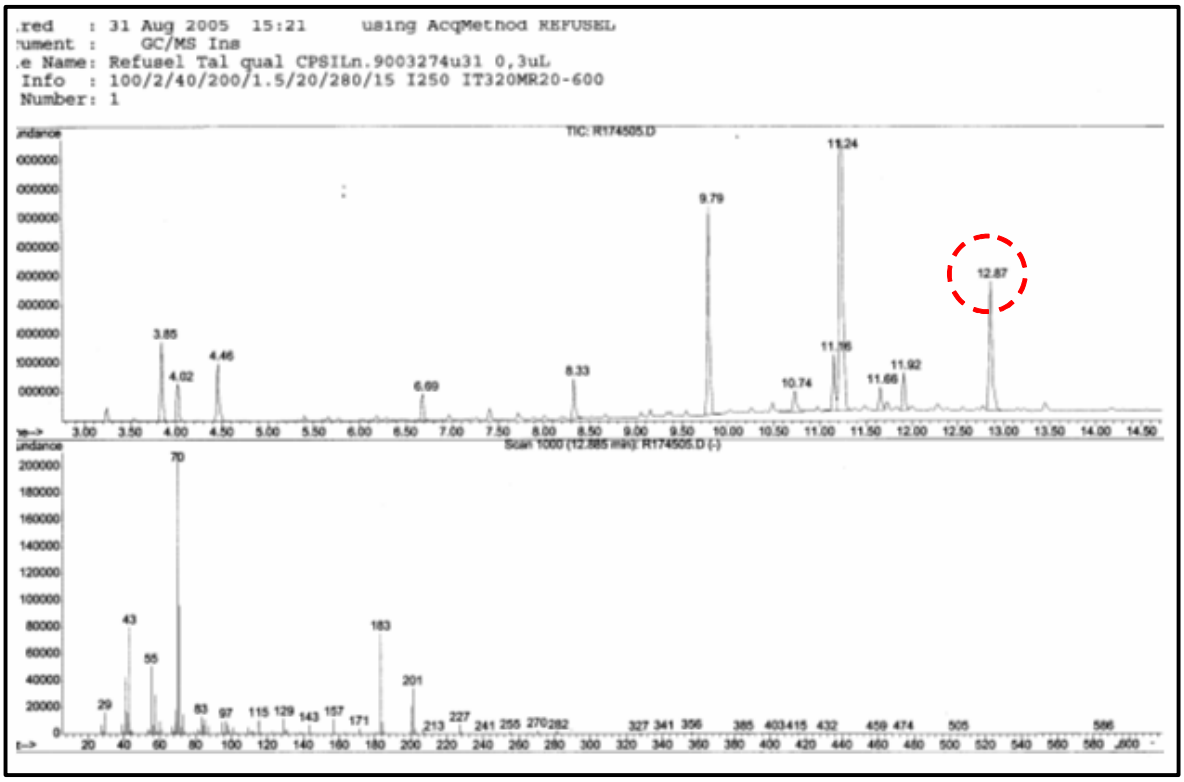
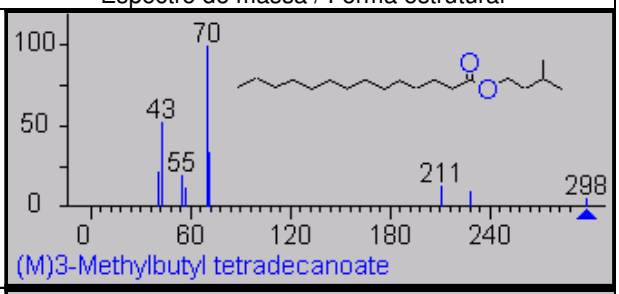
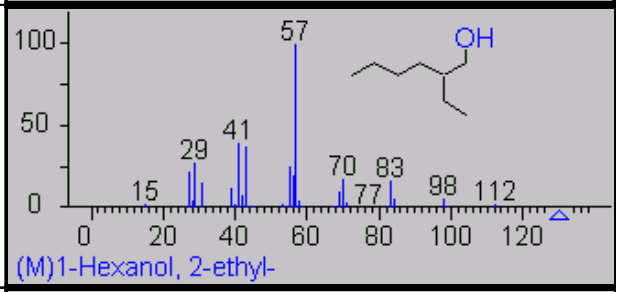
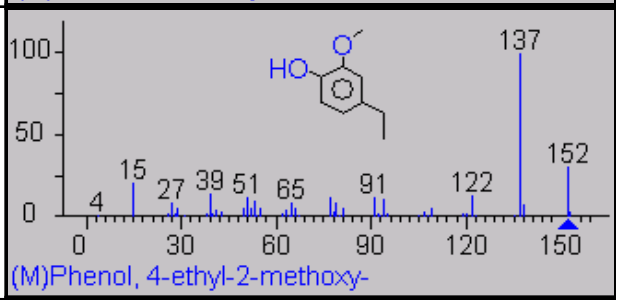
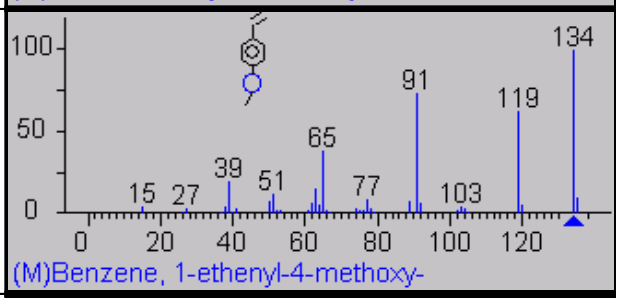
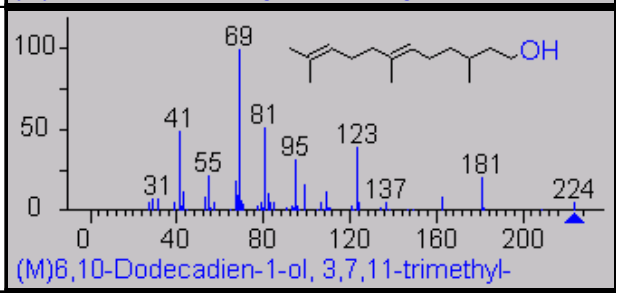


FIGURA 57 - ESPECTRO DE MASSAS DO DODECANOATO DE 3-METILBUTILA

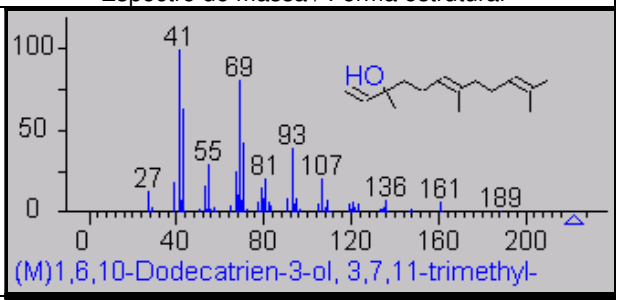
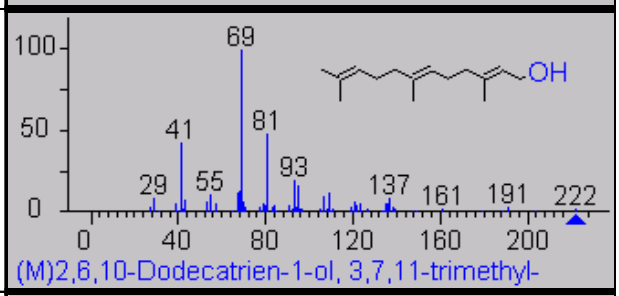
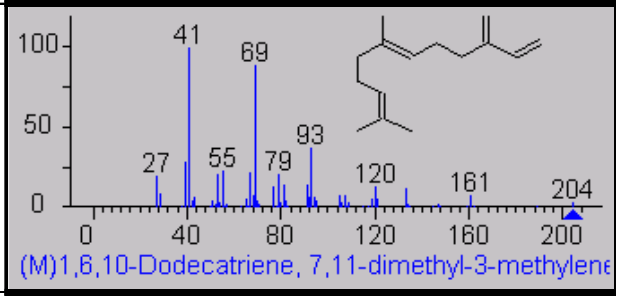
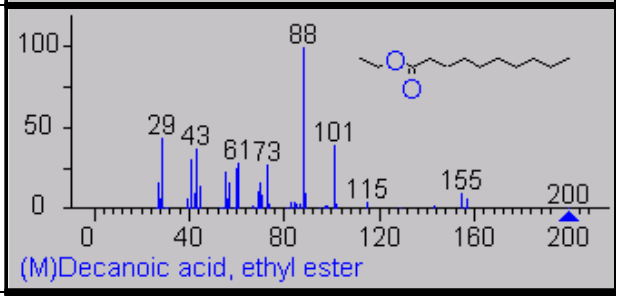
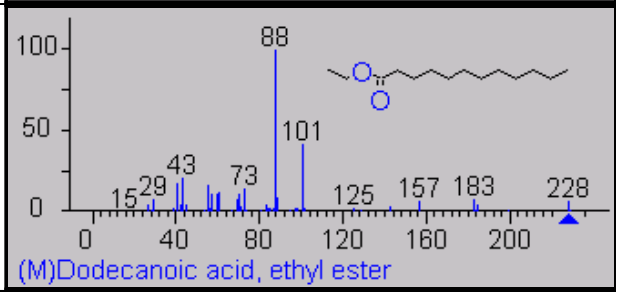
Na tabela 22 pode-se ver as informações mais relevantes como os espectros de massas, peso molecular, número CAS, a nomenclatura IUPAC e usual dos componentes identificados por comparação com a biblioteca disponível no aparelho utilizado. Somente dois componentes não constavam na biblioteca do equipamento e foram identificados por meio da interpretação dos espectros de massas, são eles: 4-decenoato de etila e 4-decenoato de 3-metilbutila.

