

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Caroline Barlette da Cunha

**SUBSTITUIÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL EM UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO
POR MATERIAL POLIMÉRICO DE MENOR CUSTO**

Santa Maria, RS
2017

Caroline Barlette da Cunha

**SUBSTITUIÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL EM UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO
POR MATERIAL POLIMÉRICO DE MENOR CUSTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Ronaldo Hoffmann
Co-orientador: Poliana Pollizello Lopes

Santa Maria, RS
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Barlette da Cunha, Caroline
SUBSTITUIÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL EM UMA COLUNA DE
DESTILAÇÃO POR MATERIAL POLIMÉRICO DE MENOR CUSTO /
Caroline Barlette da Cunha.- 2017.
100 p.; 30 cm

Orientadora: Ronaldo Hoffmann
Coorientadora: PolianaPollizello Lopes
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2017

1. Coluna de destilação 2. Polímeros 3. Pequena Escala
4. Econômico 5. Resistência I. Hoffmann, Ronaldo II.
Pollizello Lopes, Poliana III. Título.

Caroline Barlette da Cunha

**SUBSTITUIÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL EM UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO
POR MATERIAL POLIMÉRICO DE MENOR CUSTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovada em 28 de agosto de 2017:

Ronaldo Hoffmann, Dr. (UFSM) - Parecer
(Presidente/Orientador)

Poliana Pollizello Lopes, Dr. (UFSM) - Parecer
(Co-orientador)

Natália de Freitas Daudt, Dr. (UFSM) - Parecer

Germano Possani, Dr. (UNIFRA) - Parecer

Santa Maria, RS
2017

RESUMO

SUBSTITUIÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL EM UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO POR MATERIAL POLIMÉRICO DE MENOR CUSTO

AUTOR: Caroline Barlette da Cunha
ORIENTADOR: Dr. Ronaldo Hoffmann
CO-ORIENTADOR: Dr. Poliana Pollizello Lopes

A produção de etanol em pequena escala, com capacidade máxima de 5.000 L/dia, enfrenta sérios problemas relativos ao baixo rendimento do processo, decorrentes da baixa extração da matéria-prima, da ineficiência de separação do etanol presente no fermentado e também do elevado consumo energético. Outros pontos a destacar, envolvendo esta atividade, são os altos custos econômicos associados à mão de obra, especialmente ao processo de destilação, e o investimento elevado para a fabricação das colunas de destilação. Em decorrência dos motivos acima, o presente trabalho tem por objetivo propor um novo conceito de colunas de destilação de baixo custo, através da substituição do aço inoxidável por um material polimérico. Essa ideia tem como intuito promover a redução de custos do equipamento e auxiliar no desenvolvimento da produção de etanol em pequena escala. A parte experimental consistiu inicialmente na escolha de nove materiais poliméricos, com base nos custos, sendo eles: poliamida 6,0 (PA 6,0), polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD), policloreto de vinila (PVC), policarbonato (PC), polimetacrilato de metila (PMMA), baquelite, poliuretano (PU) e o compósito de resina poliéster insaturado reforçado com 30% de fibra de vidro (PRFV). Em seguida, os mesmos foram submetidos a ensaios de resistência química em contato com etanol, de acordo com a norma ASTM D543, nas temperaturas de 90°C e 115°C. Através da determinação do grau de inchamento e aumento de área, constatou-se que as amostras amorfas apresentaram o pior desempenho, já as amostras semicristalinas de PP e PEAD juntamente com o compósito PRFV foram as que apresentaram as melhores respostas. Desta forma, os materiais com melhor performance na seleção inicial (PP, PEAD e PRFV), foram submetidos a novos ensaios de resistência química, em contato com etanol em diferentes concentrações, sendo elas de 85% e 96%, e em diferentes temperaturas, de 90 e 115°C. As amostras ensaiadas com etanol em 85% foram caracterizadas por DRX, FTIR e ensaiadas mecanicamente por testes de flexão a 3 pontos. Já as amostras ensaiadas com etanol 96% foram analisadas pelas técnicas já referidas e também por DSC. Os resultados obtidos para os materiais em ambas as concentrações foram satisfatórios, demonstrando uma boa resposta dos polímeros PP e PEAD, em razão do seu comportamento que apresentou uma pequena difusão do etanol. Além disso, apresentaram resultados bastante satisfatórios nos ensaios mecânicos. Já o PRFV apresentou uma perda de massa após os ensaios de resistência química, podendo ser ineficiente como um material construtivo de colunas de destilação, devido a queda bastante expressiva de sua tensão máxima de flexão após o contato com etanol, em ambas as concentrações. Além disso, foi avaliada a atratividade econômica da ideia proposta nesse trabalho, sendo que os resultados obtidos demonstraram uma redução bastante positiva dos custos envolvidos na construção de uma coluna de destilação polimérica.

Palavras-chave: Coluna de destilação. Polímeros. Pequena Escala. Econômico. Resistência.

ABSTRACT

REPLACEMENT OF STAINLESS STEEL IN A DISTILLATION COLUMN FOR LESS COST POLYMERIC MATERIAL

AUTHOR: Caroline Barlette da Cunha

ADVISOR: Dr. Ronaldo Hoffmann

CO-ADVISOR: Dr. Poliana Pollizello Lopes

The ethanol production in small scale, with maximum capacity of 5.000 l/day, deals with serious problems related to low process performance, due to the low extraction of raw material, inefficiency of ethanol separation present in the fermented and also the high energetic consumption. Other points to highlight involving this activity, are the high economic costs associated to the work force, especially the distillation process and the high investment for the distillation columns fabrication. Due to the reasons above, the present work aims to propose a new concept of low cost distillation columns by the replacement of stainless steel with a polymeric material. This idea intends to promote the decrease of equipment costs and assist in the production of ethanol in small scale. The experimental part consisted initially of choosing nine polymeric materials, based on costs, namely: polyamide 6,0 (PA 6,0), polypropylene (PP), high density polyethylene (HDPE), polyvinyl chloride (PVC), polycarbonate (PC), poly methyl methacrylate (PMMA), bakelite, polyurethane (PU) and the composite of unsaturated polyester resin reinforced with 30% glass fiber (GFRP). Then, they were submitted to chemical resistance tests in contact with ethanol, according to the standard ASTM D543, at temperatures of 90°C and 115°C. By determining the degree of swelling and the area increase in, it was found that the amorphous samples presented the worst performance, whereas the semicrystalline samples of PP and HDPE together with the GFRP composite presented the best answers. Thus, the materials with best performance in the initial selection (PP, HDPE e GFRP), were submitted to new chemical resistance tests, in contact with ethanol in different concentrations, being 85% e 96%, and at different temperatures, of 90 and 115°C. The tested samples with ethanol in 85% were characterized by DRX, FTIR and mechanically tested by three-point flexural tests. Whereas the samples tested with 96% ethanol were analyzed by the techniques already mentioned and also by DSC. The results obtained for the materials at both concentrations were satisfactory, demonstrating a good response of PP and HDPE polymers, due to its behavior that presented a small diffusion of the ethanol. Moreover, they presented very satisfactory results in the mechanical tests. On the other hand, the GFRP presented a loss of mass after the chemical resistance tests, as well as being inefficient as a constructive material of distillation columns, due to the very expressive drop of their maximum flexion tension after the contact with ethanol, in both concentrations. Furthermore, the economic attractiveness of the idea proposed in this work was evaluated, and the results obtained showed a very positive reduction of costs involved in the construction of a polymer distillation column.

Keywords: Distillation column. Polymers. Small scale. Economic. Resistance

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1 - Fluxograma simplificado da produção de etanol.....	15
Figura 2 - Produção brasileira de etanol de 2000-2015.....	18
Figura 3 - Participação dos estados na produção de etanol.	19
Figura 4 - Componentes básicos da destilação.....	22
Figura 5 - Tipos de cadeias poliméricas.....	28
Figura 6 – Temperatura média de operação de alguns termoplásticos.....	31
Figura 7 – Temperatura média de operação de alguns termofixos.....	36
Figura 8 - Ilustração da difusão de um líquido em um polímero.	40

ARTIGO I

Figura 1. Autoclaves utilizadas nos ensaios de resistência química.....	44
Figura 2. Espectro de infravermelho para o etanol.....	46
Figura 3. Corpos de prova baseados na ASTM D79, para ensaio de flexão.....	46
Figura 4. Imagens dos materiais ensaiados após o teste de resistência química.....	49
Figura 5. Variação do grau de inchamento dos materiais em diferentes tempos de ensaio.....	50
Figura 6. Difratoograma de raio-x para a amostras de polipropileno.....	51
Figura 7. Difratoograma de raio-x para as amostras de polietileno de alta densidade	52
Figura 8. Difratoograma de raio-x para as amostras do compósito de PRFV.....	53
Figura 9. Espectro de infravermelho para PP puro, PP 90°C e PP 115°C.....	55
Figura 10. Espectro de infravermelho para PEAD puro, PEAD 90°C e PEAD 115°C.....	55
Figura 11. Espectro de infravermelho para PRFV puro, PRFV 90°C e PRFV 115°C.....	56

ARTIGO II

Figura 1 – Parâmetros considerados no estudo.....	64
Figura 2 - Projeto de uma coluna de destilação em escala piloto em polipropileno.....	68
Figura 3 - Valores do grau de inchamento em diferentes tempos de ensaio de resistência química.....	69
Figura 4 - Análises de DRX para (a) PP puro; (b) PP após contato com álcool etílico na temperatura de 90°C; e (c) PP após contato com álcool etílico na temperatura de 115°C.....	70
Figura 5 - Análises de DRX para (a) PEAD puro; (b) PEAD após contato com álcool etílico na temperatura de 90°C; e (c) PEAD após contato com álcool etílico na temperatura de 115°C.....	71
Figura 6 - Análises de DRX para: (a) PRFV puro; (b) PRFV após contato com álcool etílico na temperatura de 90°C; e (c) PRFV após contato com álcool etílico na temperatura de 115°C.....	72
Figura 7 - Espectro de FTIR para PP puro e PP após submersão com etanol nas temperaturas de 90 e 115°C.....	73
Figura 8 - Espectro de FTIR para PEAD puro e PEAD após submersão com etanol nas temperaturas de 90 e 115°C.....	74
Figura 9 - Espectro de FTIR para PRFV puro e PRFV após submersão com etanol nas temperaturas de 90 e 115°C.....	75
Figura 10 - Análise de DSC para o material PP puro, PP+etanol 90 °C e PP+etanol 115°C...76	
Figura 11 - Análise de DSC para o material PEAD puro, PEAD+etanol 90 °C e PEAD+etanol 115°C.....	77
Figura 12 - Análise de DSC para o material PRFV puro, PRFV+etanol 90 °C e PRFV+etanol 115°C.....	79
Figura 13 - Resultados da resistência á flexão para os materiais estudados.....	80
Figura 14 – Árvore de escolha e decisões.....	83

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 - Primeiro surgimento e primeira produção em escala industrial de alguns polímeros.....	27
Tabela 2 - Resistência química a 20°C de alguns termoplásticos.....	30
Tabela 3 - Resistência química à 20°C de alguns termofixos.....	36

ARTIGO I

Tabela 1. Grau de inchamento dos materiais após ensaio de resistência química.....	48
Tabela 2. Variação de área para os materiais após ensaio de resistência química.....	49
Tabela 3. Resultados da resistência à flexão para os materiais estudados.....	56

ARTIGO II

Tabela 1 – Parâmetros dos corpo-de-prova de flexão.....	67
Tabela 2 – Resultados obtidos das curvas de DSC para PP e PEAD.....	78
Tabela 3 - Valores comerciais do aço inox 304 e de uma gama de polímeros (fonte: empresas comerciais brasileiras).....	81
Tabela 4 – Valores orçados para a coluna de destilação em polímero e aço inoxidável.....	82

ABREVIATURA E SIMBOLOS

AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
CI	Índice de Cristalinidade
DRX	Difração de Raio-X
DSC	Calorimetria Exploratória de Varredura
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FTIR	Espectroscopia Infravermelho
Hf	Calor de Fusão
H_{f0}	Calor de Fusão do Material 100%
LADIPP	Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento e Inovação de Produtos e Processos
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PET	Politereftalato de etileno
PMMA	Poli Metacrilato de Metila
PP	Polipropileno
PRFV	Polímero Reforçado com Fibra de Vidro
PROCORE	Laboratório de Processamento de Combustíveis Renováveis
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de Vinila
Tf	Temperatura de Fusão
Tg	Temperatura vítrea
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
W_{dry}	Massa do Material Seco
W_{wet}	Massa do Material Molhado
Xc	Grau de Cristalinidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	13
1.1.1 Objetivo Geral	13
1.1.2 Objetivo Específico	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 ETANOL	14
2.1.1 Etanol no Brasil	16
2.2 PRODUÇÃO DE ETANOL EM PEQUENA ESCALA – MICRODESTILARIAS	19
2.3 DESTILAÇÃO	22
2.3.1 Tipos de colunas	23
2.3.1.1 <i>Coluna de pratos ou bandejas:</i>	23
2.3.1.2 <i>Colunas de recheios</i>	24
2.3.2 Uso de materiais alternativos em colunas de destilação	25
2.4 POLÍMEROS	26
2.4.1 Termoplásticos	29
2.4.1.1 <i>Polipropileno</i>	32
2.4.1.2 <i>Polietileno de Alta Densidade</i>	33
2.4.1.3 <i>Nylon 6,0</i>	33
2.4.1.5 <i>Polimetacrilato de Metila</i>	34
2.4.1.6 <i>Policloreto de Vinila</i>	35
2.4.2 Termofixos	35
2.4.2.1 <i>Baquelite</i>	37
2.4.2.2 <i>Poliuretano</i>	37
2.4.2.3 <i>Polímero Reforçado com Fibra de Vidro</i>	38
2.5 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	38
2.6 INCHAMENTO DE POLÍMEROS	40
3 ARTIGO 1: ESTUDO DA RESISTÊNCIA QUÍMICA E MECÂNICA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COM INTUITO DE SUBSTITUIR O AÇO INOXIDÁVEL EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO	41
1 Introdução	41
2 Experimental	43
2.1 Escolha dos materiais	43
2.2 Ensaio de resistência química	43
2.3 Caracterizações	45
2.4 Ensaio de resistência mecânica	46
2.5 Análise Estatística	47
3 Resultados e Discussões	47
4 Conclusão	57
6. Referências	58
4 ARTIGO 2: COLUNA DE DESTILAÇÃO DE BAIXO CUSTO PARA USO EM PEQUENA ESCALA: AVALIAÇÃO DE MATERIAIS QUANTO AO DESEMPENHO QUÍMICO, MECÂNICO E ECONÔMICO.	62
4.1 INTRODUÇÃO	62
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.2.1 Avaliação de resistência química	64
4.2.2 Avaliação de resistência mecânica:	66
4.2.2.1 <i>Análise Estatística</i>	67
4.2.3 Avaliação econômica	67

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
4.3.1 Avaliação de resistência química	68
4.3.2 Avaliação de resistência mecânica	79
4.3.3 Avaliação econômica	81
4.4 CONCLUSÃO.....	83
4.5 REFERÊNCIAS	84
5 DISCUSSÃO	88
6 CONCLUSÃO GERAL	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
ANEXO A – Especificações para comercialização de álcool combustível.....	99

1 INTRODUÇÃO

A geração de bioetanol em pequena escala, com capacidade máxima de produção na ordem de 5.000 litros/dia (Decreto nº 85.698/1981), apresenta diversas vantagens inerentes ao processo, entre elas: auxiliar no aumento e comercialização de biocombustíveis, na diminuição dos dependentes do petróleo, na diminuição da produção dos gases do efeito estufa e, conseqüentemente, auxiliar no aumento da utilização de energias limpas. Outras vantagens agregadas a essas microdestilarias são a redução do desabastecimento de regiões isoladas – visto que as microdestilarias não necessitam de uma grande área para seu funcionamento, podendo ser instaladas nos mais variados lugares – e apresentar uma gama maior de produção utilizando diferentes fontes de matérias-primas. Em virtude disso, elas permitem um aumento do índice de desenvolvimento humano, devido à melhora na qualidade de vida e na geração de renda, o que desencoraja o êxodo rural nestas famílias. (GONCALVES et al., 2015; MAYER et al., 2015a).

Todavia, a produção de etanol em pequena escala apresenta diversas características intrínsecas, entre elas a ineficiência do processo, que resulta em perdas de eficiência e alto consumo energético, elevando os custos econômicos envolvidos nesse processo. Outros pontos a destacar, envolvendo esta atividade, são os elevados custos econômicos associados à mão de obra, especialmente envolvendo o processo de destilação e o elevado investimento necessário para atender todo o processo de separação de bioetanol, especialmente no que diz respeito às colunas de destilação (MAYER et al., 2015b). Do ponto de vista industrial, são essas ineficiências do processo que vêm sendo uma barreira para que esta atividade apresente um desenvolvimento satisfatório.

Neste sentido, o desenvolvimento de uma coluna de destilação de baixo custo de construção, com a utilização de materiais alternativos ao aço inoxidável, pode ser uma alternativa eficaz para auxiliar o desenvolvimento econômico da produção de etanol em pequena escala. O uso de materiais construtivos alternativos, como os materiais poliméricos, tem o objetivo de reduzir o custo frente a outros materiais, diminuir a densidade, aumentar a resistência à corrosão, facilidade de fabricação e, além disso, utilizar um material com alto grau de reciclabilidade (CANEVAROLO, 2006; SILVA et al., 2013).

Assim, o presente trabalho tem por motivação e objetivo realizar uma árvore de escolhas de materiais poliméricos que apresente características desejáveis para a substituição do aço inoxidável em uma coluna de destilação, gerando, com isso, a redução de custos de fabricação do equipamento. Também pretende-se avaliar o comportamento químico e

mecânico de materiais poliméricos quando em contato com o etanol, objetivando o uso deste como um material de construção de colunas de destilação.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Realizar uma árvore de escolhas de materiais poliméricos, levando em consideração o custo, suas resistências químicas e mecânicas frente ao contato com etanol, a fim de serem utilizados em substituição ao aço inoxidável em uma coluna de destilação.

1.1.2 Objetivo Específico

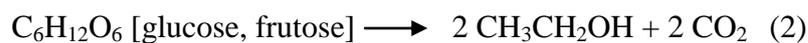
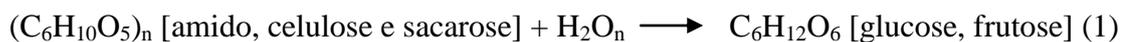
- Realizar a escolha de materiais que apresentem características adequadas, como baixo custo, baixas taxas de difusibilidade do etanol a estrutura do material e bom comportamento frente a temperaturas características ao processo de destilação em pequena escala;
- Realizar testes de resistência química, para observar o comportamento desses materiais ao contato com etanol;
- Realizar testes de resistência mecânica, aos materiais que apresentarem respostas satisfatórias aos testes de resistência química;
- Realizar caracterizações com a finalidade de investigar o efeito causado pela possível difusão do etanol sobre a estrutura dos materiais com melhores respostas no teste de resistência química;
- Avaliar economicamente as vantagens associadas a substituição do aço inoxidável por um material polimérico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ETANOL

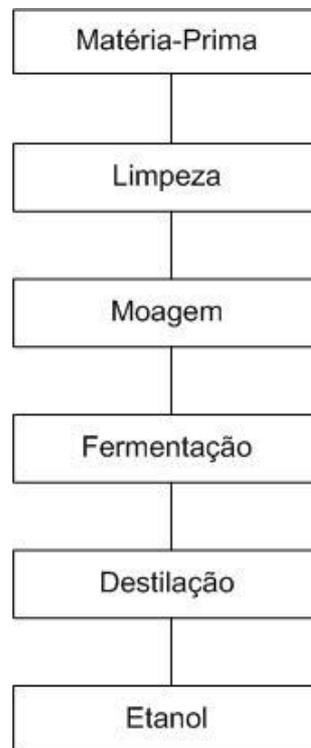
O etanol (C_2H_5OH) é um biocombustível produzido por fermentação microbiana de açúcares, podendo ser obtido através de diversas matérias-primas. Segundo Alexander Graham Bell, pode ser de: "qualquer matéria vegetal capaz de fermentar, resíduos de culturas, ervas, resíduos agrícolas e lixo da cidade" (SONGSTAD et al., 2009). No Brasil, a principal fonte utilizada é a cana-de-açúcar, porém, também se utiliza milho, mandioca, beterraba, batata, inhame, trigo, cevada e outros (CASTAÑEDA-AYARZA e CORTEZ, 2016; GUO et al., 2015; AZADI et al., 2012). A matéria-prima pode também ser proveniente de resíduos agrícolas, alguns exemplos são: palhas, cascas, bagaços e vinhaça (GHATAK, 2011).

O processo para a obtenção do etanol é constituído inicialmente da limpeza e preparação da matéria-prima, depois a mesma é submetida a um processo de fermentação, no qual, através da inserção de uma levedura, ocorre a quebra das moléculas de glicose produzindo etanol e gás carbônico (AZADI et al., 2012; GUO et al., 2015; CASTAÑEDA-AYARZA e CORTEZ, 2016). As reações que ocorrem nesse processo são visualizadas abaixo (GUO et al., 2015).



Após a fermentação o etanol é recuperado e separado da água pelo processo de destilação, através de colunas de destilação que evaporam o componente mais volátil para o topo da coluna, que em sua maioria é o componente de interesse, neste caso o etanol, o qual alcança concentrações de até 96% v/v (GAVAHIAN et al., 2016; VARGAS-BAUTISTA et al., 2017). O processo simplificado para a obtenção de etanol pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma simplificado da produção de etanol.



Fonte: Adaptado de (SANTOS, 2016).

A resolução nº 7 de 09/02/2011 estabelece as principais características e especificações que devem ser obedecidas para a produção do álcool etílico anidro combustível (AEAC) e para o álcool etílico hidratado combustível (AEHC), conforme se visualiza no Anexo A.

Um dos benefícios e vantagens da utilização e produção deste tipo de combustível renovável é o ambiental, pois este biocombustível diminui notavelmente as emissões de CO₂, responsáveis pelo efeito estufa (BERNESSON et al., 2006; FILOSO et al., 2015; AZADI et al., 2012). Entretanto, estudos estão sendo realizados para investigar o possível impacto ambiental da produção da cana-de-açúcar utilizada para a produção de bioetanol (FILOSO et al., 2015; AZADI et al., 2012). Isto se deve ao fato de que são necessárias grandes extensões de terras para o plantio da matéria-prima e em alguns lugares ainda é utilizada a queima da cana para a realização da colheita. Todavia, tem-se feito grandes progressos em relação à produção sustentável de etanol de cana-de-açúcar no Brasil (FILOSO et al., 2015). Uma nova abordagem que vem sendo estudada é o uso de matérias-primas de resíduos agrícolas ou

materiais lignocelulósicos, visto que esta é uma forma de aumentar a produção do bioetanol sem aumentar a área plantada de cana-de-açúcar no país (TEWFIK et al., 2015; CAVALETT et al., 2016; BARROS, 2015).

Outro aspecto que apresenta uma vantagem bastante significativa é o custo deste biocombustível, pois o crescente preço dos combustíveis fósseis torna esse setor relativamente mais competitivo já que o custo para produção de bioetanol é relativamente menor que o de combustíveis fósseis (AZADI et al., 2012).

2.1.1 Etanol no Brasil

Nos dias atuais, a necessidade da utilização de fontes de energias renováveis a nível mundial, vem impulsionando a produção de biocombustíveis em todo mundo. Essa necessidade é fruto da grande preocupação com o fornecimento de energia, com os altos preços do petróleo e com a extrema importância de utilizarmos um combustível não prejudicial ao meio ambiente (CASTAÑEDA-AYARZA e CORTEZ, 2016; MORAES et al., 2015). Além disso, alguns países acreditam que a produção dos biocombustíveis apresenta uma vantagem comparativa em relação a outros países no setor de mercados agrícolas, bem como auxilia no aumento dos rendimentos por exportações (CASTAÑEDA-AYARZA e CORTEZ, 2016).

A produção de bioetanol global vem aumentando gradativamente desde 1990, passando de 4,0 bilhões de galões de etanol naquele ano, para 4,5 bilhões em 2000 e para 23,3 bilhões em 2010. Em 2015 a produção de etanol chegou a 25,7 bilhões, sendo que 57,6%, 27,6%, 5,4%, 3,2% e 1,7% representam os percentuais, respectivamente, dos seguintes países: Estados Unidos, Brasil, Europa, China e Canadá (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2017). Assim pesquisadores prevêem que até 2050 o etanol e o biodiesel serão os combustíveis mais utilizados para o abastecimento, tanto de veículos domésticos quanto de pesados (CASTAÑEDA-AYARZA e CORTEZ, 2016; GUO; et al., 2015).

O Brasil iniciou o desenvolvimento na produção de etanol no ano de 1970. Em 1975, devido aos elevados preços do petróleo e a preocupação com a segurança energética o governo brasileiro criou o programa Proálcool, que teve como objetivos reduzir a dependência nacional em relação ao petróleo e impulsionar a produção de etanol no país (MORAES et al., 2015; LEITE e LEAL, 2007; FILOSO et al., 2015). Na primeira etapa do programa foram adicionados frações de etanol na gasolina. Já na segunda fase, as indústrias automobilísticas devido à nova crise do petróleo em 1979, investiram na produção de automóveis movidos

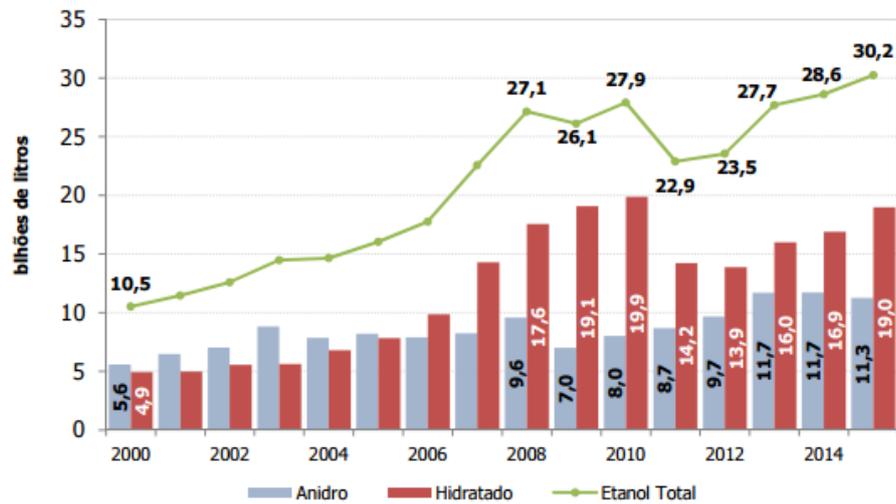
somente a etanol, sendo o Brasil o primeiro mercado a possuir um carro movido a esse combustível (LOPES et al., 2016). Desde então o país vem impulsionando a produção de biocombustíveis com a finalidade de não só reduzir a sua dependência pelo combustível fóssil, mas também pelas vantagens agregadas a este biocombustível, no âmbito ambiental/sustentável, econômico e social (MORAES et al., 2015; AZADI et al., 2012).

A tecnologia de carros “flex-fuel” permitiu ao consumidor escolher pelo combustível mais adequado e barato, possibilitando o incentivo do uso de combustíveis ambientalmente corretos, como é o caso do biocombustível etanol, ou simplesmente bioetanol. Hoje, o Brasil se destaca por possuir o programa mais bem sucedido no uso do etanol, sendo um dos países com mais êxito na substituição de combustíveis fósseis em todo o mundo (LOPES et al., 2016).

O Brasil também se sobressai no cenário referente à produção de etanol, principalmente a partir da cana-de-açúcar (MORAES et al., 2015), sendo o segundo país que mais produz bioetanol, conforme dados da Renewable Fuels Association, chegando a atingir 7,0 bilhões de galões no ano de 2015. Hoje nosso país se tornou referência na produção de biocombustível a partir da cana-de-açúcar, visto que diminuiu pela metade a necessidade de gasolina no país (BANSAL et al., 2016).

Segundo a empresa de pesquisa energética (EPE), em 2015 foram produzidos cerca de 30 bilhões de litros de etanol, sendo que 19,0 bilhões de litros correspondem ao etanol hidratado – que de acordo com a resolução n° 7 da ANP (2011) deve apresentar uma concentração entre 95,1% e 96,0% v/v de álcool etílico – e 11,3 bilhões de álcool anidro, que corresponde a uma concentração mínima de 99,6% v/v de álcool etílico. Outro ponto destacado pela pesquisa é o aumento da produção de etanol do ano de 2014 para 2015, em torno de 6%, conforme pode ser visualizado pela Figura 2 (EPE, 2015).

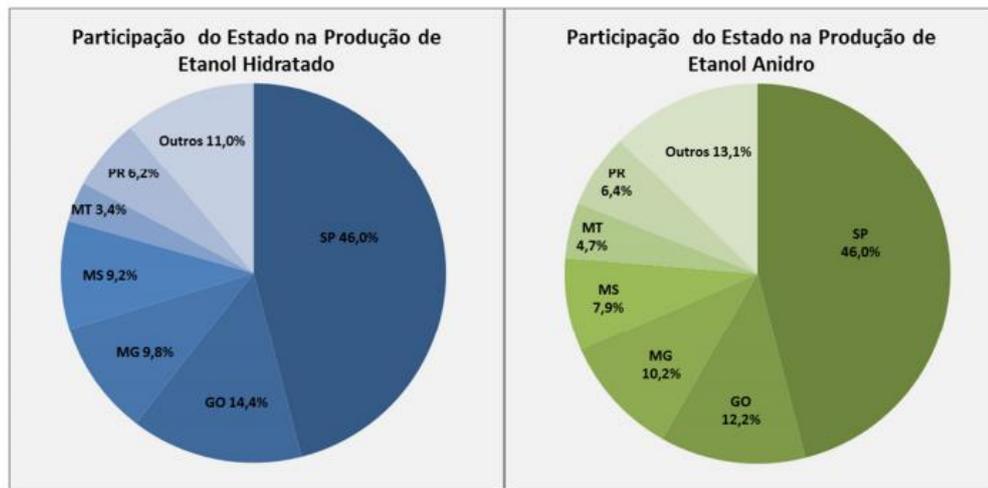
Figura 2 - Produção brasileira de etanol de 2000-2015



Fonte: (Análise da conjuntura dos bicompostíveis, EPE, 2015).