TABELA 22 - RELAÇÃO DOS COMPONENTES IDENTIFICADOS POR COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DE MASSAS CONFORME BIBLIOTECA NIST

Nome / Sinônimos / CAS / Peso molecular	Espectro de massa / Forma estrutural
Tetradecanoato de 3-metilbutila; miristato de amila; tetradecanoato de amila CAS 62488-24-8 PM 298 $C_{19}H_{38}O_2$	
Álcool 2-etil-hexílico ;2-etil-Hexan-1-ol CAS 104-76-7 PM 130 $C_8H_{18}O$	
4-etil-2-metoxi-fenol ; 4-etilguaicol CAS 2785-89-9 PM 152 $C_9H_{12}O_2$	
p-metoxiestireno; 1-etenil-4-metoxi-benzeno CAS 637-69-4 PM 139 $C_9H_{10}O$	
3,7,11-trimetil-6,10-Dodecadien-1-ol ; 2,3-Dihidrofarnesol CAS 51411-24-6 PM 224 $C_{15}H_{28}O$	

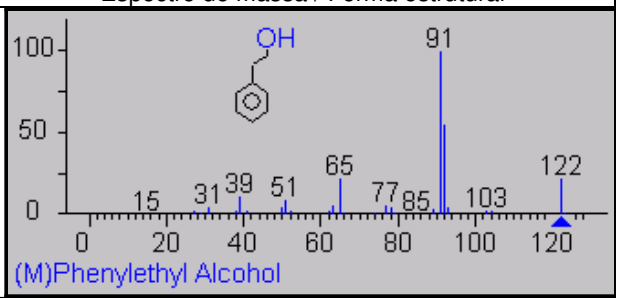
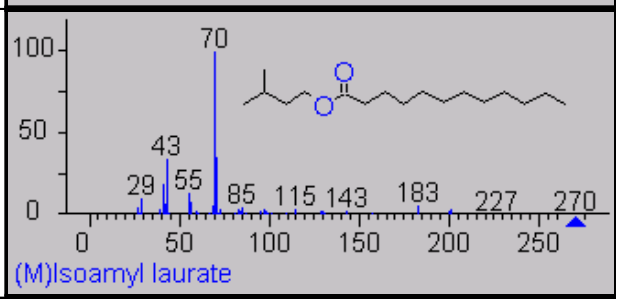
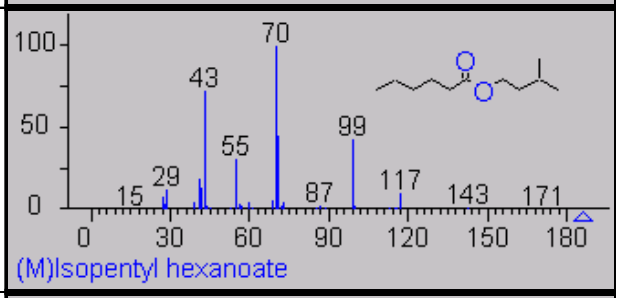
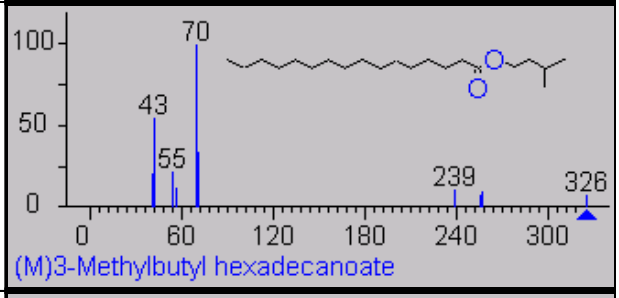
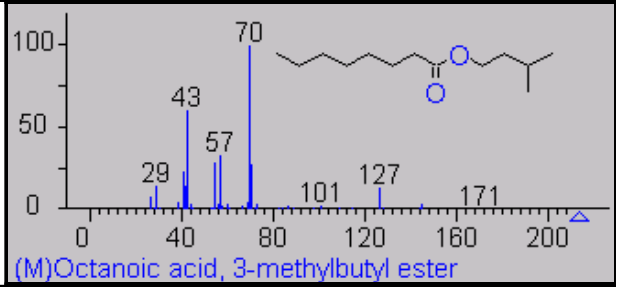
continua

Continuação TABELA 22

Nome / Sinônimos / CAS / Peso molecular	Espectro de massa / Forma estrutural
3,7,11-trimetil-1,6,10-Dodecatrien-3-ol ; Nerolidol,c&t CAS 7212-44-4 PM 222 $C_{15}H_{26}O$	
3,7,11-trimetil-2,6,10-Dodecatrien-1-ol ; Farnesol CAS: 4602-84-0 PM 222 $C_{15}H_{26}O$	
7,11-dimetil-3-metileno,1,6,10-Dodecatrieno CAS 77129-48-7 PM 204 $C_{15}H_{24}$	
Caprato de etila; decanoato de etila CAS: 110-38-3 PM 200.32 $C_{12}H_{24}O_2$	
Dodecanoato de etila; laurato de etila CAS: 106-33-2 PM 228 $C_{14}H_{28}O_2$	

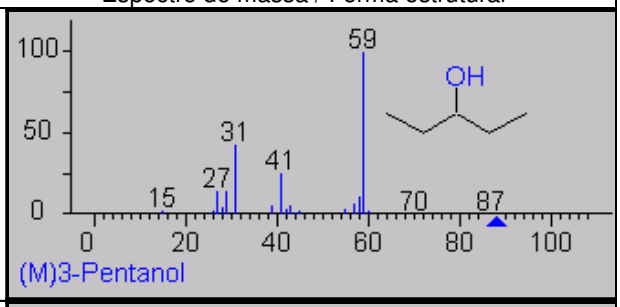
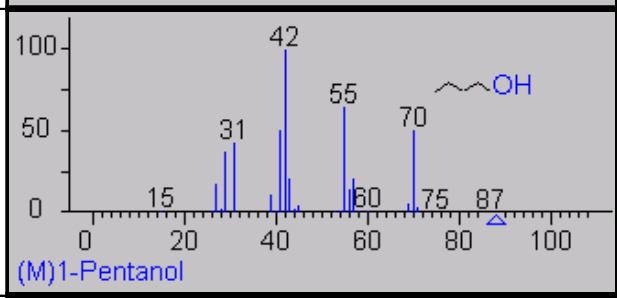
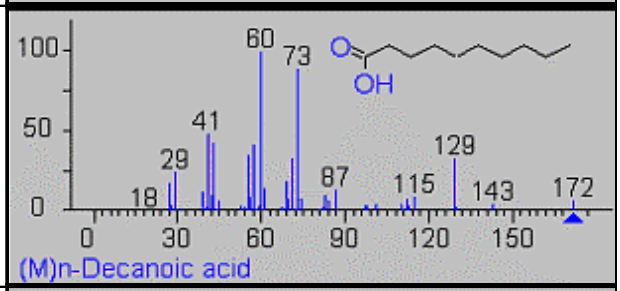
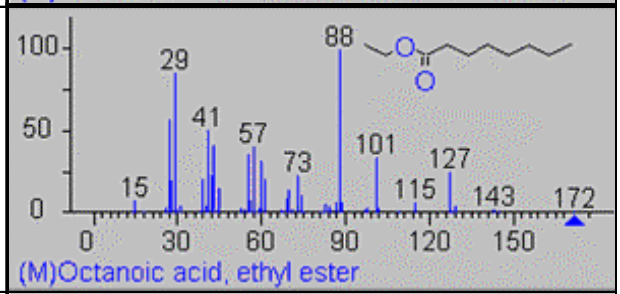
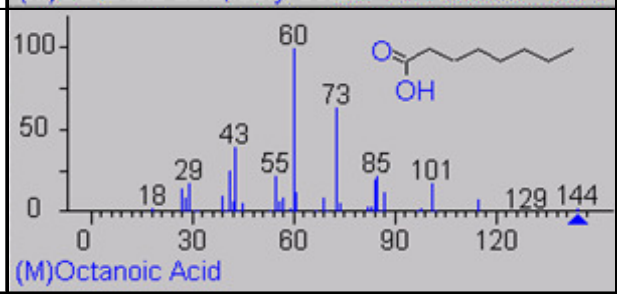
continua

Continuação TABELA 22

Nome / Sinônimos / CAS / Peso molecular	Espectro de massa / Forma estrutural
Álcool fenílico; óleo de laranja; óleo de rosa CAS: 60-12-8 PM 122 $C_8H_{10}O$	
Laurato de isoamila; Dodecanoato de amila; dodecanoato de 3-metilbutila CAS: 6309-51-9 PM 270 $C_{17}H_{34}O_2$	
Hexanoato de isopentila; caproato de isoamila; hexanoato de 3-metilbutila CAS: 2198-61-0 PM 186 $C_{11}H_{22}O_2$	
Hexadecanoato de 3-metilbutila; Palmitato de isopentila CAS: não disponível PM 326 $C_{21}H_{42}O_2$	
Caprilato de isoamila; octanoato de 3-metilbutila CAS: 2035-99-6 PM 214 $C_{13}H_{26}O_2$	

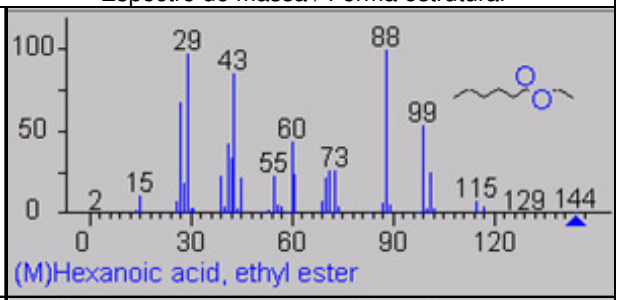
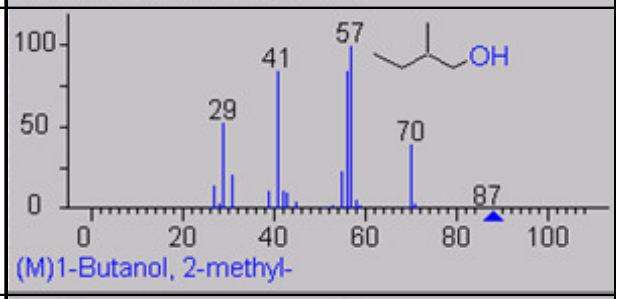
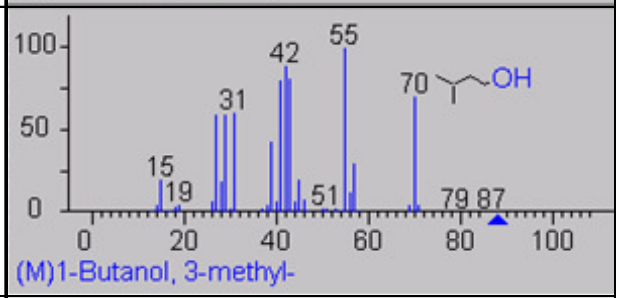
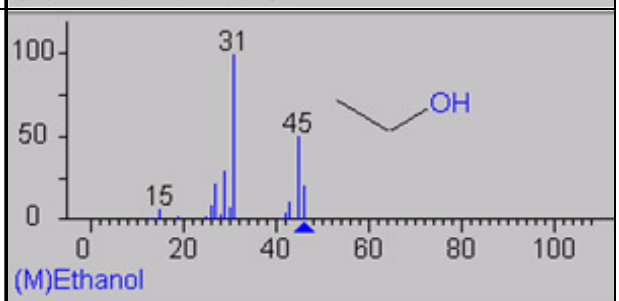
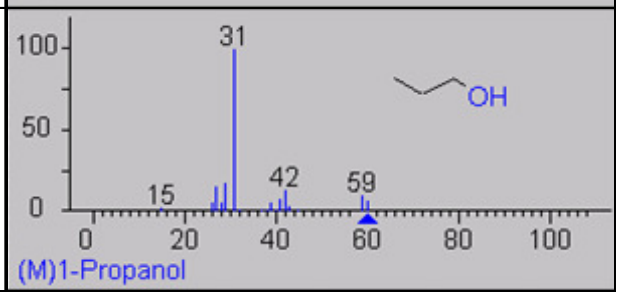
continua

Continuação TABELA 22

Nome / Sinônimos / CAS / Peso molecular	Espectro de massa / Forma estrutural
Álcool isoamílico $C_5H_{12}O$ CAS 584-02-1 PM 88	
1-Pentanol; n-Pentanol; álcool amílico $C_5H_{12}O$ PM 88 CAS 71-41-0	
Ácido decanóico; Ácido cáprico $C_{10}H_{20}O_2$ PM – 172 CAS 334-48-5	
Caprilato de etila; octanoato de etila $C_{10}H_{20}O_2$ PM 172 CAS 106-32-1	
Ácido octanóico; Ácido caprílico $C_8H_{16}O_2$ PM 144 CAS 124-07-2	

Continua

Conclusão TABELA 22

Nome / Sinônimos / CAS / Peso molecular	Espectro de massa / Forma estrutural
Caproato de etila; hexanoato de etila $C_0H_{16}O_2$ PM 144 CAS 123-66-0	
Álcool amílico ativo; 2-metilbutanol-1 $C_5H_{12}O$ PM 88 CAS 137-32-6	
Álcool isopentílico; álcool isoamílico $C_5H_{12}O$ PM 88 CAS 123-51-3	
Etanol; Álcool etílico. C_2H_6O PM 45 CAS 64-17-5	
1-Propanol; Álcool propílico; n-Propanol C_3H_8O PM 60 CAS 71-23-8	

4.5 - RESULTADOS DA ANÁLISE QUANTITATIVA POR CROMATOGRAFIA

Os resultados foram obtidos diretamente do sistema de integração considerando a técnica de padronização interna conforme equação I abaixo (GROB, 1995):

$$Ca = \frac{Aa}{Ap} \times \frac{fi}{fp} \times \frac{mp}{ma} \times 100 \qquad [I]$$

Onde:

Ca= % peso do componente na amostra
Aa= Área do pico do componente na amostra
Ap= Área do pico do padrão na amostra
fi= Fator de resposta absoluto do componente obtido na calibração
fp= Fator de resposta absoluto do padrão obtido na calibração
mp= Massa do padrão interno usado na preparação da amostra
ma= Massa de amostra

As amostras escolhidas para análise representam as várias etapas da geração do resíduo, objeto deste estudo, sendo que as amostras de Óleo Fúsel (Usinas Laginha, Alvorada e Energética) representam a matéria-prima inicial, fonte dos álcoois butilícos e isoamílicos que foram extraídos industrialmente por destilação, gerando como subproduto o resíduo identificado como Refúsel Tal Qual. Este resíduo por sua vez, para fins deste estudo, foi previamente evaporado e identificado como Refúsel Evaporado que em seguida foi destilado em várias frações identificadas como Frações de Destilação 5, 7, 13 e Fundo, como pode ser observado na seqüência de cromatogramas abaixo.