Mesmo sendo o Brasil destaque no cenário internacional por apresentar uma das maiores produções de combustíveis renováveis em sua matriz energética, sua produção e utilização nos diferentes estados do país ainda é bastante desigual. Isto ocorre devido à produção de etanol estar concentrada nas regiões com maiores plantações de cana-de-açúcar, destacando-se principalmente a região sudeste, tendo como exemplo São Paulo (MARJOTTA-MAISTRO, 2011). Outros estados que apresentam uma participação significativa, são os estados de Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso e Paraná (Figura 3). O estado do Rio Grande do Sul, com uma frota de veículos de 6,4 milhões (DETRAN, 2016), ainda é um dos estados que menos produz etanol, uma vez que a maior parte deste combustível consumido em seu território é proveniente do estado de São Paulo (MAYER et al., 2015).

Figura 3 - Participação dos estados na produção de etanol.



Fonte: (ANP, 2016).

Desta forma, um aumento da demanda por bioetanol, seria benéfico para o país, pois eleva a produção de etanol, gerando oportunidades de aumento de produção em estados que atualmente desenvolvem uma pequena parcela desta atividade. Além disso, aumentaria a dependência dos Estados Unidos e da União Européia pelo bioetanol brasileiro, deixando o Brasil mais próximo de atingir melhores posições na economia e atingir um status de país de primeiro mundo (AZADI et al., 2012).

2.2 PRODUÇÃO DE ETANOL EM PEQUENA ESCALA – MICRODESTILARIAS

A região de zoneamento climático para a cana-de-açúcar no estado do Rio Grande do Sul, que é estabelecida e aprovada pela portaria nº 54/2009 do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) indica o cultivo, o período e as regiões propícias para plantação dessa matéria-prima, considerando que as áreas correspondentes são características de pequenas propriedades, diferentemente de grandes destilarias, que atingem centenas de milhões de litros por safra de cana-de-açúcar (MAYER et al., 2015).

Essa estrutura é correspondente a pequenas propriedades onde se utiliza mão de obra familiar, propondo que a produção de álcool deve ocorrer também em pequenas escalas, conhecidas como destilarias de pequena escala ou microdestilarias. As microdestilarias são

conceituadas como unidades produtoras de álcool etílico de capacidade máxima de 5.000 litros/dia. Contudo, do ponto de vista legal, segundo o decreto nº 85.698, esse parâmetro deve ser analisado em conjunto com a obrigatoriedade do consumo da produção pela propriedade onde a unidade encontra-se instalada ou por associados à empresa. Em caso de excedente de produção, este pode ser comercializado, desde que não afete a qualidade do álcool produzido (DIAS et al., 1983).

No Brasil a produção de etanol foi impulsionada com a criação pelo Governo Federal, no ano de 1975, do Programa Nacional do Álcool (Proálcool), que ocorreu principalmente devido ao alto preço internacional do petróleo; na ocasião o programa contou com apoio de fortes subsídios econômicos e de um mercado regulamentador. Atualmente, a perspectiva de aumento na produção de bioetanol leva a acreditar na expansão das microdestilarias em todo o país, inclusive no estado do RS, que apresenta algumas regiões adequadas para o cultivo de matérias-primas, em especial da cana-de-açúcar. Tais áreas são caracterizadas por uma topografia montanhosa, estrutura minifundiária e com produção agrícola baseada principalmente no trabalho familiar. Em virtude dessas peculiaridades, o Estado não apresenta características para a produção de etanol em grande escala, mas sim para o desenvolvimento e crescimento de pequenas destilarias (MAYER et al., 2015; MAYER et al., 2016).

As pequenas destilarias não necessitam de uma grande área para seu funcionamento, assim podem ser instaladas nos mais variados lugares, podendo apresentar uma gama maior de produção de diferentes matérias-primas. Em virtude disso, permite um aumento do índice de desenvolvimento humano, devido à melhora na qualidade de vida e na geração de renda, o que desencoraja o êxodo rural nestas famílias. Além disso, também permite aumentar a quantidade de alimentos produzidos, através do uso dos subprodutos das microdestilarias (GONCALVES et al., 2015, MAYER et al., 2015). Do ponto de vista ambiental as microdestilarias são vantajosas, visto que além da produção de um combustível renovável, auxiliam na redução de poluentes, como de dióxido de carbono, pela diminuição ou eliminação do transporte da matéria-prima e produtos residuais (BERNESSON et al., 2006).

Do ponto de vista econômico as microdestilarias são um empreendimento que, se bem administrado e dirigido dentro dos padrões técnicos estabelecidos, pode ser considerado bastante atrativo. Contudo, como qualquer negócio pode apresentar alguns pontos negativos que acarretam em um aumento de custos, principalmente nos relativos à produção (DIAS et al., 1983; BERNESSON et al., 2006). Dentre estes está, primeiramente, a competição pelo mercado consumidor, tendo em vista a necessidade de concorrer com as grandes unidades produtoras existentes em outras regiões do país (MAYER et al., 2015), visto que o estado do

Rio Grande do Sul produz somente 2,0% das suas necessidades, importando o restante do estado de São Paulo e outras regiões (MAROUN et al., 2014), diferentemente do que ocorre com o biodiesel, produto em que o Rio Grande do Sul é o maior produtor.

Pontos que se destacam, envolvendo esta atividade, são os elevados custos econômicos associados à mão de obra - e sua qualificação - e a necessidade de um investimento elevado para a fabricação dos equipamentos, em especial das colunas de destilação. De acordo com o estudo de SANTOS (2016), para a construção de uma microdestilaria com capacidade de produção de 500 l/dia, os custos mais elevados para implantação se encontram na obtenção de uma coluna de destilação (aço inox 304, 2,00 mm – capacidade 100 l) no valor de 36.776,26 reais. Quanto aos custos fixos e variáveis, os mais altos estão associados à mão de obra e a geração de energia (lenha), sendo de R\$ 8.688,00 e R\$ 10.699,00, respectivamente (SANTOS, 2016).

Outro estudo que mostra os altos gastos envolvidos com mão de obra e com o processo de destilação, é de TABORDA et al., (2015), que em suas conclusões afirma que para uma produção de 190 litros de etanol, a partir da batata doce, o maior gasto corresponde a mão de obra, representando 37% dos custos totais. Em relação às atividades de processo, os mesmos autores afirmam que o maior dispêndio foi relativo ao processo de destilação, com 35% do total de gastos (TABORDA et al., 2015).

As microdestilarias enfrentam também sérios problemas relativos ao baixo rendimento de processo em geral, decorrentes da baixa extração, no caso do caldo presente no colmo da cana, do rendimento insatisfatório da fermentação de mosto - causado por deficiências técnicas, da ineficiência na separação de etanol presente no fermentado, bem como do elevado consumo energético. Este baixo rendimento é contrastado pelo rendimento superior encontrado para os processos em grande escala. Considera-se este um dos motivos para que se tomem medidas importantes, na redução das perdas potenciais de rendimento, pelos processos em pequena escala.

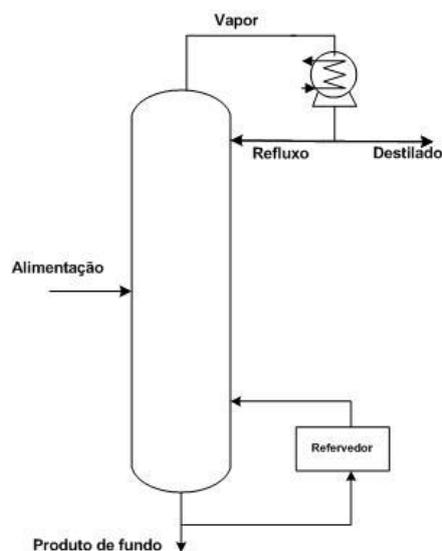
Diante do exposto, para que a produção de etanol no Rio Grande do Sul tenha competitividade, alguns fatores devem ser viabilizados, tais como: melhorar o cultivo da matéria-prima; integrar a produção do combustível com a de alimentos; reduzir custos e melhorar as técnicas de extração, fermentação e destilação (MAYER et al., 2015). Isso para que a produção de etanol em pequena escala seja um instrumento de desenvolvimento rural, agregando a produção de alimentos com a de energia e contribuindo de forma incisiva para o desenvolvimento sustentável.

2.3 DESTILAÇÃO

O processo de destilação é uma das operações de separação física mais comumente usadas em indústrias químicas. Essa operação unitária consiste na separação de misturas de componentes miscíveis através da diferença de volatilidade de dois ou mais componentes da solução (VARGAS-BAUTISTA et al., 2017; GAVAHIAN et al., 2016; TAQVI et al., 2016). A separação ocorre devido ao equilíbrio líquido-vapor que se adquire na mistura (TAQVI et al., 2016).

O sistema básico de destilação é composto principalmente por uma coluna de destilação, uma bomba, um pré-aquecedor, um condensador e um sistema de refluxo (VARGAS-BAUTISTA et al., 2017), conforme se visualiza na Figura 4. Com o aquecimento o componente mais volátil se vaporiza e ascende pelo interior da coluna de destilação, atingindo o topo da mesma, onde depois é condensado. Esse produto de topo é dividido em duas porções: uma é retirada como produto da destilação e a outra porção retornada para o processo como forma de refluxo. Já o menos volátil, na fração líquida é recolhido na base da coluna (MUJTABA, 2004).

Figura 4 - Componentes básicos da destilação.



Fonte: (Autor).

O contato entre as diferentes fases da mistura pode apresentar dois regimes operacionais, que se dividem em descontínuos e contínuos (VARGAS-BAUTISTA et al., 2017; MAYER, 2010).

A destilação descontínua ou batelada ocorre com a adição de uma única carga inicial, ou seja, só será realizada uma nova alimentação quando for obtido o produto na quantidade e pureza desejada. Este processo permite o fracionamento de mistura de multicomponentes em seus constituintes puros, em uma única coluna. A destilação em batelada é um processo bastante eficiente, devido a sua flexibilidade e baixo custo de investimento, porém apresenta elevada demanda de energia e altas temperaturas de operação no recipiente de alimentação (WARTER et al., 2004).

A destilação contínua é a operação na qual se tem a adição de forma contínua, da alimentação da matéria-prima, isto em condições de temperatura e composições adequadas ao processo. Além disso, retira-se continuamente, o produto da base e o destilado do topo. Esse processo é utilizado quando possui elevadas vazões de carga (MUJTABA, 2004).

Para uma maior eficiência do processo de destilação, utiliza-se como internos da coluna, ou torre, pratos, ou bandejas, e recheios, com objetivo de aumentar a área de contato das fases presentes no processo, gerando, desta forma, produtos com maior pureza e qualidade.

2.3.1 Tipos de colunas

2.3.1.1 Coluna de pratos ou bandejas:

O processo de destilação é provavelmente uma das operações mais estudadas em termos de otimização e controle, visto o frequente uso desses equipamentos em indústrias de processos químicos. Outro ponto que acarreta numa busca por aprimoramento e melhoramento das colunas de destilação, são os altos preços dos combustíveis, fazendo com que pesquisadores estudem melhores estratégias para obtenção de maior rendimento e qualidade do produto final desejado (TAQVI et al., 2016).

Neste sentido, as bandejas ou pratos têm por objetivo aumentar a área de contato das fases presentes no processo de destilação, onde a transferência de massa destes tipos de colunas é realizada através do contato das gotas ou bolhas pela passagem do vapor dentro da fase líquida. Esse contato inicia-se quando o líquido adentra o prato pelo *downcomer* –

espécie de tubo interligado a torre que conduz o líquido do prato superior ao inferior – e é distribuído sobre a superfície do prato, onde o mesmo irá entrar em contato com o vapor pelos orifícios perfurados do prato, formando em seguida uma espuma que percorrerá a bandeja. A espuma formada se direciona ao *downcomer*, onde será desfeita e somente o líquido desaerado passará para o prato inferior (MAYER, 2010).

Além dos pratos perfurados com *downcomer*, existem também os pratos perfurados sem *downcomer*, ou seja, com a ausência do tubo de descida. Estes tipos de pratos não apresentam o mesmo grau de contato do anterior, porém proporcionam uma construção mais simples e de baixo custo (MAYER *et al.*, 2015).

Um exemplo típico desse tipo de prato é a bandeja de duplo fluxo. Nessa bandeja o líquido é retido no prato, devido ao equilíbrio dinâmico de líquido e vapor que flui através dos orifícios. Em relação aos parâmetros hidrodinâmicos das bandejas de duplo fluxo, as mesmas baseiam-se em análises de pratos perfurados com tubos de descida, e podem ser consideradas semelhantes aos recheios. Isso ocorre devido à possibilidade das bandejas de duplo fluxo serem moldadas com uma coluna de enchimentos, em virtude de seus pratos apresentarem o comportamento característico aos das colunas de recheio (MAYER *et al.*, 2014)

2.3.1.2 Colunas de recheios

Os recheios vêm sendo amplamente utilizados em colunas de destilação, devido a grande área de superfície que proporcionam dentro das colunas, gerando assim uma alta eficiência (ROBERTS *et al.*, 2003).

O processo das colunas de recheio consiste no escoamento do líquido através da superfície do recheio, fluindo assim o vapor para os espaços vazios internos entre as peças do recheio. Dentro deste tipo de coluna existem diversos recheios, subdividindo-se geralmente em três classes (MAYER, 2010).

1- Recheios randômicos: constituem-se de peças de recheio na forma geométrica específica, que são amontoadas ou dispostas aleatoriamente dentro da coluna.

Em escala industrial, costuma-se usar os modelos randômicos, pois os mesmos apresentam o preenchimento da coluna de forma aleatória. Este recheio, em sua maioria, é fixado por grades, ou anteparos, perfurados e colocados dentro da coluna.

2- Recheios estruturados ou sistematicamente dispostos: esses recheios são manualmente dispostos de forma a garantir uma área de contato uniforme entre as fases.

3- Grade: são sistematicamente dispostos e apresentam uma estrutura aberta entrelaçada.

Em torres de recheios, a falta de uniformidade em relação à distribuição é esperada para ambas as fases, ou seja, líquida e vapor. Na fase líquida esse acontecimento pode ser explicado por: fluxo de parede, formação de caminhos preferenciais, tendência do líquido em ir para as paredes da coluna e desigualdade na distribuição do refluxo (MAYER, 2010).

Em relação aos enchimentos, os mesmos são mais indicados para uso nas torres de pequeno diâmetro, devido a sua maior eficiência em relação à distribuição do líquido frente às colunas de pratos. Com isso, obtém-se uma menor queda de pressão e, conseqüentemente, um custo energético reduzido; melhor resistência ao entupimento e redução na formação de espumas em relação ao recheio de pratos (MAYER et al., 2014; MAHDI et al., 2007).

Esses tipos de colunas apresentam alta diversidade de recheios ou enchimentos, apresentando vantagem para processos em pequena escala, além de serem simples e com custo mais baixos frente, por exemplo, a torre de pratos (MAYER et al., 2014).

2.3.2 Uso de materiais alternativos em colunas de destilação

As colunas de destilação vêm sendo objeto de discussões e estudos nas últimas décadas, devido aos seus enormes problemas de manutenção e custos de funcionamento, os quais podem ser maiores que o custo total de muitos outros processos. Em virtude do exposto, deve-se, além de ter um sistema de controle eficaz para um funcionamento seguro, procurar meios de diminuir os custos destes equipamentos, objetivando assim obter colunas de destilações viáveis economicamente (TAQVI et al., 2016).

Nos últimos 30 anos houve um grande aumento no número de trabalhos voltados para a otimização de colunas de destilação, principalmente a partir da evolução dos computadores, que possibilitou a inserção de técnicas avançadas para a operação delas, bem como para o processo como um todo (SAFDARNEJAD et al., 2016). Além disso, pesquisadores com o objetivo de minimizar custos e melhorar o processo de produção de etanol, vêm avaliando a utilização de materiais alternativos em substituição ao aço inoxidável – atualmente o material mais utilizado na construção de colunas de destilação – na construção de partes da coluna. Como exemplo, pode-se citar GAO et al., (2015), que estudou a utilização de espumas de cerâmica para construção de bandejas/pratos, obtendo resultados bastantes satisfatórios.

Hoje se utilizam recheios randômicos, tais como anéis de Raschig, os quais podem ser de materiais alternativos e não metálicos: plásticos (MAHDI et al., 2007); vidros (SOARES et al., 2015); cerâmicos (LÉVÊQUE et al., 2009; SALEHI e SALEM, 2008), entre outros. Existem trabalhos que utilizaram como recheios, em filtros anaeróbicos, anéis de Raschig feitos de bambu (TONETTI et al., 2011) , e também recheios randômicos de cerâmica porosa em uma coluna de leito empacotado, com objetivo de remoção de Pb (II) (MUNÕZ et al., 2016).

Já MAHDI et al., (2007) realizaram uma revisão sobre diferentes tipos de recheios, focando na área específica e no tipo de material de cada embalagem; desta forma puderam observar a predominância do uso de materiais como: plástico, cerâmica e metal para construção dos recheios (MAHDI et al., 2007).

RIBEIRO e BERNARDES (2010) fizeram um estudo teórico-científico destacando a escolha dos materiais de construção para equipamentos de processo na produção de etanol em pequena escala. Os autores propuseram, em especial, o uso de cobre para a construção de colunas de destilação, visto que este material, em relação ao aço inoxidável, é de melhor manuseio, ou seja, melhor fabricação, mais fácil aquisição e possui um custo relativamente mais baixo que o aço inoxidável. Destaca-se que os autores realizaram um estudo teórico, ou seja, propostas ou ideias de materiais que pudessem ser utilizados, não gerando, portanto, resultados experimentais sobre a real viabilidade destes como materiais de construção, em especial para colunas de destilação.

Em buscas realizadas em base de patentes, bem como em bases científicas, não foram encontrados trabalhos que estudassem a real viabilidade do uso de materiais alternativos na construção de colunas ou torres de destilação. Assim, essa apresenta-se como uma área com elevada carência de estudos científicos e tecnológicos.

2.4 POLÍMEROS

Os materiais poliméricos vêm sendo usados desde a antiguidade, contudo nesta época somente utilizavam-se polímeros naturais. A primeira produção de polímeros sintéticos se deu em 1912 por Leo Baekeland, que, através da reação entre fenol e formaldeído, produziu o que é hoje conhecido como baquelite. A síntese artificial de materiais poliméricos requer tecnologias sofisticadas, pois envolve reações químicas orgânicas complexas, que só foram dominadas a partir do século XIX. Já os processos de polimerização começaram a ser

realizados no início do século XX, permitindo a síntese total de polímeros a partir de seus monômeros. Desta forma, percebe-se que estes processos vêm a cada dia se aperfeiçoando para tornar possível a obtenção de plásticos, borrachas e resinas mais sofisticadas e baratas. A Tabela 1 resume a evolução e inserção no setor industrial dos principais polímeros comerciais (CANEVAROLO, 2006).

Tabela 1 - Primeiro surgimento e primeira produção em escala industrial de alguns polímeros.

Polímero	1ª Surgimento	1ª Produção industrial
PVC	1915	1933
PS	1900	1936-1937
PEBD (LDPE)	1033	1939
PA	1930	1940
PEAD (HDPE)	1953	1955
PP	1954	1959
PC	1953	1958

Fonte: (CANEVAROLO, 2006).

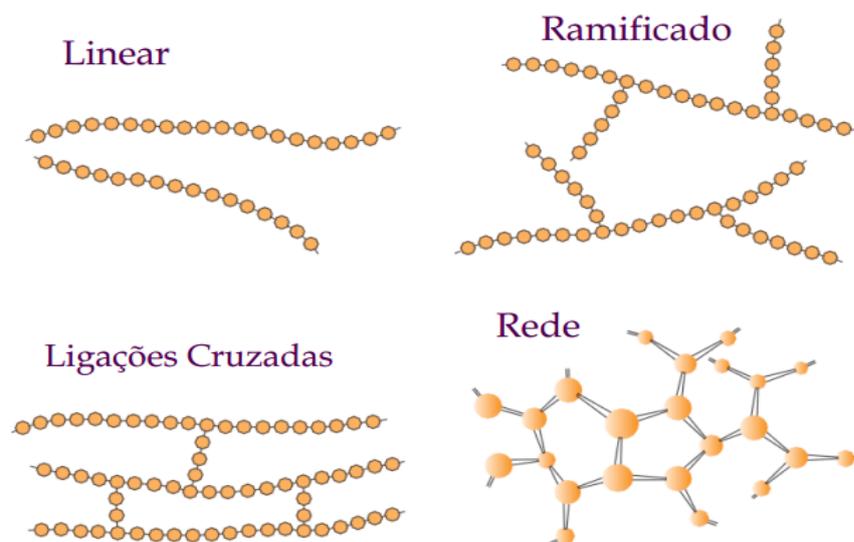
Polímeros são materiais que apresentam uma longa molécula (macromolécula), contendo uma cadeia de átomos ligados entre si por ligações intramoleculares, ou seja, ligações dentro de uma mesma molécula, normalmente do tipo covalente. Estes materiais são obtidos pelo processo de polimerização, no qual as moléculas do monômero reagem quimicamente para formar cadeias lineares e ramificadas. As cadeias poliméricas possuem ligações químicas direcionais e fortes ao longo de sua estrutura, porém estas também apresentam ligações intermoleculares fracas do tipo Van der Waals ou, ocasionalmente, pontes de hidrogênio (SILVA et al., 2013; FRIESE e KURTH, 2008).

Algumas das principais características que diferenciam os polímeros de outros materiais, como os metais, são suas longas moléculas – estas apresentam um efeito dominante nas propriedades destes –, seu baixo custo de fabricação e manutenção, baixo peso específico, resiliência, boa resistência mecânica, alguns polímeros apresentam transparência e facilidade de processamento. Além disso, apresentaram alta resistência à corrosão e boa resistência à deterioração por microorganismos e decomposição. Deste modo, acredita-se que estes materiais são suscetíveis de serem os principais materiais no futuro, substituindo o vidro, aço

e cerâmicas no setor industrial (AZEEM *et al.*, 2012; CANDIAN e DIAS, 2009; WANG *et al.*, 2016).

Em relação a sua morfologia, os polímeros são considerados amorfos ou semicristalinos. Os materiais amorfos são aqueles que apresentam cadeias desordenadas e emaranhadas, não possuindo capacidade de cristalização. Alguns desses polímeros são compostos por cadeias com ligações cruzadas ou rede, essas ligações têm por característica apresentar cadeias amarradas umas nas outras, impedindo seu livre deslizamento. Já os materiais semicristalinos são aqueles que apresentam em sua estrutura uma parte amorfa disposta entre uma porção cristalina – sua parte cristalina é altamente ordenada, formando um empacotamento regular, denominado cristalito. O aumento da cristalinidade do material polimérico confere ao mesmo melhor resistência mecânica, química e de abrasão. Além disso, permite uma melhora na estabilidade dimensional, de temperatura de utilização, entre outras (CANEVAROLO, 2006; FARAHMAND e SETOODEH, 2016). Os materiais semicristalinos em sua maioria apresentam cadeias lineares e ramificadas. As cadeias lineares são aquelas constituídas somente de cadeia principal e obtidas pela polimerização de monômeros bifuncionais, já nas cadeias ramificadas partem prolongamentos da cadeia principal, que podem ser curtos ou longos, sendo que o comprimento desses radicais irá determinar o maior empacotamento da estrutura do material e conseqüentemente a sua maior cristalinidade (Figura 5).

Figura 5- Tipos de cadeias poliméricas.



Fonte: adaptado de (CALLISTER, 2008).

O método de preparação de polímeros se dá pela polimerização por adição ou condensação. Na polimerização por adição, o centro ativo é composto pela insaturação, sendo que na formação do polímero não há perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular, exemplos Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Polimetacrilato de Metila (PMMA), Policloreto de Vinila (PVC). Já na condensação, o centro ativo é composto por radicais funcionais reativos que irão gerar como subproduto compostos de baixo peso molecular, como ocorre para os polímeros PC, PA, PET.

E por fim, segundo as características tecnológicas, os polímeros podem ser divididos em três grupos: termoplásticos (semicristalinos ou amorfos), termorrígidos (ou termofixos) e elastómeros (SILVA et al., 2013; GUEDES *et al.*, 1986).

2.4.1 Termoplásticos

Polímeros termoplásticos são lineares ou ramificados, podendo ser fundidos pela aplicação de calor, facilmente moldados e resfriados para manter sua forma original. Se o material for aquecido novamente convenientemente, suas cadeias voltam a adquirir o grau de liberdade necessário para uma nova moldagem deste termoplástico (SILVA et al., 2013).

Como já citado acima, os polímeros termoplásticos são divididos em semicristalinos, que não se cristalizam completamente quando arrefecidos, ou amorfos quando não formam cristaltos ou porção organizada se resfriados (SILVA et al., 2013).

Esses polímeros amolecem quando são aquecidos, uma vez que isso causa um enfraquecimento e rotura das ligações secundárias e permite um escoamento mais fácil. Devido as possíveis variações, os termoplásticos não apresentam, em sua maioria, temperaturas de fusão bem definidas e suas viscosidades variam progressivamente com a temperatura (SILVA et al., 2013).

Para o uso em projeções de equipamentos, estes tipos de polímeros apresentam algumas vantagens como:

- Suas propriedades físicas podem ser exploradas numa ampla variedade de equipamentos que sejam corretamente projetados, ou seja, apresentem rigidez, robustez e facilidade em retornar a forma original, isto para suportar cargas e deformações impostas durante o uso.

- Podem ser facilmente moldados de forma complexa, fazendo o uso de técnicas eficientes de produção em série, que geram baixos custos de fabricação (SILVA et al., 2013).

Existe uma série de razões que tornam esse material mais atrativo em relação a outros materiais, entre estas vantagens as mais significativas são (GUEDES *et al.*, 1986):

- **Peso:** apresentam em sua maioria valores de densidade baixos, sendo mais leves do que outros materiais, tais como o metal e o vidro.

- **Os materiais termoplásticos como PP, PEAD e PVC,** são baratos e facilmente disponíveis (MALI *et al.*, 2017);

- **Aparência superficial:** estes materiais não necessitam de um tratamento superficial para evitar possíveis oxidações no material, como é o caso dos metais. Estes plásticos podem apresentar sua superfície com algumas áreas polidas e outras texturizadas, além de poderem exibir detalhes estéticos.

- **Flexibilidade:** são bastante flexíveis, um exemplo de termoplástico que apresenta elevada flexibilidade é o polipropileno, que pode admitir cerca de 340.000 flexões.

- **Resistência química:** Em geral é boa, mas isto depende do tipo de polímero a ser usado e do tipo de reagente químico que esse material será exposto (GUEDES *et al.*, 1986).

Pode-se dizer que os termoplásticos não são similares aos metais no que diz respeito à resistência química. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de termoplásticos, e suas resistências químicas a alguns produtos químicos.

Tabela 2 - Resistência química a 20°C de alguns termoplásticos e do aço inoxidável.

Termoplásticos	Ácido		Base		Solvente Orgânico	Álcool etílico
	Fraco	Forte	Fraca	Forte		
PA 6,0	NS	NS	UL	UL	A	-
Polipropileno	E	E	E	E	E	E
PET	A	NS	A	UL	UL	-
PVC	E	E	E	E	UL	-
Policarbonato	E	A	A	NS	UL	S
PMMA	A	NS	E	E	NS	-

Polietileno de alta densidade	E	OX	E	E	UL	E
Aço Inoxidável	S	NS	S	NS	E	E

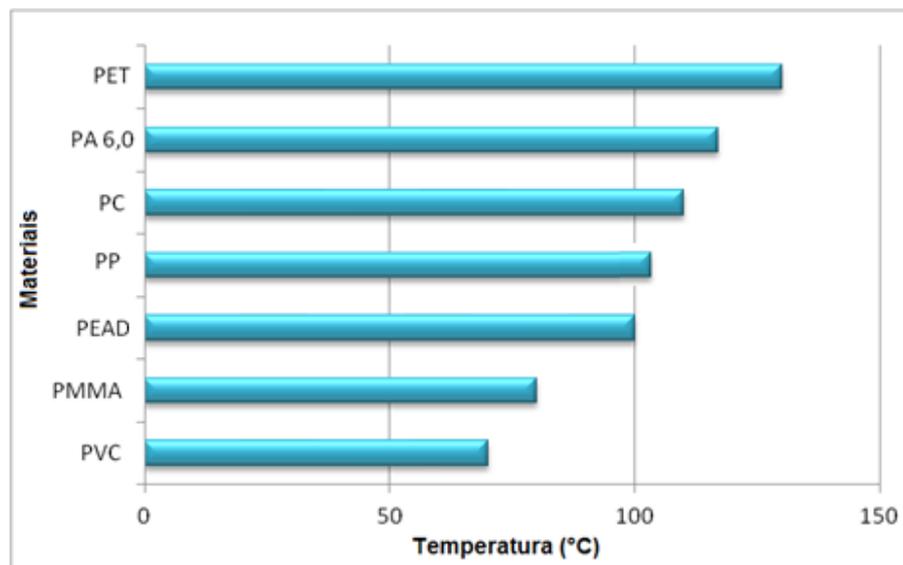
*** E: excelente; S: satisfatório; NS: não satisfatório; A: aceitável; UL: uso limitado e OX: ataque oxidativo.