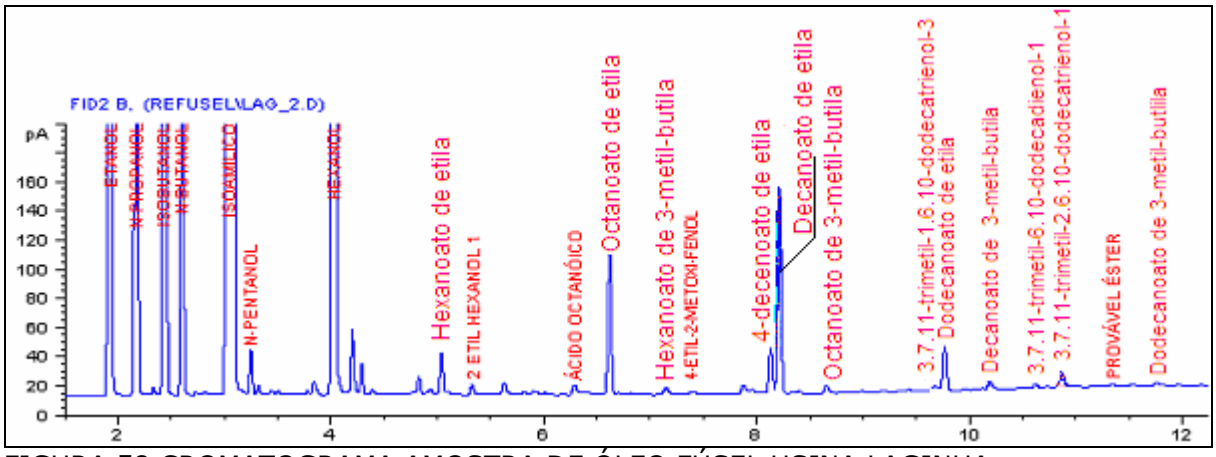


FIGURA 58 CROMATOGRAMA AMOSTRA DE ÓLEO FÚSEL USINA LAGINHA

Nota-se no cromatograma da amostra de óleo fúsel da figura 58 que além dos álcoois há uma mistura de ésteres etílicos pesados, esta mesma característica foi observada nas amostras das usinas Energética e Alvorada, conforme pode ser observado na tabela 23.

No cromatograma da figura 59 referente ao resíduo de óleo fúsel antes da evaporação podemos notar que os ésteres pesados são do álcool amílico e não do etanol como constatado nas amostras de óleo fúsel.

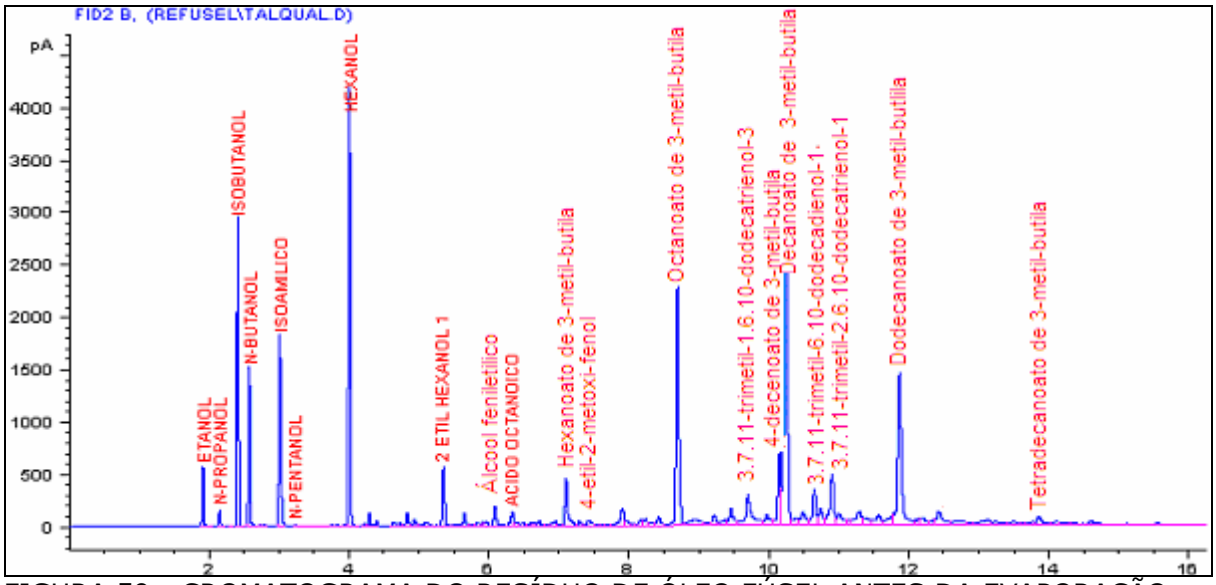


FIGURA 59 - CROMATOGRAMA DO RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL ANTES DA EVAPORAÇÃO

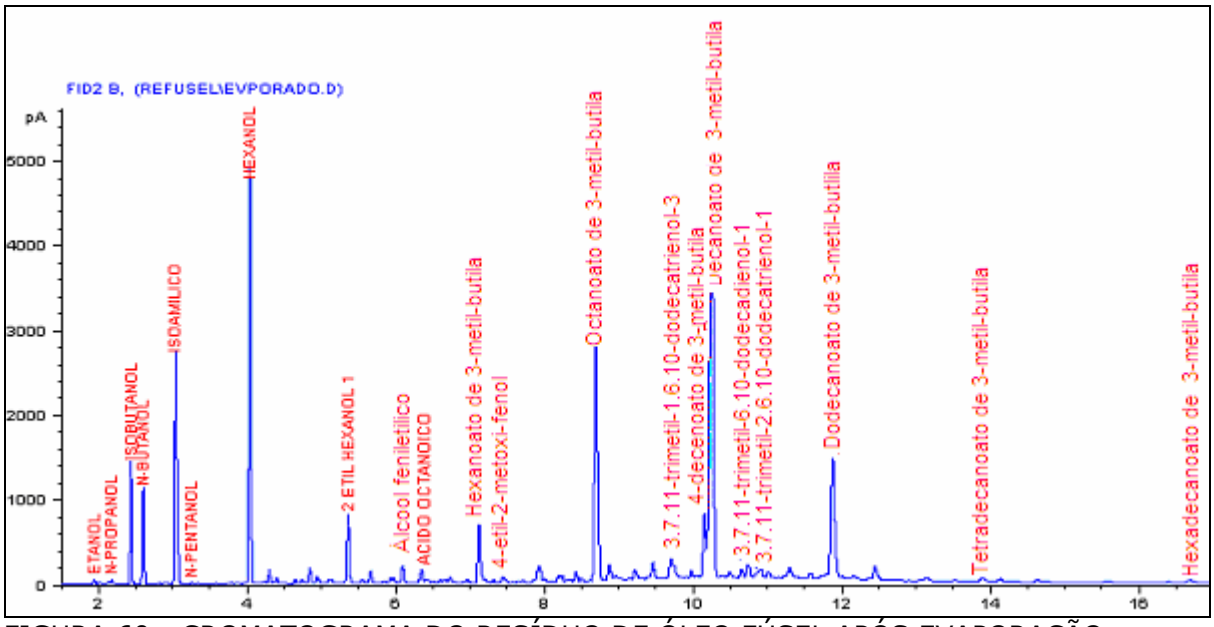


FIGURA 60 - CROMATOGRAMA DO RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL APÓS EVAPORAÇÃO

Nos cromatogramas do resíduo de óleo fúsel tal qual (figura 59) e após evaporação (figura 60), podemos constatar comparando estas amostras que a alteração da composição foi essencialmente quantitativa. O processo de evaporação não agregou quantidades significativas de novos componentes ao resíduo, oriundas de possíveis degradações ou reações secundárias.

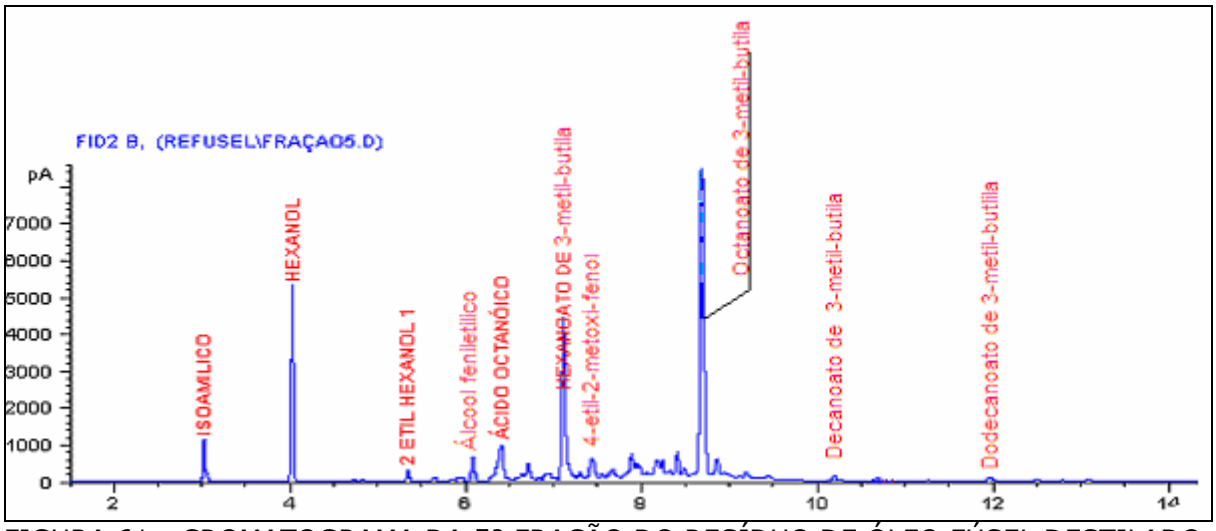


FIGURA 61 - CROMATOGRAMA DA 5ª FRAÇÃO DO RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL DESTILADO

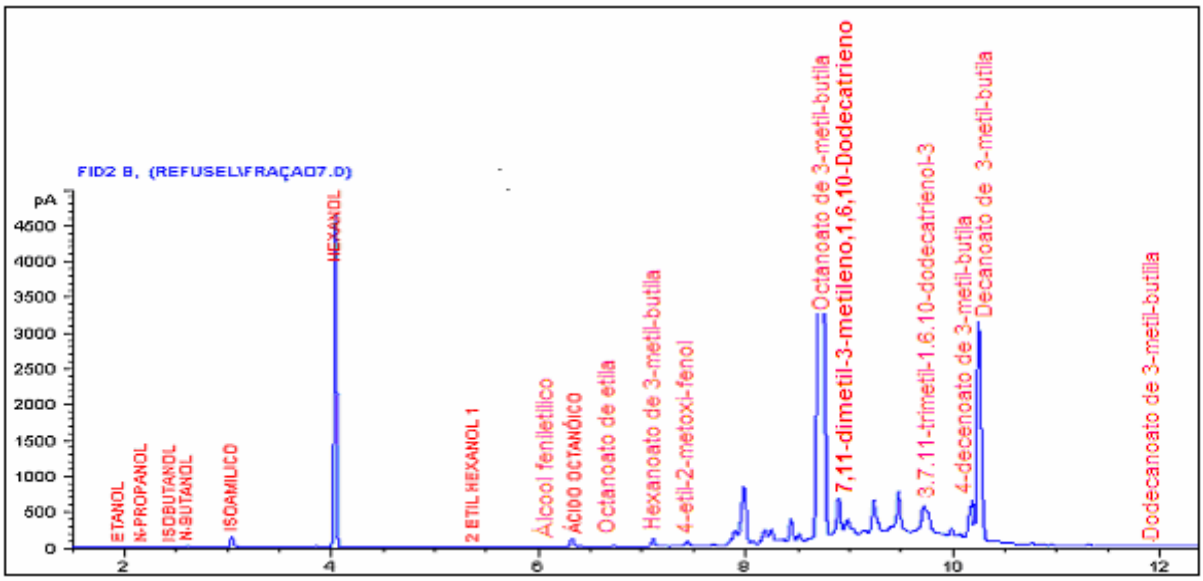


FIGURA 62 - CROMATOGRAMA DA 7ª FRAÇÃO DO RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL DESTILADO

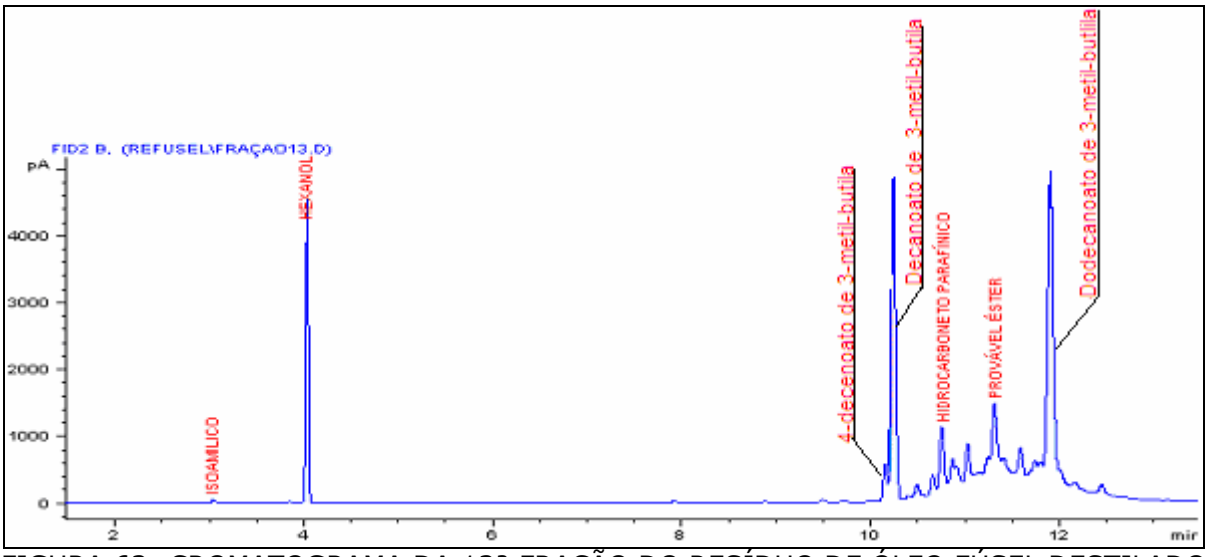


FIGURA 63 -CROMATOGRAMA DA 13ª FRAÇÃO DO RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL DESTILADO

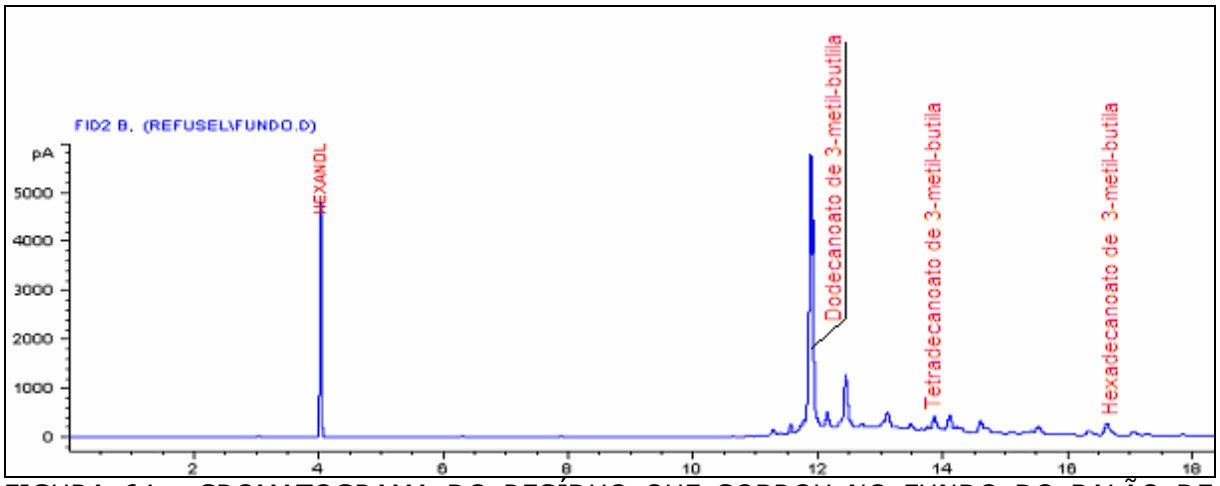


FIGURA 64 - CROMATOGRAMA DO RESÍDUO QUE SOBROU NO FUNDO DO BALÃO DE DESTILAÇÃO APÓS DESTILAÇÃO DO RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL

Observando os cromatogramas das frações 5, 7, 13 e de fundo (figuras 61 a 64) e os resultados da tabela 23, pode-se constatar grande variação na composição como por exemplo para o componente hexanoato de 3-metilbutila, onde a fração 5 apresenta uma concentração de 19,51 %p contra 0,48 %p da fração 7 indicando que o objetivo de conseguir frações com propriedades diferentes foi atingido.

A tabela 23 apresenta os resultados obtidos em porcentagem em peso dos principais componentes identificados, com destaque aos ésteres de ácidos graxos do álcool isoamílico, majoritários na composição do resíduo de óleo fúsel.