Fonte: (SILVA et al., 2013; BRASKEM, 2015; CALLISTER, 2008; UNB, 2017).

Através da Tabela 2 pode-se dizer que a maioria dos termoplásticos apresenta uma excelente resistência química a ácidos e bases fracos. Já para os demais reagentes químicos citados, irá depender do tipo de termoplástico usado no processo.

Em relação à temperatura de operação destes termoplásticos, pode-se dizer que esta irá variar de material para material. Abaixo a Figura 6, mostra a temperatura média de operação para os termoplásticos mais usuais (SILVA et al., 2013).

Figura 6 – Temperatura média de operação de alguns termoplásticos.



Fonte: Adaptado de SILVA et al., 2013.

2.4.1.1 Polipropileno

Os plásticos desempenham um papel importante na atualidade devido à sua leveza, durabilidade e capacidade de ser moldado em várias formas.

Destaca-se entre os materiais poliméricos, o polipropileno, pelas seguintes características: um bom desempenho, em virtude das suas altas propriedades mecânicas; baixo custo ou um custo adequado para o consumo em escala industrial; fácil processabilidade; baixa densidade e propriedades físicas e mecânicas bem equilibradas, como ductilidade e resistência à temperatura ambiente e/ou sob taxas moderadas de deformação. O polipropileno como um produto acabado se destaca pela sua altíssima resistência química – isto devido ao material se apresentar praticamente inerte –, boa resistência a choques, elevada estabilidade de forma e boa dureza superficial, sendo esterilizável a 105°C e quebradiço a 0°C, e apresentando uma ótima rigidez dielétrica (GUEDES et al., 1986).

O polipropileno é uma das mais importantes “commodities”, sendo um dos mais diversificados termoplásticos para a aplicação em escala industrial (GUEDES et al., 1986). Este material é um plástico semicristalino, amplamente comercializado para o uso na fabricação de embalagens para alimentos; no setor da saúde; em automóveis e em vários outros setores industriais. Por causa de seu comportamento térmico os materiais baseados no polipropileno são geralmente processados em vários equipamentos (PASCUAL et al., 2013).

Copolímeros de polipropileno, bem como todos os outros materiais plásticos sintéticos, são expostos a vários impactos ambientais durante a sua vida útil que podem, devido à sua natureza energética, afetarem as características físico-químicas do material.

A temperatura limite do uso deste polímero está em torno de 120°C no caso do material estar livre de solicitações mecânicas, já sob solicitações mecânicas, o material começa a se deformar a partir de 75°C (GUEDES et al., 1986).

Embora muito semelhante ao polietileno de alta densidade, o polipropileno difere em vários aspectos, sendo que os mais importantes encontram-se listados abaixo (BRYDSON, 1982).

(1) Tem uma densidade mais baixa (0-0,9 g / cm³).

(2) Tem um ponto de amolecimento mais elevado e, portanto, uma temperatura máxima de operação mais alta.

(3) O polipropileno é livre de estresse ambiental e problemas com rachaduras, salvo a exceção no contato com ácido sulfúrico, crômico concentrado e com água régia.

(4) É mais suscetível à oxidação, devido a presença de mais carbonos terciários. (BRYDSON, 1982).

2.4.1.2 Polietileno de Alta Densidade

O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) é um dos polímeros de engenharia mais utilizados, apresentando estrutura altamente isotática, o que lhe confere uma alta cristalinidade e, conseqüentemente, elevadas propriedades mecânicas, elétricas e químicas. Devido a sua estrutura não polar, este material apresenta boa resistência à oxidação pelo ozônio e por solventes, porém apresenta uma baixa constante dielétrica e fraca resistência à quebra de tensão (SU e ZHANG, 2015; CHEN et al., 2014). Além disso, apresenta alta rigidez; boa resistência à abrasão; baixa absorção e permeabilidade à água e à umidade; suportando também temperaturas mais elevadas em relação a outros polímeros. Por esses motivos, o PEAD é utilizado em uma ampla gama de aplicações (BERNADO et al., 2017).

Entre suas aplicações estão as espumas à base de PEAD (BERNADO et al., 2017), embalagens, garrafas (RAJESHWARI e DEY, 2016), tubos industriais (BASSIOUNY et al., 2016; MAJID e ELGHORBA, 2017) e a utilização deste polímero como carga em argamassas de cimento (RAMÍREZ-ARREOLA et al., 2015).

2.4.1.3 Poliamida 6,0

A poliamida 6,0 - também conhecida como nylon 6,0 - é um material termoplástico resultante da polimerização de um ácido dicarboxílico com uma diamina, também possui como precursor o monômero ϵ -caprolactama (polimerização por abertura de anel), sendo um material com boas propriedades mecânicas, térmicas e químicas (ZARRINI et al., 2016; WANG et al., 2016). Está entre um dos materiais plásticos mais importantes para engenharia e é aplicado como fibras de alta resistência à elevada temperatura na área têxtil, para peças de automóveis e nas embalagens de produtos alimentares (MENEZES et al., 2016). Outra vantagem deste material é sua alta abundância e seu baixo custo, o que o torna bastante atrativo (TING et al., 2015).

2.4.1.4 Policarbonato

O Policarbonato (PC) é um material classificado como termoplástico de engenharia, obtido pela policondensação do fosgênio e do bisfenol-A, formando ligações de $-O-CO-O-$, em sua maioria aromáticos com cadeias lineares. Devido a sua combinação de transparência e seu menor custo de fabricação e peso é um dos mais importantes substitutos de outros materiais inorgânicos transparentes, tal como o vidro (WEBER et al., 2017; CANEVAROLO, 2006; SURIANO et al., 2017). Destaca-se também por sua boa estabilidade térmica, boa tenacidade e excelente resistência mecânica de tração e impacto, porém possui ruptura frágil quando utilizado a baixas espessuras, altas velocidades e incidências de radiações gama e UV (WEBER et al., 2017; SURIANO et al., 2017; SILVA et al., 2017).

O PC é altamente utilizado na confecção de placas e chapas transparentes para substituição de vidros, bem como na produção de CD's, lentes ópticas e vidraças automotivas, devido à sua transparência e elevada resistência ao impacto (CANEVAROLO, 2006; SURIANO et al., 2017; SHIN et al., 2009).

2.4.1.5 Polimetacrilato de Metila

O Polimetacrilato de metila (PMMA), comumente conhecido por acrílico, é um polímero vítreo e frágil, formado pela polimerização de adição do monômero metacrilato de metila via síntese em massa ou suspensão (CANEVAROLO, 2006; TOPOUZI et al., 2017). Este material polimérico apresenta alta transparência e fácil coloração, possuindo boas propriedades térmicas, mecânicas e físico-químicas, porém o mesmo demonstra baixa tenacidade à fratura, o que, em alguns casos, ocorre pelo contato com solventes a altas tensões (CANEVAROLO, 2006; TOPOUZI et al., 2017; NAMPOOTHIRI et al., 2017; SILVA et al., 2013).

Dentre as principais aplicações do acrílico está destaca-se próteses dentárias, lentes, vidros de aeronaves, para-vidros, sinais, iluminação, arquitetura e transporte (TOPOUZI et al., 2017; NAMPOOTHIRI et al., 2017; SILVA et al., 2013).

2.4.1.6 Policloreto de Vinila

O Policloreto de Vinila (PVC) é um dos plásticos mais utilizados do mundo, sendo o segundo material polimérico mais produzido em toneladas. A sua alta demanda é resultado da sua excelente resistência química – principalmente em condições alcalinas e ácidas –, alta resistência mecânica, de corrosão, abrasão, dureza, boas propriedades elétricas e baixo custo (FANG et al., 2017; SMITH e HASHEMI, 2012; ZHANG et al., 2016; ZHAO et al., 2016; LIU e ZHANG, 2016). Contudo, esse plástico apresenta baixa resistência ao impacto e a estabilidade térmica (CUI et al., 2016). O PVC é composto por um grande átomo de cloro ligado a cadeia principal e apresenta estrutura amorfa sem recristalização (SMITH e HASHEMI, 2012).

Devido à possibilidade de se apresentar de forma rígida e flexível, o PVC possui uma alta gama de aplicações, entre elas pode-se citar: o uso em tubulações, em revestimentos, instrumentos de iluminação, luvas industriais, solas de sapato, isolamento de cabos elétricos, entre outros (SILVA et al., 2013).

2.4.2 Termofixos

Os termofixos, ou termorrígidos, são obtidos em sua maioria misturando dois componentes que irão reagir e endurecer em temperatura ambiente ou a altas temperaturas. O material obtido é densamente reticulado, por isso os termofixos são conhecidos como polímeros de rede tridimensional (SILVA et al., 2013).

Estes materiais são moldados na presença de pressão e calor, porém após resfriados retêm permanentemente a sua forma, ou seja, se forem aquecidos novamente não amolecerão devido a alta densidade de ligações cruzadas (GUEDES et al., 1986).

Os termofixos mais conhecidos são os epóxidos, os poliésteres e os termorrígidos à base de formaldeído, conhecidos como baquelite (SILVA et al., 2013).

A Tabela 3 apresenta as propriedades de resistência química de alguns materiais a certos produtos químicos.

Tabela 3 - Resistência química à 20°C de alguns termofixos.

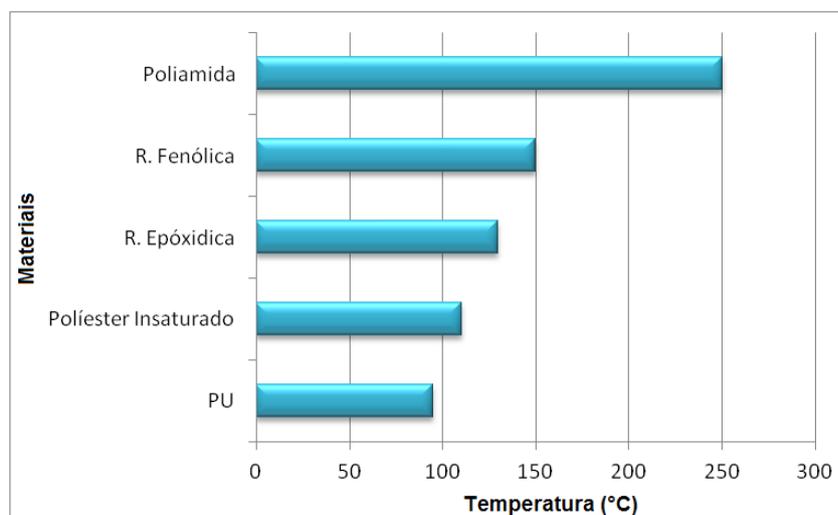
Termofixos	Ácido		Base		Solvente Orgânico	Álcool etílico
	Fraco	Forte	Fraca	Forte		
Poliéster insaturado	NS	A	NS	NS	NS	-
Epoxídica	A	NS	UL	E	UL	-
Fenólica	NS	UL	NS	NS	E	-
Poliuretana	A	NS	A	UL	NS	-
Poliamida	UL	NS	NS	NS	A	-

*** E: excelente; S: satisfatório; NS: não satisfatório; A: aceitável e UL: uso limitado.

Fonte: (SILVA et al., 2013).

Por sua vez, as propriedades térmicas destes materiais podem ser visualizadas na Figura 7 (SILVA et al., 2013).

Figura 7 – Temperatura média de operação de alguns termofixos.



Fonte: Adaptado de SILVA et al., (2013).

2.4.2.1 Baquelite

As resinas fenólicas, usualmente conhecidas como baquelites, são baseadas na reação do fenol com o formaldeído, tendo a sua primeira obtenção ocorrida em 1912 por Leo Baekeland. Este material é classificado como um polímero termofixo, no qual aparecem pigmentadas as cores branca, vermelha ou preta. A baquelite apresenta desempenho e qualidade muito relevantes, como uma boa resistência a elevadas temperaturas, um excelente isolamento térmico, resistência à corrosão e ótimo comportamento ao fogo. Além disso, este tipo de material é duro; dimensionalmente estável e forte; altamente resistente ao calor, à umidade e a maioria dos produtos químicos. Ele pode ser facilmente maquinado e entalhado, bem como moldado (SILVA et al., 2013; AZEEM *et al.*, 2012).

2.4.2.2 Poliuretano

O polímero poliuretano (PU) é um dos materiais indústrias mais importante, já que ele possui ótimas propriedades, tais como: alta flexibilidade mecânica, elevada dureza, forte aderência, resistência química e excelente resistência à abrasão (ZHOU et al., 2016; JEONG et al., 2016). Este polímero é amplamente usado na fabricação de espumas flexíveis para cama, nas fábricas de tintas para automóveis, nas espumas rígidas para isolamento e em adesivos (ZHOU et al., 2016). Este material tem alta representatividade na produção mundial de polímeros – cerca de 5% –, principalmente devido ao seu baixo custo e elevada utilidade (DAEMI et al., 2016).

Os poliuretanos são copolímeros que podem se apresentar nas seguintes formas: termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra, podendo estar em sua forma expandida ou não, dependendo de sua estrutura química e funcionalidade (JUNIOR, 2006). Este material é resultante de dois segmentos alternados, formando uma estrutura única separada por microfase. O segmento macio é normalmente composto por poliéster ou poliéter de baixo peso molecular, que possui influência direta na flexibilidade e desempenho a certas temperaturas. Já o segmento duro é constituído por diisocianatos prolongados por dióis ou diaminas de baixo peso molecular, que contribuem para uma melhor resistência mecânica, como por exemplo, à tração e à dureza (NG et al., 2017; ZHOU et al., 2016).

2.4.2.3 Polímero Reforçado com Fibra de Vidro

Os polímeros reforçados com fibra de vidro (PRFV) são muito utilizados, devido a sua elevada resistência à corrosão, boa durabilidade e boa relação resistência/peso (DAGHASH e OZBULUT, 2016; SHAHABI e FOROUZAN, 2017). São aplicados quando se deseja alto desempenho estrutural e uma elevada vida útil (FANG et al., 2017).

Os PRFV são compósitos, nos quais a matriz do polímero é reforçada por fibras finas de vidro. Essas fibras são materiais leves e fortes que dão ao polímero uma maior resistência, além de serem menos quebradiças e possuírem propriedades de massa e peso mais favoráveis quando comparadas aos metais (RAMESH et al., 2013). Em relação às resinas, as mais usuais são as epóxi, poliésteres insaturados e os vinilésteres (SILVA et al., 2013). As resinas de poliésteres insaturados podem ser reforçadas com até 80% de fibra de vidro, essas fibras agregam ao material melhor resistência, principalmente ao impacto, à corrosão, além de gerar uma maior resistência química (SMITH e HASHEMI, 2012).

Dentre as áreas de aplicação dos PRFV está a engenharia civil, como por exemplo, no reforço de envoltórios de vigas e colunas, em confinamento de concreto, fabricação de painéis, componentes de banheiro, entre outros. Podem ser aplicados: na indústria aeroespacial, na fabricação de painéis automotivos, peças de lataria, em tubulações, tanques e dutos (SMITH e HASHEMI, 2012; RAFIEE et al., 2015; BÖER et al., 2013; SHAHABI e FOROUZAN, 2017).

2.5 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Segundo CANEVAROLO (2006, p. 27) degradação é:

Qualquer fenômeno que provoque uma mudança química na cadeia polimérica, normalmente com redução da massa molar e conseqüentemente queda nas propriedades físico-mecânicas. Modificação química destrutiva com a quebra de ligações covalentes e formação de novas ligações. Exemplos: oxidação, hidrólise, cisão de cadeia, etc (CANEVAROLO, 2006).

Deste modo, a degradação de materiais poliméricos pode se dar de diferentes formas: térmica, química, biológica, mecânica e por exposição a radiações.

A degradação térmica corresponde à perda de propriedades, devido à exposição do material por tempo prolongado a certas temperaturas. Nesse caso, se a cadeia principal do polímero tiver alguma ligação química com energia de ligação menor que a ligação C-C (83 kcal/mol), ocorrerá uma instabilidade térmica e a cadeia será atacada por uma molécula de baixa massa molecular, gerando dessa forma a quebra da cadeia principal, ou seja, uma degradação térmica com cisão de cadeia aleatória (CANEVAROLO, 2006; BADIA et al., 2017). A degradação térmica pode ocorrer em diferentes casos, sendo eles: a temperaturas abaixo da T_g (envelhecimento físico), a temperaturas entre a T_g e a T_f (perda de dimensões), a temperaturas acima da T_f e abaixo da temperatura de decomposição ou acima da decomposição térmica (BADIA et al., 2017).

Alguns fatores podem interferir significativamente na decomposição térmica dos polímeros, entre eles podemos citar as ligações intra e intermoleculares, que irão afetar fortemente a temperatura de início da degradação térmica. A mobilidade das moléculas a uma dada temperatura também interferirá na estabilidade térmica por parte desse material. Dessa forma, é necessário sempre levar em consideração as temperaturas de transição do material, bem como seu grau de cristalinidade e a forma como a matriz cristalina está disposta no material. Outro ponto relevante é o grau de entrelaçamento ou enovelamento das cadeias, pois quanto maior for este menor será a rotação e a flexibilidade das macromoléculas e, conseqüentemente, menor será a dispersão térmica, ocorrendo assim um aumento da possibilidade de quebra das ligações químicas (DE PAOLI, 2008).

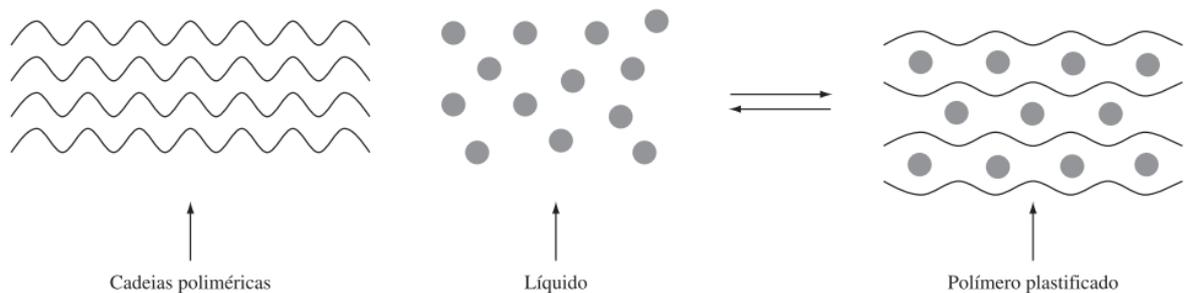
A degradação pode ocorrer por esforços mecânicos sofridos pelo material durante seu processamento, armazenamento e uso. Essas tensões podem ser por tração, compressão ou cisalhamento, ou também sob a forma de agitações, vibrações ou extrusão rígida (BADIA et al., 2017). As altas tensões mecânicas podem ocasionar fraturas e quebra das macromoléculas em polímeros. Esse rompimento leva a modificações químicas e redução da massa molar média do material (BADIA et al., 2017; DE PAOLI, 2008).

Já a degradação química está relacionada à exposição do polímero a agentes químicos. Essa exposição pode levar a deterioração do material polimérico, a qual, em sua maioria, é acentuada em temperaturas elevadas e com a aplicação de tensões sobre o material (SILVA et al., 2013). Os plásticos podem ser extremamente resistentes a alguns agentes químicos e também vulneráveis a outros. Assim, é necessário verificar a sua resistência para o reagente em específico. Desta forma, a escolha do polímero deve levar em consideração se o material sofre ou não degradação em contato com o reagente em específico e a faixa de temperatura de operação (SEIXAS, 2013).

2.6 INCHAMENTO DE POLÍMEROS

A exposição dos materiais poliméricos a líquidos gera possíveis degradações por inchamento e dissolução. No caso de inchamento, o líquido ou o soluto difunde na estrutura do material, onde é absorvido entre as cadeias, fazendo com que as macromoléculas se separem, ocasionando a expansão ou inchamento do material (Figura 8). Além disso, a separação das cadeias se deve ao aumento do espaço entre as moléculas, que resulta numa diminuição das forças intermoleculares, o que torna o material menos resistente, mais dúctil e com maiores taxas de permeabilidade (CALLISTER, 2008; RUEDA et al., 2015; TORRES et al., 2010).

Figura 8 - Ilustração da difusão de um líquido em um polímero.



Fonte: (TORRES; D'ALMEIDA; HABAS, 2010).

Para a determinação da resistência ao inchamento do material em certo agente químico, são realizados testes de imersão, nos quais ocorre a exposição da amostra no líquido sob condições pré-determinadas de temperatura e tempo (SEIXAS, 2013).

O grau de inchamento irá depender da natureza química do solvente, do comprimento das cadeias poliméricas e configurações da mesma, além do grau de cristalinidade, entre outros. Essas características também vão influenciar as propriedades mecânicas, químicas e elétricas do material polimérico. Assim, alguns parâmetros podem auxiliar na redução da solubilidade do material em contato com o líquido, entres eles estão: uma maior cristalinidade, elevado peso molecular e um maior grau de ligações cruzadas. Já a redução da temperatura influencia na diminuição dos processos de deterioração (CALLISTER, 2008).

3 ARTIGO 1: ESTUDO DA RESISTÊNCIA QUÍMICA E MECÂNICA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COM INTUITO DE SUBSTITUIR O AÇO INOXIDÁVEL EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO.

Caroline Barlette da Cunha^{1*}, Poliana Pollizello Lopes¹, Flávio Dias Mayer¹ e
Ronaldo Hoffmann¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Av.
Roraima 1000 – Prédio 09, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil.

O presente artigo foi submetido à revista internacional Materials Research

Resumo

A produção de etanol em pequena escala enfrenta sérios problemas relativos ao baixo rendimento do processo e aos elevados custos econômicos associados a essa atividade. Considerando esses fatores, o presente trabalho teve por objetivo estudar a resistência química e mecânica de nove materiais poliméricos, com o intuito de encontrar um material alternativo com custo mais baixo e suficientemente resistente para que possa substituir o aço inoxidável em colunas de destilação em pequena escala. O experimento consistiu na realização de testes de resistência química, de acordo com a ASTM D543, determinação do grau de inchamento do etanol sobre a estrutura dos materiais, caracterizações por DRX e FTIR, bem como ensaios de resistência mecânica por teste de flexão a 3 pontos. Os resultados demonstraram que três materiais testados apresentaram resistência química, bem como mecânica satisfatória após o contato com o etanol em temperaturas compatíveis com o processo de destilação.

Palavras-Chave: Coluna de destilação, polímeros, resistência química.

1 Introdução

A produção de etanol em pequena escala com capacidade máxima de 5.000 L/dia, enfrenta sérios problemas relativos ao baixo rendimento do processo, decorrente da baixa extração do mosto, da ineficiência de separação de etanol presente no fermentado e do processo de separação, que resulta em perdas e elevado consumo energético, em particular e em grande parte na etapa de destilação. Outros pontos a destacar envolvendo esta atividade

são os altos custos econômicos associados à mão de obra e a necessidade de um investimento elevado na fabricação de equipamentos para o processo de separação de bioetanol, especialmente das colunas de destilação^{1,2,3}.

As colunas de destilação tornaram-se objeto de discussões e estudos nas últimas décadas, devido aos enormes problemas com sua manutenção e custos de funcionamento, os quais podem ser maiores do que o custo total de muitos outros processos, dentro das microdestilarias. Em virtude do exposto, deve-se, além de ter um sistema de controle eficaz para um funcionamento seguro, procurar meios de diminuir os custos com equipamentos, obtendo assim colunas de destilação viáveis técnica e economicamente⁴.

Desta forma, com o objetivo de minimizar custos e melhorar o processo de produção de etanol, principalmente no que se refere a etapa de destilação, pesquisadores vêm avaliando a utilização de novos materiais para construção de partes das colunas de destilação, ou seja, bandejas/pratos⁵ e recheios randômicos, como exemplo, anel de raschig de materiais alternativos como: plásticos⁶; vidros⁷; cerâmicos^{8,9,10}, entre outros⁶. Entre os materiais alternativos, destacam-se os polímeros, devido aos mesmos apresentarem um baixo custo frente a outros materiais, baixa densidade, facilidade de conformação e elevada resistência química^{11,12,13}.

Um dos parâmetros a ser avaliado, quando se deseja utilizar um polímero em uma aplicação industrial é o seu comportamento frente aos agentes químicos ao qual será exposto, visto que as possíveis mudanças físicas e/ou químicas diminuem notavelmente a sua vida útil. Desta forma, a exposição de peças poliméricas a determinados líquidos gera possíveis degradações por inchamento, dissolução ou quebra de ligações que ocorrem devido à difusão do líquido na estrutura do material. Essa difusão acarreta a separação das macromoléculas e um aumento do volume livre levando à expansão ou inchamento do material. Além disso, resultando na diminuição das forças intermoleculares, o que torna o material menos resistente, mais dúctil e com maiores taxas de permeabilidade^{14,15,16,17}.

Contudo, alguns polímeros podem ser extremamente resistentes a vários solventes e produtos químicos como água, soluções inorgânicas ácidas e básicas. Dessa forma, a escolha do tipo de material polimérico deve levar em consideração se o polímero sofre ou não degradação em contato com o reagente em específico e a faixa de temperatura de operação.

Neste trabalho foi realizada uma avaliação de diferentes materiais poliméricos, levando em consideração suas resistências químicas e mecânicas frente ao contato com o etanol, com o fim de encontrar um polímero com características desejáveis para ser utilizado em substituição ao aço inoxidável em uma coluna de destilação.

2 Experimental

2.1 Escolha dos materiais

A escolha dos materiais poliméricos teve como base polímeros com custos menores que o aço inoxidável e com estruturas diferentes.

Desta forma, foram selecionados nove materiais poliméricos, sendo eles: poliamida 6,0 (PA 6,0), polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD), policloreto de vinila (PVC), policarbonato (PC), poli metacrilato de metila (PMMA), baquelite, poliuretano (PU) e o compósito de resina de poliéster insaturado reforçado com 30% de fibra de vidro (PRFV).

2.2 Ensaios de resistência química

Os polímeros escolhidos foram submetidos a ensaios de resistência química em contato com etanol, de acordo a norma ASTM D 543 – Standar Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents¹⁸. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Processamento de Combustíveis Renováveis – PROCORE.

Os testes foram realizados com etanol produzido a partir de um processo em pequena escala, na usina piloto semicomercial localizada na Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Rio Grande do Sul. Essa usina opera em sistema descontínuo isto é, com destilação em lotes, gerando etanol a partir de várias matérias-primas. A usina produz em torno de 48.000 L de etanol por ano, sendo o álcool produzido utilizado para autoconsumo, ou seja, para o abastecimento dos veículos da instituição¹⁹.

Primeiramente, realizou-se um teste preliminar considerando apenas duas amostras de cada polímero para observar o comportamento das mesmas em contato com o etanol em diferentes temperaturas. Fez-se uma pesagem em balança analítica (Marca: Marte, modelo AY220) das amostras dos materiais poliméricos escolhidos (PP, PEAD, PA 6,0, PMMA, PC, PVC, PU, baquelite e PRFV), bem como uma medição da área superficial das placas dos polímeros com paquímetro de aço inoxidável 150 mm – 6” da marca Worker. Em seguida, as amostras foram inseridas dentro de 6 autoclaves de aço inox, compostas com reservatório de teflon com dimensões externas de 15,4x4,9 cm e internas de 12,9x3,9 cm, e posteriormente submersas em etanol 85,0% w/w, concentração esta característica do processo descontínuo utilizado pela usina piloto da UFSM. Para evitar interferências nos ensaios, as amostras foram

colocadas em uma estrutura de arame, impedindo o possível contato entre os materiais poliméricos, conforme pode ser visualizada pela Figura 1..

Figura 1. Autoclaves utilizadas nos ensaios de resistência química.



Fonte: Autor.

Após as autoclaves foram colocadas dentro de estufas com temperaturas características do processo de destilação – 90°C e 115°C, sendo 115°C a temperatura máxima atingida em um processo destilatório em pequena escala. Feito isso, as autoclaves foram agitadas a cada 24 horas durante sete dias. Ao fim deste período foram realizadas novas pesagens e medições. Posteriormente, as amostras retornaram as autoclaves e as estufas até decorrer um prazo de 30 dias de ensaio, ao fim do qual, realizou-se uma nova pesagem e medidas de área. As pesagens e medições tiveram como objetivo detectar o grau de inchamento, através da Equação 1²⁰, bem como o aumento de área ocorrido no material em contato com etanol.

$$\text{Grau de Inchamento (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \quad (1)$$

Onde W_{wet} é a massa (g) do material molhado e W_{dry} a massa (g) do material seco, ou seja, antes do contato com o líquido.

Os polímeros com melhor desempenho no teste preliminar, ou seja, menores graus de inchamento e alteração de área foram selecionados a um novo ensaio de resistência química,

considerando as mesmas condições citadas. Para esses ensaios foram utilizadas sete amostras para cada temperatura, sendo agora realizadas, para além das medidas mencionadas, as caracterizações do material e a avaliação do comportamento mecânico.

2.3 Caracterizações

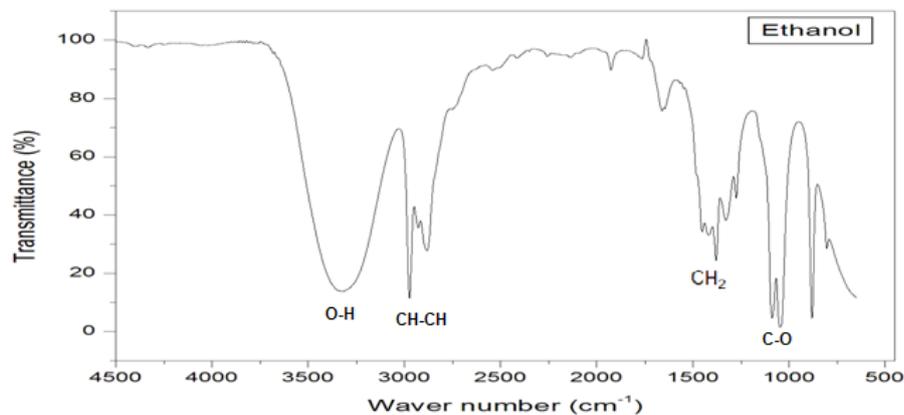
Para acompanhar as alterações na estrutura do polímero durante a imersão em etanol na concentração de 85,0% w/w, executou-se análises de difração de raio-x (DRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR).

O equipamento utilizado para análise de DRX foi da marca Rigaku, modelo miniflex 300, com velocidade de varredura de 0,5 segundos, com radiações $K\alpha$ do cobre, comprimento de onda (λ) de 1,54051 Å, tensão de 30 kV e corrente de 10 mA. O índice de cristalinidade (CI) foi obtido através da equação 2, onde I_c corresponde a área da região cristalina e I_a a área da região amorfa, que foram obtidas com o auxílio do programa Origin 6.0²¹. Para o PP foi considerado a área na faixa de 12,5 a 23,5° e para o PEAD na faixa 18,05 a 25,01°. Para o PRFV não foi determinado o índice de cristalinidade devido o material ser um polímero amorfo.

$$CI = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 \quad (2)$$

Para as caracterizações de FTIR foi utilizado o equipamento da marca Shimadzu, modelo IR prestige 21, com varredura de 450 até 4000 e número de scans de 45. As amostras foram dispostas na forma de pastilhas com KBr analítico prensadas a 80 toneladas durante 10 minutos. Foi realizada a análise FTIR também no etanol, Figura 2, para observar a existência de grupos funcionais característicos deste solvente nos espectros obtidos para os materiais poliméricos estudados.

Figura 2. Espectro de infravermelho para o etanol.



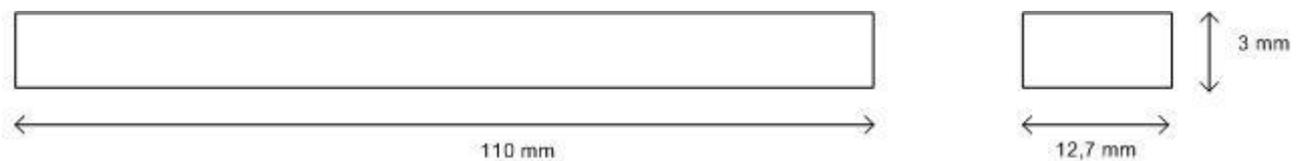
Fonte: Autor.

2.4 Ensaios de resistência mecânica

Para verificar o desempenho mecânico das amostras após o contato com etanol, foram realizados testes de flexão a 3 pontos, de acordo com o procedimento da ASTM D 790 Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials²².

Para o ensaio, adotou-se o procedimento A, pois é o método mais utilizado quando se deseja obter propriedades de flexão¹³. De acordo com a norma ASTM D 790, foram definidos os seguintes parâmetros para os corpos de prova de flexão.

Figura 3. Corpos de prova baseados na ASTM D790, para ensaio de flexão.



Fonte: Autor.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento e Inovação de Produtos e Processos – LADIPP e o equipamento utilizado foi o MQU 001, marca EMIC, modelo DL 2000, com célula de carga de 1KN. A velocidade de ensaio foi calculada de acordo com a ASTM D 790 e obteve-se um valor de 1,3 mm/min, sendo admitida a

deformação máxima permitida de 5%. A taxa de deformação foi de 0,01 mm/mm/min, a distância entre os apoios de 48 mm. Além disso, foi respeitada a umidade de 50% ($\pm 5\%$) e temperatura entre 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$).

A tensão máxima de flexão obtida foi calculada pela Equação 3:

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{L \cdot F_{m\acute{a}x}}{b \cdot h^2} \cdot \frac{3}{2} \quad (3)$$

Onde $\sigma_{m\acute{a}x}$ é a resistência na flexão, $F_{m\acute{a}x}$ é a carga máxima aplicada verticalmente no centro do prisma, L é a distância entre os suportes, b é a largura do corpo de prova e h é a espessura do corpo de prova.

2.5 Análise Estatística

O experimento de flexão foi repetido sete vezes. Os dados foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA) de dois sentidos e os valores médios foram comparados usando o teste de Tukey, usando um nível de significância de 5%. Os dados foram apresentados por sua média e desvio padrão usando o sistema de software Statistica ® 9.1 (Statsoft Inc., 2009), que foi licenciado pela Universidade Federal de Santa Maria²³.

3 Resultados e Discussões

A partir do primeiro ensaio de resistência química, pode-se observar o comportamento dos nove polímeros selecionados, principalmente relacionado ao grau de inchamento, parâmetro esse indicativo da possível difusão do etanol sobre a estrutura dos materiais²⁴. A Tabela 2 descreve a variação de peso (obtida pela equação 1) ocorrida nos materiais para a temperatura de 90 e 115°C, bem como para os períodos de 7 e 30 dias de ensaio.

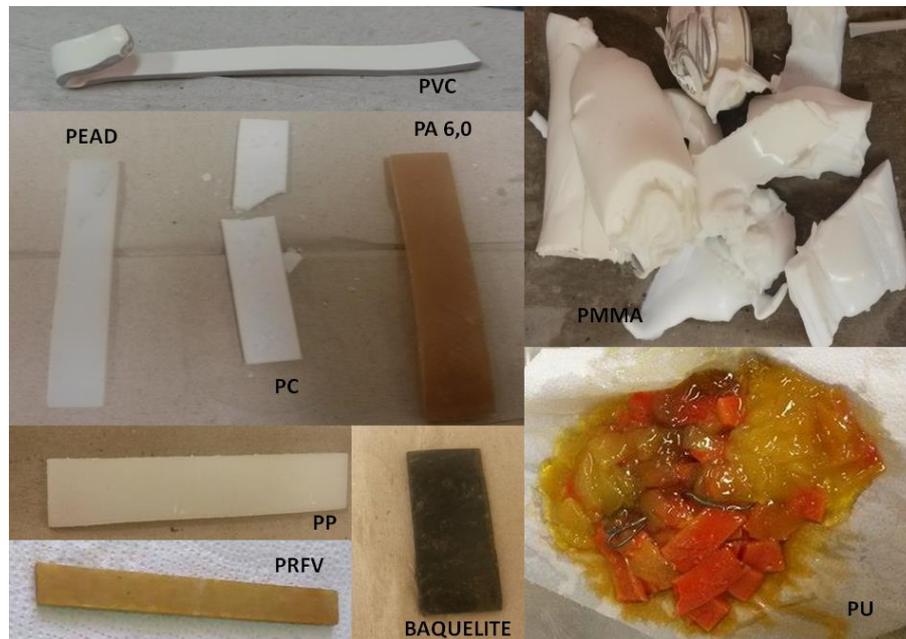
Tabela 1. Grau de inchamento dos materiais após ensaio de resistência química.

Amostras	Grau de Inchamento			
	7 dias		30 dias	
	90 °C	115°C	90°C	115°C
PA 6,0	16,5%	19,2%	20,5%	23,8%
PP	1,2%	1,5%	1,2%	1,7%
PEAD	0,3%	0,3%	0,3%	0,6%
PVC	-	-	-	-
PC	-	-	-	-
PMMA	-	-	-	-
Baquelite	8,0%	8,2%	9,2%	9,4%
PU	-	-	-	-
PRFV	3,2%	2,5%	1,0%	0,3%

Observa-se pela Tabela 1, que os materiais com estruturas amorfas, como é o caso do PVC, PC e PMMA, foram os que apresentaram o pior desempenho, pois o etanol causou o intumescimento (inchamento) nas amostras, promovendo a separação das cadeias poliméricas e gerando um aumento do volume. Diante disso, esses materiais foram descartados ao fim dos 7 dias de ensaio. As amostras de PA 6.0 apresentaram alta difusibilidade do etanol na estrutura do material, em torno de 22%, enquanto que o termofixo baquelite apresentou uma taxa de difusão intermediária, em torno de 9,0%, para ambas as temperaturas. Já as amostras com melhor desempenho e menores valores de difusibilidade do etanol foram as semicristalinas de PP e PEAD, as quais apresentaram uma variação do grau de inchamento em torno de 1,5% e 0,5%, respectivamente. O compósito de poliéster insaturado reforçado com fibra de vidro apresentou ao fim dos 30 dias de ensaio uma diminuição do grau de inchamento, o que se acredita ser uma perda de massa ocasionada pela degradação do material, porém esta não danificou nem deformou a amostra do material ensaiado.

A Figura 4 mostra o aspecto visual e a deformação ocorrida em alguns polímeros ensaiados após o ensaio de resistência química em contato com etanol.

Figura 4. Imagens dos materiais ensaiados após o teste de resistência química.



Fonte: Autor.

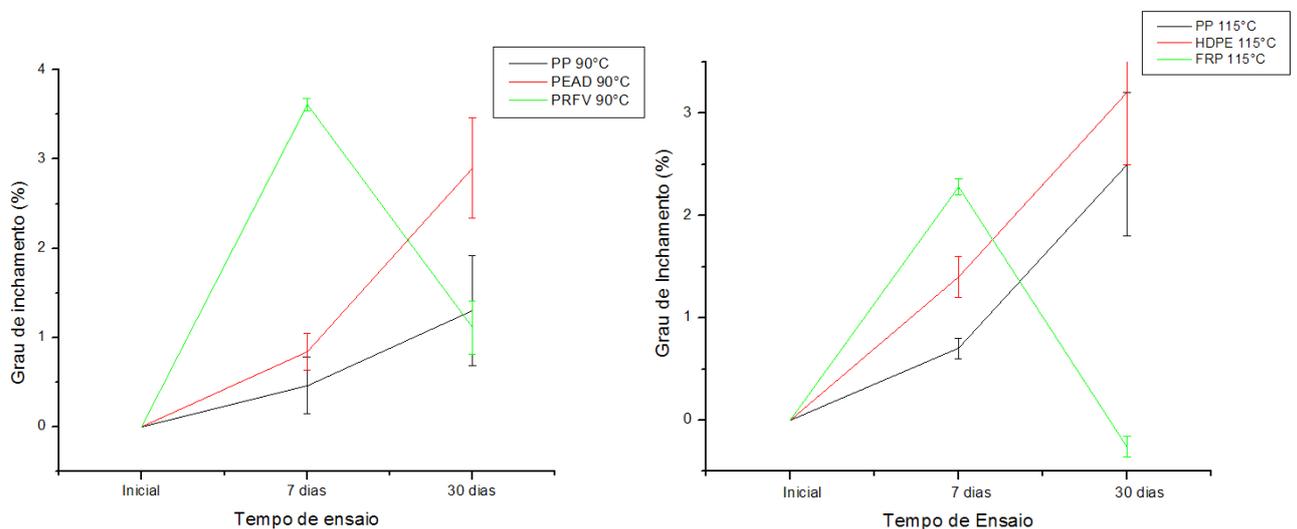
Para os valores de variação de área (Tabela 2), o que demonstrou resultados mais significativos foi o material PA 6,0, apresentando uma expansão bastante expressiva, bem como uma alta mudança de coloração após o contato com o etanol (Figura 2). Outro material que apresentou mudança de coloração foi o polímero termofixo baquelite.

Tabela 2. Variação de área para os materiais após ensaio de resistência química.

Amostras	Área = b x h (m ²)					
	Inicial		7 dias		30 dias	
	90°C	115°C	90°C	115°C	90°C	115°C
PA 6,0	0,00134	0,00157	0,00154	0,00186	0,00160	0,00185
PP	0,00145	0,00151	0,00147	0,00154	0,00148	0,00154
PEAD	0,00154	0,00139	0,00154	0,00141	0,00156	0,00140
PVC	0,00143	0,00134	-	-	-	-
PMMA	0,00144	0,00150	0,00135	-	-	-
Baquelite	0,00147	0,00136	-	-	-	-
PU	0,00140	0,00138	0,00147	0,00146	0,00149	0,00146
PRFV	0,00142	0,00142	0,00141	0,00142	0,00142	0,00144

Os dados obtidos nas Tabelas 1 e 2 permitiram selecionar os materiais com melhores desempenhos, sendo o polipropileno, o polietileno de alta densidade e o compósito de resina de poliéster reforçado com fibra de vidro. Assim, realizaram-se novamente ensaios de resistência química com o álcool etílico na concentração de 85% w/w, para os polímeros com melhor desempenho, desconsiderando os demais, devido não demonstrarem bons resultados no primeiro ensaio. Após os ensaios obtiveram-se novamente as variações de peso dos materiais PP, PEAD e PRFV, sendo que cada material continha um grupo de sete amostras, o que auxiliou para uma maior confiabilidade dos resultados obtidos.

Figura 5. Variação do grau de inchamento dos materiais em diferentes tempos de ensaio.



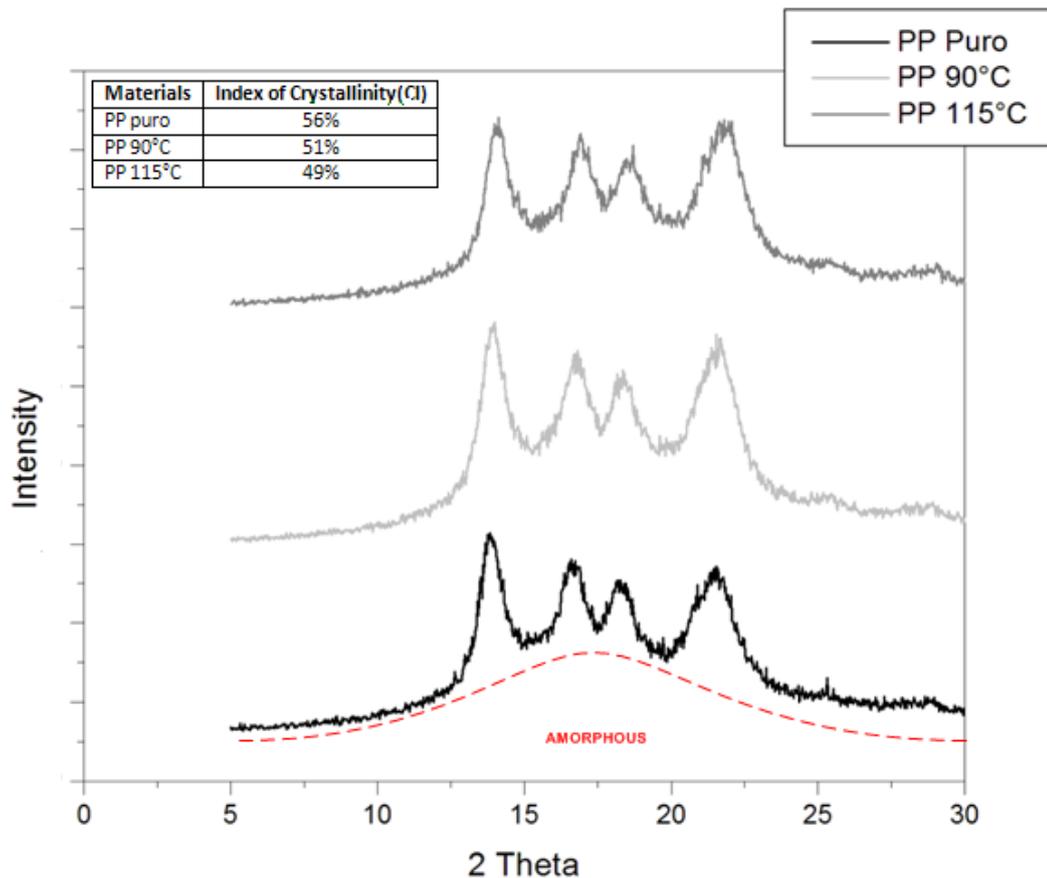
Fonte: Autor.

Nota-se a partir da Figura 5 que o material PP na temperatura de 90°C teve um inchamento ao longo dos 30 dias de 1,4%, já para a temperatura de 115°C a difusão foi de 2,5%. Para o PEAD na temperatura de 90°C o material apresentou um aumento de 2,9%, e em 115°C 3,2%. Observa-se que o aumento da difusão do etanol na estrutura dos materiais foi influenciado pelo aumento da temperatura, desta forma acredita-se que em temperaturas mais elevadas que a testada, a resistência dos materiais seja prejudicada negativamente. Para o PRFV, na temperatura de 90°C, nos 7 dias de ensaio o material apresentou uma difusão de 3,6%, porém no fim dos 30 dias a difusão caiu para 1,1%, o que aconteceu também para a temperatura de 115°C, que nos 7 dias de ensaio a difusão foi de 2,3% e no 30 dias o material apresentou uma perda de massa de -0,26%. Acredita-se que o etanol pode estar ocasionando,

através do afastamento das cadeias poliméricas, a degradação do material. Observou-se também um alto grau de variação do conjunto de amostras pelo desvio padrão, isso ocorreu devido ao compósito de fibra de vidro apresentar falta de homogeneidade no total da extensão da placa, ocasionando assim essa variação.

Com o intuito de observar possíveis mudanças estruturais nas cadeias dos polímeros devido a difusão do etanol sobre sua estrutura, caracterizou-se o material por DRX e FTIR.

Figura 6. Difratoograma de raio-x para a amostras de polipropileno.



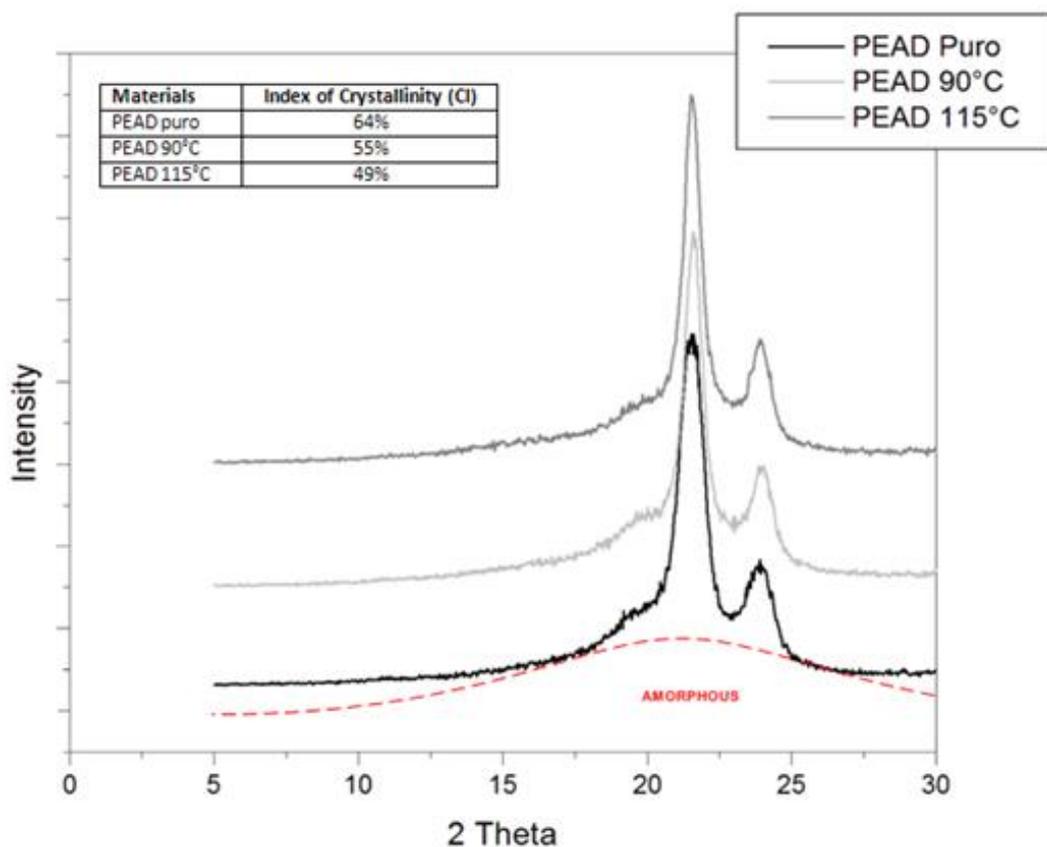
Fonte: Autor.

O PP puro apresentou picos de difração em 2θ : $13,84^\circ$, $16,63^\circ$, $18,25^\circ$ e $21,49^\circ$, que correspondem ao plano (110), (040), (130) e (111) do cristalito da fase cristalina do α do PP. Os valores encontrados se mostraram em concordância com os relatados na literatura^{25,26,27}. Observa-se na Figura 6 que a difusão do álcool etílico a 85,0% w/w, em ambas as temperaturas, pouco modificou a estrutura do material, segundo a análise de DRX, tampouco houve uma diferença significativa na faixa 2θ pela difusão ocorrida em sua estrutura. Já através do cálculo do índice de cristalinidade, pode-se observar que a entrada do álcool etílico

nas cadeias do PP causou uma pequena diminuição no CI, dos materiais após o contato com etanol em relação ao material puro.

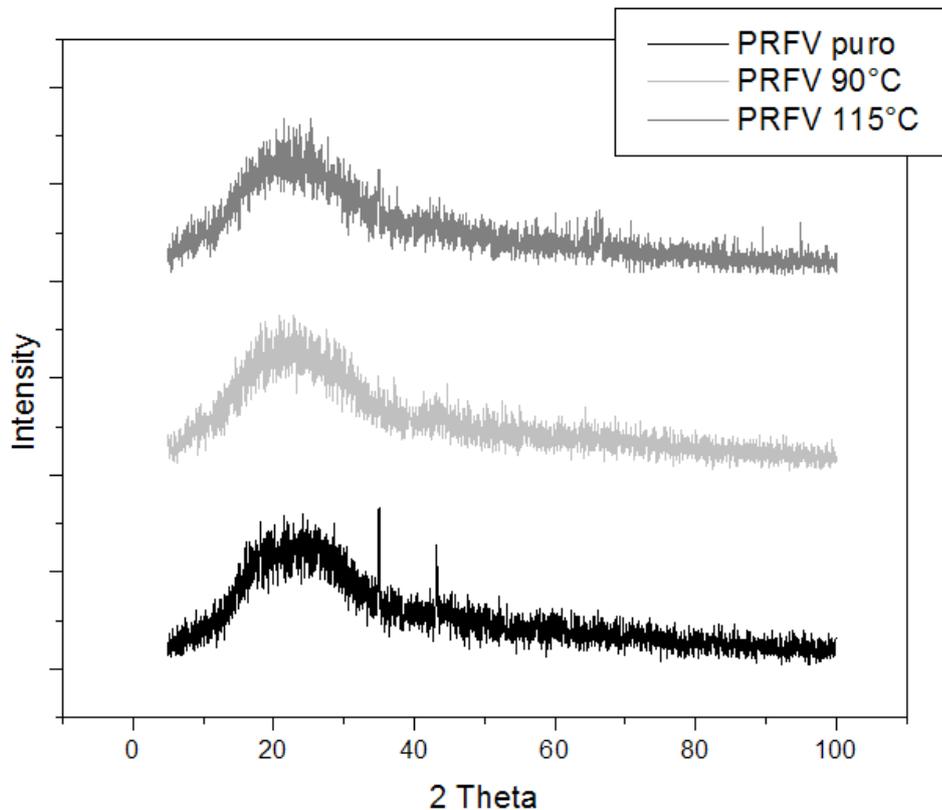
Para o PEAD os picos de difração em 2θ apresentaram-se em: $21,55^\circ$ e $23,89^\circ$, que correspondem aos planos (110) e (200), respectivamente, de uma fase única com estrutura ortorrômbica. Os valores obtidos também se mostraram em concordância com os encontrados na literatura^{28,29}. Em relação ao PEAD, após o contato com etanol nas temperaturas de 90°C e 115°C , como visualiza-se no difratograma da Figura 7, o mesmo apresentou uma pequena modificação estrutural, medido por essa técnica, porém não houve uma diferença significativa na faixa 2θ pela difusão ocorrida em sua estrutura. Já para determinação do CI, pode-se observar que o PEAD após o contato com etanol, também apresentou uma pequena diminuição do CI, quando comparado ao PEAD puro.

Figura 7. Difratograma de raio-x para as amostras de polietileno de alta densidade.



Fonte: Autor

Figura 8. Difratoograma de raio-x para as amostras do compósito de PRFV.



Fonte: Autor.

O PRFV nos picos de difração de raio-x apresentou o halo amorfo característico de uma estrutura desordenada, porém apresentou no material puro picos de cristalização com valor de 2θ em $35,02^\circ$ e $43,28^\circ$, o que caracteriza uma possível cristalização superficial da fibra de vidro, observada pelo surgimento de picos característicos dos componentes da fibra de vidro^{0,31}. Já o material, após o contato com etanol, como pode ser observado na Figura 8, não apresentou uma grande variação na faixa de 2θ , apenas perdeu o picos da cristalização superficial da fibra de vidro. Desta forma, acredita-se que a difusão do etanol sobre os espaços vazios nas cadeias do material promoveu a remoção da fibra de vidro, o que corrobora a perda de massa ocorrida pela determinação do grau de inchamento.

A Figura 9 mostra a comparação dos espectros de FTIR para o polipropileno puro e após o contato com etanol (85% v/v) nas temperaturas de 90 e 115°C . As bandas identificadas para o PP puro entre $3000 - 2700\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao grupamento $-\text{CH}-\text{CH}-$, já as bandas $1456,3$ e $1377,1\text{ cm}^{-1}$, representam os grupamentos da deformação angular CH_2 e da deformação simétrica CH_3 , respectivamente^{27,32,33}. Já o material, quando em contato com o etanol em ambas as temperaturas, se mostrou bastante similar ao espectro do material puro, o

que denota satisfatoriedade do PP após o contato com álcool etílico, pois o mesmo não modificou a estrutura do polímero, ou seja, não apresentou deslocamento dos grupos funcionais. A Figura 10 é correspondente FTIR do PEAD puro e após o contato com etanol (85,0% w/w). Os picos obtidos no espectro para o material puro se mostraram em conformidade com os encontrados na literatura, pelos autores MOHAMMADI et al., 2017, HAMID; AKHBAR; HALIM, 2013, GONZALEZ-BENITO et al., 2013^{34,35,36}. As bandas se mostraram em 2920,9, 2855,1, 1469,7, 717,9 cm^{-1} , sendo as frequências de vibração correspondentes ao grupo alquilo C-H. Mais uma vez, o material, após o contato com álcool, apresentou-se bastante satisfatório, pois não expôs nenhum deslocamento dos grupos funcionais e nem o aparecimento de picos característicos ao etanol (Figura 2). Devido a estes fatores, acredita-se que o etanol pode estar evaporando da estrutura dos materiais, pois em todas as amostras ensaiadas ocorreu uma leve difusão, a qual não pode ser visualizada nas caracterizações, tanto de DRX como de FTIR para o PP e PEAD, visto que os resultados para esses materiais se mostraram em concordância com os picos dos materiais puros, sem contato com etanol.

Através do espectro da Figura 11 para o PRFV, pode-se identificar, tanto para o material puro como após o contato com etanol nas temperaturas de 90 e 115°C, a absorção associada ao grupo O-H na banda entre 3490 cm^{-1} e do grupo C-H entre 2956,02 cm^{-1} . Além disso, observam-se picos em 1731,37 cm^{-1} característicos das ligações C=O³. As bandas 1451,4 cm^{-1} representam os grupamentos CH₂ e CH₃, respectivamente, e as bandas em torno de 1045 cm^{-1} correspondem ao grupo do álcool³⁸. O pico em torno de 700 cm^{-1} representa o grupo C-H do anel aromático, presente na estrutura molecular da resina de poliéster³⁹.

Figura 9. Espectro de infravermelho para PP puro, PP 90°C e PP 115°C.

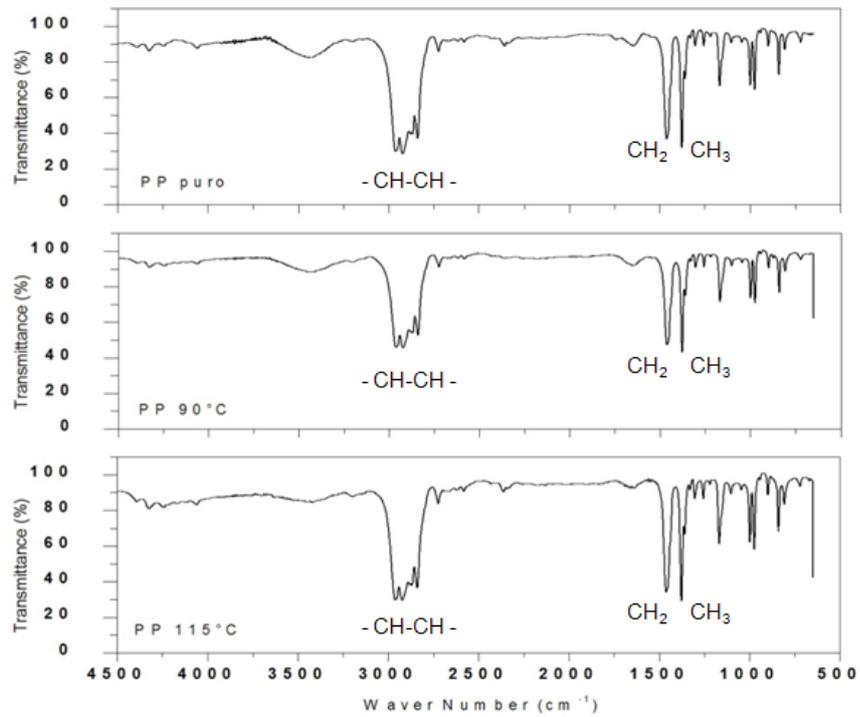


Figura 10. Espectro de infravermelho para PEAD puro, PEAD 90°C e PEAD 115°C.