TABELA 23 – RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS EM % EM PESO DOS COMPONENTES CONTIDOS NAS AMOSTRAS OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM PADRÃO INTERNO

Nº	Componente	ÓLEO FÚSEL			RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL					
		Usina Laginha	Usina Alvorada	Usina Energética	Tal Qual	Evaporado	Frações destilação 5	7	13	Fundo
1	Água	9,52	10,86	16,18	6,50	0,58	0,24	0,71	0,06	0,06
2	Etanol	9,94	4,82	11,03	1,84	nd	nd	nd	nd	nd
3	N-propanol	0,92	0,41	0,37	0,41	0,15	nd	nd	nd	nd
4	Isobutanol	5,76	7,66	10,19	6,60	2,65	nd	nd	nd	nd
5	N-butanol	0,64	0,42	0,16	3,66	2,25	0,00	0,00	nd	nd
6	Álcool isoamílico	65,26	73,43	56,37	5,03	6,11	2,33	0,43	nd	nd
7	Álcool n-amílico	0,06	0,05	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd
8	2-etil-hexan-1-ol	0,03	0,08	0,00	2,02	2,87	1,16	0,00	nd	nd
9	Hexanoato de etila	0,10	0,01	0,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd
10	Ácido octanóico	0,03	0,00	0,17	0,59	0,84	8,09	0,47	nd	nd
11	Octanoato de etila	0,40	0,04	0,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12	Ácido decanóico	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
13	4-decenoato de etila	0,13	0,01	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	nd
14	Decanoato de etila	0,56	0,09	0,22	nd	nd	nd	nd	nd	nd
15	Dodecanoato de etila	0,13	0,00	0,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16	Álcool feniletilico	nd	nd	0,03	0,61	0,93	2,67	nd	nd	nd
17	Hexanoato de 3-metilbutila	0,03	0,00	0,02	1,85	2,89	19,51	0,48	nd	nd
18	4-etil-2-metoxifenol	0,01	nd	nd	0,19	0,37	3.46	0,41	nd	nd
19	Octanoato de 3-metilbutila	0,02	0,01	0,02	9,82	14,32	41,15	61,17	nd	nd
20	7.11-dimetil-3-metileno-1.6.10 dodecatrieno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,67	nd	nd
21	3.7.11-trimetil-1.6.10-dodecatrien-3-ol	0,03	nd	0,04	1,73	1,70	nd	3,17	0,06	nd
22	4-decenoato de 3-metilbutila	nd	nd	nd	3,04	3,49	nd	1,97	2,41	nd
23	Decanoato de 3-metilbutila	0,03	0,01	nd	22,92	29,22	nd	16,12	25,29	nd
24	3.7.11-trimetil-6.10-dodecadien-1-ol	0,03	0,00	0,04	1,50	0,46	nd	nd	nd	nd
25	3.7.11-trimetil-2.6.10-dodecatrien-1-ol	0,05	0,03	0,14	2,69	0,61	nd	nd	nd	nd
26	Dodecanoato de 3-metilbutlila	0,02	nd	0,04	8,43	9,50	nd	nd	34,77	44,09
27	Tetradecanoato de 3-metilbutila	nd	nd	nd	0,69	0,25	nd	nd	nd	2,05
28	Hexadecanoato de 3-metilbutila	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,66
-	Total identificados + água	93,70	97,93	95,30	80,12	79,19	75,15	87,60	62,59	48,86
-	Não identificados	6,30	2,07	4,70	19,88	20,81	24,85	12,4	37,41	51,14

nd = não detectado

Foi escolhida a técnica da padronização interna, pois foi considerada a possibilidade de existência de componentes não detectáveis por cromatografia, como os de alto peso molecular que são incapazes de vaporizar nas condições utilizadas, por isto as técnicas de normalização não foram utilizadas, pois os desvios poderiam ser maiores.

4.6 - RESULTADOS DOS TESTES DE DESEMPENHO

4.6.1 - RESULTADOS DA TEMPERATURA MÍNIMA DE FORMAÇÃO DE FILME

A tabela 24 abaixo apresenta os resultados obtidos nos ensaios de determinação da temperatura mínima de formação de filme das amostras descritas no item 3.6.1 página 50.

TABELA 24 – RESULTADOS DE TMFF DAS FORMULAÇÕES PREPARADAS

Amostra	TMFF, °C 1 % em peso	TMFF, °C 2 % em peso	Observação
Texanol	13,5	8,8	Referencia comercial
Refúsel evaporado	15,3	10,3	
Refúsel destilado média das frações	13,3	8,4	
Refúsel destilado fração 4	14,0	8,7	
Refúsel destilado fração 9	nd	nd	Houve repelência, não formou filme
Formulação base	18,0		Sem adição de plastificante

nd : não determinado

Pode-se notar que as formulações que receberam o Texanol e as amostras derivadas do Refúsel apresentaram diminuição da TMMF se comparadas com a formulação base sem plastificante, exceto a amostra identificada como Refúsel destilado fração 9 que apresentou repelência no momento que foi aplicada no equipamento, não formando um filme homogêneo e portanto, não sendo possível determinar sua temperatura mínima de formação filme. Esta formulação foi considerada reprovada e não prosseguiu nos testes de performance.

4.6.2 - RESULTADOS DA RESISTÊNCIA A LAVABILIDADE

A tabela 25 abaixo apresenta os resultados da resistência à lavabilidade das amostras descritas no item 3.6.1 página 50. Pode-se constatar que as formulações onde foram adicionadas as amostras derivadas do refúsel e o Texanol apresentaram maior resistência se comparadas à formulação base.

TABELA 25 – RESULTADOS DE LAVABILIDADE DAS FORMULAÇÕES PREPARADAS

Amostra	Lavabilidade, ciclos	Observação
Formulação base	390	sem adição de plastificante
Texanol	1764	formulação referência
Refúsel evaporado	1114	
Refúsel destilado média das frações	1042	
Refúsel destilado fração 4	866	

Os resultados foram expressos em número de ciclos necessários para a obtenção de um desgaste na forma de uma linha contínua sobre o ressalto na película de tinta. Um ciclo corresponde a uma ida e uma volta da escova.

4.6.3 - RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DO BRILHO

As medidas foram feitas em triplicada e o resultado obtido correspondeu à média destas medidas em cada ângulo expressos em UB (unidade de brilho), conforme tabela 26.

TABELA 26 – RESULTADOS DE BRILHO DAS FORMULAÇÕES PREPARADAS

Amostra	Brilho, UB, 75 microns			Brilho, UB, 150 microns		
	20°	60°	85°	20°	60°	85°
Formulação base	3,9	23,1	50,2	2,9	20,4	53,6
Texanol	4,4	25,4	55,0	2,6	17,5	50,8
Refúsel evaporado	3,4	19,2	44,2	2,3	14,5	38,4
Refúsel destilado média das frações	3,5	19,9	46,3	2,4	15,0	40,7
Refúsel destilado fração 4	3,9	23,0	53,0	2,9	19,5	53,2

Os resultados indicam que houve pouca alteração nos resultados de brilho ainda que as amostras derivadas do resíduo de óleo fúsel não tenham sido refinadas para que apresentassem aparência mais clara e sem traços de turbidez.

4.6.4 - RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DA DIFERENÇA DE COR

Foram realizadas três medições em cada cartela tomando-se o cuidado de escolher as superfícies pintadas sem sinais de imperfeição ou de partículas soltas. Os resultados da tabela 27 correspondem à média dos valores medidos.

TABELA 27 – RESULTADOS DE OPACIDADE DAS FORMULAÇÕES PREPARADAS

Amostra	Opacidade 75 microns	Opacidade 150 microns
Formulação base	95,15	98,63
Texanol	95,26	98,48
Refúsel evaporado	95,33	98,57
Refúsel destilado média das frações	94,93	98,58
Refúsel destilado fração 4	95,32	98,69

Os resultados acima indicam não haver diferenças significativas na opacidade entre as formulações, ainda que, as amostras derivadas do resíduo de óleo fúsel não tenham sido refinadas para que apresentassem aparência mais clara e sem traços de turbidez.

4.6.5 - RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DA CONSISTÊNCIA

Com o objetivo de medir a estabilidade das formulações, a viscosidade pelo método Krebs-Stormer foi realizada em três ocasiões, sendo a primeira no momento de preparo das formulações, a segunda após 24 horas em estufa a 60°C e a terceira após 10 dias em estufa a 60 °C. Os resultados estão na tabela 28.

TABELA 28 – RESULTADOS DE VISCOSIDADE DAS FORMULAÇÕES PREPARADAS

	Viscosidade,25°C, KU			
Amostra	Inicial	Após 24 horas a 60 °C	Após 240 horas a 60 °C	Observação
Formulação base	81	nd	nd	sem plastificante
Texanol	83	90	92	formulação referência
Refúsel evaporado	83	87	90	
Refúsel destilado média das frações	84	88	95	
Refúsel destilado fração 4	86	90	95	

nd : não determinado

Todas as formulações apresentaram comportamento semelhante indicando sensível aumento da viscosidade ao longo do tempo. Este ensaio não foi executado na formulação

base pois o objetivo era fazer a comparação dos resultados dos derivados de refúsel com a referencia de mercado (Texanol).