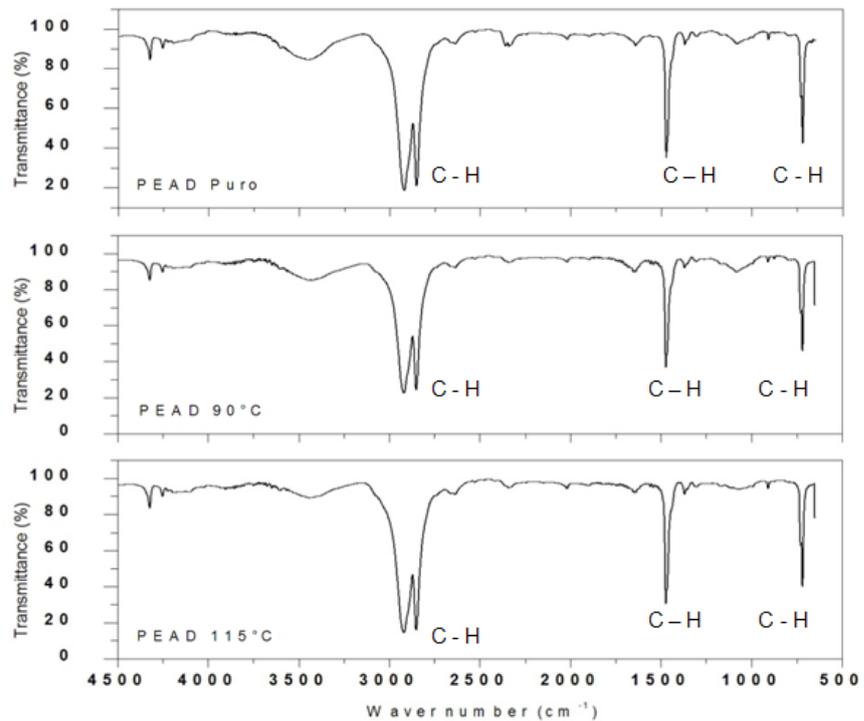
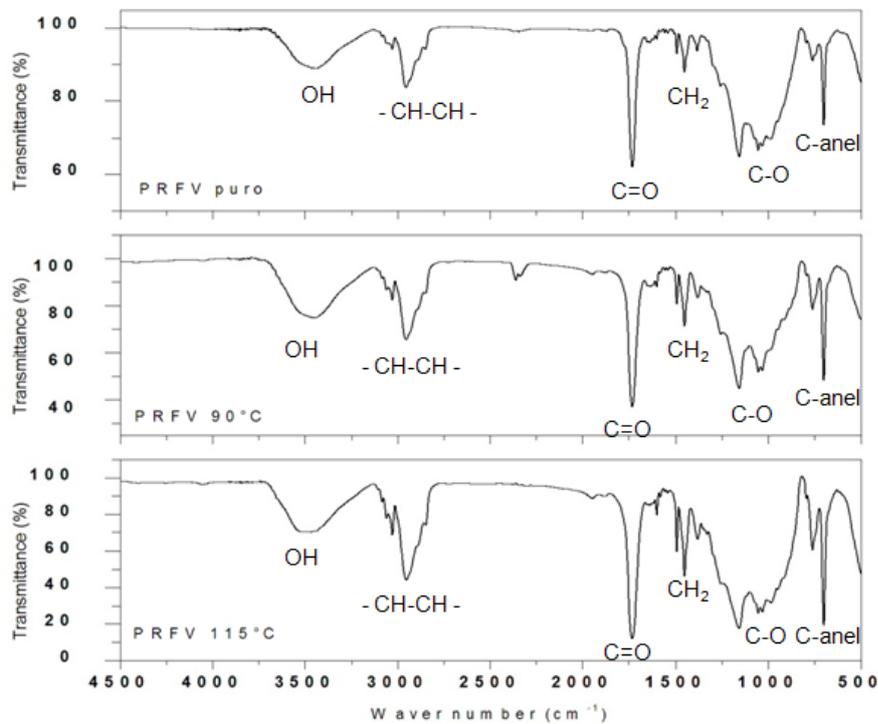


Figura 11. Espectro de infravermelho para PRFV puro, PRFV 90°C e PRFV 115°C.



Após as caracterizações os materiais foram submetidos ao ensaio de flexão a 3 pontos.

A Tabela 3 apresenta uma compilação de todos os resultados obtidos nos ensaios de flexão, tanto para os materiais puros quanto para esses após o contato com etanol à 85,0% w/w, em ambas as temperaturas de 90°C e 115°C. Destaca-se que os valores apresentados na tabela são uma média dos obtidos das 7 amostras de cada polímero ensaiado e das 9 amostras dos materiais puros, sem o contato com etanol.

Tabela 3. Resultados da resistência à flexão para os materiais estudados.

Ensaio	Tensão Máxima na Flexão (MPa)		
	PP	PEAD	PRFV
Puro	46,1 ^a ± 0,82	40,1 ^a ± 1,27	393,3 ^a ± 34,8
90°C	41,0 ^b ± 1,09	39,1 ^{ab} ± 1,49	166,2 ^b ± 15,59
115°C	41,9 ^b ± 1,21	37,1 ^b ± 2,39	142,0 ^b ± 17,52

^{ab} Médias na mesma coluna com letras iguais sobrescritas não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os ensaios de flexão a 3 pontos foram concluídos para a deformação máxima de 5% sem que tenha ocorrido a ruptura antes dessa deformação, exceto para o PRFV que rompeu-se antes do fim do ensaio. Ressalta que a tensão máxima de flexão diminuiu em todos os casos após o contato com etanol. Através dos dados submetidos ao programa Statistica ® 9.1, pode-se visualizar que para o material PP, houve uma diferença significativa do valor de tensão máxima na flexão do material puro em relação aos ensaiados nas temperaturas de 90°C e 115°C. Todavia não significativa entre o PP 90°C e o PP 115°C. Quando comparado o PEAD puro com os ensaiados observou-se uma diferença significativa, somente entre o PEAD após o contato com etanol a 115°C, já para o PEAD 90°C não houve uma diferença significativa nem quando comparado ao PEAD puro e ao PEAD a 115°C.

Apesar de em alguns casos ser observado diferenças significativas ($p < 0,05$), essas foram pequenas, considerando que as mesmas não foram maiores que 11%. Desta forma, através dos resultados já obtidos para os polímeros PP e PEAD, afirma-se que os mesmos apresentaram uma boa resistência mecânica dos polímeros mesmo após uma pequena difusão do etanol, visto que esta difusão pouco modificou a estrutura cristalina dos materiais.

Já o PRFV apresentou uma queda da tensão máxima de flexão bastante significativa, ou seja, o material em contato com etanol perdeu expressivamente sua resistência mecânica, gerando assim um resultado insatisfatório para seu uso como uma material de construção de colunas de destilação em pequena escala. Já quando comparado os materiais após o contato com etanol, os mesmos não apresentaram diferença significativa, como se visualiza na Tabela 3. A incorporação do etanol na estrutura desse compósito pode gerar espaços livres (vazios) entre a fibra e a resina polimérica que funcionam como porosidade no material enfraquecendo-o e gerando a queda expressiva na resistência a flexão.

Comparando os diferentes materiais ensaiados, o que se menos afetado após o ensaio de resistência química foi o PEAD, pois como se pode visualizar pelo seu desvio padrão e pelo teste Tukey, a diminuição não se mostra significativa em relação ao material puro.

4 Conclusão

Através dos ensaios realizados, chegou-se a conclusão que, quanto à difusão do etanol na estrutura dos materiais, em relação ao PP e PEAD, obteve-se valores abaixo de 3,2%, em ambas as temperaturas testadas, o que pode ser considerado baixo quando comparado aos outros materiais ensaiados em etanol. Já o compósito de fibra de vidro apresentou uma perda de massa ao fim dos 30 dias de ensaio, para ambas as temperaturas, que pode ser explicada

pela ocorrência da degradação do compósito, o que foi identificado pela caracterização de DRX. No que diz respeito às caracterizações dos demais materiais (PP e PEAD), as mesmas não apresentaram diferenças estruturais que pudessem alterar as propriedades analisadas após o contato com etanol.

Quanto ao comportamento mecânico dos materiais PP e PEAD frente ao teste de flexão, os mesmos apresentaram uma redução de tensão máxima de tração na flexão pouco significativa em relação aos valores dos materiais puros, o que caracterizou uma boa resistência mecânica desses materiais, mesmo após uma pequena difusão do etanol. Já o PRFV apresentou uma redução bastante expressiva de resistência mecânica, tendo ocorrida a ruptura do material, durante o ensaio. Esse resultado demonstrou a inaptidão desse compósito como material para uso na construção de colunas de destilação.

Tendo em vista os resultados apresentados após o contato com etanol em ambas as temperaturas, e considerando a idéia proposta no trabalho, qual seja a substituição do aço inoxidável por um material polimérico na construção de colunas de destilação, os testes mostraram que os materiais PP e PEAD são adequados para tal finalidade. Porém, é necessário um aprofundamento dos estudos, expondo-os a um processo de uso contínuo como materiais de construção de uma coluna de destilação para produção de bioetanol, de forma a se ter uma opinião conclusiva de qual desses dois polímeros seria mais eficiente para o uso na construção de colunas de destilação em pequena escala.

6. Referências

1. Santos G. Quarenta anos de etanol em larga escala no Brasil: desafios, crises e perspectivas. Acessado em 10 de jan. de 2017 . Ipea.gov.br. 2016. Available from: http://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=27354.
2. Tabora, L, Jahn S, Lovato A, Evangelista M. Evaluation of the technical and economic feasibility of ethanol production in a pilot plant using sweet potatoes. *Custos e @gronegocio*. 2015;11(1):245-262.
3. Mayer F, Feris L, Marcilio N, Hoffmann R. Why small-scale fuel ethanol production in Brazil does not take off?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;43:687–701.
4. Taqvi S, Tufa L, Muhadizir S. Optimization and Dynamics of Distillation Column Using Aspen Plus®. *Procedia Engineering*. 2016;148:978-984.
5. Gao X, Li X, Liu X, Li H, Yang Z, Zhang J. A novel potential application of SiC ceramic foam material to distillation: foam monolithic tray. *Chemical Engineering Science*. 2015;135:489-500.

6. Mahdi M, Davood R, Mehdi A. Suitability of using brass ferrules as packing in a glass distillation column and presenting a new relationship between HETP and pressure drop. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. 2007;26(2):9-17
7. Soares R, Pessoa F, Mendes M. Dehydration of ethanol with different salts in a packed distillation column. *Process Safety and Environmental Protection*. 2015;93:147-153.
8. Lévêque J, Rouzineau D, Prévost M, Meyer M. Hydrodynamic and mass transfer efficiency of ceramic foam packing applied to distillation. *Chemical Engineering Science*. 2009;64(11):2607-2616.
9. Salehi M, Salem, A. Effect of moisture content on extrusion process of kaolinitic–illitic clay in manufacturing of ceramic Raschig ring. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008;200(1):232-237.
10. Muñoz A, Espínola F, Ruiz E. Removal of Pb (II) in a packed-bed column by a *Klebsiella* sp. 3S1 biofilm supported on porous ceramic Raschig rings. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016;40:118-127.
11. Azeem S, Abdein M. Investigation of thermal conductivity enhancement in bakelite–graphite particulate filled polymeric composite. *International Journal of Engineering Science*. 2012;52:30–40.
12. Wang C, Wang H, Liu Y, Huang L. Optimization of surface treatment for flotation separation of polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate waste plastics using response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*. 2016;139:866-872.
13. Candian L, Dias A. Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais. *Cadernos de Engenharia de Estruturas, São Carlos*. 2009;11(51):1-16.
14. Rueda F, Torres J, Machado M, Frontini P, Otegui J. External pressure induced buckling collapse of high density polyethylene (HDPE) liners: FEM modeling and predictions. *Thin-Walled Structures*. 2015;96:56-63.
15. Torres A, D'ALMEIDA J, HABAS J. Avaliação do efeito de um óleo parafínico sobre o comportamento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade. *Polímeros*. 2010;20(5):331-338.
16. Toscano A, Pitarresi G, Scafidi M, Di Filippo M, Spadaro G, Alessi S. Water diffusion and swelling stresses in highly crosslinked epoxy matrices. *Polymer Degradation and Stability*. 2016;133:255-263.
17. Randová A, Bartovská L, Hovorka Š, Bartovský T, Izák P, Kárászová M et al. New approach for description of sorption and swelling phenomena in liquid+ polymer membrane systems. *Separation and Purification Technology*. 2017;179:475-485.
18. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 543–06: Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2006.

19. Mayer F, Brondani M, Aita B, Hoffmann R, Lora E. Environmental and Energy Assessment of Small Scale Ethanol Fuel Production. *Energy & Fuels*. 2015;29(10):6704-6716.
20. Washington M, Swiner D, Bell K, Fedorchak M, Little S, Meyer T. The impact of monomer sequence and stereochemistry on the swelling and erosion of biodegradable poly (lactic-co-glycolic acid) matrices. *Biomaterials*. 2017;117:66-76.
21. Rambo M, Ferreira M. Determinação da cristalinidade de celulose de resíduos de banana usando espectroscopia de infravermelho próximo e análise multivariada. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2015;26(7):1491-1499.
22. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 790-02: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2002.
23. STATSOFT INC., Statistica for Windows (data analysis software system), version 9.1. www.statsoft.com. Licenced by the Federal University of Santa Maria, 2009.
24. Li G, Koenig J. FTIR mapping: Polymer swelling and solvent segregation in benzene/cyclohexane-polyisoprene rubber system. *Journal of Elastomers & Plastics*. 2004;36(1):33-44.
25. Luo G, Li W, Liang W, Liu G, Ma Y, Niu Y et al. Coupling effects of glass fiber treatment and matrix modification on the interfacial microstructures and the enhanced mechanical properties of glass fiber/polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering*. 2017;111:190-199.
26. Líbano E, Visconte L, Pacheco E. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. *Polímeros*. 2012;22(5):430-435.
27. Oliveira T, Oliveira R, Barbosa R, Azevedo J, Alves T. Effect of reprocessing cycles on the degradation of PP/PBAT-Thermoplastic starch blends. *Carbohydrate Polymers*. 2017;168:52-60.
28. Rajeshwari P, Dey T. Novel HDPE nanocomposites containing Aluminum nitride (nano) particles: Micro-Structural and Nano-Mechanical Properties Correlation. *Materials Chemistry and Physics*. 2017;190:175-186.
29. Liu H, Liu J, Zhou Q, Wang J. Novel polymer electrolyte based on PVDF/HDPE blending for lithium-ion battery. *Materials Letters*. 2013;99:164-167.
30. López F, Martín M, Alguacil F, Rincón J, Centeno T, Romero M. Thermolysis of fibreglass polyester composite and reutilisation of the glass fibre residue to obtain a glass-ceramic material. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012;93:104-112.
31. Martín M, López F, Alguacil F, Romero M. Development of crystalline phases in sintered glass-ceramics from residual E-glass fibres. *Ceramics International*. 2014;40(2):2769-2776.

32. Mandal D, Bhunia H, Bajpai P, Kushwaha J, Chaudhari C, Dubey K et al. Optimization of acrylic acid grafting onto polypropylene using response surface methodology and its biodegradability. *Radiation Physics and Chemistry*. 2017;132:71-81.
33. Longo C, Savaris M, Zeni M, Brandalise R, Grisa A. Degradation study of polypropylene (PP) and bioriented polypropylene (BOPP) in the environment. *Materials Research*. 2011;14(4):442-448.
34. Mohammadi M, Ziaie F, Majdabadi A, Akhavan A, Shafaei M. Improvement of mechanical and thermal properties of high energy electron beam irradiated HDPE/hydroxyapatite nano-composite. *Radiation Physics and Chemistry*. 2017;130:229-235.
35. Hamid F, Akhbar S, Halim K. Mechanical and thermal properties of polyamide 6/HDPE-g-MAH/high density polyethylene. *Procedia Engineering*. 2013;68:418-424.
36. Gonzalez-Benito J, Martinez-Tarifa J, Sepúlveda-García M, Portillo R, Gonzalez-Gaitano G. Composites based on HDPE filled with BaTiO₃ submicrometric particles. Morphology, structure and dielectric properties. *Polymer Testing*. 2013;32(8):1342-1349.
37. Sanchez E, Cavani C, Leal C, Sanchez C. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. *Polímeros*. 2010;20(3):194-200.
38. Arrieta J, Richaud E, Fayolle B, Nizeyimana F. Thermal oxidation of vinyl ester and unsaturated polyester resins. *Polymer Degradation and Stability*. 2016;129:142-155.
39. Ikladious N, Asaad J, Emira H, Mansour S. Alkyd resins based on hyperbranched polyesters and PET waste for coating applications. *Progress in Organic Coatings*. 2017;102:217-224.

4 ARTIGO 2: COLUNA DE DESTILAÇÃO DE BAIXO CUSTO PARA USO EM PEQUENA ESCALA: AVALIAÇÃO DE MATERIAIS QUANTO AO DESEMPENHO QUÍMICO, MECÂNICO E ECONÔMICO.

CUNHA, C. B.; HOFFMANN, R.; LOPES, P. P.; MAYER, F. D.

O presente artigo será submetido a um periódico na área de Engenharias II

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo auxiliar no desenvolvimento e melhoramento econômico de unidades de produção de etanol em pequena escala. Assim, propôs-se uma árvore de escolhas, que levou em consideração aspectos químicos, mecânicos e econômicos, visando a substituição do aço inoxidável em uma coluna de destilação por material polimérico, sendo eles: PP, PEAD e PRFV. Para investigar a resistência química, foram realizados testes de acordo com a ASTM D543, determinação do grau de inchamento e caracterizações por DRX, FTIR e DSC. As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de flexão a 3 pontos. Para avaliar a parte econômica foi realizada a comparação do preço comercial de diversos polímeros em relação ao aço inoxidável, bem como o custo de uma coluna de destilação em material polimérico. Os resultados demonstraram haver resistência química e mecânica satisfatória dos polímeros PP, PEAD e PRFV, após o contato com o etanol, bem como uma redução de 68% dos custos envolvidos na construção de uma coluna de destilação polimérica planejada em polipropileno.

Palavras-Chave: Coluna de destilação, polímeros, econômico, químico, mecânico.

4.1 INTRODUÇÃO

A necessidade da utilização de fontes de energias renováveis a nível mundial vem impulsionando a produção de biocombustíveis em todo mundo. Isso é fruto da grande preocupação com o fornecimento de energia, com os altos preços do petróleo e com a importância de usar um combustível com menor impacto ambiental (CASTAÑEDA-AYARZA e CORTEZ, 2016; MORAES et al., 2015; VARGAS-BAUTISTA *et al.*, 2017).

Desta forma, a produção de bioetanol vem aumentando gradativamente, principalmente no Brasil, que segundo a Renewable Fuels Association é o segundo país que mais produz etanol no mundo. Além disso, o Brasil é referência na produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar, visto que diminuiu pela metade a necessidade de gasolina no país (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2017; BANSAL et al., 2016).

Uma das formas de produção de etanol é a partir de pequenas destilarias, também conhecidas como microdestilarias. Essas estão localizadas em pequenas propriedades, onde se utiliza mão-de-obra familiar para o cultivo da matéria-prima e produção do biocombustível (DIAS et al., 1983; ^aMAYER *et al.*, 2015). Estas pequenas destilarias não necessitam de uma grande área para seu funcionamento, assim podem ser instaladas em pequenos espaços e apresentar uma maior gama de produção utilizando diferentes fontes de matérias-primas. Em virtude disso, permite um aumento do índice de desenvolvimento humano, devido à melhoria na qualidade de vida e na geração de renda, o que desencoraja o êxodo rural nestas famílias (GONCALVES et al., 2015; ^aMAYER et al., 2015).

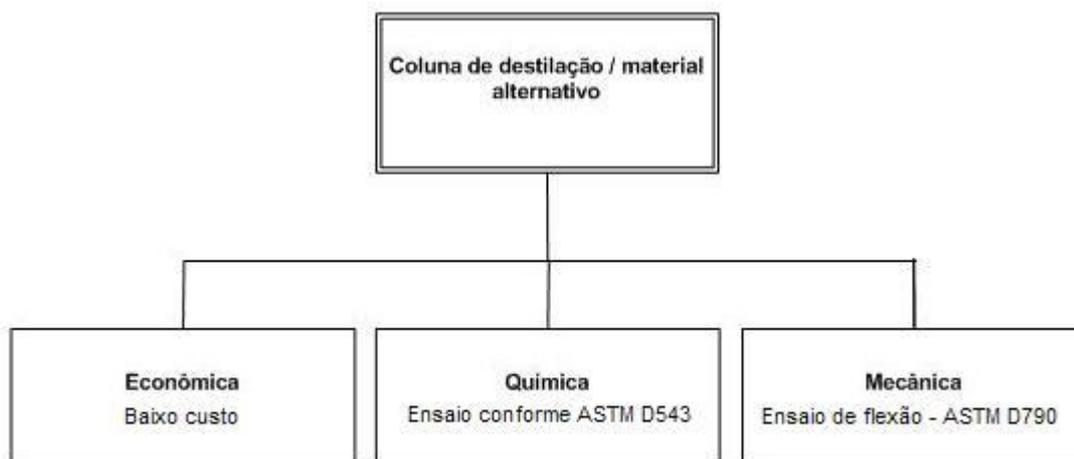
Apesar dos aspectos promissores da produção de etanol brasileiro, o objetivo inicial proposto pelo Programa Nacional do Álcool (Proálcool) de envolver pequenos produtores nessa atividade, ainda não foi alcançado (MAROUN e LA ROVERE, 2014). Todavia estas microdestilarias são um empreendimento que se bem administrado e dirigido dentro dos padrões técnicos estabelecidos pode ser atrativo. As microdestilarias apresentam alguns pontos negativos que acarretam no aumento de custos, principalmente relativos à produção, à mão-de-obra, e o alto custo em equipamentos, especialmente na coluna de destilação, responsável por boa parte deste (DIAS et al., 1983; BERNESSON et al., 2006; TABORDA et al., 2015; SANTOS, 2016). Desta forma, para que a produção de etanol tenha competitividade, deve-se observar alguns fatores, como: redução de custos; melhorias nas técnicas de extração, fermentação e destilação; melhoria no cultivo da matéria-prima; e integração da produção do combustível com a de alimentos (^bMAYER et al., 2015; VARGAS-BAUTISTA et al., 2017).

Assim, o presente trabalho tem por motivação e objetivo realizar uma árvore de escolhas, levando em conta critérios químicos, mecânicos e econômicos, visando a substituição do aço inoxidável por um material polimérico em uma coluna de destilação. Essa substituição tem como objetivo principal reduzir os custos de fabricação para auxiliar no desenvolvimento e melhoramento econômico de unidades de produção de etanol em pequena escala.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia consistiu em realizar uma árvore de decisões e escolhas, para a possível substituição do aço inoxidável por um material polimérico, em uma coluna de destilação de pequena escala. As escolhas propostas levaram em consideração os parâmetros que se supõem como os principais (Figura 1), para a viabilidade real do polímero visando o seu uso em microdestilarias. Desta forma, objetivando principalmente a redução de custo do equipamento considerou-se três parâmetros, sendo eles: resistências química e mecânica, para analisar o bom comportamento destes materiais frente ao contato com etanol, e econômico, ou seja, polímeros com custos menores que o do aço inoxidável.

Figura 1 – Parâmetros considerados neste estudo.



Fonte: Autor.

4.2.1 Avaliação de resistência química

A resistência química dos materiais poliméricos foi avaliada através de ensaios que seguiram a norma ASTM D 543 – *Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents*. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Processamento de Combustíveis Renováveis – PROCORE, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria.

Inicialmente realizou-se a pesagem dos materiais poliméricos em balança analítica (Marca: Marte, modelo AY220) e a sua medição com paquímetro (paquímetro de aço inoxidável 150 mm – 6” da marca Worker). Os materiais investigados foram: polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD) e o compósito de resina poliéster insaturado reforçado com 30% de fibra de vidro (PRFV). Em seguida 14 amostras de cada material, foram colocadas em contato com etanol na concentração de 96,0% v/v, concentração essa mais agressiva de álcool etílico e também prevista em legislação (concentração correspondente ao etanol hidratado combustível, de acordo com a resolução ANP n° 7 de 2011), e distribuídas dentro de seis autoclaves de aço inoxidável, compostas por reservatórios de teflon com diâmetro interno de 4,9 cm e altura de 15,4cm. Os ensaios foram realizados em temperaturas características do processo de destilação – 90°C e 115°C, sendo 115°C a temperatura máxima atingida em um processo destilatório em pequena escala. As autoclaves foram agitadas a cada 24 horas durante os sete primeiros dias. Ao fim deste período realizou-se nova pesagem e medição. Posteriormente os materiais retornaram às estufas até o final do período de 30 dias de ensaio. Após os 30 dias realizou-se a pesagem e medição final das amostras com o objetivo de detectar o grau de inchamento ou intumescimento (%) dos materiais, através da equação 1 (MOHAMMADI et al., 2017).

$$\text{Grau de Inchamento (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \quad (1)$$

Onde W_{dry} e W_{wet} são: a massa (g) do material antes e após o ensaio.

Após o ensaio de resistência química, os materiais foram submetidos a caracterizações químicas por difração de raio-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e calorimetria exploratória de varredura (DSC).

O equipamento utilizado para a análise de DRX foi o Rigaku, miniflex 300, com velocidade de varredura de 0,5 s, com radiações $K\alpha$ do cobre, comprimento de onda (λ) de 1,54051 Å, tensão de 30 kV e corrente de 10 mA. Para análise de FTIR adotou-se o equipamento Shimadzu, IR prestige 21, sendo a amostra preparada na forma de pastilhas com KBr analítico, prensadas a 80 toneladas durante 10 minutos. Além disso, a técnica correu com número médio de varredura de 45 e com comprimento de 450 à 4500. E por fim a análise térmica de DSC foi realizada no equipamento DSC Q2000 (TA Instruments, USA) com opção MTDSC (*Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry*), equipado com

acessório de refrigeração RCS e nitrogênio como gás de purga (50 ml min⁻¹). A taxa de aquecimento utilizada foi 10 °C min⁻¹. O instrumento foi inicialmente calibrado no modo DSC padrão, com Índio (99,99%). As massas das placas e tampas da referência e das amostras pesaram cerca de 5 ± 0,02 mg. As amostras foram fechadas em placas de alumínio com tampas e as massas das amostras foram pesadas em uma balança Sartorius (M500P) com uma precisão de (± 0,001 mg).

O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado através dos valores obtidos no DSC, para os materiais PP e PEAD, através da equação 2 (ALARIQI et al., 2009).

$$X_c (\%) = \frac{H_f}{H_{f0}} \times 100 \quad (2)$$

Onde H_f é o calor de fusão da amostra e H_{f0} é o calor de fusão do material 100% cristalino, assumindo-se valores de 209,0 J/g e 290,0 J/g para o PP e para o PEAD, respectivamente (ALARIQI et al., 2009; MIR et al., 2011).

4.2.2 Avaliação de resistência mecânica:

Para verificar a resistência mecânica dos materiais ensaiados, foram realizados teste de flexão a 3 pontos, que seguiu o procedimento da ASTM D 790 *Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento e Inovação de Produtos e Processos – LADIPP, situado na UFSM, e o equipamento utilizado para a realização dos ensaios de flexão foi MQU 001, marca EMIC, modelo DL 2000, com capacidade máxima do equipamento de 20 KN. A velocidade de ensaio foi calculada segundo a ASTM D 790, seguindo o procedimento A, descrito na norma e obtendo como valor para o ensaio uma velocidade de 1,3 mm/min, com deformação máxima permitida de 5%. A taxa de deformação foi de 0,01 mm/min, respeitando-se a umidade de 50% (± 5%) e temperaturas na faixa de 23°C (± 2°C).

A tabela 1 descreve os parâmetros para os corpos-de-prova, este obedecendo a norma ASTM D 790.

Tabela 1 – Parâmetros do corpo-de-prova de flexão.

Espessura (mm)	Largura (mm)	Comprimento (mm)	Distancia entre os apoios (mm)
3,0	12,7	110,0	48,0

Fonte: Autor.

4.2.2.1 *Análise Estatística*

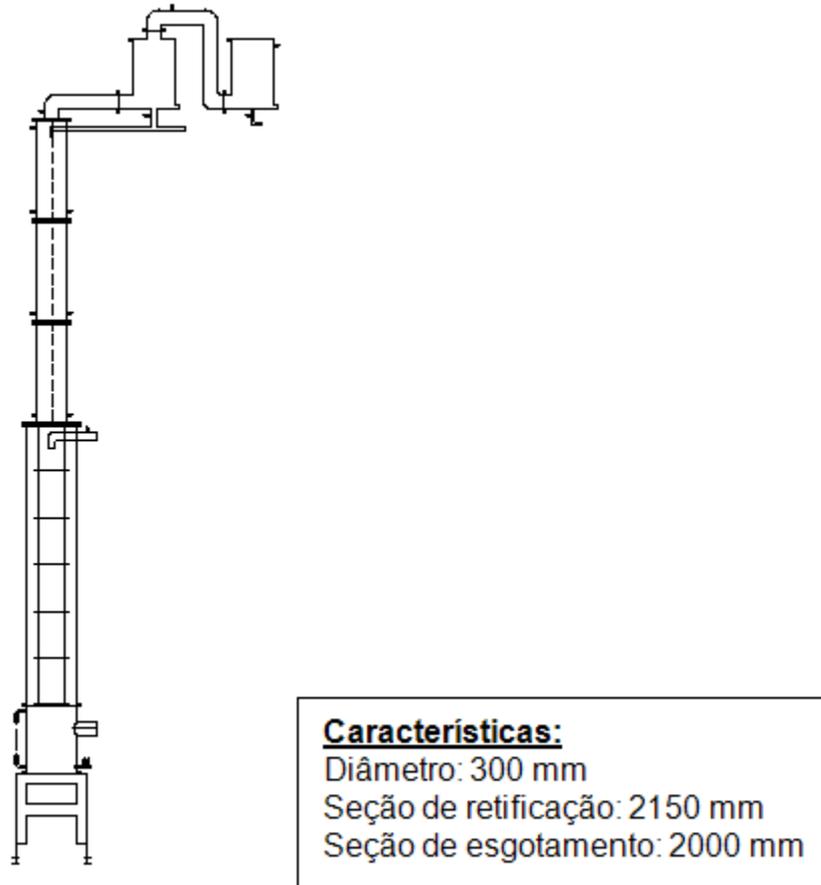
O ensaio mecânico foi realizado com sete amostras de cada material. Os dados foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA) de dois sentidos e os valores médios foram comparados usando o teste de Tukey, considerando um nível de significância de 5%. Os dados foram apresentados por sua média e desvio padrão usando o software Statistica ® 9.1 (Statsoft Inc., 2009).

4.2.3 **Avaliação econômica**

A escolha dos materiais considerou polímeros com custos menores que o aço inoxidável, com a finalidade de reduzir o investimento para construção das colunas de destilação. Neste sentido foi realizada uma busca dos valores comerciais do aço inoxidável 304, metal tradicionalmente usado, bem como de uma gama de materiais poliméricos usuais. Os valores fornecidos para comparação foram obtidos através de uma pesquisa a campo em empresas comerciais brasileiras.

Para avaliar a diferença real nos custos de fabricação de uma coluna fabricada em material polimérico em relação à de aço inoxidável, foi realizada uma projeção de uma coluna de destilação (Figura 2) para uso em pequena escala em polipropileno e em aço inoxidável, com a empresa Limana Polisserviços. Através dessa projeção foi possível obter o custo de fabricação de uma coluna de destilação em material polimérico e realizar a comparação da diminuição de custos com a coluna de aço inoxidável.

Figura 2 - Projeto de uma coluna de destilação em escala piloto em polipropileno.



Fonte: Autor.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os testes realizados permitiram verificar o comportamento em relação à resistência química e mecânica dos materiais investigados PP, PEAD, PRFV. Além disso, foi possível obter resultados em relação às vantagens econômicas associadas à idéia proposta nesse trabalho, ou seja, de substituir o aço inoxidável por um material polimérico de baixo custo.

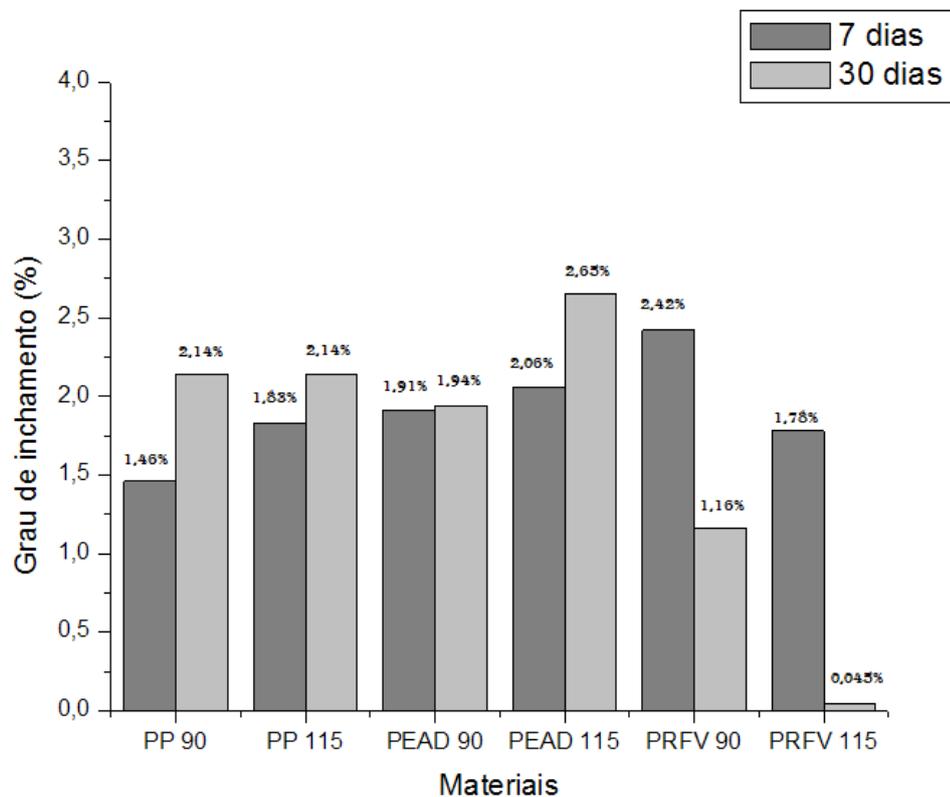
4.3.1 Avaliação de resistência química

Para a seleção dos materiais considerou-se os polímeros com custo relativamente menores e com estrutura semicristalina e ordenada para dificultar a difusão (SU e ZHANG, 2015; PASCUAL et al., 2013), bem como a escolha de um compósito de fibra de vidro, devido a sua

alta resistência (DAGHASH e OZBULUT, 2016; SHAHABI e FOROUZAN, 2017). Assim os materiais escolhidos, para avaliação de resistência química e mecânica, foram: polipropileno, polietileno de alta densidade e o compósito de resina poliéster reforçado com 30% de fibra de vidro. Outros polímeros foram descartados, pois sofreram degradação em contato com o etanol a temperatura desejada, não sendo adequados para a construção da coluna como discutido no capítulo anterior (CUNHA et al., 2017).

Desta forma, após os ensaios de resistência química em autoclave obteve-se valores do grau de inchamento, resultante da imersão dos materiais em etanol agora na concentração mais elevada de 96,0% v/v em ambas as temperaturas.

Figura 3 - Valores do grau de inchamento para o PP, PEAD e PRFV, após o contato com etanol nas temperatura de 90 e 115°C e em diferentes tempos de ensaio de resistência química.

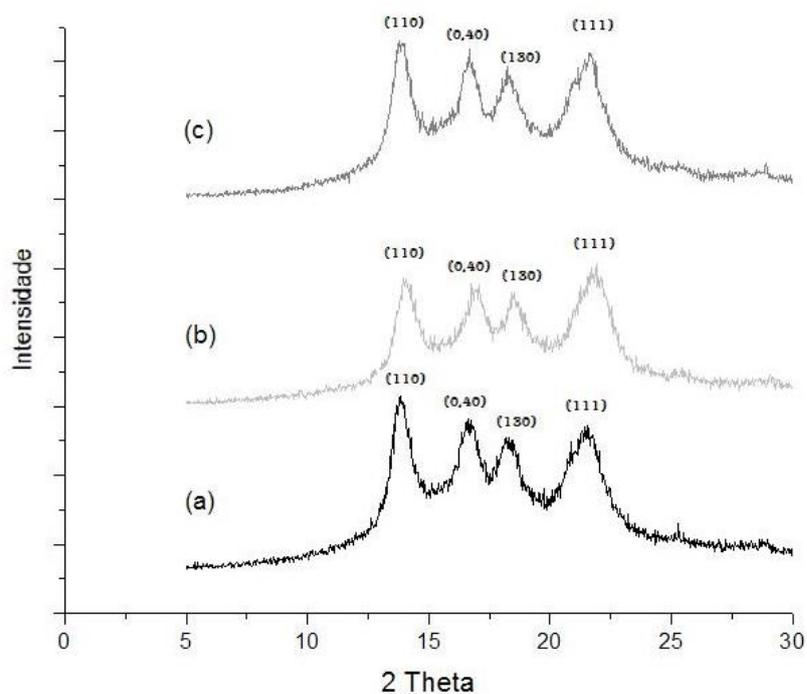


Fonte: Autor.

Na Figura 3 observa-se o aumento do grau de inchamento devido à difusão do etanol na estrutura dos materiais. A massa de etanol difundida é aumentada no decorrer do tempo de ensaio, ou seja, os valores ao fim dos 30 dias são maiores que para 7 dias, para os polímeros PP e PEAD. Já para o compósito o comportamento foi o oposto, apresentando o intumescimento máximo após os 7 dias de ensaio, porém ao fim deste observou-se uma diminuição do grau de inchamento, o que acredita-se ser uma perda de massa pela remoção da fibra de vidro ou pela solubilização da resina polimérica. Outro ponto a destacar é a temperatura, que causou um efeito mais drástico para o PRFV, como pode ser visto este material demonstrou uma maior variação do seu comportamento em razão da diferença de temperatura, sofrendo uma maior degradação com o aumento desta.

Para verificar os possíveis danos causados nas cadeias dos materiais poliméricos pela difusão do etanol, foi realizado análises de difração de raio-X, com a finalidade de observar uma possível mudança estrutural e no grau de cristalinidade. Assim, a Figura 4, apresenta o difratograma para o PP puro e após o contato com etanol nas temperaturas de 90 e 115°C.

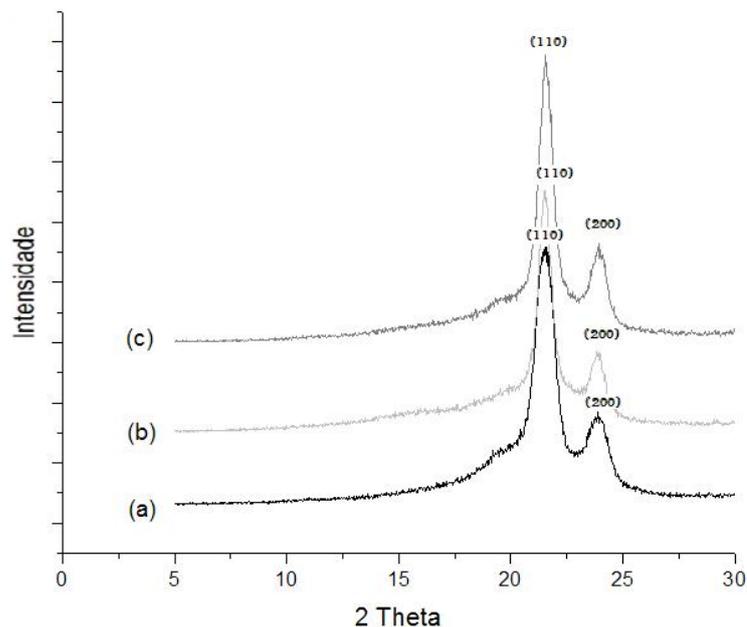
Figura 4 - Análises de DRX para (a) PP puro; (b) PP após contato com álcool etílico na temperatura de 90°C; e (c) PP após contato com álcool etílico na temperatura de 115°C.



Através da Figura 4 pode-se visualizar que o etanol, mesmo difundindo sobre a estrutura do material, não modificou seus planos cristalinos em relação ao material puro, ou seja, os picos de difração característicos ao PP permaneceram praticamente inalterados na faixa 2θ entre 10 a 35° , sendo eles: (110); (0,40); (130) e (111), demonstrando a fase cristalina monoclinica do PP (LUO et al., 2017; DO NASCIMENTO et al., 2013; CAVALCANTI, et al., 2014; WANG e GARDNER, 2017). Os picos de difração de raio-X demonstraram o bom comportamento químico do polipropileno após o contato com álcool etílico na concentração de 96,0% v/v.

Outro material que se mostrou bastante similar aos resultados encontrados para o PP é o PEAD (Figura 5), pois após sua imersão no etanol, ele não apresentou mudança na sua estrutura, não alterando seus picos de cristalinidade. Da mesma forma, não houve uma diferença significativa na faixa 2θ pela difusão ocorrida em sua estrutura, ou seja, o PEAD puro apresentou picos de difração em 2θ em $21,55^\circ$ e $23,89^\circ$, que correspondem aos planos (110) e (200), respectivamente, de uma fase única com estrutura ortorrômbica. Os valores obtidos se mostraram em concordância, com os encontrados na literatura (TANG et al., 2016; PRAVEEN et al., 2016; MU et al., 2016).

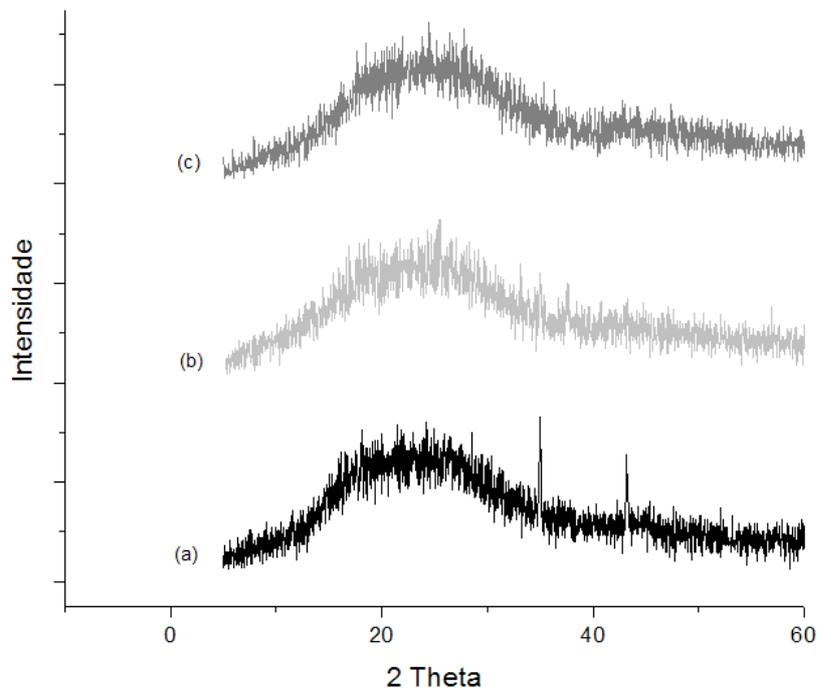
Figura 5 - Análises de DRX para (a) PEAD puro; (b) PEAD após contato com álcool etílico na temperatura de 90°C ; e (c) PEAD após contato com álcool etílico na temperatura de 115°C .



Fonte: Autor.

Na análise de DRX (Figura 6), como esperado, o compósito PRFV se mostrou um material amorfo, porém, dois picos apareceram na faixa de $34,86^\circ$ e $43,14^\circ$ para o material puro. Essa análise foi repetida para se evitar um erro, mas o pico se manteve levando-nos a acreditar em uma possível cristalização superficial da fibra de vidro (LÓPEZ et al., 2012). Entretanto, após o contato deste material com o etanol, os picos característicos entre $30-50^\circ$ na faixa de 2θ não foram detectados, o que demonstra a provável degradação do material pela difusão do etanol e, conseqüentemente, a diminuição das forças de ligações da resina polimérica com a fibra de vidro. Os resultados alcançados concordam com os obtidos para o grau de inchamento, onde o PRFV apresentou uma significativa perda de massa após os 30 dias de ensaio, caracterizada pela modificação estrutural através da difusão do etanol sobre as cadeias poliméricas do material.

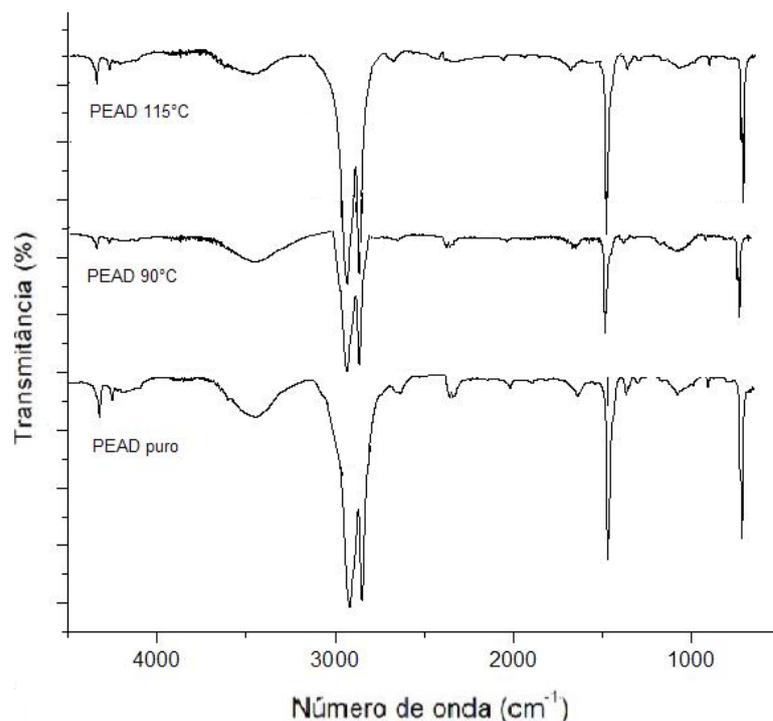
Figura 6 - Análises de DRX para: (a) PRFV puro; (b) PRFV após contato com álcool etílico na temperatura de 90°C ; e (c) PRFV após contato com álcool etílico na temperatura de 115°C .



Fonte: Autor.

A análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi realizada com o objetivo de observar possíveis mudanças dos grupos funcionais e de difusão do etanol na estrutura do material. A técnica foi realizada para todos os materiais estudados, sendo eles puros e após o contato com etanol nas temperaturas de 90 e 115°C.

Figura 7 - Espectro de FTIR para PEAD puro e PEAD após submersão com etanol nas temperaturas de 90 e 115°C.

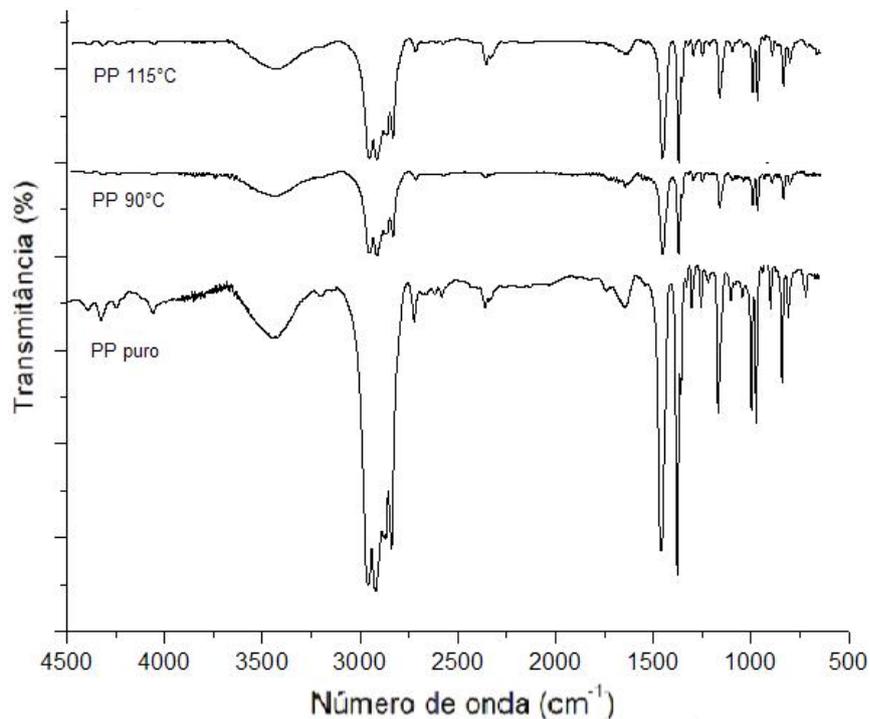


Fonte :Autor.

A Figura 7 representa o espectro de FTIR para o material PEAD. Verificou-se pelo espectro quatro frequências de vibração principais: 2928,07, 2846,09, 1472,71 e 716,58 cm^{-1} , sendo as frequências de vibração correspondentes ao grupo alquilo C-H (MU et al., 2016; SEIDEL, 2008) indicando respectivamente estiramento assimétrico e simétrico na região próxima a 3000 cm^{-1} , deformação angular do tipo tesoura e por fim deformação angular simétrica fora do plano (torção). Em relação aos espectros obtidos para o PEAD após os ensaios de resistência química em contato com etanol em ambas as temperaturas, os mesmos se mostraram muito similares ao espectro para o PEAD puro, ou seja, não apresentado

nenhum deslocamento dos grupos funcionais e nem o aparecimento de picos característicos ao etanol, porém apresentaram uma menor transmitância em relação ao material puro.

Figura 8 - Espectro de FTIR para PP puro e PP após imersão em etanol nas temperaturas de 90 e 115°C.

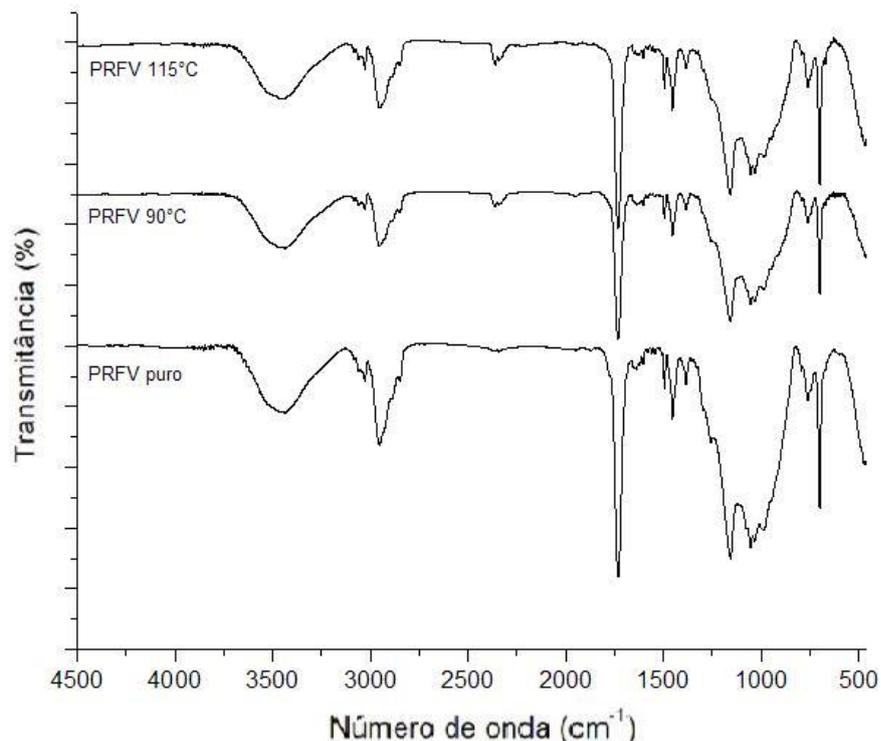


Fonte :Autor.

Através da Figura 8, que representa a análise de FTIR para o material PP, observa-se claramente as bandas em todos os casos, entre 3000 - 2700 cm⁻¹, correspondentes a deformação axial como já mencionado para o PE e as bandas 1456,3 e 1377,1 cm⁻¹, que representam os grupamentos com deformação angular CH₂ e CH₃, respectivamente (MANDAL et al., 2017; PRASANNAN et al., 2017). Dentre as vibrações angulares também vale destacar as regiões 1168 e 998 cm⁻¹ as quais têm sido associadas com hélices isotáticas do polímero (KARGER-KOCSIS, 1995). Constata-se através dos espectros o bom comportamento químico do material PP após o contato com etanol, pois sua estrutura pouco se modificou, ou seja, não apresentou deslocamento dos grupos funcionais. Esperava-se um aumento da intensidade da banda de absorção que indica as ligações O-H, devido a difusão do

etanol, mas isso não ocorreu, observando somente uma diminuição da transmitância para os materiais após o contato com etanol em ambas as temperaturas.

Figura 9 - Espectro de FTIR para PRFV puro e PRFV após submersão com etanol nas temperaturas de 90 e 115°C.



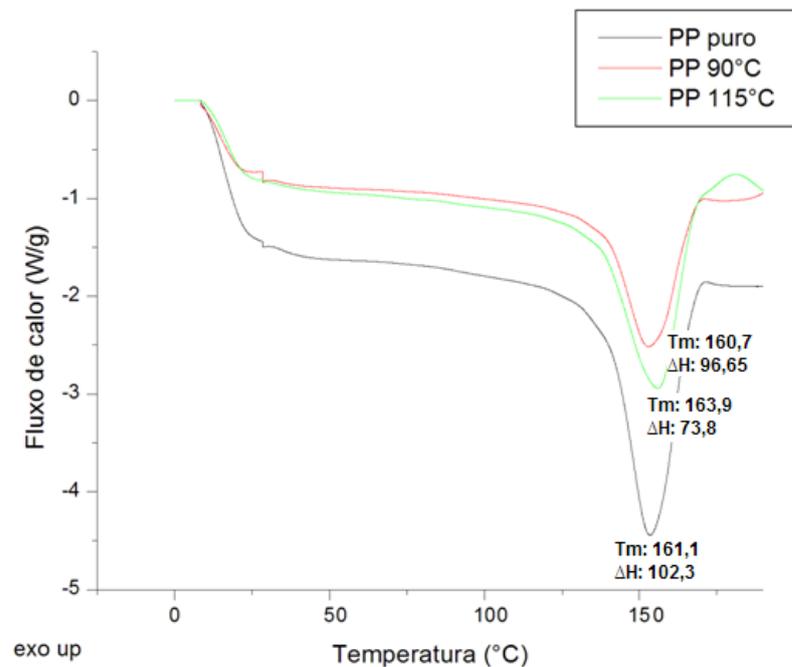
Fonte :Autor.

Por fim a Figura 9 representa a análise de espectroscopia de infravermelho para o compósito de resina de poliéster insaturado com fibra de vidro. O espectro obtido apresenta bandas em $3466,2\text{ cm}^{-1}$ características do estiramento das ligações de oxigênio e hidrogênio, entre $3000 - 2700\text{ cm}^{-1}$, sendo frequências de vibração axial correspondentes ao grupamento – C-H aromático e alifático, e em $1730,2\text{ cm}^{-1}$ representando o grupo C=O. As bandas próximas de 1500 cm^{-1} representam os grupamentos CH_2 . Já a região em torno de 1300 a 1000 cm^{-1} corresponde a ligação C-O presente em álcool, éter, ester (ARRIETA et al., 2016). O pico em torno de 700 cm^{-1} representa o grupo C-H do anel aromático, presente na estrutura molecular da resina de poliéster (IKLADIOUS et al., 2017).

A calorimetria exploratória de varredura (DSC) foi realizada com o intuito de analisar a ocorrência da mudança das temperaturas características (fusão, cristalização e vítrea), bem como, obter a entalpia dos picos. O DSC foi realizado tanto para o material puro, como após o contato com etanol nas temperaturas de 90°C e 115°C.

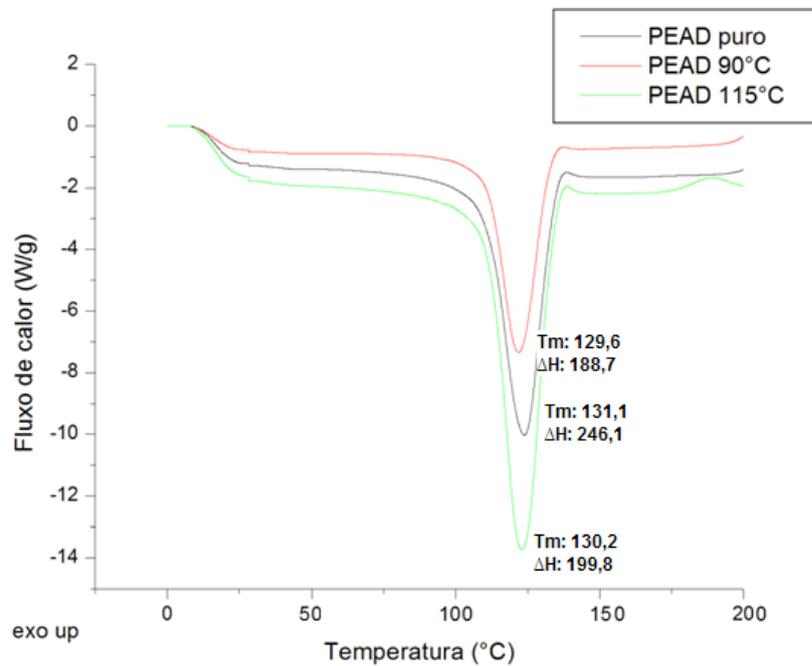
A Figura 10 apresenta as curvas de DSC para o material PP puro e após o contato com etanol. Observa-se que o material puro aponta um pico de primeira ordem endotérmico, representando a temperatura de fusão, onde a transição da fase sólida para uma fase líquida viscosa ocorreu em 161,12°C e a variação de entalpia apresentou-se em 90,99 J/g. Já o material após o contato com etanol em ambas as temperaturas, mostrou-se similar ao material puro, ou seja, indicou um pico no sentido endotérmico, representativo da temperatura de fusão (160,72°C), com ΔH de 96,65 J/g, para o PP + etanol na temperatura de 90 °C e 163,95°C , com ΔH de 125,2 J/g, para o PP + etanol na temperatura de 115°C. As curvas de DSC obtidas para o polipropileno se mostraram em concordância com a literatura (MAJEWSKY et al., 2016; SHI et al., 2017; GOLEBIEWSKI e GALESKI, 2007).

Figura 10 - Análise de DSC para o material PP puro, PP+etanol 90 °C e PP+etanol 115°C.



Fonte: Autor

Figura 11 - Análise de DSC para o material PEAD puro, PEAD+etanol 90 °C e PEAD+etanol 115°C.



Fonte: Autor.

As curvas de DSC para o material PEAD estão representadas pela Figura 11. Observa-se um pico de primeira ordem no sentido endotérmico, correspondente à temperatura de fusão do material, sendo que para o PEAD puro, foi em 131,15°C com ΔH em 246,1 J/g, valores em concordância com encontradas na literatura (SU; ZHANG, 2016; MAJEWSKY et al., 2016; WANG et al., 2017). Para os materiais após contato com etanol, a temperatura de fusão não apresentou mudança significativa, sendo que para o PEAD + etanol na temperatura de 90°C a T_m foi de 129,57°C com variação de entalpia de 118,90°C. Já para o PEAD + etanol na temperatura de 115°C a T_m foi de 130,20°C com variação de entalpia de 199,8 J/g.

Através dos resultados obtidos para a variação de entalpia na fusão, pode-se calcular o percentual de cristalinidade (X_c), através da equação 1, tanto para o PP como para o PEAD. Os valores obtidos podem ser visualizados na Tabela 2. Observa-se a perda de cristalinidade por parte dos materiais PP e PEAD, após a imersão no etanol em altas temperaturas. Porém, essa perda se mostrou menos expressiva para o material PP em relação ao PEAD.

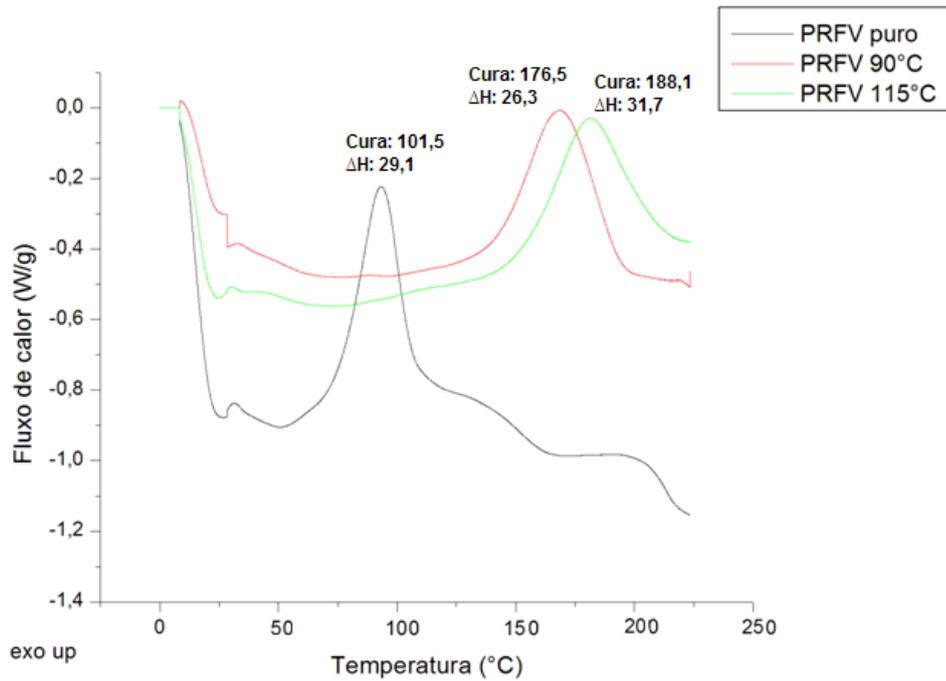
Tabela 2 – Resultados obtidos das curvas de DSC para PP e PEAD.

Materiais	T _m (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)
PP puro	161,12	102,3	48,9
PP 90°C	160,72	96,65	46,2
PP 115°C	163,95	73,81	35,3
PEAD puro	131,15	246,1	84,9
PEAD 90°C	129,57	188,7	65,1
PEAD 115°C	130,20	199,8	68,9

Fonte: Autor.

A Figura 12 apresenta o espectro de DSC para a resina poliéster insaturada reforçada com fibra de vidro. Observa-se que o material puro e após o contato com etanol apresentou um pico de primeira ordem no sentido exotérmico, sendo nesse caso representativo do pico de cura do compósito. Para o material puro, o pico de reticulação se mostrou em 101,47°C com ΔH de 29,11 J/g. Em relação ao PRFV+etanol na temperatura de 90°C o pico de reticulação se apresentou em 176,54°C com ΔH de 26,33 J/g. Já para o PRFV+etanol na temperatura de 115°C mostrou-se em 188,08°C com ΔH de 31,70 J/g. Constata-se que o contato com etanol e o ambiente com temperatura mais alta tiveram influência no aumento da temperatura de reticulação ou cura do material. Desta forma, acredita-se que o álcool etílico pode estar dificultando a formação das ligações cruzadas, necessitando assim de uma maior temperatura de cura para que ocorra a junção dos monômeros em ligações cruzadas.

Figura 12 - Análise de DSC para o material PRFV puro, PRFV+etanol 90 °C e PRFV+etanol 115°C.

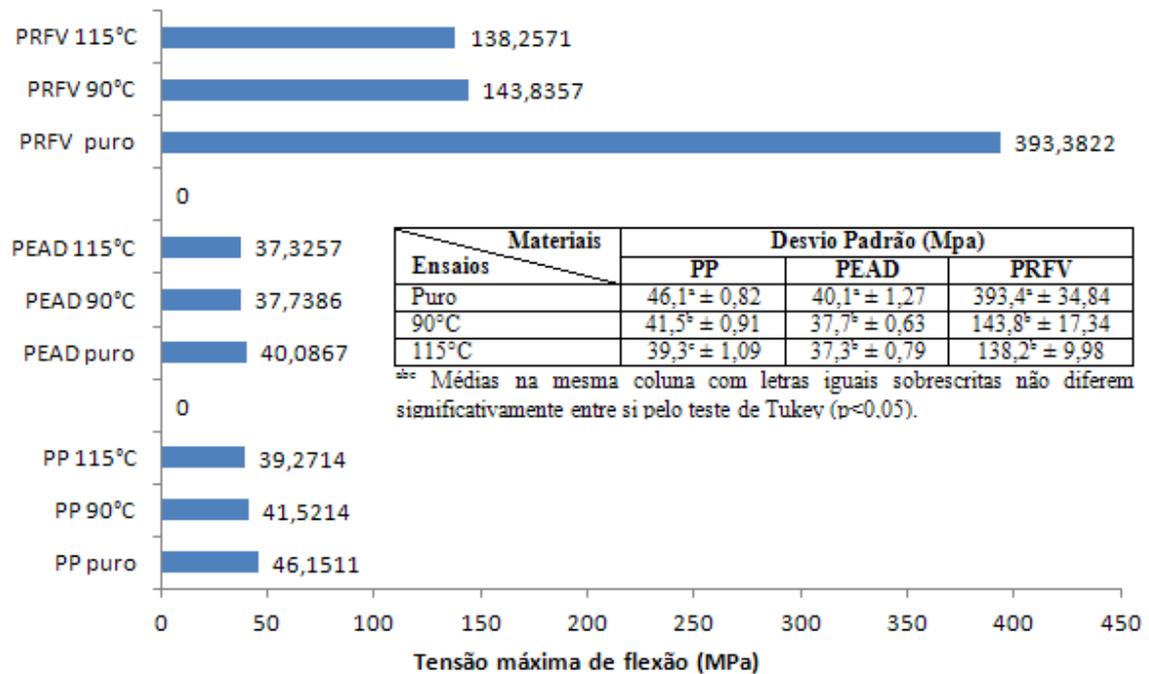


Fonte: Autor.

4.3.2 Avaliação de resistência mecânica

Foram realizados testes de flexão a 3 pontos para deformação máxima de 5% a fim de verificar-se a resistência mecânica dos materiais poliméricos após o contato com etanol. Os valores apresentados na Figura 13 são valores médios obtidos das 7 amostras de cada polímero ensaiado e 7 amostras dos materiais puros sem o contato com etanol.

Figura 13 - Resultados da resistência á flexão para os materiais estudados.



Fonte: Autor.

A ruptura não ocorreu antes da deformação máxima de 5%, exceto para o compósito de resina poliéster com fibra de vidro. Ressalta-se que a tensão máxima de flexão diminuiu em todos os casos após o contato com etanol.

Através da análise estatística, pode-se observar que o material PP puro se diferenciou significativamente dos materiais após o contato com etanol em ambas as temperaturas, bem como o PP 90°C e o PP 115°C, que também apresentaram $p > 0,05$. Já para o material PEAD houve uma diferença significativa do valor de tensão máxima na flexão do material puro em relação aos ensaiados nas temperaturas de 90°C e 115°C, todavia não significativa entre o PEAD 90°C e o PEAD 115°C. Para o PRFV a resistência à flexão diminuiu expressivamente quando comparado ao material puro, rompendo durante o ensaio e assim diminuindo consideravelmente seu desempenho quando submetido a um contato contínuo em etanol. Porém, quando comparado os materiais submetidos em contato com etanol em diferentes temperaturas, eles não apresentaram uma diferença significativa na resistência a flexão.

4.3.3 Avaliação econômica

A pesquisa realizada em empresas comerciais brasileiras especializadas na venda de materiais já acabados teve a finalidade de buscar preços de uma gama de materiais poliméricos, visando a comparação dos mesmos com o valor médio do aço inoxidável 304. A Tabela 3 descreve os valores médios desses materiais, bem como do aço inox 304.

Tabela 3 - Valores comerciais para os materiais pesquisados.

Materiais (espessura: 3mm e tamanho: 300x300mm)	Preços médios (R\$)
Aço Inoxidável 304	57,00
Politetrafluoretileno - Teflon	65,00
Polipropileno	12,90
Polietileno de alta densidade	12,90
Poliestireno	7,20
Nylon 6,0	26,31
Nylon 6,6	18,03
Poli (óxido de metileno) - POM	27,62
Poli (tereftalato de etileno) -PET	11,90
Policarbonato	16,39
Poli metacrilato de metila	12,47
Policloreto de vinila	11,05
Poliuretano	55,00
Baquelite	13,05
Resina poliéster reforçado com 30% de FV ^a	11,25
Resina poliéster reforçado com 60% de FV ^a	11,25
Resina epoxi reforçada com 50% de FV ^a	49,50

^a fibra de vidro.

Fonte: empresas comerciais brasileiras.

Nota-se o menor custo dos polímeros em relação ao aço inoxidável 304, à exceção do teflon, sendo que os materiais poliméricos pesquisados estão enquadrados dentro dos polímeros commodities e de engenharia, ou seja, materiais mais baratos e conhecidos pela sua extensa área de aplicação.

Para avaliar a diferença real de custos dos polímeros em relação ao aço inoxidável foi realizada uma projeção de uma coluna de destilação em polipropileno –pois o seu custo é bastante atrativo e por ter apresentado bons resultados nos ensaios de resistência química e resistência mecânica - com diâmetro de 400 mm, altura da seção de retificação e de esgotamento de 2150 mm e 2000 mm, respectivamente, conforme a Figura 1. Observa-se na Tabela 4 o valor de R\$ 15.500,00, orçado pela empresa Limana Poliserviços Ltda. para a construção de uma coluna de destilação em polipropileno, e o mesmo projeto em aço inoxidável 304, sendo orçado em R\$ 47.500,00. Com base nestes dados, percebe-se que a coluna em polipropileno apresenta uma diminuição de custos de aproximadamente 68% em relação à de aço inox. Além disso, pôde-se considerar - devido os valores demonstrados na Tabela 3 - que o custo para fabricação de uma coluna de destilação em PEAD e PRFV seria quase que equivalente ao orçado para a coluna em PP.

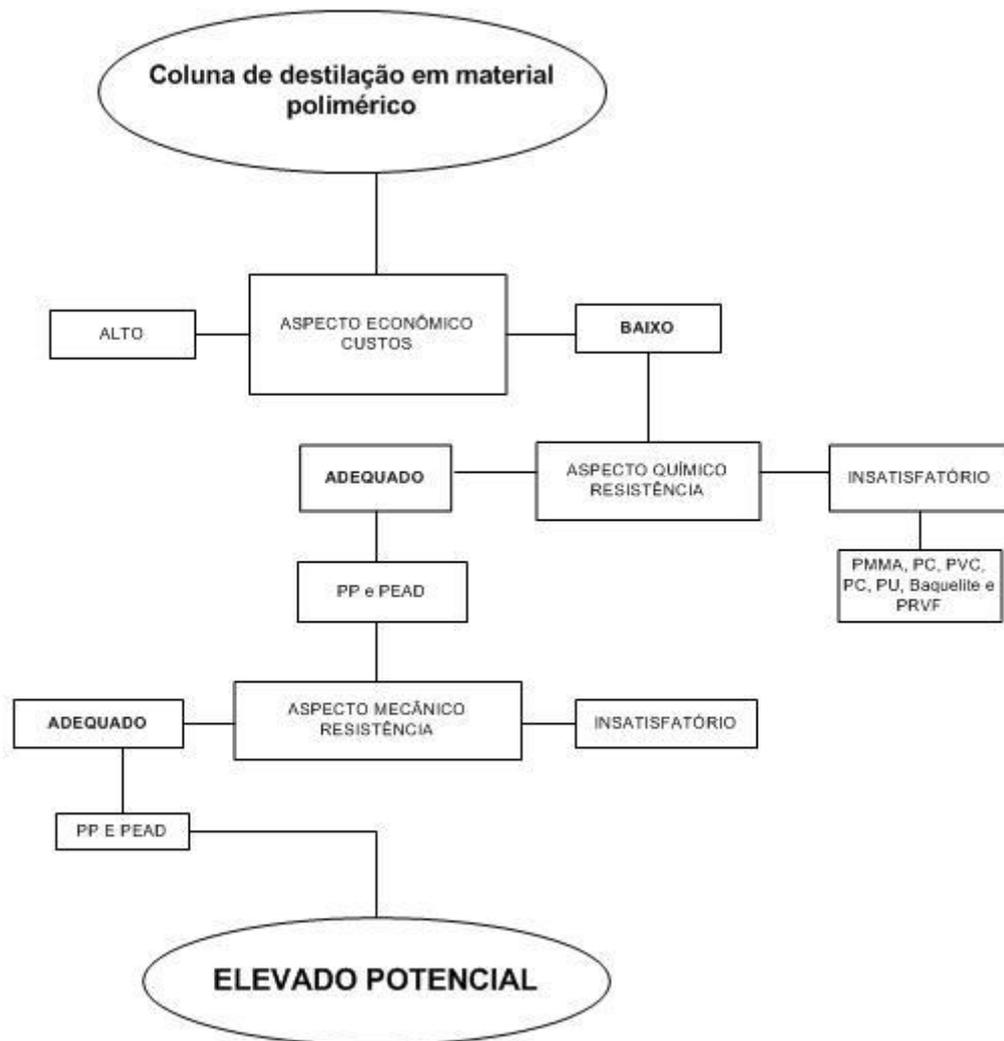
Tabela 4 – Valores orçados para a coluna de destilação em polímero e aço inoxidável.

Equipamento	Preço Unitário (R\$)
Coluna de destilação em polipropileno, com capacidade de 300 L/dia	15.500,00
Coluna de destilação em aço inoxidável 304, com capacidade de 300 L/dia	47.500,00

Fonte: Limana Poliserviços, 2017

Através dos resultados obtidos pode-se realizar a árvore de escolha e decisões, mostrando o elevado potencial da coluna proposta no presente trabalho.

Figura 14 – Árvore de escolha e decisões.



Fonte: Autor.

4.4 CONCLUSÃO

A substituição do aço inoxidável por um material polimérico, conforme proposto neste trabalho, apresentou-se satisfatória, pois os materiais PP e PEAD indicaram boas respostas em contato com etanol. Apesar da redução do grau de cristalinidade associado a difusão do etanol, não foi identificado pelo DRX ou FTIR mudanças significativas nos espectros para ambos os polímeros semicristalinos e nem perdas acentuadas de resistência mecânica. Já o compósito PRVF, considerado devido à sua alta resistência mecânica - quando comparado com o PP e PEAD - se mostrou insatisfatório para o uso como um material de construção de

colunas de destilação. Isso porque ele sofreu uma diminuição bastante expressiva em suas propriedades causada pela a degradação, em função do afastamento das cadeias poliméricas do material, ocasionado pelo etanol, que resultou em uma perda de massa e mudança de estruturas.

Em relação a avaliação econômica, pode-se observar a redução nos custos envolvidos na construção de uma coluna de destilação utilizando-se material polimérico ao invés de aço inoxidável. Desta forma, faz-se necessário, como continuidade da pesquisa, realizar a construção de uma coluna de destilação em escala piloto utilizando esses materiais selecionados, sendo eles PP e PEAD, para que seja possível avaliar o seu comportamento em processo contínuo de destilação de etanol, permitindo-se investigar o tempo de vida útil da coluna proposta.

4.5 REFERÊNCIAS

1. CASTAÑEDA-AYARZA, J. A.; CORTEZ, L. A. B. Final and B molasses for fuel ethanol production and some market implications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.70, p. 1059-1065, 2016.
2. MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888-903, 2015.
3. VARGAS-BAUTISTA, J. P.; GARCÍA-CUÉLLAR, A. J.; PÉREZ-GARCÍA, S. L.; RIVERA-SOLORIO, C. I. Transient simulation of a solar heating system for a small-scale ethanol-water distillation plant: Thermal, environmental and economic performance. **Energy Conversion and Management**, v. 134, p. 347-360, 2017.
4. RENEWABLE FUELS ASSOCIATION - RFA. Ethanol industry statistics. **Disponível em:** <<http://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1454098996479-8715d404-e546>>. Acessado em 20 de janeiro de 2017.
5. BANSAL, A.; ILLUKPITIYA, P.; TEGEGNE, F.; SINGH, S. P. Energy efficiency of ethanol production from cellulosic feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 141-146, 2016.
6. DIAS, J. M. C. S.; NOVAES, F. V.; CRUZ, E. R.; SOARES, R. P. Avaliação técnica e econômica do funcionamento de microdestilarias. EMBRAPA. Diretoria Executiva. Brasília – DF, 1983. 39p.
7. ^aMAYER, F. D. et al. Environmental and Energy Assessment of Small Scale Ethanol Fuel Production. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 10, p. 6704-6716, 2015.
8. GONCALVES, F. A.; SANTOS, E. S.; MACEDO, G. R. Use of cultivars of low cost, agroindustrial and urban waste in the production of cellulosic ethanol in Brazil: A proposal to

utilization of microdistillery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1287-1303, 2015.

9. MAROUN, M. R.; LA ROVERE, E. L. Ethanol and food production by family smallholdings in rural Brazil: Economic and socio-environmental analysis of micro distilleries in the State of Rio Grande do Sul. **Biomass and Bioenergy** 63 (2014) 140-155.

10. BERNESSON, S.; NILSSON, D.; HANSSON, P. A limited LCA comparing large-and small-scale production of ethanol for heavy engines under Swedish conditions. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 1, p. 46-57, 2006.

11. TABORDA, L. W. et al. Evaluation of the technical and economic feasibility of ethanol production in a pilot plant using sweet potatoes. **CUSTOS E @GRONEGOCIO**, v. 11, n. 1, p. 245-262, 2015.

12. SANTOS, G. R. (organizador) Quarenta anos de etanol em larga escala no Brasil: desafios, crises e perspectivas. Brasília: Ipea, 2016. 315p. Disponível em: <<http://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/6035>>. Acessado em: 10 de janeiro de 2017.

13. ^bMAYER, F. D.; FERIS, L. A.; MARCILIO, N. R.; HOFFMANN, R. Why small-scale fuel ethanol production in Brazil does not take off?. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 687–701, 2015.

14. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 543–06: Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2006.

15. ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP n° 7, de 09 de fevereiro de 2011 – Publicada no Diário Oficial da União em 10/02/2011 – Retificada no Diário Oficial da União 14/04/2011.

16. WANG, L.; GARDNER, D. J. Effect of fused layer modeling (FLM) processing parameters on impact strength of cellular polypropylene. **Polymer**, v. 113, p. 74-80, 2017.

17. MOHAMMADI, M. et al. Improvement of mechanical and thermal properties of high energy electron beam irradiated HDPE/hydroxyapatite nano-composite. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 130, p. 229-235, 2017.

18. ALARIQI, S. A. S et al. Effect of γ -dose rate on crystallinity and morphological changes of γ -sterilized biomedical polypropylene. **Polymer degradation and stability**, v. 94, n. 2, p. 272-277, 2009.

19. MIR, S. et al. Thermal, rheological, mechanical and morphological behavior of HDPE/chitosan blend. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 414-421, 2011.

20. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 790-02: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2002.

21. STATSOFT INC., Statistica for Windows (data analysis software system), version 9.1. www.statsoft.com. Licenced by the Federal University of Santa Maria, 2009.
22. LIMANA Polisserviços. Orçamento coluna de destilação em material polimérico. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por: <carolinebcunha23@gmail.com>. Em: 13 jun. 2017.
23. WESCHENFELDER, Susane Cristina. **Aplicação do custeio baseado em atividades na determinação do custo de produção de etanol a partir do sorgo sacarino em pequena unidade de produção**. 2011. Tese de Mestrado em Engenharia de Processo. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS.
24. SU, J.; ZHANG, J. Comparison of rheological, mechanical, electrical properties of HDPE filled with BaTiO₃ with different polar surface tension. **Applied Surface Science**, v. 388, p. 531-538, 2015.
25. PASCUAL, A. M. D.; NAFFAKH, M. Enhancing the thermomechanical behaviour of poly(phenylenesulphide) based composites via incorporation of covalently grafted carbon nanotubes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 54, p. 10-19, 2013.
26. DAGHASH, S. M.; OZBULUT, O. E. Characterization of superelastic shape memory alloy fiber-reinforced polymer composites under tensile cyclic loading. **Materials & Design**, v. 111, p. 504-512, 2016.
27. SHAHABI, E.; FOROUZAN, M. R. A damage mechanics based failure criterion for fiber reinforced polymers. **Composites Science and Technology**, v. 140, p. 23-29, 2017.
28. LUO, G. et al. Coupling effects of glass fiber treatment and matrix modification on the interfacial microstructures and the enhanced mechanical properties of glass fiber/polypropylene composites. **Composites Part B: Engineering**, 2017.
29. DO NASCIMENTO, U. A.; TIMÓTEO, G. A. V.; RABELLO, M. S. Efeito de Plastificantes à base de Poliisobutenos nas Propriedades Físicas e Mecânicas do Polipropileno. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 257-261, 2013.
30. CAVALCANTI, W. S. et al. Purificação e Organofilização em Escala Piloto de Argilas Bentoníticas com Tensoativo Não Iônico e Aplicação em Nanocompósitos Poliméricos. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 4, p. 491-500, 2014.
31. WANG, Z. et al. A cooling and two-step depressurization foaming approach for the preparation of modified HDPE foam with complex cellular structure. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 125, p. 22-30, 2017.
32. TANG, Y. et al. Synthesis and thermal properties of the MA/HDPE composites with nano-additives as form-stable PCM with improved thermal conductivity. **Applied Energy**, v. 180, p. 116-129, 2016.
33. PRAVEEN, T. A. et al. Comparative study of dielectric and mechanical properties of HDPE-MWCNT-SiO₂ nanocomposites. **Materials Research Bulletin**, v. 83, p. 294-301, 2016.

34. MU, M. et al. Shape stabilised phase change materials based on a high melt viscosity HDPE and paraffin waxes. **Applied Energy**, v. 162, p. 68-82, 2016.
35. SEIDEL, A. (Ed). **Characterization and analysis of polymers**. John Wiley & Sons, 2008.
36. LÓPEZ, Félix A. et al. Thermolysis of fibreglass polyester composite and reutilisation of the glass fibre residue to obtain a glass–ceramic material. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 104-112, 2012.
37. MANDAL, D. K. et al. Optimization of acrylic acid grafting onto polypropylene using response surface methodology and its biodegradability. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 132, p. 71-81, 2017.
38. PRASANNAN, A. et al. Evaluation of the temperature and molecular weight dependent migration of di (2-ethylhexyl) phthalate from isotactic polypropylene composites. **Reactive and Functional Polymers**, v. 113, p. 70-76, 2017.
39. KARGER-KOCSIS, J. (Ed). Polypropylene structure, blends and composites: Volume 1 Structure and Morphology. Chapman & Hall, 1995.
40. ARRIETA, J. S. et al. Thermal oxidation of vinyl ester and unsaturated polyester resins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 129, p. 142-155, 2016.
41. IKLADIOUS, Nawal E. et al. Alkyd resins based on hyperbranched polyesters and PET waste for coating applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 102, p. 217-224, 2017.
42. MAJEWSKY, M. et al. Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). **Science of The Total Environment**, v. 568, p. 507-511, 2016.
43. SHI, Yu-Dong et al. New approach to morphological control for polypropylene/polyethylene blends via magnetic self-organization. **Materials & Design**, v. 117, p. 24-36, 2017.
44. GOLEBIEWSKI, J.; GALESKI, A. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 15, p. 3442-3447, 2007.
45. SU, J.; ZHANG, J. Comparison of rheological, mechanical, electrical properties of HDPE filled with BaTiO₃ with different polar surface tension. **Applied Surface Science**, v. 388, p. 531-538, 2016.

5 DISCUSSÃO

Os artigos apresentados neste trabalho referem-se à avaliação da resistência química e mecânica de materiais poliméricos, bem como à avaliação econômica do uso desses, com o intuito de gerar uma nova proposta de colunas de destilação com um baixo custo, ou seja, substituir o aço inoxidável por um material polimérico em colunas de destilação, focando principalmente o processo em pequena escala.

O primeiro artigo exibido nesse trabalho teve como objetivo fazer uma seleção de nove materiais poliméricos, avaliando quais deles apresentariam as melhores respostas após o contato com etanol na concentração de 85% w/w – oriundo de um processo real de geração de álcool etílico em pequena escala – em altas temperaturas. Os nove polímeros foram submetidos a ensaios de resistência química, que obedeceram à norma ASTM D543, e avaliados através do grau de inchamento e do aumento de área sofrido após a submersão em etanol, nas temperaturas de 90°C e 115°C. Nesse teste, três materiais apresentaram as melhores respostas, que foram: Polipropileno, Polietileno de Alta Densidade e o Compósito de Resina Poliéster Insaturado Reforçado com 30 % Fibra de Vidro.

Após os novos ensaios de resistência química e as caracterizações realizadas, observou-se que os materiais PP e PEAD apresentaram uma boa resistência química, apresentando o menor grau de inchamento após o contato com etanol. Esta resposta positiva também se refletiu nos ensaios mecânicos de flexão, pois apesar de em alguns casos ter-se observado diferenças pelo teste de Tukey, essas foram pequenas para esses polímeros semicristalinos. Portanto, pode-se afirmar que os mesmos demonstraram uma resistência mecânica adequada, mesmo após uma pequena difusão do etanol.

Já o PRFV ilustrou um comportamento interessante e diferente dos demais materiais investigados, após os ensaios de resistência química o compósito macroscopicamente não sofreu alteração e também não causou mudanças visuais no etanol, mas ao ser analisado por DRX, FTIR e em seguida flexão a 3 pontos percebeu-se mudanças na sua estrutura e propriedades mecânicas.

O segundo artigo teve como foco principal realizar uma árvore de escolha e decisões, com intuito de avaliar a eficiência de polímeros como materiais construtivos de colunas de destilação para microdestilarias. Levaram-se em consideração três aspectos propostos: econômico, químico e mecânico. O aspecto econômico foi avaliado primeiramente através da comparação, com o aço inoxidável 304, dos valores comerciais de uma gama de materiais poliméricos comumente utilizados. Foram orçadas, pela empresa Limana Poliserviços,

colunas de destilação em polipropileno e em aço inoxidável, com base em um projeto de escala piloto, para se estimar os custos diretos requeridos pelo material utilizado na fabricação de cada uma delas. Através dessas comparações, pode-se comprovar o baixo custo do material polimérico em relação ao aço inoxidável apresentando uma redução de R\$ 32.000,00, comparado ao valor orçado para a coluna em aço inoxidável. Quanto aos custos indiretos inerentes à confecção das colunas de destilação (mão de obra, insumos e tempo de serviço envolvido), tanto em aço inoxidável como em polímero, confirmou-se a existência de uma redução nos custos totais envolvidos de uma coluna de destilação polimérica, sendo essa queda de aproximadamente 68%. Para avaliar o aspecto químico, realizaram-se novos testes de resistência química com os materiais poliméricos que apresentaram os melhores resultados, conforme apresentado no primeiro artigo, sendo eles: PP, PEAD e PRFV. Porém, nesta etapa, os materiais foram submetidos ao contato com etanol na concentração de 96% v/v, concentração esta correspondente ao AEHC, que se situa entre 95,1% e 96,0% v/v, conforme estabelecido na ANP n° 7 de 2011, bem como mais agressiva quando comparada a concentração de etanol utilizado para os ensaios do primeiro artigo. O aspecto mecânico foi avaliado através do teste de flexão a 3 pontos, sendo os resultados obtidos analisados com auxílio de testes estatísticos. O compósito PRFV foi também considerado para este novo estudo devido ao seu baixo custo e comportamento diferenciado.

Através dos resultados obtidos e apresentados nos dois artigos, pode-se concluir que uma nova proposta de colunas de destilação com baixo custo, utilizando como material construtivo alternativo polímeros semicristalinos convencionais, apresentou significativo/positivo potencial, tendo em vista os bons resultados obtidos para os materiais PP e PEAD, visto que exibiram um bom desempenho tanto nos ensaios de resistência química quanto nos de resistência mecânica, para as diferentes concentrações de etanol testadas. Além disso, deve-se considerar a significativa importância prática da redução dos custos envolvidos na construção (material, mão de obra etc) e possivelmente, manutenção, de uma coluna de destilação para pequena escala, utilizando-se um material polimérico, ao invés do tradicional aço inoxidável.

Considerando que a presente pesquisa é apenas o primeiro passo no estudo desse tema, faz-se necessário, como continuidade do projeto, realizar a construção de colunas de destilação, com os materiais que obtiveram os melhores resultados, para avaliar o comportamento desses materiais na prática industrial de um processo contínuo de produção de etanol em pequena escala, ou em escala piloto, bem como investigar o tempo de vida útil e manutenção necessária da coluna proposta.

6 CONCLUSÃO GERAL

Entre as principais conclusões obtidas no desenvolvimento dos dois artigos apresentados neste trabalho, evidenciam-se:

Os polímeros amorfos não apresentaram uma boa resposta em contato com etanol, diferentemente dos polímeros com maiores graus de cristalinidade, como foi o caso do PP e PEAD, que demonstram uma boa resistência, após a imersão em etanol as temperaturas investigadas de 90 e 115°C.

O aumento da temperatura não aumentou significativamente a difusão do etanol sobre a estrutura dos materiais, assim como as diferentes concentrações não influenciaram em um aumento da difusão, visto que os resultados se mostraram muito similares.

Através do orçamento realizado para uma coluna de destilação em escala piloto, tanto polimérica quanto em aço inoxidável, pode-se comprovar a elevada redução dos custos envolvidos na aquisição de uma coluna de destilação em pequena escala, sendo de 68% do custo total envolvido para a fabricação. Isso demonstra a atratividade econômica nos custos envolvidos de fabricação para uma coluna em material polimérico em relação à de aço inoxidável.

Em relação aos ensaios de resistência química e as caracterizações realizadas, pode-se observar que os materiais PP e PEAD mostraram uma excelente resistência química, visto que a pequena difusão de etanol ocorrida nos materiais – menor que 3,2% – pouco modificou a sua resistência mecânica e características dimensionais.

O PRFV tanto quimicamente como mecanicamente, não apresentou uma boa resposta, em virtude da difusão do etanol ter gerado espaços livres entre a fibra e a resina polimérica, o que levou a uma possível remoção da fibra de vidro e uma queda expressiva de resistência mecânica, visualizados, respectivamente, pelas caracterizações e testes de flexão.

Nos ensaios de resistência mecânica, os dois materiais que apresentaram baixa diminuição da tensão máxima de flexão dos materiais ensaiados em relação aos puros, foram o PP e PEAD.

A ideia proposta nesse trabalho foi alcançada, visto que os materiais PP e PEAD se mostraram eficientes e com real possibilidade de uso como materiais construtivos de colunas de destilação de bioetanol em pequena escala, bem como se mostraram eficientes economicamente, como comprovado nos três parâmetros analisados na presente pesquisa. O trabalho cumpre, assim, o compromisso de auxiliar com o desenvolvimento e melhoramento econômico de unidades de produção de etanol em pequena escala.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP n° 7, de 09 de fevereiro de 2011 – Publicada no Diário Oficial da União em 10/02/2011 – Retificada no Diário Oficial da União 14/04/2011.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim do etanol n° 08/2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/boletins-anp/2385-boletim-do-etanol> >. Acessado em 10 de janeiro de 2017.

AZADI, H.; JONG, S.; DERUDDER, B.; MAEYER, P.; WITLOX, F. Bitter sweet: How sustainable is bio-ethanol production in Brazil?. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 3599-3603, 2012.

AZEEM, S.; ABDEIN, M. Z. Investigation of thermal conductivity enhancement in bakelite-graphite particulate filled polymeric composite. **International Journal of Engineering Science**, v. 52, p. 30–40, 2012.

BADIA, J. D.; GIL-CASTELL, O.; RIBES-GREUS, A. Long-term properties and end-of-life of polymers from renewable resources. **Polymer Degradation and Stability**, v. 137, p. 35-57, 2017.

BANSAL, A.; ILLUKPITIYA, P.; TEGEGNE, F.; SINGH, S. P. Energy efficiency of ethanol production from cellulosic feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 141-146, 2016.

BARROS, T. D. Árvore do Conhecimento Agroenergia – Etanol Lignocelulósico. **AGEITEC - Agência Embrapa de Informação tecnológica**. Brasília: DF. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000g63ym1ge02wx5ok0o71pxtm0b852y.html> > Acessado em 26 de janeiro de 2017.

BASSIOUNY, R.; ALI, M. R. O.; HASSAN, M. K. An idea to enhance the thermal performance of HDPE pipes used for ground-source applications. **Applied Thermal Engineering**, v. 109, p. 15-21, 2016.

BERNARDO, V.; LAGUNA-GUTIERREZ, E; GIL-LOPEZ, A.; RODRIGUEZ-PEREZ, M. A. Highly anisotropic crosslinked HDPE foams with a controlled anisotropy ratio: Production and characterization of the cellular structure and mechanical properties. **Materials & Design**, v. 114, p. 83-91, 2017.

BERNESSON, S.; NILSSON, D.; HANSSON, P. A limited LCA comparing large-and small-scale production of ethanol for heavy engines under Swedish conditions. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 1, p. 46-57, 2006.

BÖER, P.; HOLLIDAY, L.; KANG, T. H. K. Independent environmental effects on durability of fiber-reinforced polymer wraps in civil applications: a review. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 360-370, 2013.

BRASIL. Decreto nº 85698, de 4 de fevereiro de 1981. Diário Oficial, Brasília, DF, 04 fev. 1981. Seção 1.

BRASKEM - Boletim técnico. Resistência Química PP. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Resistencia_quimica%20_PP.pdf>. Acesso em 02 novembro de 2015.

BRASKEM - Boletim técnico. Resistência Química Polietileno. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Resistencia_quimica%20_PE.pdf>. Acesso em 02 novembro de 2015.

BRASKEM - Boletim técnico. Resistência Química dos compostos de PVC. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Tabela_de_Resistencia_Quimica_dos_Compostos_de_PVC.pdf>. Acesso em 02 novembro de 2015.

BRYDSON, J. A. *Plastics Materials*. Fourth Edition. 4th ed, 1982.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 7^a edição. 2008.

CANDIAN, L. M.; DIAS, A. A. Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais. **Cadernos de Engenharia de Estruturas, São Carlos**, v. 11, n. 51, p. 1-16, 2009.

CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico pra tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber editora, 2^o edição, 2006. 277p.

CASTAÑEDA-AYARZA, J. A.; CORTEZ, L. A. B. Final and B molasses for fuel ethanol production and some market implications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1059-1065, 2016.

CAVALETT, O.; CHAGAS, M.F.; JUNQUEIRA, T. L.; WATANABE, M. D. B.; BONOMI, A. Environmental impacts of technology learning curve for cellulosic ethanol in Brazil. **Industrial Crops and Products**, 2016.

CHEN, Y.; ZOU, H.; LIANG, M.; CAO, Y. Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE/EVA) blends. **Thermochimica Acta**, v. 586, p. 1-8, 2014.

CUI, J.; CAI, Y.; YUAN, W.; LV, Z.; XU, S. Preparation of a Crosslinked Chitosan Coated Calcium Sulfate Whisker and Its Reinforcement in Polyvinyl Chloride. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 32, n. 8, p. 745-752, 2016.

DAEMI, H.; BARIKANI, M.; SARDON, H. Transition-metal-free synthesis of supramolecular ionic alginate-based polyurethanes. **Carbohydrate Polymers**, 2016.

DAGHASH, S. M.; OZBULUT, O. E. Characterization of superelastic shape memory alloy fiber-reinforced polymer composites under tensile cyclic loading. **Materials & Design**, v. 111, p. 504-512, 2016.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2008.

DETRAN-RS. Departamento Estadual de Trânsito do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://www.detran.rs.gov.br>>. Acessado em 06 de janeiro de 2017.

DIAS, J. M. C. S.; NOVAES, F. V.; CRUZ, E. R.; SOARES, R. P. Avaliação técnica e econômica do funcionamento de microdestilarias. EMBRAPA. Diretoria Executiva. Brasília – DF, 1983. 39p.

EMPRESA, DE PESQUISA ENERGÉTICA. Análise de conjuntura dos biocombustíveis–ano 2015. **Brasília. Ministério de Minas e Energia**, 2015.

FANG, L.; ZHU, B.; ZHU, L.; MATSUYAMA, H.; ZHAO, S. Structures and antifouling properties of polyvinyl chloride/poly (methyl methacrylate)-graft-poly (ethylene glycol) blend membranes formed in different coagulation media. **Journal of Membrane Science**, v. 524, p. 235-244, 2017.

FANG, Y. et al. Monitoring of seawater immersion degradation in glass fibre reinforced polymer composites using quantum dots. **Composites Part B: Engineering**, 93-102. 2017.

FARAHMAND, H.; SETOODEH, A. R. A density functional approach to characterize anisotropic hyperelastic behavior of organic crystals: Case study of nylon-6, 6. **Computational Materials Science**, v. 124, p. 390-397, 2016.

FILOSO, S.; CARMO, J. B.; MARDEGAN, S. F.; LINS, S. R. M.; GOMES, T. F.; MARTINELLI, L. A. Reassessing the environmental impacts of sugarcane ethanol production in Brazil to help meet sustainability goals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1847-1856, 2015.

FRIESE, V. A.; KURTH, D. G. Soluble dynamic coordination polymers as a paradigm for materials science. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 1, p. 199-211, 2008.

GAO, X.; LI, X.; LIU, X.; LI, H.; YANG, Z.; ZHANG, J. A novel potential application of SiC ceramic foam material to distillation: foam monolithic tray. **Chemical Engineering Science**, v. 135, p. 489-500, 2015.

GAVAHIAN, M.; FARAHNAKY, A.; SASTRY, S. Ohmic-assisted hydrodistillation: A novel method for ethanol distillation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 44-49, 2016.

GHATAK, H. R. Biorefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products, and processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4042-4052, 2011.

GONCALVES, F. A.; SANTOS, E. S.; MACEDO, G. R. Use of cultivars of low cost, agroindustrial and urban waste in the production of cellulosic ethanol in Brazil: A proposal to utilization of microdistillery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1287-1303, 2015.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J.. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 712-725, 2015.

GUEDES, B.; FILKAUSKAS, M. E. O plástico. São Paulo: Érica, 4^o edição, 1986. 156p.
JEONG, J. H.; HAN, Y. C.; YANG, J. H.; KWAK, D. S.; JEONG, H. M.. Waterborne polyurethane modified with poly (ethylene glycol) macromer for waterproof breathable coating. **Progress in Organic Coatings**, 2016.

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **Novos estudos-CEBRAP**, n. 78, p. 15-21, 2007.

LÉVÊQUE, J.; ROUZINEAU, D.; PRÉVOST, M.; MEYER, M. Hydrodynamic and mass transfer efficiency of ceramic foam packing applied to distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 11, p. 2607-2616, 2009.

LIU, K.; ZHANG, F. Innovative leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries and simultaneous dechlorination of polyvinyl chloride in subcritical water. **Journal of hazardous materials**, v. 316, p. 19-25, 2016.

LOPES, M. L.; PAULILLO, S. C. L.; GODOY, A.; CHERUBIN, R. A.; LORENZI, M. S.; GIOMETTI, F. H. C.; BERNARDINO, C. D.; NETO, H. B. A.; AMORIM, V. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. **Brazilian journal of microbiology**, v. 47, p. 64-76, 2016.

MAHDI, M. R. M.; DAVOOD, R. Z.; MEHDI, A. Suitability of using brass ferrules as packing in a glass distillation column and presenting a new relationship between HETP and pressure drop. Iran. **J. Chem. Chem. Rng**, v. 26, n. 2, 2007.

MAJID, F.; ELGHORBA, M. HDPE pipes failure analysis and damage modeling. **Engineering Failure Analysis**, v. 71, p. 157-165, 2017.

MALI, M. N.; ARAKH, A. A.; DUBEY, K. A.; MHASKE, S. T. Influence of triallyl cyanurate as co-agent on gamma irradiation cured high density polyethylene/reclaimed tire rubber blend. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 131, p. 66-72, 2017.

MARJOTTA-MAISTRO, M. C. Desafios e perspectivas para o setor sucroenergético do Brasil. **São Carlos : EdUFSCaR**, 2011.

MAROUN, M. R.; LA ROVERE, E. L. Ethanol and food production by family smallholdings in rural Brazil: Economic and socio-environmental analysis of micro distilleries in the State of Rio Grande do Sul. **Biomass and Bioenergy**, v. 63, p. 140-155, 2014.

MAYER, F. D.; BRONDANI, M.; HOFFMANN, R.; FERIS, L. A.; MARCILIO, N. R.; BALDO, V. Small-scale production of hydrous ethanol fuel: Economic and environmental assessment. **Biomass and Bioenergy**, v. 93, p. 168-179, 2016.

MAYER, F. D. **Desenvolvimento da tecnologia de destilação apropriada á produção de álcool combustível em pequena escala**. 2010. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Santa Maria. 2010.

^aMAYER, F. D. et al. Environmental and Energy Assessment of Small Scale Ethanol Fuel Production. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 10, p. 6704-6716, 2015

MAYER, F. D.; FERIS, L. A.; MARCILIO, N. R.; BALDO, V.; HOFFMANN, R. Review of Hydraulics Correlations for Sieve Trays without Downcomers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 8323-8331, 2014.

^bMAYER, F. D.; FERIS, L. A.; MARCILIO, N. R.; HOFFMANN, R. Why small-scale fuel ethanol production in Brazil does not take off?. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 43 (2015) 687-701.

MENEZES, D. B.; REYER, A.; MARLETTA, A.; MUSSO, M. Determination of the temperatures of the γ , β and α relaxation processes in nylon 6, 6 by Raman spectroscopy. **Polymer**, v. 106, p. 85-90, 2016.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888-903, 2015.

MUJTABA, I. M. **Batch distillation**. Imperial College Press, 2004.

MUÑOZ, A. J.; ESPÍNOLA, F.; RUIZ, E. Removal of Pb (II) in a packed-bed column by a *Klebsiella* sp. 3S1 biofilm supported on porous ceramic Raschig rings. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 118-127, 2016.

NAMPOOTHIRI, P. K.; GANDHI, M. N.; KULKARNI, A. R. Elucidating the stabilizing effect of oleic acid coated LaF₃: Nd³⁺ nanoparticle surface in the thermal degradation of PMMA nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 190, p. 45-52, 2017.

NG, W. S.; LEE, C. S.; CHUAH, C. H.; CHENG, S. Preparation and modification of water-blown porous biodegradable polyurethane foams with palm oil-based polyester polyol. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 65-78, 2017.

PASCUAL, A. M. D.; NAFFAKH, M. Enhancing the thermomechanical behaviour of poly(phenylenesulphide) based composites via incorporation of covalently grafted carbon nanotubes. **Composites: Part A**, v. 54, p. 10-19, 2013.

RAFIEE, R.; RESHADI, F.; EIDI, S. Stochastic analysis of functional failure pressures in glass fiber reinforced polyester pipes. **Materials & Design**, v. 67, p. 422-427, 2015.

RAJESHWARI, P.; DEY, T. K. Finite element modelling and experimental investigation on effective thermal conductivity of AlN (nano) particles reinforced HDPE polymer nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 638, p. 103-112, 2016.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. Hemachandra. Mechanical property evaluation of sisal-jute-glass fiber reinforced polyester composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 48, p. 1-9, 2013.

RAMÍREZ-ARREOLA, D. E.; ROSA, C. S.; HARO-MARES, N. B.; RAMÍREZ-MORÁN, A. A.; FONSECA, P.; ROBLEDO-ORTÍZ, J. R. Compressive strength study of cement

mortars lightened with foamed HDPE nanocomposites. **Materials & Design**, v. 74, p. 119-124, 2015.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION - RFA. Ethanol industry statistics. **Disponível em:** <<http://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1454098996479-8715d404-e546>>. Acessado em 20 de janeiro de 2017.

RIBEIRO, G. C.; BERNARDES, E. A. Construção de um sistema integrado para a produção de etanol em escala menor. **FAZU em Revista**, n. 07, 2011.

ROBERTS, M.; ROGERS, W. J.; MANNAN, M.S.; OSTROWSKI, S. W. Prevention and suppression of metal packing fires. **Journal of hazardous materials**, v. 104, n. 1, p. 247-253, 2003.

RUEDA, F.; TORRES J. P; MACHADO, M.; FRONTINI, P. M.; OTEGUI, J. L. External pressure induced buckling collapse of high density polyethylene (HDPE) liners: FEM modeling and predictions. **Thin-Walled Structures**, v. 96, p. 56-63, 2015.

SANTOS, G. R. (organizador) **Quarenta anos de etanol em larga escala no Brasil: desafios, crises e perspectivas**. Brasília: Ipea, 2016. 315p. Disponível em: <<http://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/6035>>. Acessado em: 10 de janeiro de 2017.

SU, J.; ZHANG, J. Comparison of rheological, mechanical, electrical properties of HDPE filled with BaTiO₃ with different polar surface tension. **Applied Surface Science**, v. 388, p. 531-538, 2015.

SOARES, R. B.; PESSOA, F. L. P.; MENDES, M. F. Dehydration of ethanol with different salts in a packed distillation column. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 93, p. 147-153, 2015.

SAFDARNEJAD, S. M.; GALLACHER, J. R.; HEDENGREN, J. D. Dynamic parameter estimation and optimization for batch distillation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 86, p. 18-32, 2016.

SALEHI, M.; SALEM, A. Effect of moisture content on extrusion process of kaolinitic–illitic clay in manufacturing of ceramic Raschig ring. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 200, n. 1, p. 232-237, 2008.

SEIXAS, M. V. S. Materiais poliméricos para contato com etanol em condições agressivas. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2013.

SHAHABI, E.; FOROUZAN, M. R. A damage mechanics based failure criterion for fiber reinforced polymers. **Composites Science and Technology**, 2017.

SHIN, Y. J.; YANG, D. H.; OH, M. H.; YOON, Y. S.; SHIN, J. S. Hard coatings on polycarbonate plate by sol–gel reactions of melamine derivative, poly (vinyl alcohol), and silicates. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 238-242, 2009.

SILVA, L. F. M.; ALVES, F. J. L.; MARQUES, A. T. **Matérias de construção**. Portugal: Publindústria, 2013. 442 p.

SILVA, P. P. J. C. O.; ARAÚJO, P. L. B.; SILVEIRA, L. B. B.; ARAÚJO, E. S. Environmental stress cracking in gamma-irradiated polycarbonate—A diffusion approach. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 130, p. 123-132, 2017.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. AMGH Editora, 5ª edição. 712 p, 2013.

SONGSTAD, D. D.; LAKSHMANAN, P.; CHEN, J.; GIBBONS, W.; HUGHES, S.; NELSON, R. Historical perspective of biofuels: learning from the past to rediscover the future. **In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant**, v. 45, n. 3, p. 189-192, 2009.

SURIANO, R.; CIAPPONI, R.; GRIFFINI, G.; LEVI, M.; TURRI, S. Fluorinated zirconia-based sol-gel hybrid coatings on polycarbonate with high durability and improved scratch resistance. **Surface and Coatings Technology**, 311, 80-89, 2017.

TABORDA, L. W. et al. Evaluation of the technical and economic feasibility of ethanol production in a pilot plant using sweet potatoes. **CUSTOS E AGRONEGOCIO ON LINE**, v. 11, n. 1, p. 245-262, 2015.

TAQVI, S. A.; TUFA, L. D.; MUHADIZIR, S. Optimization and Dynamics of Distillation Column Using Aspen Plus®. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 978-984, 2016.

TEWFIK, S. R.; ABULNOUR, A. G. M. G.; SOROUR, M. H. Techno-economic and environmental aspects of the production of medium scale ligno-cellulosic ethanol under Egyptian conditions. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, n. 4, p. 375-381, 2015.

TING, T. M.; NASEF, M. M.; HASHIM, K. Modification of nylon-6 fibres by radiation-induced graft polymerisation of vinylbenzyl chloride. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 109, p. 54-62, 2015.

TOPOUZI, M.; KONTONASAKI, E.; BIKIARIS, D.; PAPADOPOULOU, L.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; KOIDIS, P. Reinforcement of a PMMA resin for interim fixed prostheses with silica nanoparticles. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 2017.

TORRES, A. A. U.; D'ALMEIDA, J. R. M.; HABAS, J. Avaliação do efeito de um óleo parafínico sobre o comportamento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade. **Polímeros**, v. 20, n. 5, p. 331-338, 2010.

Universidade de Brasília – UNB. Resistência de materiais a substâncias químicas – embalagem. Disponível em: <file:///D:/Meus%20documentos/Downloads/resistencia%20de%20materiais%20a%20substancias%20quimicas%20-%20embalagem.pdf>. Acessado em: 15 de agosto de 2017.

VARGAS-BAUTISTA, J. P.; GARCÍA-CUÉLLAR, A. J.; PÉREZ-GARCÍA, S. L.; RIVERA-SOLORIO, C. I. Transient simulation of a solar heating system for a small-scale ethanol-water distillation plant: Thermal, environmental and economic performance. **Energy Conversion and Management**, v. 134, p. 347-360, 2017.

WANG, C.; WANG, H.; LIU, Y.; HUANG, L. Optimization of surface treatment for flotation separation of polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate waste plastics using response surface methodology. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 866-872, 2016.

WANG, W.; MENG, L.; LENG, K.; HUANG, Y. Hydrolysis of waste monomer casting nylon catalyzed by solid acids. **Polymer Degradation and Stability**, v. 136, p. 112-120, 2016.

WARTER, M.; DEMICOLI, D.; STICHLMAIR, J. Operation of a batch distillation column with a middle vessel: experimental results for the separation of zeotropic and azeotropic mixtures. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 3, p. 263-272, 2004.

WEBER, R. P.; MONTEIRO, S. N.; SUAREZ, J. C. M.; FIGUEIREDO, A. B. S. Fracture toughness of gamma irradiated polycarbonate sheet using the essential work of fracture. **Polymer Testing**, v. 57, p. 115-118, 2017.

ZARRINI, K.; RAHIMI, A. A.; ALIHOSSEINI, F.; FASHANDI, H. Highly efficient dye adsorbent based on polyaniline-coated nylon-6 nanofibers. **Journal of Cleaner Production**, 2016.

ZHAO, Y.; LU, J.; LIU, X.; WANG, Y.; LIN, J.; PENG, N.; LI, J.; ZHAO, F. Performance enhancement of polyvinyl chloride ultrafiltration membrane modified with graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 480, p. 1-8, 2016.

ZHANG, Y.; ZHANG, F.; YANG, Z.; XUE, H.; DIONYSIOU, D. D.. Development of a new efficient visible-light-driven photocatalyst from SnS₂ and polyvinyl chloride. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 692-700, 2016.

ZHOU, X.; FANG, C.; YU, Q.; YANG, R.; XIE, L.; CHENG, Y.; LI, Y. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersion from glycolyzed products of waste polyethylene terephthalate used as soft and hard segment. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 74, p. 49-56, 2016.

ANEXO A – Especificações para comercialização de álcool combustível

As especificações para comercialização do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) e do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) foram estabelecidas pela Resolução nº 07 de 09 de fevereiro de 2011.

Quadro I - Especificações do etanol anidro combustível (EAC) e o etanol hidratado combustível (EHC)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		EAC	EHC	NBR	ASTM
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)		Visual	
Cor	-	(2)	(3)	Visual	
Acidez total, máx.(em miligramas de ácido acético)	mg/L	30		9866	-
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	350		10547	-
Massa específica a 20°C (4) (5) (6)	kg/m ³	791,5máx.	807,6 a 811,0	5992 e 15639	D4052
Teor alcoólico (5) (6) (7) (8)	% volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0		
	% massa	99,3 mín.	92,5 a 93,8		
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Teor de etanol, mín. (9)	% volume	98,0	94,5	-	D5501
Teor de água, máx. (9) (10)	% volume	0,4	4,9	15531 15888	E203
Teor de Metanol, máx	% volume	(11)		16041	-
Resíduo por evaporação, máx. (12) (13)	mg/100 mL	5		8644	-
Goma Lavada (12) (13)	mg/100 mL	5		-	D381
Teor de hidrocarbonetos, máx. (12)	% volume	3		13993	-
Teor de cloreto, máx. (12) (14)	mg/kg	1		10894	D7328 D7319
Teor de sulfato, máx. (14) (15)	mg/kg	4		10894	D7328 D7319
Teor de ferro, máx. (14) (15)	mg/kg	5		11331	-
Teor de sódio, máx. (14)	mg/kg	2		10422	-

(15)					
Teor de cobre, máx. (15) (16)	mg/kg	0,07	-	11331	-

(1) A ANP poderá acrescentar características adicionais, métodos complementares e/ou impor novos limites às especificações dispostas na Tabela III, deste Regulamento Técnico, para o caso de etanol combustível produzido a partir de métodos ou processos distintos ao da rota fermentativa, que utiliza o caldo e/ou melaço de cana-de-açúcar como matéria-prima.

(2) Laranja após adição do corante especificado segundo a Tabela IV deste Regulamento Técnico.

(3) Não pode conter qualquer corante e, em caso de dúvidas, uma amostra do produto deve ser analisada em laboratório quanto à presença de corante.

(4) Os limites mínimo para a massa específica e máximo para o teor alcoólico do etanol hidratado combustível serão, respectivamente, de 805,0 kg/m³ e 96,6 % em volume (94,7% massa) na importação, distribuição e revenda do produto, ficando inalterados os respectivos limites superior e inferior. (Redação dada à nota pela Resolução ANP nº 23, de 02.05.2011, DOU 03.05.2011)

(5) Será aceita a comercialização de etanol hidratado combustível com limites de massa específica de 799,8 a 802,7 kg/m³ e de teor alcoólico de 95,5 a 96,5 % massa (97,1 a 97,8 % volume), o qual deverá atender aos demais requisitos da qualidade exigidos para o etanol hidratado combustível, sendo permitida, nesse caso, a utilização da nomenclatura etanol hidratado combustível premium.

(6) No caso de etanol hidratado combustível Premium, ou seja, o que atender aos limites indicados na nota 5 desta especificação será aceita a comercialização com limites de massa específica de 796,4 a 802,7 kg/m³ e de teor alcoólico de 95,5 a 97,7 % massa (97,1 a 98,6 % volume) na importação, distribuição ou revenda. (Redação dada à nota pela Resolução ANP nº 23, de 02.05.2011, DOU 03.05.2011)

(7) A unidade°INPM é equivalente à unidade % massa para o teor alcoólico.

(8) Para o etanol anidro combustível, quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido, o item teor alcoólico não será considerado para a importação e distribuição. (Redação dada à nota pela Resolução ANP nº 23, de 02.05.2011, DOU 03.05.2011)

(9) Análise obrigatória quando o etanol combustível for originado de importação, bem como em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por metanol ou outros produtos ou por solicitação da ANP.

(10) No caso de etanol anidro combustível importado a metodologia ASTM E1064 poderá ser utilizada para determinação do teor de água.

(11) A análise do teor de metanol para etanol combustível somente é obrigatória na certificação de produto pelo importador e em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por metanol, o que não isenta de responsabilidade cada agente econômico que comercializa o combustível em atender o limite previsto na especificação ao longo de toda a cadeia. Neste caso, considera-se o limite máximo de 0,5 % em volume. **(Redação do item dada pela Resolução ANP Nº 40 DE 25/10/2013).**

(12) Limite requerido na importação, distribuição e revenda, não sendo exigida esta para emissão do Certificado da Qualidade pelo fornecedor de etanol, sendo a determinação do teor de cloreto obrigatória apenas no caso de transporte aquaviário por navegação marítima. (Redação dada à nota pela Resolução ANP nº 23, de 02.05.2011, DOU 03.05.2011)

(13) No caso de etanol combustível aditivado a determinação da característica resíduo por evaporação poderá ser substituída pela de goma lavada na emissão do Certificado da Qualidade ou do Boletim de Conformidade.

(14) A análise dos teores de cloreto, sulfato, ferro e sódio para etanol anidro combustível somente são obrigatórias na certificação pelo importador, o que não isenta de responsabilidade cada agente econômico que comercializa o combustível em atender os limites previstos na especificação ao longo de toda a cadeia.

(15) O fornecedor de etanol deverá transcrever no Certificado da Qualidade, para o etanol hidratado combustível, o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 13 do art. 4º da presente Resolução.

(16) Item obrigatório somente quando o etanol anidro combustível for produzido, armazenado ou transportado em equipamentos ou linhas que contenham ligas metálicas compostas por cobre, conforme § 14 do art. 4º.

Na Tabela IV estão relacionadas as especificações do corante a ser adicionado ao etanol anidro combustível.

Tabela IV - Especificação do corante a ser adicionado ao etanol anidro combustível