4.6.6 - RESULTADOS DE pH, DENSIDADE E APARÊNCIA.

Não foram detectadas diferenças significativas dos valores de densidade entre as formulações, indicando que não houve erro no preparo das formulações utilizadas nos testes de desempenho.

TABELA 29 – RESULTADOS DE DENSIDADE DAS FORMULAÇÕES PREPARADAS

Densidade, g/cm³ a 25 °C		
Formulação base	1,2361	sem plastificante
Texanol	1,2381	Formulação referência
Refúsel evaporado	1,2334	
Refúsel destilado média das frações	1,2326	
Refúsel destilado fração 4	1,2349	

A determinação do pH (Tabela 30), e aparência (Tabela 31) foram medidas antes, durante e após o teste de estabilidade que constituiu em submeter as formulações à temperatura de 60 °C por 240 horas. A medida da densidade (Tabela 29) em g/cm³ foi executada no momento que as formulações foram feitas com a finalidade comparativa. Grandes diferenças de densidade entre as formulações poderiam significar erro no preparo das mesmas.

TABELA 30 – RESULTADOS DE pH NAS FORMULAÇÕES PREPARADAS

Amostra	pH tal qual, 25°C			Observação
	Inicial	Após 24 horas a 60 °C	Após 240 horas a 60 °C	
Formulação base	9,17	9,15	9,07	Formulação base
Texanol	9,28	9,24	9,15	Formulação referência
Refúsel evaporado	9,15	9,11	9,05	
Refúsel destilado média das frações	9,16	9,12	9,08	
Refúsel destilado fração 4	9,09	9,04	9,01	

Os resultados de pH (Tabela 30) foram semelhantes entre as amostras testadas, não sendo evidenciados, portanto, diferenças quanto à estabilidade. Alterações no pH poderia indicar degradação de algum dos componentes da formulação.

TABELA 31 – RESULTADOS DE APARÊNCIA APÓS 240 HORAS EM ESTUFA A 60°C

Amostra	Separação de fases em milímetros	Escurescimento ou amarelamento	Grumos
Formulação base	2	não detectado	não detectado
Texanol	5	não detectado	não detectado
Refúsel evaporado	4	não detectado	não detectado
Refúsel destilado média das frações	2	não detectado	não detectado
Refúsel destilado fração 4	2	não detectado	não detectado

Não foram evidenciadas alterações significativas na aparência visual das formulações após 240 horas em estufa a 60°C. Separação de fases ou a presença de grumos poderia significar instabilidade na formulação causada pela incompatibilidade da amostra derivada do óleo fúsel adicionada à formulação.

5 - DISCUSSÃO

5.1 - ANÁLISE QUALITATIVA: COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM OS DA LITERATURA.

Os componentes majoritários identificados experimentalmente na análise qualitativa diferem dos valores obtidos na revisão bibliográfica. Se compararmos a tabela 4 (PATIL, 2002) com a tabela 23 (experimental) pode-se verificar que na tabela 4, os ésteres pesados predominantes são os amílicos, enquanto na tabela 23 (experimental) os ésteres predominantes nas amostras de óleo fúsel são os etílicos. Duas hipóteses podem ser consideradas para explicar esta diferença, sendo que, a primeira, estaria na origem das amostras que podem derivar de processos fermentativos e de destilação diferentes e que poderiam gerar maiores concentrações de ésteres amílicos (PATIL, 2002), em detrimento dos etílicos. A segunda hipótese estaria relacionada com os métodos de ensaios mencionados por PATIL, 2002 que empregou destilação fracionada e isto poderia proporcionar uma transesterificação nas amostras, aumentado a concentração dos ésteres amílicos e diminuindo os etílicos pela eliminação de etanol, causando assim um desvio nos resultados. Vale lembrar que os resultados experimentais descritos nesta dissertação foram obtidos por cromatografia gasosa em amostras *in natura*, sem qualquer preparação prévia que pudesse favorecer a alteração da composição das amostras analisadas.

5.2 - FATORES FAVORÁVEIS À FORMAÇÃO DO RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL

Conforme os resultados experimentais (tabela 23), nas amostras de óleo fúsel os ésteres pesados são, na sua maioria ésteres etílicos, entretanto, em todas as amostras derivadas do resíduo de óleo fúsel o que se obteve foi uma mistura de ésteres do álcool isoamílico, como por exemplo, na tabela 23, foi obtido uma concentração de 0,40 % em peso de etil éster do ácido octanóico na amostra de óleo fúsel da Usina Laginha sendo que, este mesmo componente não foi quantificado em nenhuma das amostras derivadas do resíduo

de óleo fúsel, indicando que este componente foi consumido no processo de destilação do óleo fúsel, não se acumulando no resíduo de óleo fúsel. Uma hipótese provável é que tenha ocorrido transesterificação dos ésteres etílicos transformando-os em ésteres amílicos. Alguns fatores fortalecem a hipótese de transesterificação como, por exemplo:

- Presença de NaOH que é um catalisador para a transesterificação (AMARAL,1980; MORRISON, 1990; BITTNER, 1975) no fundo da coluna de destilação;

- Excesso de álcool mais pesado, no caso o amílico e concomitante retirada do álcool mais leve, no caso o etanol, favorecendo a transesterificação no sentido da formação dos ésteres de amila (GRIFFIN, 1969);

- Alta temperatura do fundo da coluna, favorecendo a reação de transesterificação (BITTNER, 1975).

As condições descritas acima também podem ter favorecido outros processos de esterificação, pois foi quantificada a presença de álcoois e ácidos livres como álcool amílico e o ácido octanóico, aumentando assim a concentração de ésteres pesados.

5.3 – FATORES QUE PODEM MINIMIZAR A FORMAÇÃO DO RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL

O resíduo de óleo fúsel é um subproduto indesejável e, portanto diminuir sua geração significa menor custo para destinação deste resíduo e melhor aproveitamento das matérias-primas com aumento do rendimento de produção. Como já descrito acima, é possível que parte do álcool isoamílico pode ter sido consumido na transesterificação e isto significa menor rendimento da unidade, que tem como finalidade extrair a maior quantidade possível deste álcool.

Tomando como base de cálculo o resíduo de óleo fúsel tal qual (tabela 23), a fração de álcool isoamílico convertido à éster corresponde a aproximadamente 17% em peso da

composição, com isto podemos supor que para cada 100 toneladas de resíduo de óleo fúsel gerado, 17 toneladas de álcool isoamílico podem ser perdidas na forma de éster.

Como descrito na seção 2.6 o processo de destilação do óleo fúsel utiliza NaOH para proporcionar melhor separação das fases orgânicas e aquosas, entretanto, este NaOH age como catalisador de transesterificação por isto, poderia ser substituído por outras substâncias, como por exemplo uma solução salina de cloreto de sódio (PATIL,2002) ou de sulfato de sódio (ZHOU, 1996). Na impossibilidade de substituir o NaOH o mesmo poderia ser neutralizado antes de atingir o fundo da coluna para que o efeito catalítico fosse minimizado. Outra possibilidade seria as usinas fornecerem óleo fúsel com menores teores de água ou, antes de iniciar a destilação do óleo fúsel, executar uma etapa extra no processo, exclusivamente para eliminar a maior quantidade possível de água, evitando assim a separação de fases dentro da coluna de destilação, eliminando a necessidade de se utilizar vasos decantadores com solução de NaOH.

Mesmo tomando as medidas acima é possível que a transesterificação/esterificação ainda ocorressem, talvez em menor intensidade, viabilizada pela presença de ácidos livres, alta temperatura e uma grande quantidade de componentes ainda não identificados, que poderiam agir como catalisadores no fundo da coluna de destilação ou até mesmo em outras partes do processo, em condições mais amenas e até mesmo neutras (BITTNER, 1975; KOSKIKALLIO, 1968).

5.4 – RECUPERAÇÃO DO ÁLCOOL ISOAMÍLICO REPROCESSANDO OS ÉSTERES DE AMILA

Sem considerar o mérito da viabilidade econômica, existem vários métodos químicos capazes de quebrar a molécula dos ésteres para separar o álcool, sendo a saponificação (MORRISON, 1990; GRIFFIN, 1969) com NaOH um destes métodos, onde se obteria o saponáceo e o álcool amílico que poderia ser separado por decantação ou destilação e os saponáceos aproveitados na indústria de sabões. A acidólise KOSKIKALLIO (1968), com

ácido acético também é interessante, pois seria possível obter o acetato de isoamila com larga utilização industrial e também uma mistura de ácidos graxos.

5.5 - APLICAÇÃO DO RESÍDUO DE ÓLEO FÚSEL COMO COALESCENTE

Os resultados obtidos nos ensaios de desempenho das formulações de tinta (tabelas 24 a 31) indicam que o resíduo de óleo fúsel possui propriedades coalescentes e, portanto poderia ser empregado para este fim. Uma das propriedades mais importantes para medir a qualidade de uma tinta é a Temperatura Mínima de Formação de Filme, (FAZENDA, 1993) e o desempenho do resíduo de óleo fúsel neste requisito (tabela 24) foi próximo ao Texanol, que é um produto consagrado no mercado de tintas.

O resíduo de óleo fúsel *"in natura"* é um líquido escuro com odor desagradável, sendo assim, seriam necessários processos de purificação para viabilizar sua utilização em tintas, onde o odor e cor são requisitos sensíveis à aplicação e ao consumidor final.

Vale ressaltar que a aplicação de ésteres graxos de amila na indústria de tintas pode ser uma tecnologia viável para países como o Brasil, com uma grande produção de álcool carburante que tende a crescer cada vez mais, diante do cenário mundial de escassez dos combustíveis fósseis.

5.6 - OUTRAS APLICAÇÕES POSSÍVEIS NA INDÚSTRIA

O resíduo de óleo fúsel é majoritariamente uma mistura de ésteres pesados que podem ser empregados na indústria de alimentos e fragrâncias, como antiespumante para o melaço durante a produção de açúcar, ou ainda de modo mais limitado com solvente (KÜÇÜK, 1998). Entre os componentes identificados em quantidades significativas dois merecem destaque especial devido a sua aplicação e valor comercial:

- 3,7,11-trimetil-1,6,10-dodecatrien-3-ol – é um terpeno natural conhecido como Nerolidol, usado como agente flavorizante, em perfumes e como veículo para drogas terapêuticas injetáveis (HARREWIJN,2001).

- 3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol – é um terpeno conhecido como Farnesol, usado em perfumes para ressaltar aromas florais adocicados. Farnesol é também um pesticida natural para ácaros e feromônio para diversos outros insetos (HARREWIJN,2001).

6 - CONCLUSÃO

Os ensaios qualitativos e quantitativos demonstraram que o resíduo de óleo fúsel é majoritariamente uma mistura de ésteres pesados do álcool isoamílico. A aplicação deste resíduo como coalescente para tintas base acrílica se mostrou possível pois, a adição do mesmo proporcionou à formulação testada, maior resistência mecânica e diminuição da sua temperatura mínima de formação de filme, propriedades importantes para medir a qualidade de uma tinta. A identificação de compostos naturais de importância como o nerolidol e o farnesol também levam a crer que estes possam gerar aplicações futuras para este resíduo da indústria do etanol.

7-REFERÊNCIAS

AMARAL, L.F.P.; et al. **Fundamentos de Química Orgânica.** São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo. 606 p. 1980.

ASTM D 562-01. **Standard Test Method for Consistency of Paints Measuring Krebs Unit (KU) Viscosity Usind a Stormer-Type Viscosimeter**. ASTM International. United States. p.7. 2005.

ASTM D 2354-98. **Standard Test Method for Minimum Film Formation Temperature (MFFT) of Emulsion Vehicles**. ASTM International. United States. p.5. 1998.

BASF S.A. **Informações técnicas sobre Acronal 295 D®**. 11 ed. São Bernardo do Campo - SP. p. 7. 2004.

BITTNER, S.; BARNEIS, Z.; FELIX, S. A convenient method of transesterification under neutral conditions. **Tetrahedron Letters**. Inglaterra. N°.44, p. 3871 – 3874. 1975

EASTMAN CHEMICAL CO. **Texanol™ Product Description.** Disponível em < http://www.eastman.com/Product_Information/ProductHome.htm?Product=781>. Acesso em 13 out. 2006.

FAZENDA, J.M.R. **Tintas e Vernizes**: Ciência e Tecnologia. São Paulo. ABRAFAT. 1993 v.1. p. 587 – 401.

GRIFFIN, R.W. **Modern Organic Chemistry.** Tokio. Mc Graw-Hill Kogakusha. 1969. P.378 – 387

GROB, R.L. **Modern Practice of Gas Chromatography.** 30 ed. New York, USA. John Wiley & Sons. 888 p. 1995

HAWLEY, G.G. **Diccionario de química y de productos químicos**. 2. ed. Barcelona. p. 422. 1985.

HARREWIJN, P.; OOSTEN, A.M.; PIRON, P.G.M. **Natural terpenoids as messengers** : A multidisciplinary study of their production, biological functions and practical applications. Dordrecht, Boston, Kluwer Academic Pub. 440p. 2001. Disponível em : <http://books.google.com/ books?id=SdycRwao6NQC&printsec=frontcover&dq= Natural+ Terpenoids+As+ Messengers&hl=pt-BR>. Acesso em 23 abril 2007.

KOSKIKALLIO, J. Alcoholysis, acidolysis and redistribution of esters. In: Saul Patai. **The Chemistry of Carboxilic Acids and Esters**. Jerusalem, Israel. John Willey & Sons. 1969. P.103 – 136.

KÜÇÜK, Z,; CEYLAN, K. Potential utilization of fusel oil : A kinetic approach for production of fusel oil esters through chemical reaction. **Turk J Chem**. Turquia. Nº.22, p. 289 – 300. 1998.

LATOURRETE, A.P. **Técnicas e operações unitárias em química laboratorial.** Fundação C. Gulbenkian . Lisboa. p. 254 – 330. 1983

MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry.** 3 ed. New York. John Willey & Sons. 1984. 1346 p.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica.** 9 ed. Lisboa. Tradução de M. Alves da Silva. Fundação Calouste Gulbenkian . 1639 p. 1990.

NBR 14940. **Tintas para construção civil**: Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais – Determinação da resistência à abrasão úmida. ABNT. Rio de Janeiro. p. 5. 2003.

OXITENO S.A. **Manual de Operação**: Unidade de aproveitamento de subproduto de destilaria. Documento interno. P. 18. 2004

PATIL, A.G.; KOOLWAL, S.W.; BUTALA, H.D. Fusel Oil: Composition, removal and potential utilization. **International Sugar Journal**. Inglaterra. Vol.104, N°.1238, p. 51 – 58. 2002.

PERES, E.D.; CARDOSO, D.R.; FRANCO, D.W. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. **Química Nova**. USP São Carlos. SP. N° 1. Vol. 24. p. 10 – 12. 2001

PERRY, R.H.; CHILTON, C. H. **Manual de engenharia química**. 5. ed. Editora Guanabara II. Rio de Janeiro. 1980

PROJETO 02:115.29-007. **Tintas para construção civil**: Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais – Determinação de brilho. ABNT. Rio de Janeiro. p. 3. 2004.

PROJETO 02:115.29-030. **Tintas para construção civil:** Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais – Determinação da diferença de cor por medida instrumental. ABNT. Rio de Janeiro. p. 4. 2002.

SATCHELL, D.P.N.; SATCHELL, R.S. Substituition in the groups COOH and COOR. In: Saul Patai (Editor). **The Chemistry of Carboxilic Acids and Esters**. Jerusalem, Israel. John Willey & Sons. 1969. p.375 – 452.

STICHLMAIR, J.G; FAIR, J.R. **Distillation:** Principles and Practice. 1 ed. New York, USA. Wiley-VCH. 524 p. 1998.

STOCK, ERICH. **Manual para la Industria de Lacas Y Pinturas**. 13 ed. Barcelona. Editorial Reverté .p 814.1962

STUPIELLO, J.P; BALBO, W; MARINO, E.A. **Curso de destilação.** Cooperativa Central dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo. Piracicaba. 162p.1972.

TRÍBOLI, E. **Tecnologia de Produção de Etanol**. São Caetano do Sul. Apostila Escola de Engenharia Mauá. 281 p. 1995

WINDHOLZ, M.; et al. **The Merck Index.** 2 .ed. U.S.A. p. 557. 1976

ZHOU, R.Q. Separation of Active Amyl Alcohol and Isoamyl Alcohol. **Chemical Engineering**. Tsinghua University .Beijing, Nº1. 5 p. 1996

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo