

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"JULIO DE MESQUITA FILHO"

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

CÂMPUS DE ARARAQUARA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E
BIOPROCESSOS

MESTRADO PROFISSIONAL

OBTENÇÃO DE ACETATO DE ISOAMILA A PARTIR DE ÓLEO FÚSEL
ORIUNDO DA DESTILAÇÃO ALCOÓLICA EM USINAS
SUCROALCOOLEIRAS

LEANDRO VITORINO TAVARES

ORIENTADOR: Prof. Dr. Fernando Masarin

ARARAQUARA - SP

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CÂMPUS DE ARARAQUARA

OBTENÇÃO DE ACETATO DE ISOAMILA A PARTIR DE ÓLEO FÚSEL
ORIUNDO DA DESTILAÇÃO ALCOÓLICA EM USINAS
SUCROALCOOLEIRAS

LEANDRO VITORINO TAVARES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos (Mestrado Profissional), Área de Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Fernando Masarin
ARARAQUARA - SP

2023

T231o Tavares, Leandro Vitorino.
Obtenção de acetato de isoamila a partir de óleo fúsel oriundo da destilação alcoólica em usinas sucroalcooleiras / Leandro Vitorino Tavares. – Araraquara, 2023.
80 f. : il.

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade Estadual Paulista. “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos.

Orientador: Fernando Masarin.

1. Óleo fúsel. 2. Álcool isoamílico. 3. Destilação. 4. Ácido acético. 5. Acetato de isoamila. I. Masarin, Fernando, orient. II. Título.

Diretoria do Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - Faculdade de Ciências Farmacêuticas UNESP - Campus de Araraquara

CAPES: 33004030170P0
Esta ficha não pode ser modificada



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara



TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Obtenção de acetato de isoamila a partir de óleo fúsel oriundo da destilação alcoólica em usinas sucroalcooleiras

AUTOR: LEANDRO VITORINO TAVARES

ORIENTADOR: FERNANDO MASARIN

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos, área: Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FERNANDO MASARIN (Participação Virtual)

Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Campus de Araraquara da Unesp

Prof. Dr. ALVARO DE BAPTISTA NETO (Participação Virtual)

Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Campus de Araraquara da Unesp

Prof. Dr. ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO (Participação Virtual)

Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 19 de dezembro de 2023

Potencial Impacto da Pesquisa na Sociedade

A obtenção de acetato de isoamila a partir do óleo fúsel, oriundo da etapa de destilação alcoólica de usinas sucroalcooleiras, é uma alternativa de para o aproveitamento deste subproduto. O acetato de isoamila é importante para a indústria de fragrâncias, solventes e sabores. Além disso, o reaproveitamento deste subproduto promove a redução da dependência de fontes petroquímicas promovendo economia de energia, contribuindo para a preservação ambiental e o desenvolvimento socioeconômico do país.

Potential impact of Research on Society

The obtaining of isoamyl acetate from fusel oil, originating of the alcoholic distillation stage of alcohol plants, is an alternative for using this by-product. Isoamyl acetate is important for the fragrance, solvent, and flavor industry. Furthermore, the reuse of this by-product promotes the reduction of dependence on petrochemical sources, promoting energy savings, environmental preservation, and socioeconomic development.

Aos meus pais, por todo amor, pelos ensinamentos, e pelos sacrifícios que fizeram para educação de seus filhos. À minha esposa, por dividir comigo os mesmos sonhos, por partilhar das mesmas alegrias e angústias e por tornar minha vida mais feliz. Aos meus filhos, que me enchem de orgulho e renovam as minhas energias todos os dias.

Índice de Figuras

Figura 1. Produção de etanol no Brasil, de 1980 a 2021. Fonte: <i>Única (2023) Adaptado</i>	13
Figura 2. Reações enzimáticas que convertem aminoácidos em álcoois de cadeia ramificada média. Fonte: <i>WEI, 2013</i>	20
Figura 3. Destilaria de álcool hidratado com extração de óleo fúsel. Fonte: <i>Jacques (2003), Adaptado</i>	21
Figura 4. Diagrama ternário. Álcool isoamílico (1) + etanol (2) + água (3). Fonte: <i>Kadir et al. (2008)</i>	24
Figura 5. Fluxograma de produção de álcool Isoamílico. Fonte: <i>Oliveira (2016)</i>	27
Figura 6. Estrutura molecular de um éster. <i>Elaborado pelo próprio autor</i>	27
Figura 7. Reação de Esterificação. Fonte: <i>Solomons e Fryle (2002)</i>	29
Figura 8. Esterificação catalisada por ácidos (esterificação de <i>Fischer</i>). Fonte: <i>Adaptado de Solomons e Fryhle (2002)</i>	30
Figura 9. Estrutura molecular do acetato de isoamila. <i>Elaborado pelo próprio autor</i>	30
Figura 10. Diagrama de fases mistura n-hexano, n-octano a 1 atm (temperatura x composição). Fonte: <i>Adaptado de Seader (2006)</i>	32
Figura 11. Diagrama de fases (x,y) para n-hexano e n-octano a 1 atm.....	33
Figura 12. Valor de <i>K</i> dos álcoois superiores em função da concentração molar de etanol em misturas hidroalcoólicas. Fonte: <i>Batista (2008); Ferreira (2012)</i>	34
Figura 13. Volatilidade relativa dos álcoois superiores com o etanol em função da concentração molar de etanol. Fonte: <i>Batista (2008); Ferreira (2012)</i>	35
Figura 14. Diagrama de fases (x,T), etanol-água a 1 atm. Fonte: <i>Chemsep, 2023</i> . .	41
Figura 15. Diagrama de fases (x,y), etanol-água a 1 atm. Fonte: <i>Chemsep (2023)</i> . .	42
Figura 16. Diagrama de fases (x,T), acetona-clorofórmio a 1 atm. Fonte: <i>Chemsep (2023)</i>	43
Figura 17. Diagrama de fases (x,y), acetona-clorofórmio a 1 atm. Fonte: <i>Chemsep (2023)</i>	43
Figura 18. Decantador de óleo fúsel em operação.....	46
Figura 19. Coletor de óleo fúsel.....	47
Figura 20. Concentração de óleo fúsel.....	48
Figura 21. Representação de destilação fracionada em bancada de laboratório.	49

Figura 22. Sistema de destilação fracionada.....	50
Figura 23. Representação evaporação com refluxo.	51
Figura 24. Esterificação de <i>Fischer</i> para síntese de acetato de isoamila	51
Figura 25. Separação líquido-líquido após esterificação de <i>Fischer</i>	52
Figura 26. Destilação fracionada para separação de acetato de isoamila	53
Figura 27. Diagrama de fases. Mistura binária metanol e água a 1,013 bar.	56
Figura 28. Diagrama de fases. Mistura binária etanol e água a 1,013 bar.	56
Figura 29. Diagrama de fases. Mistura binária n-propanol e água a 1,013 bar.....	57
Figura 30. Diagrama de fases. Mistura binária isobutanol e água a 1,013 bar.....	57
Figura 31. Diagrama de fases. Mistura binária álcool isoamílico e água a 1,013 bar.	58
Figura 32. Diagrama de fases. Mistura binária metanol e álcool isoamílico a 1,013 bar.	59
Figura 33. Diagrama de fases. Mistura binária etanol e álcool isoamílico a 1,013 bar.	59
Figura 34. Diagrama de fases. Mistura binária n-propanol e álcool isoamílico a 1,013 bar.....	60
Figura 35. Diagrama de fases. Mistura binária isobutanol e álcool Isoamílico a 1,013 bar	60
Figura 36. Cromatograma de uma mistura de compostos (padrões analíticos, diluentes e padrão interno) obtido pela técnica de cromatografia em fase gasosa (CG).....	61

Índice de Tabelas

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do óleo fúsel.....	22
Tabela 2. Concentração média (g.L^{-1}) de 3 séries de amostras de óleo fúsel de diferentes usinas sucroalcooleiras	22
Tabela 3. Ponto de ebulição dos principais componentes do óleo fúsel a 1 atm.	23
Tabela 4. Dados experimentais das linhas de amarração para o sistema álcool isoamílico (1) + etanol (2) + água (3)	24
Tabela 5. Ésteres e aromas relacionados.....	28
Tabela 6. Faixa de dormação de azeótropos.....	44
Tabela 7. Faixa de temperatura de fracionamento da segunda destilação de óleo fúsel refinado.....	49
Tabela 8. Formação de azeótropos entre álcoois e água a 1,0 atm.	58
Tabela 9. Identificação e tempo de retenção obtido de cromatografia em fase gasosa (CG) de uma mistura de compostos (padrões analíticos, diluentes e padrão interno).	62
Tabela 10. Curvas analíticas de padrões analíticos obtidas por cromatografia em fase gasosa (CG).....	63
Tabela 11. Concentrações dos componentes das amostras de óleo fúsel.	63
Tabela 12. Concentrações dos componentes das amostras de óleo fúsel refinado .	64
Tabela 13. Percentual e massa de álcool isoamílico nas amostras de óleo fúsel e óleo fúsel refinado	64
Tabela 14. Volumes obtidos na primeira destilação do óleo fúsel refinado	65
Tabela 15. Resultados obtidos da segunda destilação do óleo fúsel por faixa de temperatura	65
Tabela 16. Concentrações e percentuais mássicos dos componentes nas amostras destiladas de óleo fúsel refiando.....	66
Tabela 17. Massas, percentuais e rendimentos de purificação de álcool isoamílico de óleo fúsel.....	67
Tabela 18. Quantificação das amostras de acetato de isoamila sintetizado	68
Tabela 19. Concentração e percentual mássico dos componentes nas amostras de acetato de isoamila (amostras D).....	68
Tabela 20. Massas, percentuais e rendimento mássicos da síntese de acetato de isoamila.	69

Tabela 21. Produção de acetato de isoamila por 100 gramas de óleo fúsel refinado
.....69

Lista De Símbolos

α_{ij}	Volatilidade Relativa entre os componentes i e j
$\hat{\phi}_i^V$	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase vapor
γ_i	Coefficiente de atividade da espécie i
μ_i	Potencial químico da substância i na mistura
f_i^L	Fugacidade da espécie i na fase líquida
f_i^V	Fugacidade da espécie i na fase vapor
n	Número de mols
P	Pressão
P_i^{sat}	Pressão de vapor saturado do componente i
POY_i	Fator de Poynting
S	Entropia
T	Temperatura
V	Volume
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor

Lista de Abreviaturas

AAS	Ácido Acetilsalicílico
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ATP	Adenosina Trifosfato
CG	Cromatografia em Fase Gasosa
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO	Monóxido de Carbono
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CoA	Co-enzima A
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DIC	Detector de Ionização de chama
ELV	Equilíbrio Líquido Vapor
E1G	Etanol de Primeira Geração
E2G	Etanol de Segunda Geração
MTBE	Éter metil-terc-butílico
Pró-álcool	Programa Nacional do Álcool
OPAEP	Organização dos Países Árabes Exportadores de Petróleo
UNIFAC	UNQUAC Functional-group Activity Coefficients

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVO	16
2.1. Objetivo Principal	16
2.2. Objetivos específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Produção de etanol	17
3.2. Óleo fúsel.....	19
3.3. Extração e tratamento de óleo fúsel.....	23
3.4. Álcool isoamílico	26
3.5. Ésteres	27
3.6. Acetato de isoamila	30
3.7. Volatilidade relativa	31
3.8. Equilíbrio líquido vapor (ELV).....	35
3.9. Azeótropos	40
4. METODOLOGIA	45
4.1. Avaliação de fenômeno de azeotropismo entre componentes do óleo fúsel.....	45
4.2. Coleta das amostras	45
4.3. Refino do óleo fúsel.....	47
4.4. Separação do álcool isoamílico.....	48
4.5. Obtenção de acetato de isoamila	50
4.6. Cromatografia em fase gasosa (CG).....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1. Formação de azeótropos entre componentes do óleo fúsel e água.....	56
5.2. Método analítico para determinação de álcoois e ésteres	61

5.3. Purificação do álcool Isoamílico	63
5.4. Síntese do acetato de isoamila	68
6. CONCLUSÃO.....	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

RESUMO

O Brasil se destaca como um dos maiores produtores de biocombustíveis do mundo. Em relação à produção de etanol, o Brasil ocupa a segunda posição no *ranking* global, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Somente na safra 2020/2021, segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) foram produzidos aproximadamente 30 bilhões de litros de etanol. Um dos subprodutos obtidos na destilação do etanol é o óleo fúsel que é uma mistura de álcoois com pesos moleculares superiores ao etanol que se concentra em uma determinada região da coluna de retificação e precisa ser removida do processo para evitar que ocorra perdas de etanol no processo de destilação. Dentre os componentes do óleo fúsel, o que possui a maior concentração é o álcool isoamílico ou 3-metil-1-butanol, alcançando valores próximos de 40% (massa/massa) da composição do óleo fúsel. A maioria das usinas do Brasil dosam este subproduto no etanol hidratado produzido por não possuir ou desconhecer uma forma de se reutilizar o mesmo, visto que possui valor comercial muito baixo. O presente estudo tem como objetivo de produzir acetato de isoamila com elevada pureza a partir da reação de álcool isoamílico (previamente obtido de óleo fúsel) com um ácido carboxílico, no caso o ácido acético, em presença de um ácido forte como catalisador. Este éster obtido com alto teor de pureza é utilizado como flavorizante na indústria de alimentos por conferir aroma de banana aos produtos e possui alto valor agregado. O rendimento alcançado na purificação de álcool isoamílico foi de aproximadamente 80%. Já em relação à síntese de acetato de isoamila, obteve-se rendimento médio de 60,6%. O rendimento global da produção de acetato de isoamila a partir de óleo fúsel concentrado foi de 22,5%, indicando ser uma alternativa tecnicamente viável para aproveitamento do óleo fúsel.

Palavras-chave: Óleo fúsel; álcool isoamílico; destilação; ácido acético; acetato de isoamila.

ABSTRACT

Brazil stands out as one of the largest biofuels producers in the world. Regarding ethanol production, Brazil ranks second in the global ranking, behind only the United States. Only in the 2020/2021 crop season, approximately 30 billion liters of ethanol were produced, according to data from the National Supply Company (CONAB). One of the byproducts obtained in the distillation of ethanol is fusel oil, which is a mixture of alcohols with higher molecular weights than ethanol that concentrates in a specific region of the rectification column and needs to be removed from the process to avoid ethanol losses during distillation. Among the components of fusel oil, the one with the highest concentration is isoamyl alcohol or 3-methyl-1-butanol, reaching values close to 40% (mass/mass) of the fusel oil composition. Most Brazilian plants dose this byproduct into the hydrated ethanol produced because they do not have or are unaware of a way to reuse it, as it has a very low commercial value. The present study aims to produce isoamyl acetate with high purity from the reaction of isoamyl alcohol (previously obtained from fusel oil) with a carboxylic acid, in this case acetic acid, in the presence of a strong acid as a catalyst. This ester obtained with high purity content is used as a flavoring agent in the food industry as it imparts a banana aroma to products and has high added value. The yield achieved in the purification of isoamyl alcohol was approximately 80%. Regarding the synthesis of isoamyl acetate, an average yield of 60.6% was obtained. The overall yield of Isoamyl acetate production from concentrated fusel oil was 22.5%, indicating it to be a technically viable alternative for the utilization of fusel oil.

Keywords: Fusel oil; isoamyl alcohol; distillation; acetic acid; isoamyl acetate.

1. INTRODUÇÃO

Como um dos principais produtores de bioetanol há mais de 40 anos, desde que, fomentado por incentivos públicos através do programa Proálcool, lançado em 1975, o Brasil ocupa lugar destaque dentre os maiores produtores mundiais de biocombustíveis.

Com a comercialização dos carros tipo *flex* a partir de 2003, houve um aumento considerável na demanda por etanol, chegando a um recorde anual de produção (hidratado e anidro) na safra de 2018/2019, com aproximadamente 35 bilhões de litros, este aumento pode ser observado na Figura 1 apresentada abaixo (ÚNICA, 2023)

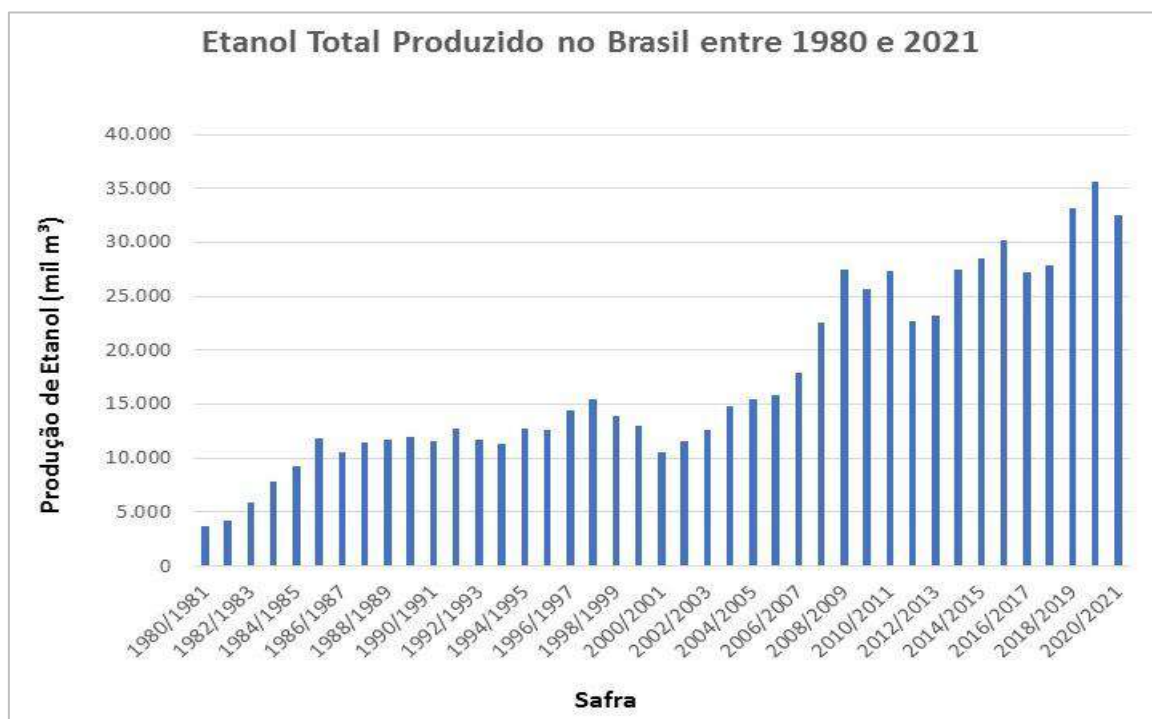


Figura 1. Produção de etanol no Brasil, de 1980 a 2021. Fonte: Única (2023) Adaptado.

Segundo a Embrapa, o grande diferencial da produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar é o fato que em seu processo produtivo aproveita-se praticamente todo o material, uma vez que os subprodutos são utilizados como fonte de energia, fertilizantes, alimentos e mais atualmente para produção de etanol 2G (etanol celulósico).

Nas usinas sucroalcooleiras, vários subprodutos e efluentes de processo são obtidos nas etapas de produção de açúcar-etanol, como lodo dos decantadores de caldo, vinhaça, *flegmaça*, excesso de fermento, óleo fúsel, dentre outros.

Ao mesmo tempo que novas tecnologias são implementadas ao sistema produtivo de açúcar-etanol, o etanol brasileiro proveniente de cana-de-açúcar se consolida cada vez mais como uma excelente alternativa em substituição dos combustíveis fósseis. Um exemplo disso é o etanol celulósico (etanol 2G) que através de processos químicos e enzimáticos permitem a hidrólise das cadeias celulósicas em açúcares fermentescíveis, permitindo que seja possível a produção de etanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar e, além disso, a vinhaça que deixa a destilaria deste processo é biodigerida em biorreatores com o objetivo de produzir gás metano, suprimindo o déficit de bagaço de cana-de-açúcar que foi utilizado para produção de etanol e que seria queimado em caldeiras para cogeração de energia, por biometano, um outro tipo de combustível verde (JOPPERT, 2019).

Atualmente, grande parte dos efluentes industriais como o lodo dos decantadores e a vinhaça que é subproduto da destilação do etanol, são levados para lavoura de cana-de-açúcar para adubação e servem como fonte de nutrientes e minerais para o desenvolvimento da planta.

A tecnologia empregada para diminuição do volume de efluente que é direcionado para a lavoura com objetivo principal de reduzir custos com transportes e gastos energéticos com sistemas de bombeamento de vinhaça, geralmente é composta por uma série de trocadores de calor tubulares tipo película fina (*falling films*) que evaporam a água contida na vinhaça utilizando vapor vegetal (oriundo do processo de produção de açúcar), vapor de escape (proveniente do processo de geração de energia elétrica nas turbinas) ou até mesmo vapor alcoólico do topo das colunas de destilação (POVEDA, 2014).

O óleo fúsel, assim como a vinhaça, é um subproduto do sistema de destilação do etanol, e por ser produzido em uma quantidade muito menor que a vinhaça e não possuir elevados valores comerciais, ainda é objeto de pouco estudo e não despertou grande interesse econômico nas unidades alcooleiras. Este subproduto é proveniente da fermentação alcoólica e consiste em uma mistura de álcoois superiores, etanol, água e outros componentes. Sua importância comercial reside principalmente na presença do álcool isoamílico, que é uma das substâncias utilizadas na fabricação de ésteres, compostos relevantes para a indústria química que possuem alto valor

agregado. A recuperação desse álcool superior é realizada por meio de operações unitárias que exploram o equilíbrio de fases, como a destilação e a separação líquido-líquido (CORRÊA et al., 2019).

Dentro do âmbito do conceito apresentado este trabalho visa recuperar e refinar o álcool isoamílico presente no óleo fúsel, obtido no processo de destilação do etanol, visando produzir o acetato de etila que é um éster com alto valor agregado. A purificação de o álcool isoamílico a partir de óleo fúsel, bem como sua conversão em acetato de etila é um processo pouco estudado, portanto, sendo este trabalho inovador.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Principal

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a viabilidade técnica do processo de produção de acetato de isoamila a partir de óleo fúsel obtido de usinas sucroalcooleiras integradas à destilaria de etanol hidratado combustível.

2.2. Objetivos específicos

- Obter diagramas de fases por modelagem matemática entre os principais componentes do óleo fúsel e água;
- Refinar/purificar o álcool isoamílico oriundo de óleo fúsel;
- Sintetizar o acetato de isoamila a partir do álcool isoamílico obtido anteriormente;
- Refinar/purificar o acetato de isoamila obtido anteriormente;
- Estimar os rendimentos de produção de acetato de isoamila;
- Avaliar a viabilidade técnica de produção de acetato de isoamila e seu potencial para ampliação de escala;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Produção de etanol

A crise de petrolífera de 1973 foi uma crise energética global na qual os países árabes exportadores de petróleo (OPAEP), em virtude do envolvimento norte-americano na guerra de Yom Kippur, conflito entre israelenses e árabes, proclamaram um embargo petrolífero e trouxe ao mundo o primeiro choque do petróleo, elevando o preço do barril de petróleo em aproximadamente 70%.

A guerra foi um marco na história do século XX e teve um papel central para a reflexão global em torno das questões energéticas, que levaram ao início da tomada uma série de medidas internacionais para redução da dependência do petróleo importado (CAVARZAN, 2008).

O programa nacional do álcool (Pró-álcool), criado em novembro de 1975 com o objetivo fomentar a produção de etanol para substituição da gasolina, reduzindo assim a dependência do petróleo importado, devido ao aumento do preço do barril do petróleo, em virtude da crise iniciada em 1973 com a guerra de *Yom Kippur*. O governo brasileiro incentivou a produção de cana-de-açúcar e através de uma série de medidas e subsídios procurou torná-lo competitivo com o preço da gasolina. Além disso, o programa também buscou fomentar o desenvolvimento do setor sucroalcooleiro e as destilarias de etanol, aumentando o uso de fonte de energias renováveis, além de promover a igualdade social através da geração de empregos (PAULILLO et al., 2007).

O etanol é um combustível líquido oriundo principalmente da fermentação de açúcar contido em vegetais como a cana-de-açúcar, beterraba e de fontes amiláceas como o milho, arroz, tubérculos (batata e inhame, dentre outros) e raízes, como a mandioca, por exemplo. O etanol apresenta algumas peculiaridades em relação aos combustíveis derivados do petróleo, sendo que a principal delas é o elevado teor de oxigênio, que constitui cerca de 35% em massa, enquanto os derivados do petróleo, em sua maioria hidrocarbonetos não possuem oxigênio em sua composição.

O etanol, devido à presença de oxigênio, queima de maneira mais completa e limpa em comparação com os hidrocarbonetos. Isso resulta em menores emissões de poluentes atmosféricos, como monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos não queimados (HC), contribuindo para uma melhor qualidade do ar e redução do impacto ambiental.

Devido à sua estrutura química, a presença do etanol nos combustíveis, aumenta também a octanagem que eleva o desempenho dos motores, pois o etanol atua como um aditivo que melhora a qualidade antidetonante da gasolina. A octanagem pode ser entendida como a resistência de um combustível à detonação em um motor de combustão interna. Um combustível com uma octanagem mais elevada é menos propenso a detonar prematuramente no motor, aumentando o tempo de vida útil do equipamento. Desta forma, o etanol vem substituindo aditivos promotores de octanagem que possuem restrição ambiental, como o chumbo, tetraetila e o MTBE (éter metil-terc-butílico), que têm sido proibidos em diversos países (ABDALA, 2017).

O etanol carburante é aquele utilizado como combustível em veículos, enquanto o etanol para outros fins possui aplicação na indústria farmacêutica, de alimentos, entre outras. Atualmente, de todo o etanol produzido no Brasil, cerca de 80% são destinados ao uso como biocombustível, 10% são exportados e o restante é utilizado nas diversas indústrias existentes no país (ABDALA, 2017).

O etanol produzido nas usinas sucroenergéticas é comercializado principalmente nas seguintes formas: hidratado ou anidro. O etanol hidratado é concentrado até 92,5% de etanol (% massa/massa) (ANP, Resolução 907 de 2022) e tem aplicações para fins alimentícios, farmacêuticos, para a produção de cosméticos e principalmente como combustível, sendo que esta última aplicação é apenas utilizada em território brasileiro. Já o etanol anidro ou absoluto possui concentração mínima de etanol em 99,3% (% massa/massa) (ANP, Resolução 907 de 2022), possuindo aplicações industriais e como aditivo de combustível, melhorando o desempenho dos motores.

Uma curiosidade sobre o etanol é que este produto pode ser obtido de diferentes matérias-primas. O etanol de primeira geração (E1G) é aquele obtido através da fermentação de açúcares, amido ou ainda de óleos vegetais. O etanol de segunda geração (E2G) é aquele obtido a partir da biomassa lignocelulósica (como por exemplo o bagaço e a palha de cana) (BUCHSPIES; SILVA, 2019). O etanol de terceira geração (E3G) é aquele que se utiliza organismos marinhos, como as algas, como matéria-prima. Salienta-se que apenas o etanol de primeira e segunda geração são produzidos em escala comercial (ABDULLAH et al., 2019).

3.2. Óleo fúsel

No processo de fermentação alcoólica, quando o substrato é consumido pelo fermento (leveduras comerciais) produzindo etanol, uma gama de outros compostos também são formados e são excretados pelas células do fermento para o meio nas diferentes etapas metabólicas. A maior parte dessas substâncias encontradas no vinho, que é a mistura hidroalcoólica oriunda do mosto fermentado, são álcoois superiores, sais inorgânicos e ácidos, óleos essenciais e gases como o dióxido de carbono (CO₂). O vinho também possui componentes sólidos como o próprio fermento, fosfatos orgânicos, albuminóides, gomas e glicogênio (PATIL, 2002; SILVA, 2019).

O termo “óleo fúsel” tem origem alemã e significa licor ruim, fraco, inferior. Atualmente, este termo é largamente utilizado para indicar a mistura de álcoois, principalmente superiores (de cadeias com três ou mais átomos de carbono), formados na fermentação alcoólica e removidos nos vários estágios de refino do etanol, representando a fração menos volátil desse processo (PATIL et al., 2002; SOUZA, 2022).

Esses álcoois, que são os principais componentes do óleo fúsel, são originados de aminoácidos que são formados pela hidrólise de proteínas contidas no meio fermentativo e pelas próprias proteínas que compõem as células do fermento.

Dos diversos mecanismos propostos para formação dos álcoois superiores que compõem o óleo fúsel, o apresentado por Neubauer – Fromherz, em 1911, é bastante aceito. Eles investigaram que os aminoácidos são desaminados através da remoção oxidativa do grupo NH₂ com a formação de cetoácidos que por sua vez, são descarboxilados e reduzidos, formando assim álcoois com cadeia carbônica com um carbono a menos que o aminoácido que participou da reação (BRAGA, 2006). O álcool isoamílico, por exemplo, objeto de interesse deste estudo e o composto de maior concentração no óleo fúsel é derivado da leucina, conforme rota metabólica apresentada na Figura 2, a seguir.

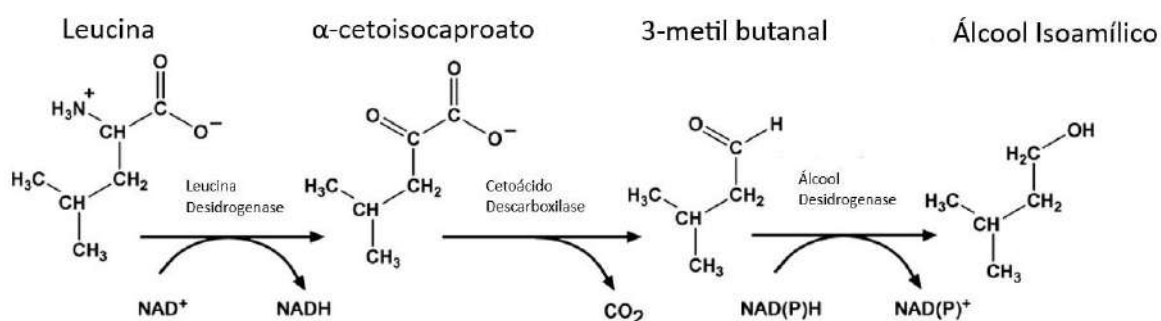


Figura 2. Reações enzimáticas que convertem aminoácidos em álcoois de cadeia ramificada média. Fonte: *Wei (2013)*.

A composição e os teores dos componentes presentes no óleo fúsel formados na fermentação alcoólica depende de vários fatores como o tipo e o método de preparação do mosto e das condições ambientais e de processo às quais o fermento é submetido (MARINHO, 2019). Abaixo seguem algumas condições que favorecem à formação de óleo fúsel e fatores associados à essas condições segundo Patil são:

- Nutrientes disponíveis no mosto: Baixas quantidades de nitrogênio nas células aumentam a produção de óleo fúsel pelo fermento;
- Temperatura do meio: Para cada cepa de levedura utilizada no processo, existe uma faixa ótima de temperatura que aumenta a produção de etanol em relação à produção de álcoois superiores;
- Quanto maior o tempo de fermentação, maior a tendência de formação de óleo fúsel;
- Longos intervalos entre a fermentação e a destilação favorecem a formação de óleo fúsel no processo.

O óleo fúsel se concentra na coluna de retificação nos pratos cuja concentração de etanol é em torno de 65-85% (v/v). O propanol tende a se concentrar mais nos pratos próximos à 80% (v/v), enquanto os álcoois isoamílico e isobutílico se concentram mais nos pratos com concentrações próximas a 65% (v/v) (JACQUES, 2003). A Figura 3 a seguir mostra uma destilaria para produção de etanol hidratado com a extração de óleo fúsel destacada.

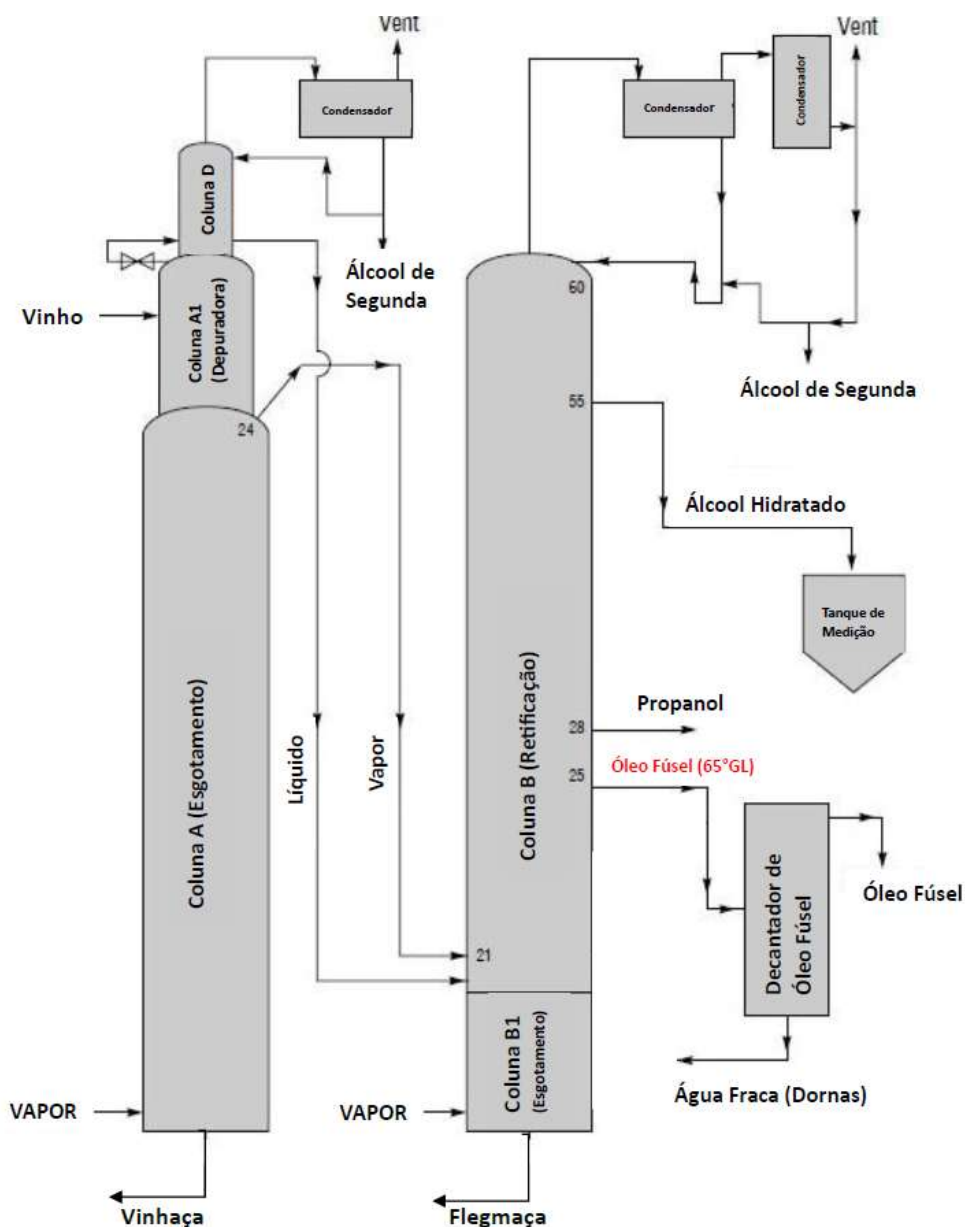


Figura 3. Destilaria de álcool hidratado com extração de óleo fúsel. Fonte: JACQUES (2003), adaptado.

O óleo fúsel é caracterizado como um líquido viscoso, de cor levemente amarelada, odor desagradável, baixa solubilidade em água (Tabela 1) e possui um volume de produção estimado em 2,5 litros para cada 1.000 litros de etanol produzido (CORRÊA, 2019).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do óleo fúsel.

Propriedade	Grandeza
Ponto de Ebulição	133,2 °C (1 atm)
Ponto de Fusão	-79 °C
Ponto de Fulgor	33° C
Pressão de Vapor	0,29 kPa (20 °C - 2,2 mmHg)
Densidade	0,810 g.cm ⁻³
Solubilidade em Água	2,7 % (20 °C)
Porcentagem de Voláteis	100 %

Fonte: *Oxiten* (2008).

Utilizando-se o método de cromatografia em fase gasosa (CG) foi possível qualificar os álcoois e ésteres de três amostras de óleo fúsel de diferentes usinas, e por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), foram quantificados os compostos carbonílicos presentes nas mesmas amostras (PÉREZ et al., 2001; MONTOYA et al., 2016). Os resultados estão expostos na Tabela 2.

Tabela 2. Concentração média (g.L⁻¹) de 3 séries de amostras de óleo fúsel de diferentes usinas sucroalcooleiras

COMPOSTOS	OF1	OF2	OF3
Álcool metílico	26,9	17,7	5
Álcool etílico	46,9	12	26,4
Álcool n-propílico	14,5	6,5	14,6
Álcool isoamílico	380	367	425
Álcool isobutílico	133	140	20
Acetato de metila	ND	8,7 x 10 ⁻⁴	ND
Acetato de amila	3,7 x 10 ⁻⁴	ND	ND
3-pentanol	1,1 x 10 ⁻⁴	ND	8,3 x 10 ⁻⁵
Álcool n-butílico	2,7 x 10 ⁻³	2,3 x 10 ⁻³	6,0 x 10 ⁻⁴
Acetato de hexila	2,3 x 10 ⁻⁴	2,5 x 10 ⁻⁴	5,8 x 10 ⁻⁴
n-octanol	1,4 x 10 ⁻⁴	9,8 x 10 ⁻⁴	ND
n-decanol	1,2 x 10 ⁻⁴	ND	9,0 x 10 ⁻⁵
Álcool n-amílico	1,7 x 10 ⁻³	2,1 x 10 ⁻³	3,1 x 10 ⁻³
Formiato de etila	1,1 x 10 ⁻⁴	ND	9,4 x 10 ⁻⁴
Álcool 2-butílico	1,3 x 10 ⁻⁴	2,0 x 10 ⁻³	3,0 x 10 ⁻³
Benzoato de metila	1,4 x 10 ⁻³	1,6 x 10 ⁻³	9,3 x 10 ⁻³
Acetaldeído	1,2 x 10 ⁻²	1,0 x 10 ⁻²	5,2 x 10 ⁻³
Propionaldeído	1,9 x 10 ⁻³	3,1 x 10 ⁻³	2,8 x 10 ⁻³

Fonte: *Pérez et al.* (2001). ND=Não detectado.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2 e extrapolando as produções de óleo fúsel com base na produção de etanol no país, podemos concluir

que aproximadamente 75.000 m³ ou 60.750 toneladas de óleo fúsel, e, aproximadamente 24.300 toneladas de álcool isoamílico são produzidos por safra nas usinas brasileiras.

O óleo fúsel é, na maioria das vezes, escoado das usinas através da dosagem no etanol combustível, de forma que não altere as características finais do produto.

Avaliando os componentes com concentração relevante no óleo fúsel, verifica-se que o álcool isoamílico, que possui a maior concentração na mistura, é também o componente com maior ponto de ebulição na solução. A Tabela 3, apresenta os pontos de ebulição dos principais compostos presentes no óleo fúsel.

Tabela 3. Ponto de ebulição dos principais componentes do óleo fúsel a 1 atm.

Composto	Temperatura de Ebulição (°C)
Álcool Metílico	64,7
Álcool Etílico	78,3
Álcool n-propílico	97,0
Álcool isobutílico	107,9
Álcool isoamílico	131,1

Fonte: Pérez et al. (2001).

3.3. Extração e tratamento do óleo fúsel

Quando o óleo fúsel é extraído em uma coluna de destilação, na região da coluna cuja concentração é de aproximadamente 65-85% de etanol (v/v), como apresentado anteriormente na Figura 3, uma parcela de água pode ser arrastada, principalmente quando as tomadas para retirada de óleo fúsel não estão devidamente ajustadas (JACQUES, 2003).

Após a extração dessas correntes com altas concentrações de óleo fúsel da coluna de retificação, estas são resfriadas direta ou indiretamente com água e direcionada para um equipamento denominado decantador de óleo fúsel que é alimentado com água e com as correntes que deixam a coluna em uma razão entre 2:1 e 3:1, para formação de uma mistura heterogênea que possibilite a separação líquido-líquido (JACQUES, 2003).

O motivo do resfriamento da corrente rica em óleo fúsel antes de se iniciar a separação de fases (líquido-líquido) é devido ao fato do óleo fúsel apresentar menor solubilidade em água quando a temperatura é reduzida, favorecendo a formação de fases distintas, sendo a fase mais leve a fase orgânica, rica em álcool isoamílico e uma fase aquosa, com os principais componentes solúveis em água (ELIAS, 2014).

Essa característica do óleo fúsel, é evidenciada pelos dados apresentados na Tabela 4 e no diagrama ternário abaixo (análogo ao diagrama ternário água/etanol/álcool isoamílico, Figura 4), que apresentam a região delimitada pela curva binodal que se refere à região em que existe a coexistência de duas fases no sistema (KADIR, 2008).

Tabela 4. Dados experimentais das linhas de amarração para o sistema álcool isoamílico (1) + etanol (2) + água (3).

Fase Orgânica			Fase Aquosa		
X1	X2	X3	X1	X2	X3
0,662	0,000	0,338	0,006	0,000	0,994
0,606	0,038	0,356	0,006	0,014	0,980
0,534	0,079	0,387	0,006	0,027	0,968
0,477	0,121	0,403	0,006	0,040	0,954
0,393	0,145	0,463	0,006	0,056	0,938
0,339	0,175	0,486	0,007	0,071	0,921
0,274	0,207	0,520	0,008	0,082	0,910
0,199	0,215	0,587	0,015	0,105	0,881

Fonte: Kadir et al. (2008).

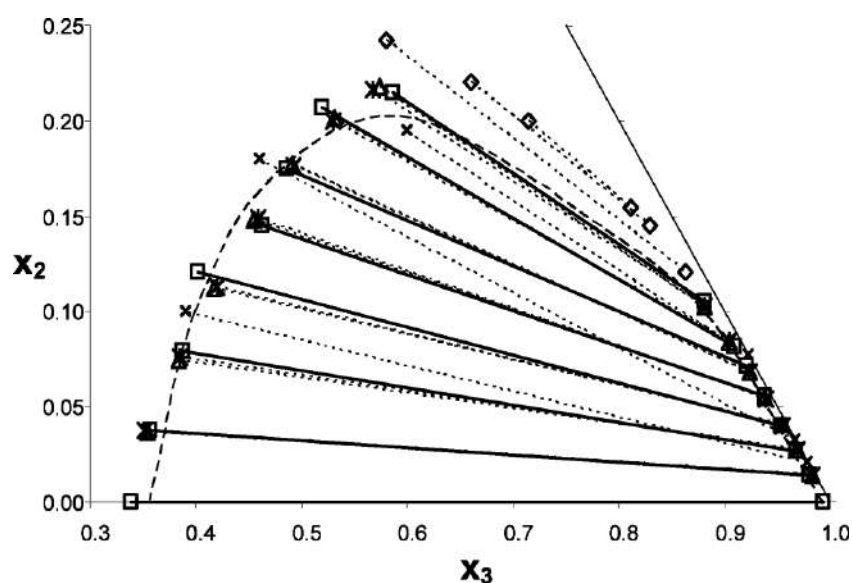


Figura 4. Diagrama ternário. Álcool isoamílico (1) + etanol (2) + água (3). Fonte: Kadir et al. (2008).

A solubilidade de uma substância em um líquido está geralmente associada às interações intermoleculares entre as moléculas do sistema. Ao resfriar-se a mistura antes da alimentação do decantador de óleo fúsel, diminui-se a energia cinética do

sistema e, devido ao fato das moléculas se movimentarem, mas lentamente, os líquidos tendem a ficar menos miscíveis favorecendo a separação de fases (ELIAS, 2014).

O diagrama apresentado anteriormente (Figura 4) representa a maneira como ocorre esta separação de fases. Qualquer ponto que se encontrar na área inferior delimitada pela curva binodal, irá se separar em duas fases distintas, sendo uma orgânica, no nosso caso o óleo fúsel e outra aquosa, com as concentrações indicadas pelos nós (pontos contidos na curva binodal) que se ligam através de uma linha de amarração.

Baixas vazões de água e temperaturas altas nessa etapa dificultam a formação de uma mistura heterogênea composta por uma fase orgânica e uma fase aquosa. Altas vazões de água aumentam o gasto energético do sistema, uma vez que a fase aquosa geralmente é direcionada à dorna volante para somar-se ao vinho que será destilado para produção de etanol.

De acordo com Elias (2014) é comum também a adição de um sal inorgânico como o bicarbonato de sódio à uma mistura líquido-líquida heterogênea para auxiliar no processo de separação devido aos seguintes motivos:

- a) Alteração da densidade: Quando se adiciona um sal inorgânico à uma mistura líquido-líquido heterogênea e este sal é solúvel na fase aquosa, porém, insolúvel na fase orgânica, este altera a densidade da fase aquosa, facilitando a separação das mesmas uma vez que este método de separação é baseado na diferença de densidade entre as fases aquosa e orgânica.
- b) Solubilidade: A adição de um sal em uma mistura de líquidos pode contribuir com a diminuição da solubilidade entre as duas fases da mistura, contribuindo para a separação de fases.
- c) Efeito de íons: Os íons presentes no sal inorgânico podem ter efeito sobre as propriedades das fases líquidas da mistura. Esses íons podem alterar a tensão superficial ou a viscosidade de uma das fases líquidas, facilitando assim a separação das fases.

d) Formação de outras substâncias: Sais inorgânicos podem reagir com componentes presentes em uma das fases líquidas da mistura, resultando na formação de outros compostos que se comportam de maneira diferente na mistura. Neste caso específico, como o meio em que ocorre a destilação do etanol é um meio ácido, a adição de uma solução saturada de bicarbonato de sódio promove a neutralização dos ácidos contidos no meio, e ao reagir formando sais, tendem a se concentrar na fase aquosa, contribuindo para a separação de fases e para purificação do álcool isoamílico.

3.4. Álcool isoamílico

O álcool isoamílico ($C_5H_{12}O$), também conhecido por isopentanol ou 3-metil-1-butanol, é um álcool primário, líquido a temperatura de 25 °C e pressão atmosférica, incolor e com forte odor, com ponto de ebulição de 132 °C e densidade de 810 kg.m^{-3} , é miscível em álcoois e éter e praticamente insolúvel em água. Além disso, é bastante utilizado na indústria química para produção de ésteres e na indústria de tintas e vernizes, como solventes, como extrator para penicilina e na síntese de biosolventes. É também o componente mais predominante do óleo fúsel, compondo aproximadamente 40% (m/m) da composição do produto, e conferindo ao mesmo o forte odor característico deste composto (FERREIRA, 2012).

Uma das formas de refino/purificação do álcool isoamílico é através da destilação do óleo fúsel, cujo sistema é utilizado na empresa OXITENO, e o fluxograma simplificado do processo é apresentado na Figura 5.

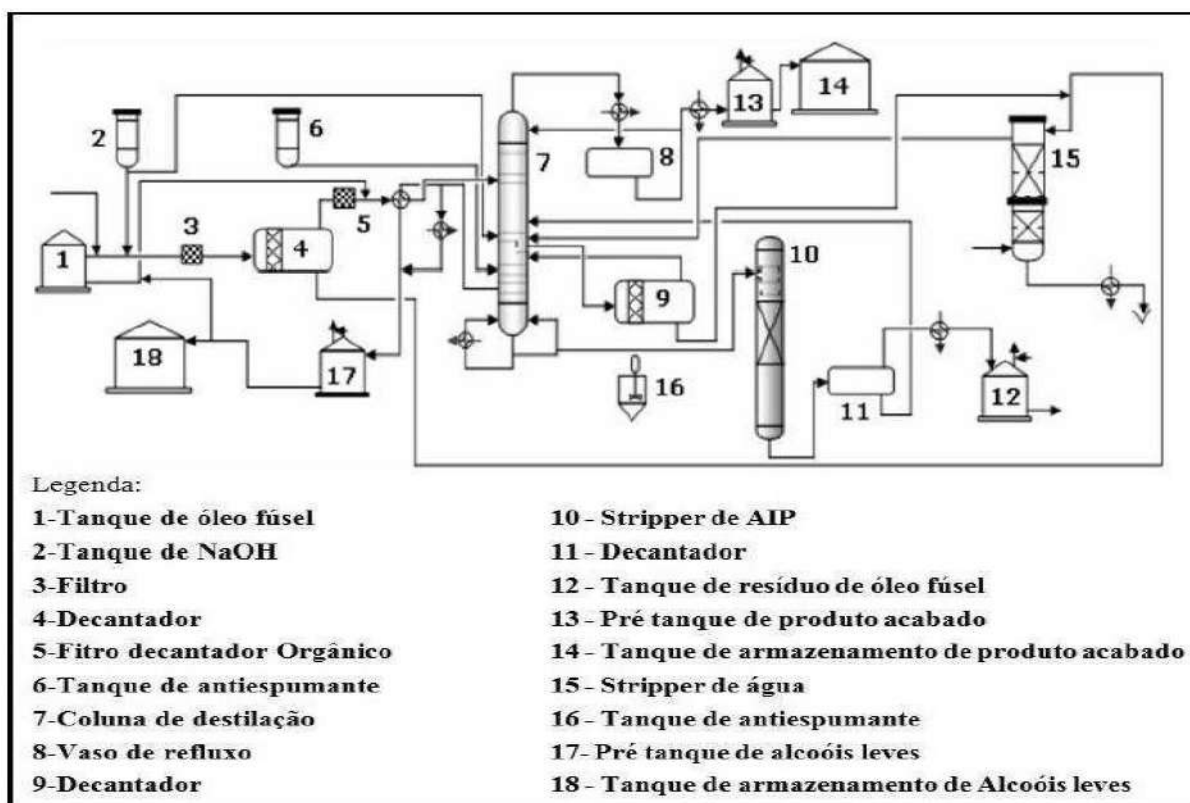


Figura 5. Fluxograma de produção de álcool isoamílico. Fonte: *Oliveira (2016)*.

3.5. Ésteres

Os ésteres são compostos orgânicos derivados de uma reação entre um álcool e um ácido orgânico ou inorgânico, na qual ocorre a substituição de uma hidroxila de um ácido por uma função alcóxila do álcool com a eliminação de água. Esses compostos possuem ponto de ebulição inferior ao do ácido carboxílico com massa molecular similar e apresentam baixa polaridade (COSTA et al., 2004; DA SILVA, 2014).

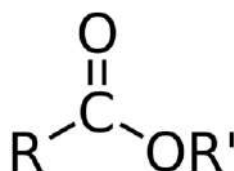


Figura 6. Estrutura molecular de um éster. Fonte: *Elaborado pelo próprio autor*.

Os ésteres são substâncias que conferem aroma agradável a frutos e flores. Tais substâncias geralmente são encontradas na natureza e desempenham uma importante função para a indústria de cosméticos, farmacêutica e alimentícia, nesta

última, principalmente por proporcionar características flavorizantes, conferindo aroma e sabores a diversos tipos de alimentos (Figura 5) (OLIVEIRA et al., 2014).

Tabela 5. Ésteres e aromas relacionados.

Éster	Fórmula Molecular	Ponto de Ebulição	Aroma Relacionado
Acetato de metila	C ₃ H ₆ O ₂	57,1°C	Abacaxi
Acetato de isoamila	C ₇ H ₁₄ O ₂	142°C	Banana
Acetato de benzila	C ₉ H ₁₀ O ₂	214°C	Cereja
Butanoato de butila	C ₈ H ₁₆ O ₂	166°C	Damasco
Formiato de isobutila	C ₅ H ₁₀ O ₂	107°C	Framboesa
Cinamato de metila	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	260°C	Goiaba
Acetato de geranila	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	245°C	Cítricos
Etanoato de etila	C ₄ H ₈ O ₂	77°C	Maça
Acetato de citronelila	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	240°C	Maracuja
Etanoato de isobutila	C ₆ H ₁₂ O ₂	118°C	Morango
Formiato de etila	C ₃ H ₆ O ₂	54,3°C	Pêssego
Antranilato de metila	C ₈ H ₉ NO ₂	256°C	Uva

Fonte: *Belitz e Grosch (1982); Silva (2014), adaptado.*

Dessa forma, essa classe de compostos são os principais responsáveis por conferir características aromáticas às bebidas alcoólicas, e neste caso, são produzidos na etapa de fermentação em uma reação entre os álcoois formados e a acetil Co-enzima A (CoA), que é formada pela ativação do ácido carboxílico correspondente com o auxílio da adenosina trifosfato (ATP) (NORDSTRÖM, 1963)

Na indústria farmacêutica, as aplicações dos ésteres também são amplas, sendo utilizadas desde revestimento de cápsulas quanto na composição química de diversos princípio ativos. Um exemplo é o ácido acetilsalicílico (AAS) que é um anti-inflamatório com propriedades analgésicas e antipiréticas mais comercializado em todo o mundo, cuja síntese envolve a reação de esterificação do ácido salicílico com anidrido acético (OLIVEIRA et al., 2014).

Caracterizando-os de acordo com suas propriedades físico-químicas, os ésteres de baixo peso molecular, que geralmente são os compostos mais voláteis e que conferem aroma a flores e frutos, são incolores, muito voláteis com aroma agradável. Também como característica estes compostos são pouco polares, insolúveis em água e solúveis em diversos solventes orgânicos, com exceção dos

ésteres oriundos de ácidos carboxílicos com cadeias curtas (OLIVEIRA et al., 2014; FERREIRA, 2018).

Fischer e Speier (1895), mostraram ser possível obter ésteres reagindo um ácido carboxílico e um álcool na presença de um ácido forte como catalisador, além de aquecimento (OLIVEIRA et al., 2014). Esta reação ficou conhecida como esterificação de *Fischer* e é caracterizada por ser um processo reversível com um rendimento de cerca de 60% (FELTRE, 2004).

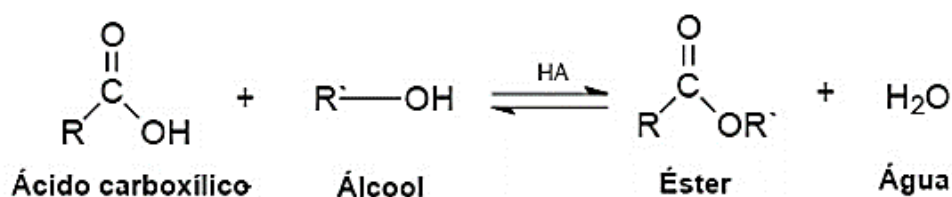


Figura 7. Reação de esterificação. Fonte: *Solomons e Fryle (2002)*.

A reação de esterificação ocorre muito lentamente na ausência de um ácido forte, porém, em poucas horas alcançam o equilíbrio se refluxadas por ácidos ou álcoois com pequenas quantidades de ácido sulfúrico ou clorídrico concentrados. Como a quantidade de éster formado é garantido por um sistema em equilíbrio químico, o uso do excesso de álcool ou de ácido carboxílico promove o aumento do rendimento da produção do éster. Para selecionar qual dos reagentes deve ser usado em excesso, verifica-se a sua disponibilidade e/ou custo para aquisição. Outra forma de deslocar o equilíbrio a favor dos produtos de interesse pode ser feita pela retirada de um dos produtos, preferencialmente a água (SOLOMONS; FRYHLE, 2002).

A esterificação de *Fischer* é uma reação de substituição em carbono acílico catalisada por um ácido forte. Primeiramente, o ácido carboxílico recebe um íon H^+ do ácido forte que atua como catalisador (1) fazendo com que o par de elétrons da ligação $\text{C}=\text{O}$ desloque-se para esse oxigênio. Isso faz com que o carbono acílico se torne mais reativo, proporcionando o ataque posterior pelo álcool ao grupo carbonila protonado formando um intermediário tetraédrico (2). Em 2, um átomo de oxigênio positivamente carregado perde um H^+ e outro átomo de oxigênio recebe um H^+ formando o intermediário (3). Uma das hidroxilas do intermediário 3 capta o H^+ do meio ácido, formando uma molécula de água ligada ao carbono acílico (4) resultando em um éster protonado. Por fim, a hidroxila compartilha um par de elétrons com o carbono, reestabelecendo a carbonila (5), contribuindo assim para a perda do H^+ do

oxigênio, regenerando o meio ácido e formando o éster (6) (SOLOMONS; FRYHLE, 2002).

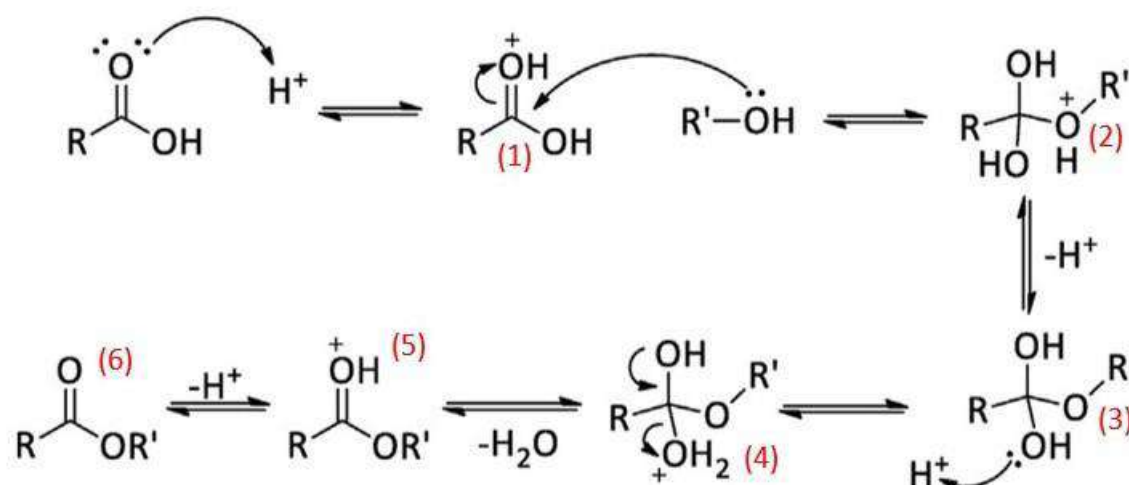


Figura 8. Esterificação catalisada por ácidos (esterificação de *Fischer*). Fonte: Adaptado de Solomons e Fryhle (2002).

3.6. Acetato de Isoamila

O acetato de isoamila é um éster de baixo peso molecular que em condições ambientais de temperatura e pressão encontra-se no estado líquido, incolor e apresenta um aroma característico de banana madura quando não está diluído, ou um odor que se assemelha ao de pera se está em solução (Figura 9) (PINTO, 2006; NYARI et al., 2019).

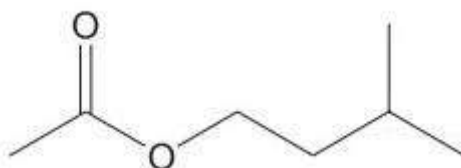


Figura 9. Estrutura molecular do acetato de isoamila. Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Possui fórmula molecular $C_7H_{14}O_2$, é um composto volátil utilizado na composição de tintas, *thinner* e solventes, e é muito aplicado na indústria de alimentos como flavorizante. Além disso, é um solvente de taxa de evaporação média compatível com a maioria das resinas sintéticas e vernizes, possui elevada resistividade elétrica, agindo como regulador de condutividade contribuindo assim, para melhorar o rendimento e as características de deposição de tintas aplicadas eletrostaticamente (OXITENO, 2014).

O acetato de isoamila pode ser sintetizado em laboratório através da reação de *Fischer*, a partir de uma reação química entre o álcool isoamílico com o ácido acético glacial, em presença de ácido sulfúrico como catalisador (FERNANDES, 2012).

3.7. Volatilidade Relativa

A razão de equilíbrio, ou valor K (Equação 1), mede a tendência de um componente “i” de vaporizar. Isso significa que se a razão de equilíbrio de um componente é alta a uma dada temperatura, concentração e pressão, o componente tende a se concentrar na fase vapor, por outro lado, se esta razão for baixa, o componente tende a se concentrar na fase líquida. Da mesma forma, se a razão de equilíbrio for unitária, o componente se dividirá igualmente entre a fase líquida e vapor (KISTER, 1992). O valor K de um componente é dado em função da temperatura, da pressão e da concentração do sistema, como citado previamente, todavia, sempre que dois destes parâmetros são conhecidos, o terceiro também será.

A volatilidade relativa de uma mistura binária é entendida como a razão entre os valores de K dos dois componentes em um sistema sob as mesmas condições. Desta forma, se o K mede a “facilidade” de um componente se encontrar na fase vapor ou na fase líquida em certas condições de temperatura e pressão, a volatilidade relativa de um sistema mede se em um sistema binário certo componente tem mais facilidade que o outro em se concentrar na fase vapor. Assim entendemos o conceito de destilação, uma técnica utilizada para separar componentes de acordo com sua volatilidade relativa. Se a volatilidade relativa entre dois componentes é igual a 1, é impossível separar estes componentes através da técnica de destilação. Conforme a volatilidade relativa entre duas substâncias aumenta, mais fácil é separá-las através da destilação (Kister, 1992).

$$K_i = \frac{\text{Fração Molar do componente } i \text{ na fase vapor}}{\text{Fração Molar do componente } i \text{ na fase líquida}} \quad (1)$$

O parâmetro utilizado para medir a “facilidade” de separação de uma mistura binária de dois líquidos por destilação, é denominado volatilidade relativa (α , Equação 2). Ela é descrita com a razão entre os valores K s de duas substâncias que estão sendo separadas através da destilação (KISTER, 1992).

$$\alpha_{ij} = \frac{\text{Valor } K \text{ do componente } i}{\text{Valor } K \text{ do componente } j} \quad (2)$$

Diagramas de fases são usados para representar sistemas de misturas binárias plotando duas das três variáveis que influenciam o valor de K , um exemplo de um diagrama de fases está apresentado na Figura 10 entre o n-hexano e o n-octano.

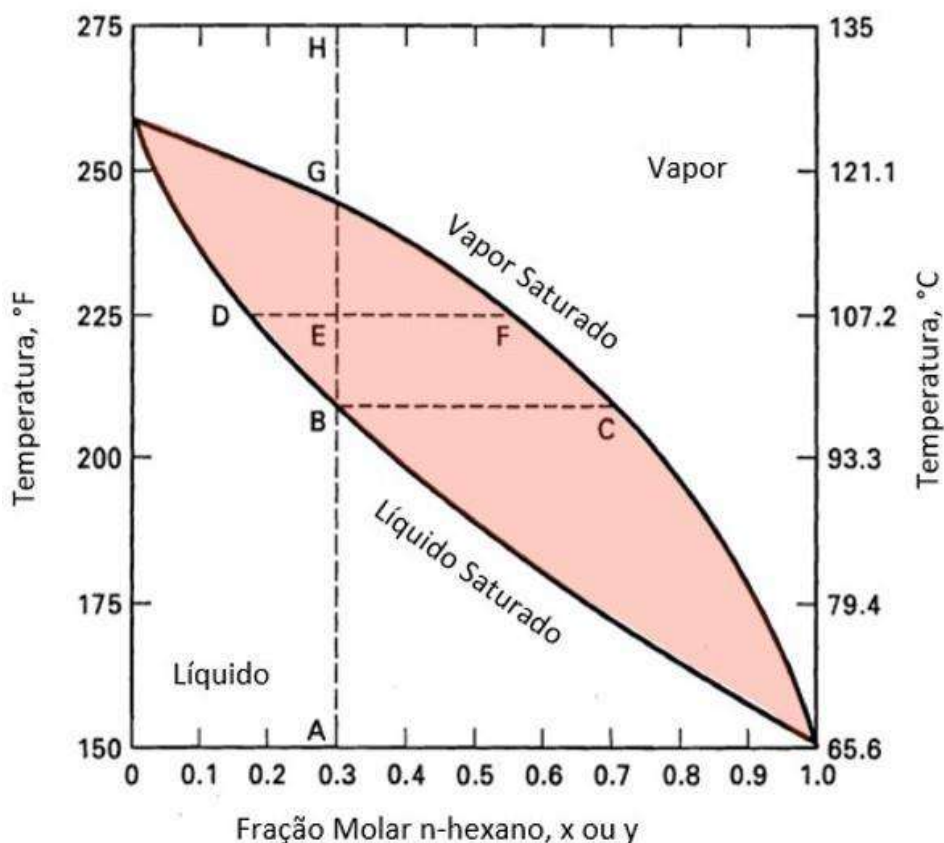


Figura 10. Diagrama de fases mistura n-hexano, n-octano a 1 atm (temperatura x composição). Fonte: *adaptado de Seader (2006)*.

Podemos observar que o diagrama delimita o gráfico em áreas locais em que existem apenas líquido, apenas vapor e uma mistura de líquido e vapor. As curvas que indicam as fronteiras entre as áreas é a curva que intercepta os pontos B e D (líquido saturado) e a curva que intercepta os pontos C, F e G (vapor saturado). A área destacada em vermelho representa a coexistência de equilíbrio de fases (líquido + vapor). O ponto B, contido na curva de líquido saturado representa um ponto de bolha, ou seja, a 1 atm, e a uma concentração de 30% de n-hexano (70% de n-octano) e uma temperatura de aproximadamente 95 °C, será formada a primeira bolha de vapor, e estes vapores terão a composição molar equivalente ao ponto C, que por sua vez é

um ponto de orvalho por estar contido na curva de vapor saturado, com aproximadamente 70% de n-hexano e 30% de n-octano. Ao passar de B para C, observamos que houve um aumento na concentração molar no componente menos volátil, no caso o n-hexano, e é este fenômeno que possibilita que tais substâncias sejam separadas através da destilação.

Os pontos de interseção das curvas com os eixos das abscissas e das ordenadas representam os pontos de ebulição do componente mais volátil puro (n-hexano, PE= 65,6 °C a 1 atm) e do componente menos volátil puro (n-octano, PE=125,6 °C a 1 atm), respectivamente.

A Figura 11 apresenta também o diagrama de fases (x,y) de uma mistura de n-hexano e n-octano. Diferentemente do diagrama da Figura 10, nesta é possível verificar a curva de equilíbrio de fases das duas substâncias, ou seja, se evaporarmos uma mistura líquida com 30% molar de n-hexano, teremos uma mistura de gases de n-hexano e n-octano com 70% molar de n-hexano, com já era de se esperar, conforme a análise da Figura 10.

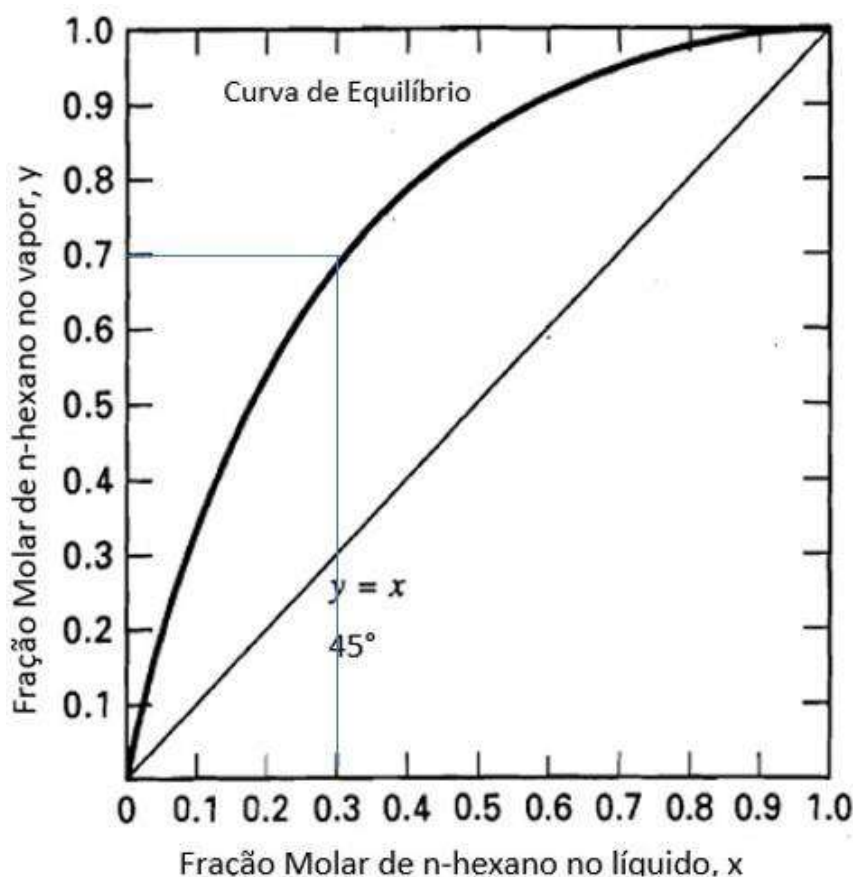


Figura 11. Diagrama de fases (x,y) para n-hexano e n-octano a 1 atm. Fonte: *adaptado de Seader (2006)*.

De acordo com Kister (1992), em um processo de destilação “normal”, conforme apresentado nas Figuras 10 e 11, quando a concentração do componente menos volátil aumenta, também aumentam o ponto de bolha e o ponto de orvalho do sistema.

Os álcoois superiores possuem valores K maiores em misturas hidroalcoólicas com baixas concentração de etanol e esses valores vão diminuindo conforme a concentração de etanol no sistema aumenta. Isso significa que, em uma coluna de destilação de múltiplos estágios, nas regiões da coluna cujas concentrações de etanol são baixas, os álcoois superiores têm mais facilidade para vaporizar e se concentrar na fase vapor, todavia, conforme a graduação alcoólica (concentração de etanol) aumenta ao longo da coluna, os valores de K desses componentes diminuem e os mesmos encontram mais dificuldade de vaporizar, se concentrando na fase líquida, conforme mostrado na Figura 12 (BATISTA, 2008; FERREIRA, 2012).

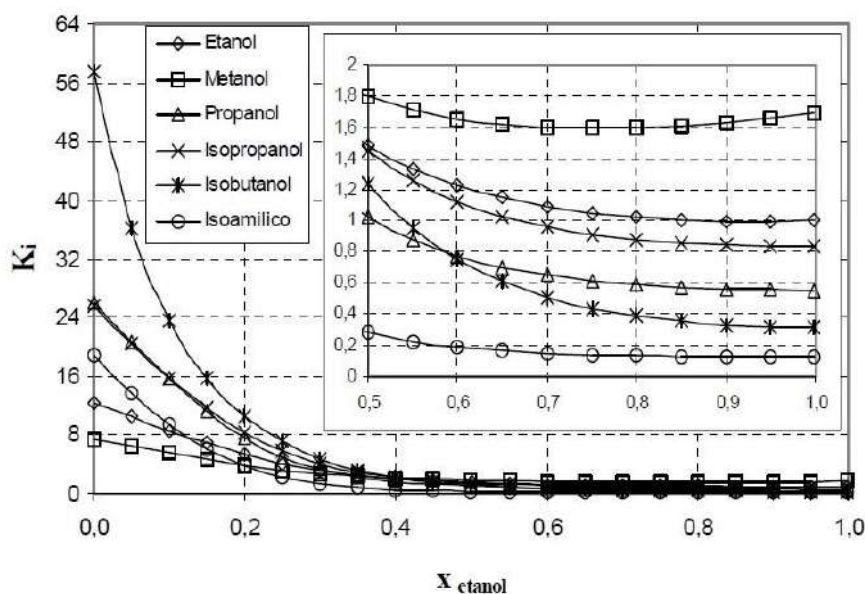


Figura 12. Valor de K dos álcoois superiores em função da concentração molar de etanol em misturas hidroalcoólicas. Fonte: *Batista (2008); Ferreira (2012)*.

Através da análise das Figuras 12 e 13 é possível verificar que em regiões com elevadas concentrações de água os valores de K dos álcoois superiores são maiores que o etanol indicando que esses componentes tendem a se concentrar na fase vapor mais que o etanol, à medida que a concentração de etanol na coluna de retificação aumenta ocorre a inversão e existe uma região da coluna na qual a concentração molar de etanol é próxima de 50%, que a volatilidade relativa dos álcoois superiores

com o etanol é praticamente igual a 1, impedindo que os componentes sejam separados por destilação, é nessa região que ocorre o acúmulo de óleo na coluna local onde são feitas as purgas de óleo fúsel (BATISTA, 2008; FERREIRA, 2012).

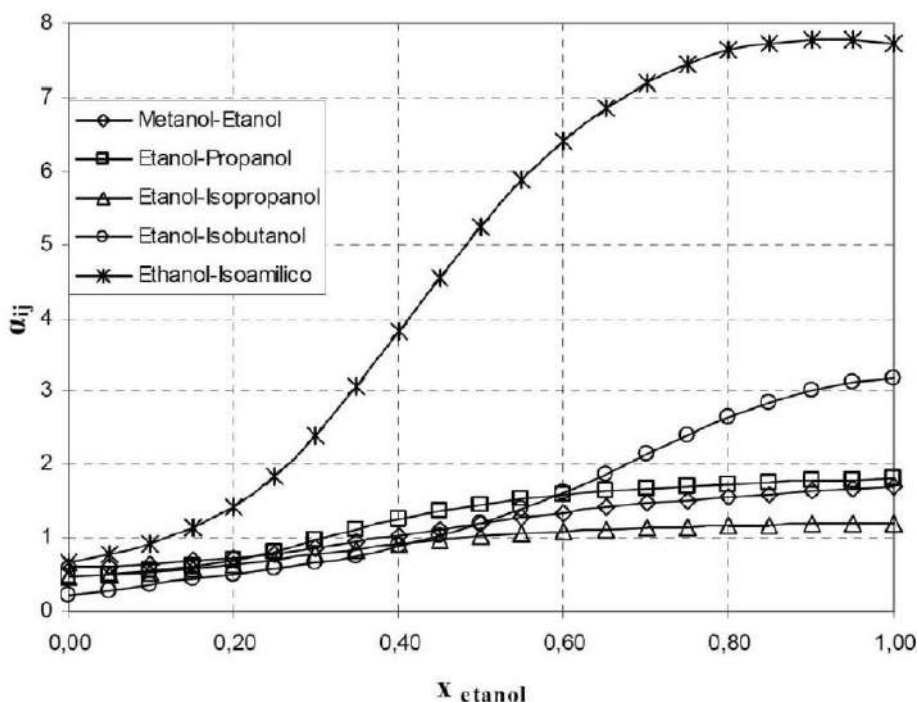


Figura 13. Volatilidade relativa dos álcoois superiores com o etanol em função da concentração molar de etanol. Fonte: *Batista (2008); Ferreira (2012)*.

3.8. Equilíbrio Líquido Vapor (ELV)

O equilíbrio líquido-vapor (ELV) é um fenômeno fundamental na termodinâmica e na química que desempenha um papel crucial em uma ampla variedade de processos físicos e químicos. Ele é observado quando uma substância líquida coexiste em equilíbrio com sua fase de vapor, e compreender esse equilíbrio é essencial para todos os processos que envolvem evaporação e condensação, como por exemplo, em processos de destilação (SMITH e VAN NESS, 2007)

O ELV é observado quando a energia livre de Gibbs em um sistema é mínima. A energia livre de *Gibbs* total em um sistema fechado pode ser relacionado com suas variáveis canônicas (temperatura e pressão) através da Equação 3 (SMITH e VAN NESS, 2007).

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (3)$$

Na qual n é o número de mols total do sistema.

Em um sistema monofásico e fechado, com número de mols constantes e sem reações químicas, podemos assumir que:

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV \quad \text{e} \quad \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = -nS$$

Considerando um caso mais geral, em um sistema aberto e monofásico, com entrada e saída de matéria, nG se torna função de todas as espécies químicas presentes, desta forma, $nG = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$, onde n_i é o número de mols da espécie i . Desta forma, podemos reescrever a Equação 3.

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i$$

O subscrito n_j indica que todos os números de moles são mantidos constantes, exceto o do i -ésimo componente, uma vez que o somatório é sobre todas as espécies presentes. Assim, por definição o último termo da Equação 4 é denominado potencial químico da substância i na mistura:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (4)$$

Assim temos que:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$$

Em um sistema fechado, constituído por duas fases (α e β), cada fase está aberta para transferência de massa com a outra fase, e a Equação 5 se aplica isoladamente para cada uma das fases:

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

A variação da energia livre de *Gibbs* neste sistema, é igual ao somatório destas duas equações, resultando na Equação 6.

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (6)$$

Como o sistema está em equilíbrio, admite-se uniformidade de T e P nas duas fases, e, como o sistema é bifásico e fechado, a Equação 3 também é válida.

A comparação da Equação 3 com a equação 6, prova que:

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

Para conservação de massa do sistema em equilíbrio, as variações dn_i^α e dn_i^β se correlacionam da seguinte maneira:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$$

Que fisicamente é compreendido pela taxa constante de transferência de matéria entre as fases em equilíbrio. Em outras palavras, isso significa que o sistema não apresenta tendência em mudança de uma fase para outra, ou seja, para um sistema em evaporação como o refeedor de uma coluna de destilação, a transição entre as fases líquidas e vapor ocorrerão em uma taxa constante, resultando em um estado de equilíbrio, desta forma, as propriedades termodinâmicas não mudam com o tempo, desde que as condições de temperatura e pressão permaneçam constantes.

Dessa maneira:

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$$

Como dn_i^α são grandezas independentes e arbitrárias, a única forma de satisfazer a equação acima é $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$.

A fundamentação termodinâmica para resolução de problemas relacionados ao equilíbrio líquido-vapor consiste em um critério de equilíbrio que está relacionado à equiparação dos potenciais químicos entre as diferentes fases envolvidas (Equação 7).

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (i = 1, \dots, N) \quad (7)$$

Apesar de fornecer os critérios fundamentais para o equilíbrio de fases, o potencial químico possui características que desencorajam sua utilização. Tais características, embora não impeçam seu uso pode ser facilitada pela introdução do conceito de fugacidade (f_i), uma propriedade que toma o lugar do potencial químico μ_i mas não apresentam suas características menos desejáveis (Equação 8) (SMITH e VAN NESS, 2007)

$$f_i^L = f_i^V \quad (i = 1, \dots, N) \quad (8)$$

E para o caso de um sistema multicomponentes em equilíbrio líquido vapor pode-se dizer que:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (i = 1, \dots, N) \quad (9)$$

Para a espécie i nas fases líquidas, sabe-se que:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i \quad (10)$$

Na qual γ_i é denominado coeficiente de atividade e representa os desvios da idealidade de soluções na fase líquida.

E para a fase vapor:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (11)$$

Também é sabido que a fugacidade de um líquido puro f_i^L é:

$$f_i^L = P_i^{sat} \phi_i^{sat} POY_i \quad (12)$$

Na qual POY_i é conhecido como fator de *Poyting* e é representado pela seguinte expressão:

$$POY_i = \exp \left[\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (13)$$

Portanto, pode-se afirmar que:

$$\gamma_i x_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} POY_i = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (14)$$

Considerando que o caso aplicado neste trabalho se refere a um sistema operando sob baixas pressões e que nestas condições pode-se considerar que a fase vapor se comporta como um gás ideal, dessa forma, os coeficientes de fugacidade puro na temperatura de saturação e em soluções são ambos unitários $\phi_i^{sat} = \hat{\phi}_i^V = 1$.

Quando a pressão de operação é baixa, o fator de *Poyting* é usualmente desprezado. Aplicando essas considerações obtemos a seguinte expressão, também conhecida como Lei de *Raoult* modificada (Equação 15) (SMITH e VAN NESS, 2007)

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (15)$$

A lei de *Raoult* é um modelo amplamente utilizado cálculos do equilíbrio líquido vapor quando o sistema satisfaz as seguintes condições:

1. A fase vapor é um gás ideal;
2. A fase líquida é uma solução ideal;

A lei de *Raoult* é expressa pela seguinte expressão (Equação 16).

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (16)$$

A lei de *Raoult* modificada, é obtida quando a segunda hipótese da lei de *Raoult* é desprezada, levando em conta a não idealidade da fase líquida da solução. Neste caso, um coeficiente de atividade γ_i é inserido no lado da fase líquida e o modelo assume a forma da Equação 15.

Para obtenção dos dados de equilíbrio através da lei de *Raoult* modificada, pode-se calcular o valor da pressão de saturação através de diferentes correlações como a Equação de *Antoine* e o coeficiente de atividade pode ser obtido através de modelos termodinâmicos como NRTL, Wilson, UNIQUAC e UNIFAC. Tais modelos consideram a energia de interação entre as moléculas, expressa através de parâmetros binários e a organização destas moléculas na solução.

O modelo utilizado neste trabalho foi o modelo UNIFAC, proposto por Fredenslund, Jones e Prauznitz, em 1975, e parte do princípio de que uma mistura líquida é composta por moléculas que são formadas de diferentes unidades estruturais (denominadas subgrupos). A vantagem deste modelo é que um número pequeno de subgrupos se combina para formação grandes números de moléculas e apresentam um bom ajuste aos valores experimentais.

3.9. Azeótropos

Existe sistemas nos quais os componentes apresentam forte interação química e as misturas líquidas apresentam desvios da idealidade, ou sejam, apresentam desvios em relação à lei de *Raoult* e/ou os gases não obedecem às leis dos gases ideais, frequentemente existe a formação de azeótropos, principalmente em misturas com componentes de diferentes grupos químicos e com ponto de ebulição próximos (KISTER 1992; SEADER 2006).

Segundo Perry (1999), apenas em misturas com desvios pequenos em relação à lei de *Raoult* devem ocorrer a formação de azeótropos, e somente se a diferença entre os pontos de ebulição das substâncias for pequena. Em misturas cujos pontos de ebulição dos componentes puros são superiores a 30 °C, raramente ocorrerá a formação de um azeótropo, mesmo se houver grandes desvios em relação à lei de *Raoult*.

Nos azeótropos existem uma composição crítica na qual as fases líquidas e vapor possuem a mesma composição, impossibilitando que esses componentes sejam separados através de destilação simples, ou seja, a volatilidade relativa (α) é igual a 1.

Esta composição crítica apresentada na Figura 14 é observada pelo ponto de interseção da curva de equilíbrio com a diagonal com inclinação igual a 45° ($x=y$). Neste ponto, é impossível separar os componentes através de uma operação de destilação a determinada pressão (KISTER, 1992).

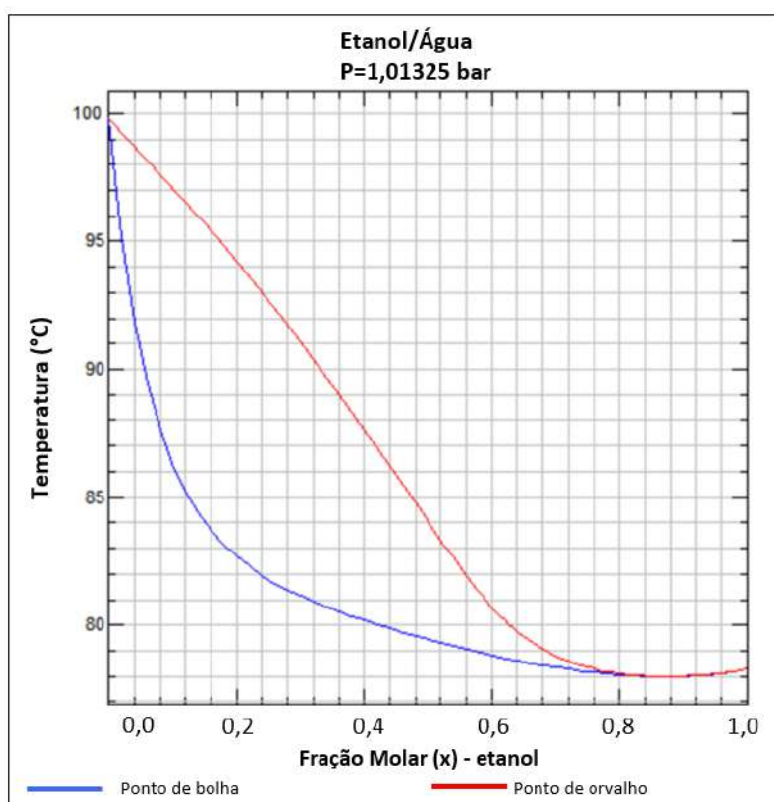


Figura 14. Diagrama de fases (x,T), etanol-água a 1 atm. Fonte: *Chemsep* (2023).

Os azeótropos podem ser classificados como azeótropos de mínimos e azeótropos de máximo. Um azeótropo de mínimo é aquele que entra em ebulição a uma temperatura abaixo que a temperatura dos componentes puros (KISTER, 1992). Como exemplo, podemos citar a mistura etanol-água (Figura 15).

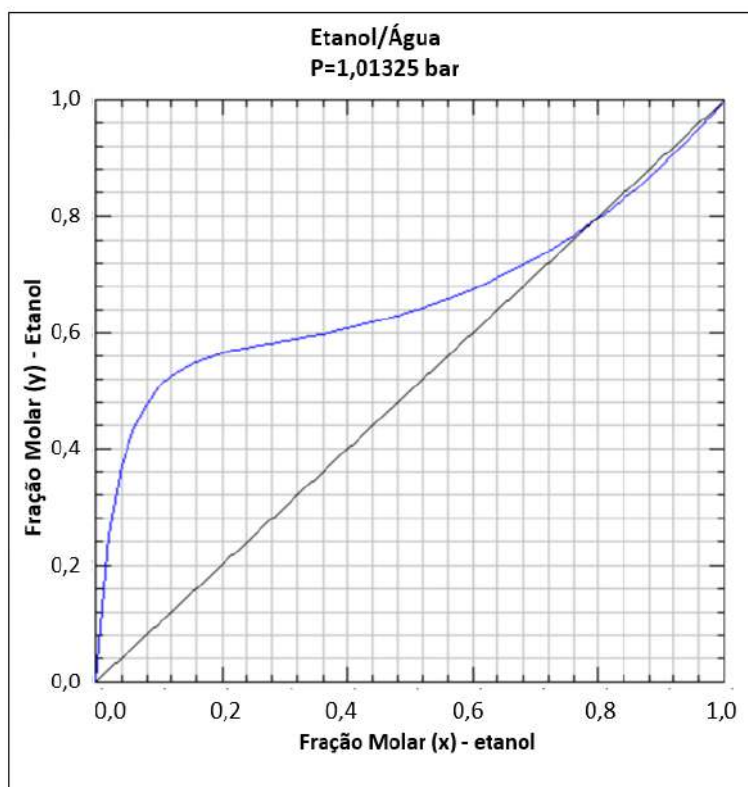


Figura 15. Diagrama de fases (x,y), etanol-água a 1 atm. Fonte: *Chemsep* (2023).

Podemos observar que a curva de equilíbrio intercepta a diagonal $x=y$ (45°C) em um ponto correspondente a uma concentração molar de etanol de aproximadamente 0,8 molar (exato 0,872 molar). A temperatura de ebulição deste azeótropo nesta pressão (1 atm) é igual a $78,2^\circ\text{C}$, ou seja, abaixo de $78,4^\circ\text{C}$ e de 100°C que equivalem às temperaturas de ebulição do etanol e da água pura, respectivamente, a esta pressão. Por isso este azeótropo é caracterizado como azeótropo de mínimo.

Observa-se a seguir, nos diagramas apresentados nas Figuras 16 e 17 de uma mistura binária de acetona e clorofórmio, a 1 atm, a existência de um perfil azeotrópico diferente do apresentado anteriormente (Figura 16).

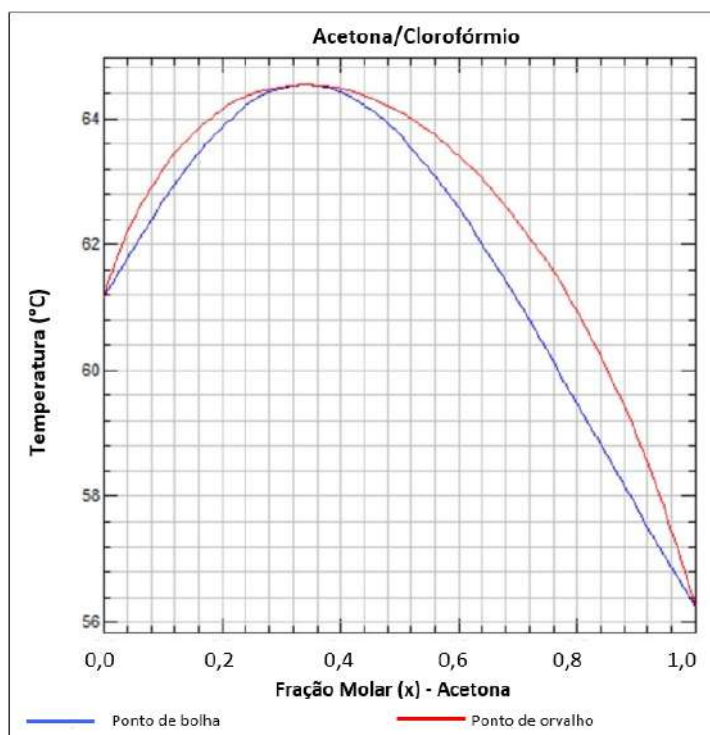


Figura 16. Diagrama de fases (x,T), acetona-clorofórmio a 1 atm. Fonte: *Chemsep* (2023).

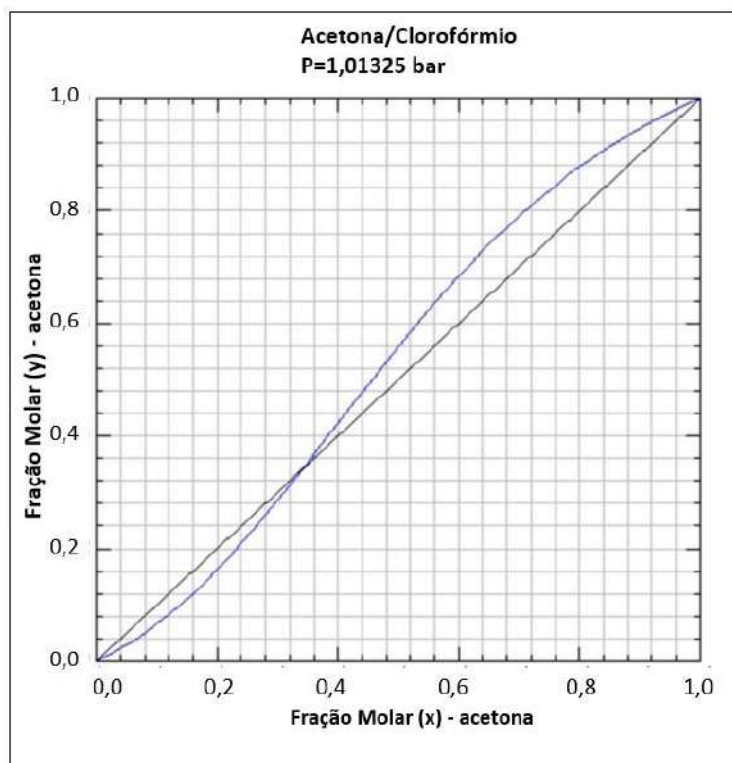


Figura 17. Diagrama de fases (x,y), acetona-clorofórmio a 1 atm. Fonte: *Chemsep* (2023).

Neste caso, verifica-se que a curva de equilíbrio intercepta a curva $x=y$ (45°) em aproximadamente 0,34 molar (exato 0,3409 molar). A esta concentração e a pressão de 1 atm, a temperatura de ebulição da mistura equivale a $64,45^\circ\text{C}$. Esta temperatura é superior às temperaturas de ebulição do clorofórmio e da acetona pura a esta mesma pressão (1 atm) que equivale a $61,7^\circ\text{C}$ e $56,2^\circ\text{C}$, respectivamente. Ao contrário do exemplo anterior do composto binário formado por etanol e água (Figura 14), este azeótropo é caracterizado como azeótropo de máximo (KISTER, 2002, SEADER, 1996).

Portanto, o entendimento do fenômeno de formação de azeótropos é essencial para definição do tipo de sistema de separação ou da forma como será realizada a destilação para separação dos componentes.

Segundo Correia (2019), o etanol e os principais álcoois superiores que compõem o óleo fúsel, formam azeótropos com a água, à pressão atmosférica, conforme concentrações indicadas na Tabela 6, a seguir.

Tabela 6. Faixa de formação de azeótropos.

Sistema Binário	Fração Molar do Álcool	Faixa de Temperatura ($^\circ\text{C}$)
Álcool Isoamílico/Água	0,15 – 0,20	92,7 – 94,5
Isobutanol/Água	0,29 – 0,35	89,1 – 90,1
1-propanol/Água	0,4 – 0,45	87,6 – 87,8
Etanol/Água	0,89 – 0,93	77,9 – 78,2

Fonte: Correia (2019). Adaptado.

4. METODOLOGIA

4.1. Avaliação de fenômeno de azeotropismo entre componentes do óleo fúsel

Para definição do método utilizado na separação dos componentes do óleo fúsel, é importante avaliar a existência de azeótropos entre os componentes da mistura antes do início dos ensaios experimentais, buscando alternativas para maximizar o rendimento e diminuir a quantidade de compostos indesejáveis no produto final.

Desta forma, foram avaliados através dos dados contidos nas bibliotecas dos *softwares* Chemsep e DWSIM a formação de azeótropos entre a água e os principais constituintes do óleo fúsel e, entre o álcool isoamílico que é o componente de interesse para a reação de esterificação e produção do acetato de isoamila e os demais álcoois que compõem o óleo fúsel.

Para modelagem utilizou-se dados termodinâmicos do modelo UNIFAC (UNIQUAC - *Functional-group Activity Coefficients*), obtendo valores próximos aos resultados empíricos relatados na literatura, conforme anteriormente apresentados na Tabela 6, atestando a consistência do sistema.

O modelo UNIFAC se baseia em uma teoria de soluções denominadas soluções regulares, e considera que as interações entre as moléculas de uma mistura são influenciadas principalmente pelos grupos funcionais presentes nas moléculas. O modelo leva em conta os efeitos das interações entre os grupos funcionais na entalpia e entropia da mistura, permitindo assim prever o comportamento da mistura em diferentes condições de temperatura e pressão. O modelo UNIFAC é bastante utilizado nas indústrias química e farmacêutica para projetar e otimizar processos de separação, como destilação e separação líquido-líquido, processos que necessitam separar componentes de misturas líquidas ou gasosas.

4.2. Coleta das amostras

A fase orgânica extraída do decantador de óleo fúsel, mostrado na Figura 18, é direcionada para tanques de processo que são usualmente chamados de tanques de óleo fúsel.



Figura 18. Decantador de óleo fúsel em operação.

Coletaram-se amostras do óleo armazenado nos tanques de óleo fúsel de 3 (três) usinas distintas da região sudeste do Brasil ao longo da safra 21/22. Como o óleo fúsel é menos denso que a água e não foi possível verificar a eficiência do sistema de extração de óleo nos locais de coletas das amostras, assim como a presença de qualquer resíduo de água nos tanques antes do início do processo, foi tomado o cuidado de retirar as amostras do meio do tanque, para garantir que não seria coletada a fase aquosa, e sim a fase orgânica, rica em álcool isoamílico que é a substância de interesse deste trabalho. Para isso, utilizou-se um amostrador de óleo preso a uma corda, conforme apresentado na Figura 19.



Figura 19. Coletor de óleo fúsel.

4.3. Refino do óleo fúsel

Após coletadas e acondicionadas em laboratório, o primeiro procedimento realizado foi o refino do óleo fúsel, com objetivo de eliminar água e compostos solúveis em água, já que em cada usina se utiliza uma proporção diferente de óleo fúsel e água no decantador, além de diferentes temperaturas nesta etapa do processo. O objetivo desta etapa foi simular uma etapa de extração dos componentes solúveis em água, eliminando ao máximo a água e os compostos solúveis em água das amostras em estudo. Portanto, as análises dos rendimentos e resultados foram calculados posteriormente sob as amostras de óleo fúsel já refinadas.

Assim, foi inserido em um funil de separação 400 mL de óleo fúsel e 133 mL de solução de bicarbonato de sódio saturada. Agitou-se mecanicamente o sistema e aguardou-se até que as fases se separassem completamente e extraiu-se a fase orgânica. A fase aquosa foi descartada e este procedimento foi repetido com a fase orgânica obtida (Figura 20).



Figura 20. Refino do óleo fúsel.

Após a segunda etapa de decantação e remoção da fase aquosa, 5 g de sulfato de sódio anidro foram adicionados à fase orgânica e essa solução foi filtrada em papel filtro para remoção do sulfato de sódio com residual de água extraída.

4.4. Separação do álcool isoamílico

O óleo fúsel refinado foi colocado em um balão de fundo redondo de 500 mL e submetido a destilação fracionada com auxílio de um termômetro, um condensador de *Liebig*, uma coluna de *Vigreux* e béqueres para coleta das frações de produto.

Os ensaios foram conduzidos no laboratório da empresa ABN Equipamentos e Processos, com sede em Piracicaba-SP. Como Piracicaba está localizada a uma altitude de aproximadamente 547 metros em relação ao nível do mar, e possui uma pressão média de 716 mmHg (0,94 atm), a temperatura de ebulição do álcool isoamílico à esta pressão é de aproximadamente 129 °C.

A temperatura da manta térmica foi ajustada em 150 °C. A destilação ocorreu em duas etapas, sendo a primeira para obtenção dos componentes com ponto de ebulição próximos à 129 °C e uma segunda para obtenção do álcool isoamílico com

pureza mais elevada. Na primeira destilação, foram coletados as frações de óleo fúsel refinado com ponto de ebulição entre 125 e 132 °C.

Este destilado foi reinserido no sistema de destilação e desta vez coletou-se três frações de produto destilado à diferentes faixas de temperaturas, que foram denominadas amostras A, B e C, conforme Tabela 7 abaixo.

Tabela 7. Faixa de temperatura de fracionamento da segunda destilação de óleo fúsel refinado.

Amostras	Temperatura de coleta (°C)
A	125 – 127
B	127 – 129
C	129 – 132

As Figuras 21 e 22 representam o sistema de destilação fracionada com os componentes destacados e o módulo de destilação fracionada montado no laboratório da empresa ABN.

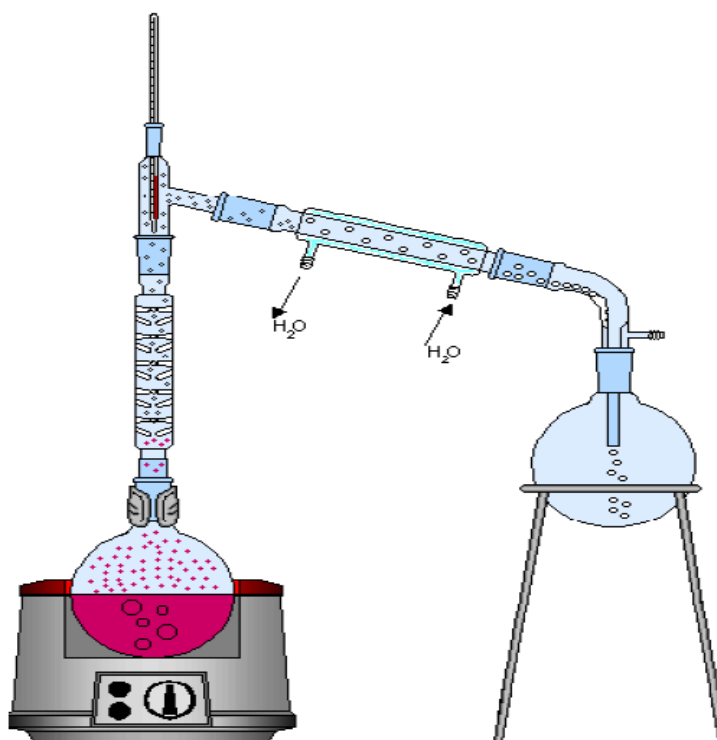


Figura 21. Representação de destilação fracionada em bancada de laboratório.

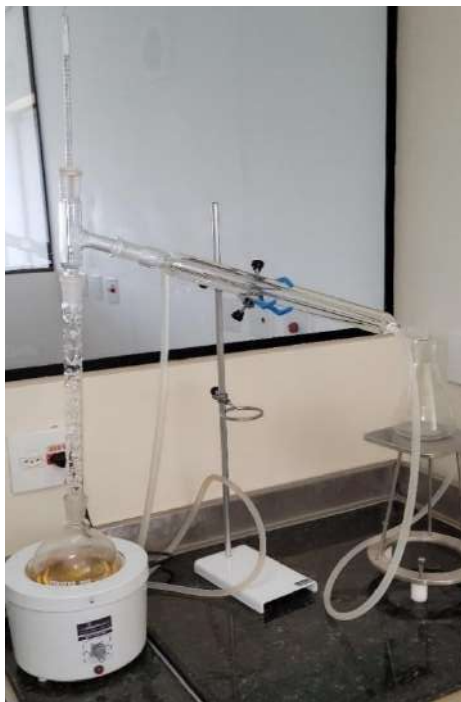


Figura 22. Sistema de destilação fracionada.

4.5. Obtenção de acetato de isoamila

Para síntese de acetato de isoamila, utilizou-se o álcool isoamílico purificado (item 4.4), ácido acético glacial e ácido sulfúrico como catalisador, conforme reação química apresentada anteriormente na Figura 7.

Utilizou-se o ácido acético em excesso para deslocar o equilíbrio para o lado do produto de interesse (acetato de isoamila), dificultando que a reação inversa ocorresse (pois essa reação ocorre em equilíbrio). Foram adicionados em um balão de fundo esférico de 100 mL, 30 mL da amostra rica em álcool isoamílico obtida na etapa anterior (item 4.4), 35 mL de ácido acético glacial e 1 mL de ácido sulfúrico. Ao fundo do balão esférico, adicionaram-se pérolas de vidro e em seguida o balão foi colocado para aquecimento sob uma manta aquecedora e evaporado em refluxo por 1 h.

As Figura 23 e 24 apresentam o esquema de evaporação em refluxo construído para realização da reação de esterificação.

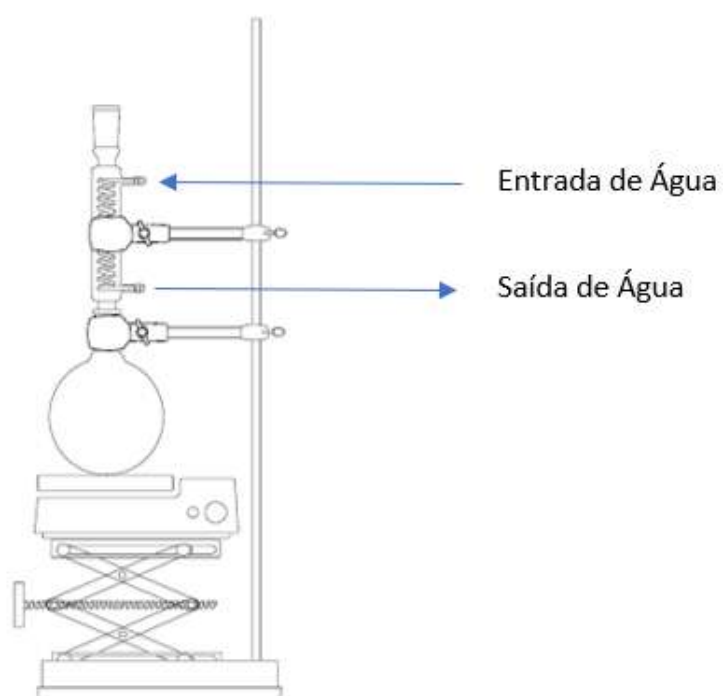


Figura 23. Representação esquemática de evaporação com refluxo.

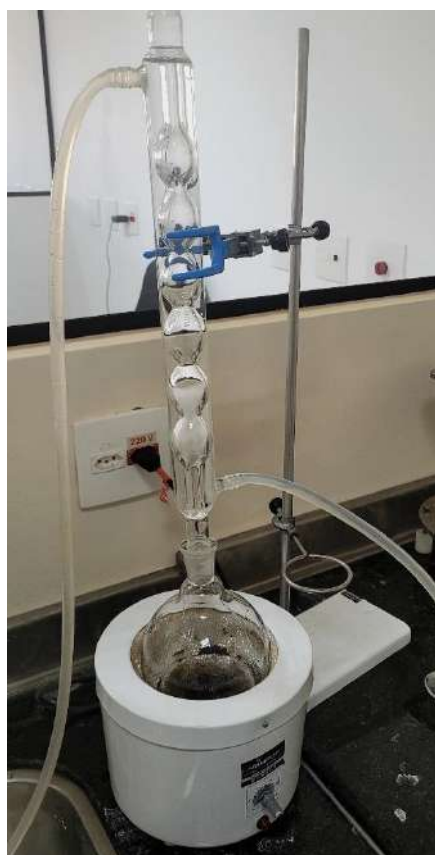


Figura 24. Esterificação de *Fischer* para síntese de acetato de isoamila.

Após 1 h de refluxo, o sistema foi interrompido com o desligamento da fonte de calor, manteve-se a água de refrigeração passando pelo condensador até que a evaporação cessasse por completo. O balão foi então removido com cuidado da manta aquecedora e aguardou-se que a temperatura da mistura entrasse em equilíbrio com o ambiente. Transferiu-se todo o material contido no balão de fundo redondo para um funil de separação. Adicionaram-se, 50 mL de água destilada na amostra e agitou-se o sistema até que ocorresse a homogeneização do meio. Após homogeneizado, aguardou-se a separação das fases uma vez que o acetato de isoamila, assim como o álcool isoamílico, possuem como característica a baixa solubilidade em água. A fase aquosa (mais densa do sistema) foi extraída pelo fundo do balão, levando consigo os compostos que se solubilizaram nesta fase. A fase orgânica foi mantida no funil de separação. Feito isso, repetiu-se por duas vezes a etapa a seguir: Adicionou-se sobre a fase orgânica 25 mL de solução saturada de bicarbonato de sódio para neutralização do meio, já que o meio reacional foi preparado com acético em excesso e com ácido sulfúrico como catalisador. Agitou-se o sistema para homogeneização e novamente a fase aquosa foi extraída pelo fundo do funil, restando no funil apenas a fase orgânica (rica em acetato de isoamila). A Figura 25, ilustra como a fase orgânica se separa da fase aquosa no interior do funil de separação, possibilitando a separação.



Figura 25. Separação líquido-líquido após esterificação de *Fischer*.

Na sequência transferiu-se a fase orgânica para um béquer de 50 mL e adicionou-se 1 g de sulfato de sódio anidro para remoção de residual de água. Então, a mistura foi filtrada em papel filtro e a solução obtida foi preparada para destilação fracionada em coluna de *Vigreux*.

Para destilação da mistura, rica em acetato de isoamila, novamente foi montado o sistema de destilação fracionada, conforme apresentado pela Figura 26. Assim, adicionou-se em um balão de fundo redondo de 100 mL, 40 mL da fase orgânica obtida após etapas de separação líquido-líquido.



Figura 26. Destilação fracionada para separação de acetato de isoamila.

A mistura ebuliu com aproximadamente 125 °C, e foram coletadas para análise por cromatografia gasosa (CG), apenas a fração que evaporou entre as temperaturas de 136 e 142 °C, e essa fração coletada foi denominada de amostra D.

4.6. Cromatografia em fase gasosa (CG)

Para separação e quantificação dos componentes do óleo fúsel, assim como dos padrões analíticos, utilizou-se a metodologia de cromatografia em fase gasosa (CG), assim, foi utilizado um cromatógrafo marca Shimadzu, modelo GC-2010, detector de ionização de chama (DIC), com tempo de corrida de 11,8 min e injeção de 0,5 μL .

As características do equipamento e a metodologia utilizada na sua operação são apresentadas abaixo.

Coluna:

Temperatura = 35 °C

Tempo de Equilíbrio = 2,0 min

Modelo = DB-WAX

Número de série = US5247233H

Temperatura máxima = 250 °C

Comprimento = 30 m

Diâmetro interno = 0,25 mm ID

Espessura do filme = 0,25 μm

Detector de Ionização de chama (DIC)

Temperatura = 250 °C

Gás de arraste = Ar/ H₂

Fluxo de H₂ = 40 mL.min⁻¹ (gás de arraste)

Vazão de arraste = 30 mL.min⁻¹

Fluxo de Ar = 400 mL.min⁻¹

Split/ SPL1

Temperatura = 250 °C

Modo de injeção = split

Gás de Arraste = H₂

Modo de controle de vazão = Linear

Pressão = 56,7 KPa

Fluxo total = 152,1 mL.min⁻¹

Fluxo na coluna = 1,48 mL.min⁻¹

Velocidade linear = 40 cm.s⁻¹

Fluxo de purga = 3 mL.min⁻¹

Razão split = 100

Rampa de aquecimento:

Taxa (°C.min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo de espera (min)
-	35	2,5
10	85	0
50	250	1,0

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Formação de azeótropos entre componentes do óleo fúsel e água

Os diagramas de fases entre os principais componentes do óleo fúsel e água obtidos através do modelo UNIFAC, com auxílio dos simuladores de processo Chemsep e DWSIM estão apresentados nas Figuras 27 a 31.

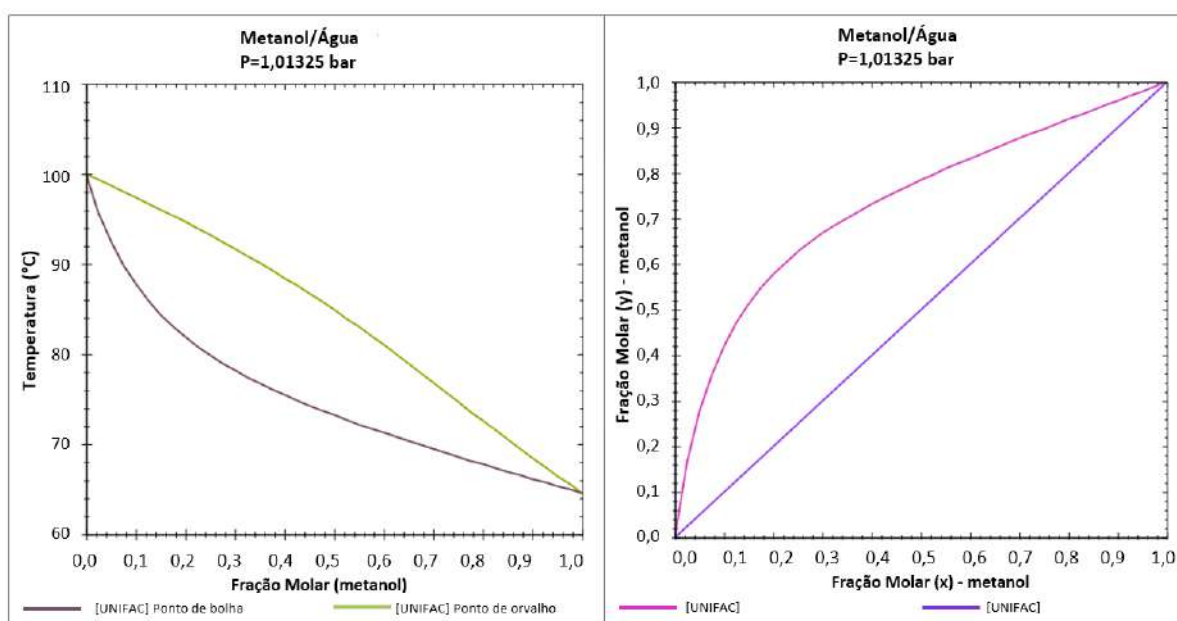


Figura 27. Diagrama de ases. Mistura binária de metanol e água a 1,013 bar.

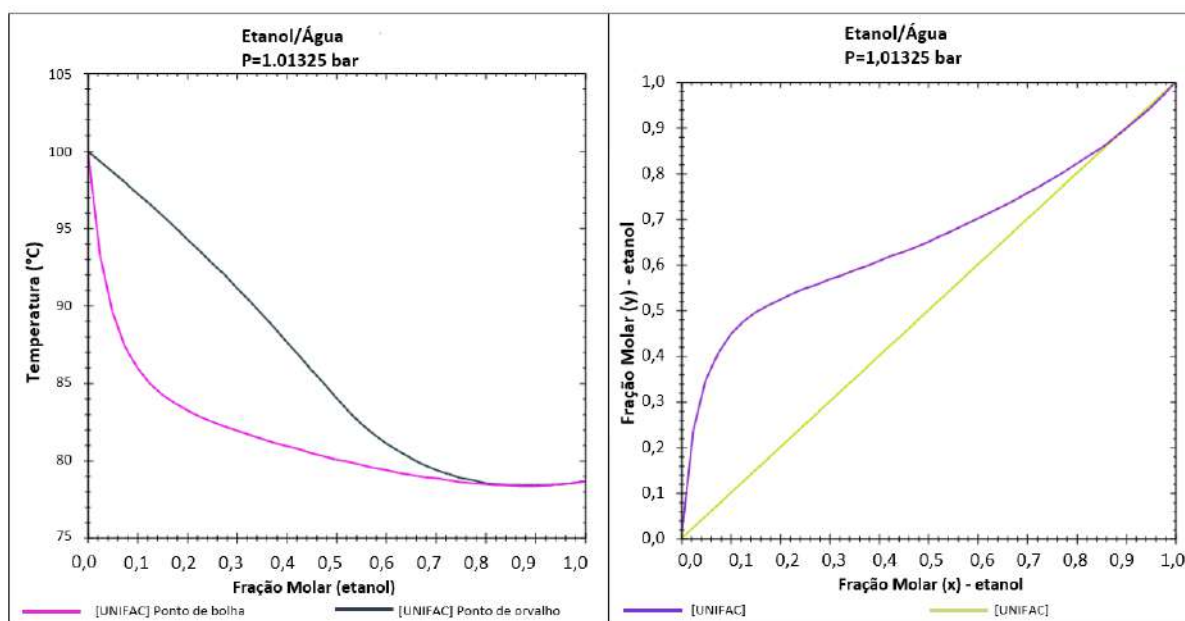


Figura 28. Diagrama de fases. Mistura binária etanol e água a 1,013 bar.

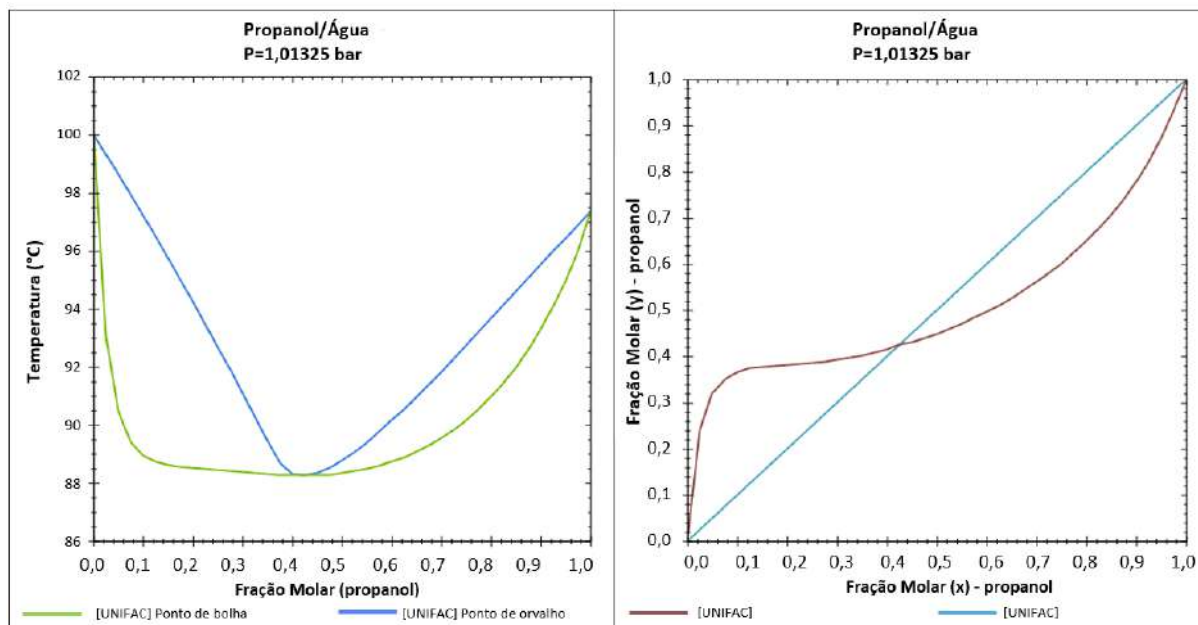


Figura 29. Diagrama de Fases. Mistura binária n-propanol e água a 1,013 bar.

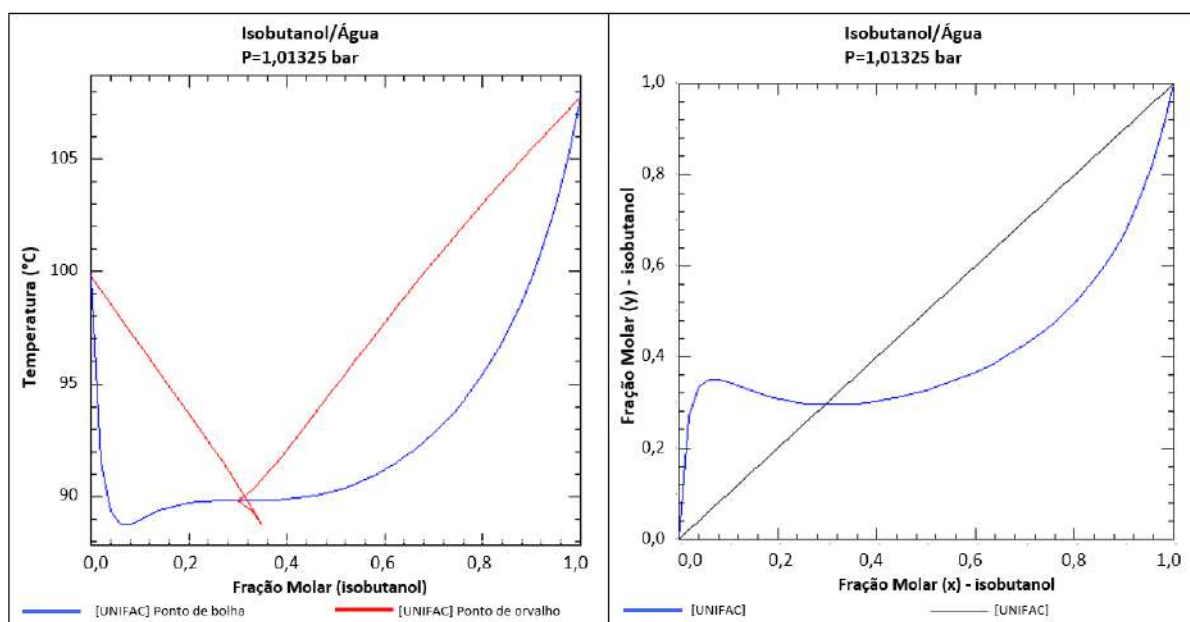


Figura 30. Diagrama de Fases. Mistura binária isobutanol e água a 1,013 bar.

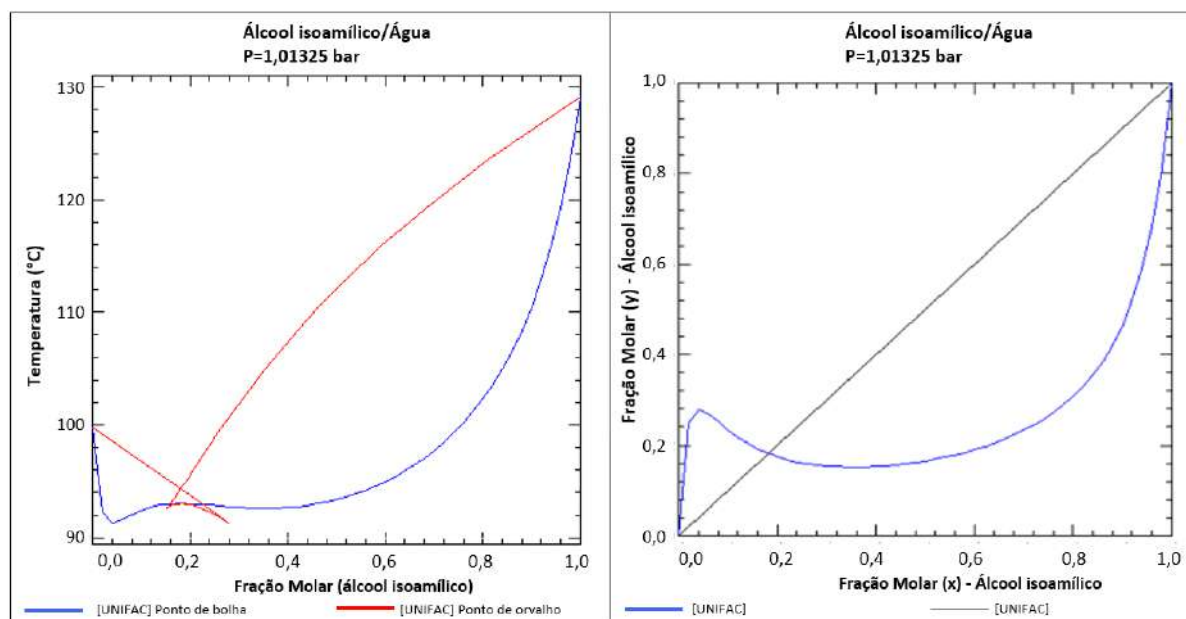


Figura 31. Diagrama de fases. Mistura binária álcool isoamílico e água a 1,013 bar.

Observa-se através dos gráficos acima, que com exceção do metanol, os demais álcoois cujas concentrações são relevantes no óleo fúsel formam azeótropos de mínimo com a água à pressão atmosférica, com concentrações aproximadas obtidas através do modelo UNIFAC apresentadas na Tabela 8, que conforme citado anteriormente se aproximam dos valores dos azeótropos relatados na literatura e apresentados anteriormente na Tabela 6.

Tabela 8. Formação de azeótropos entre álcoois e água a 1,0 atm.

Mistura	Fração molar do álcool no azeótropo	Fração molar da água no azeótropo
Etanol-Água	0,892	0,108
n-propanol-água	0,435	0,565
Isobutanol-água	0,330	0,670
Álcool isoamílico-água	0,182	0,818

A formação destes azeótropos com a água, justifica a necessidade de se remover o máximo de água do sistema prévio à etapa de destilação. Para isso, utilizou-se uma etapa de lavagem do óleo fúsel com uma solução salina, seguida de um sistema de separação líquido-líquido, uma vez que a mistura de óleo fúsel com água possui como característica a formação de duas fases em equilíbrio, sendo uma fase orgânica e uma fase aquosa.

As Figuras 32 a 35, também foram obtidas com auxílio dos *softwares* de simulação de processos (Chemsep e DWSIM), também configurado com a utilização do modelo UNIFAC e apresentam os diagramas de fases entre o álcool isoamílico e os outros principais álcoois que compõem o óleo fúsel.

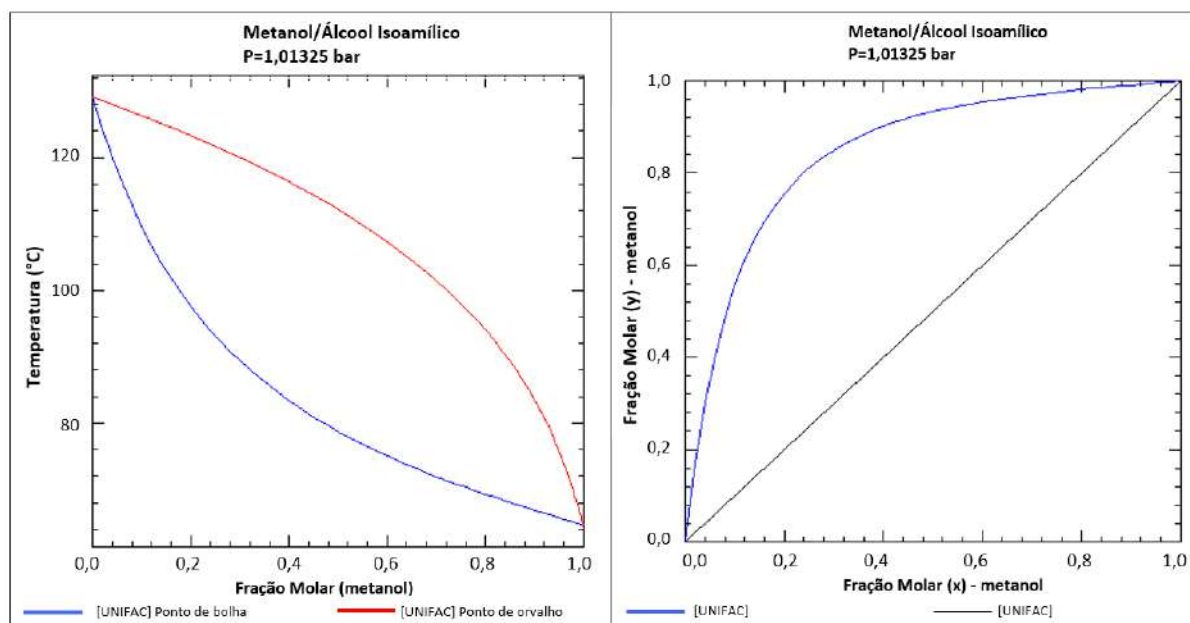


Figura 32. Diagrama de fases. Mistura binária metanol e álcool isoamílico a 1,013 bar.

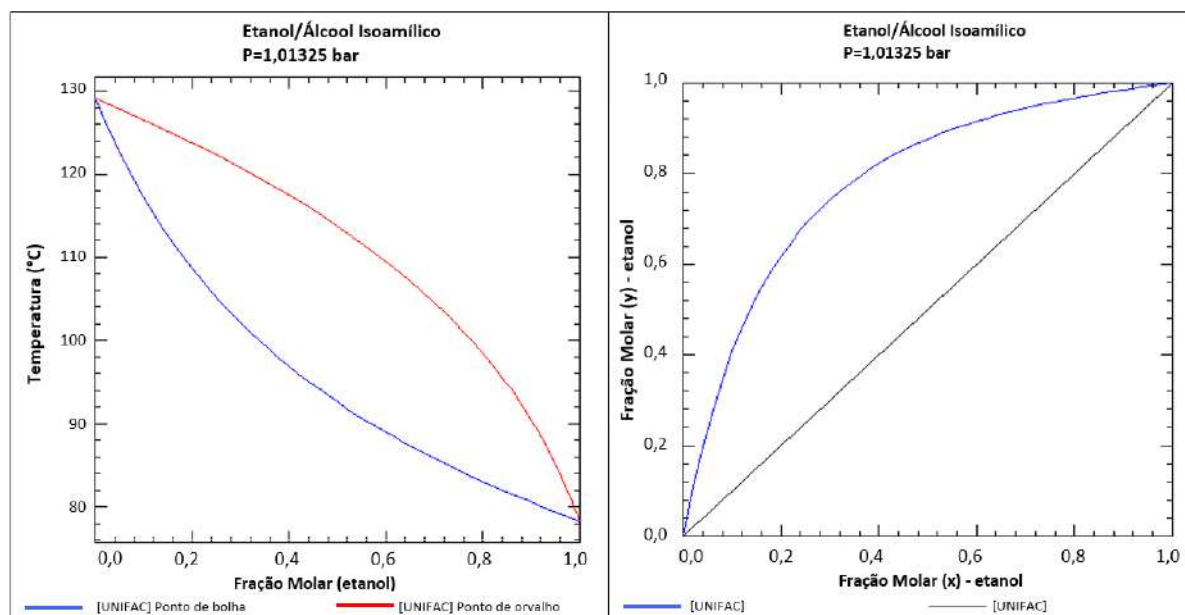


Figura 33. Diagrama de Fases. Mistura binária etanol e álcool isoamílico a 1,013 bar.

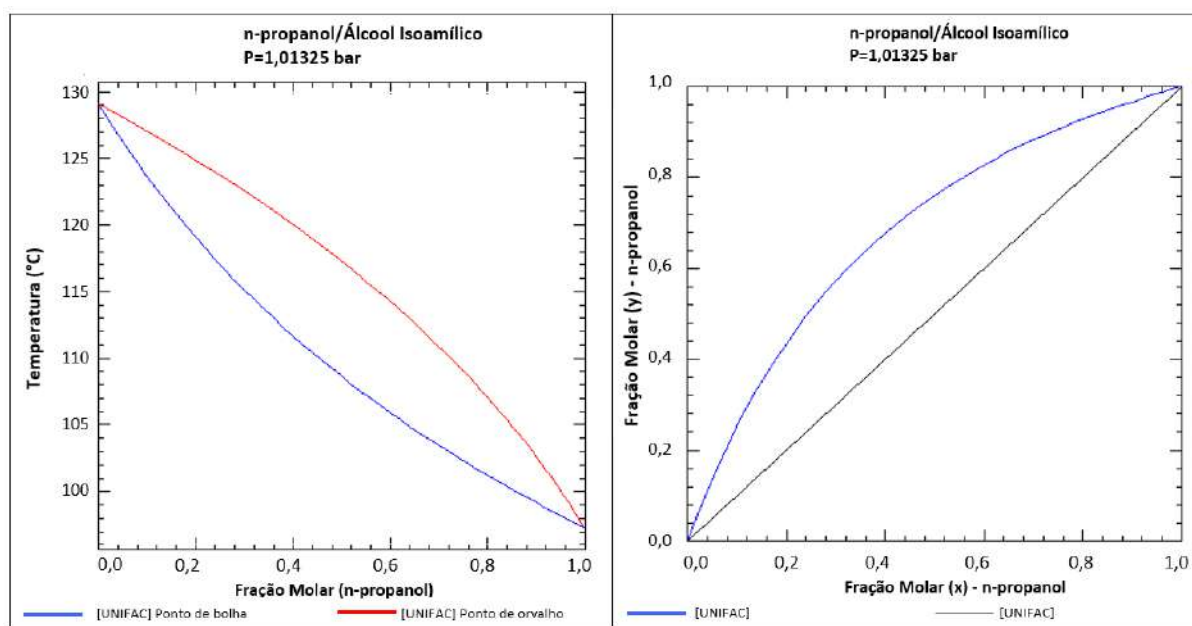


Figura 34. Diagrama de fases. Mistura binária n-propanol e álcool isoamílico a 1,013 bar.

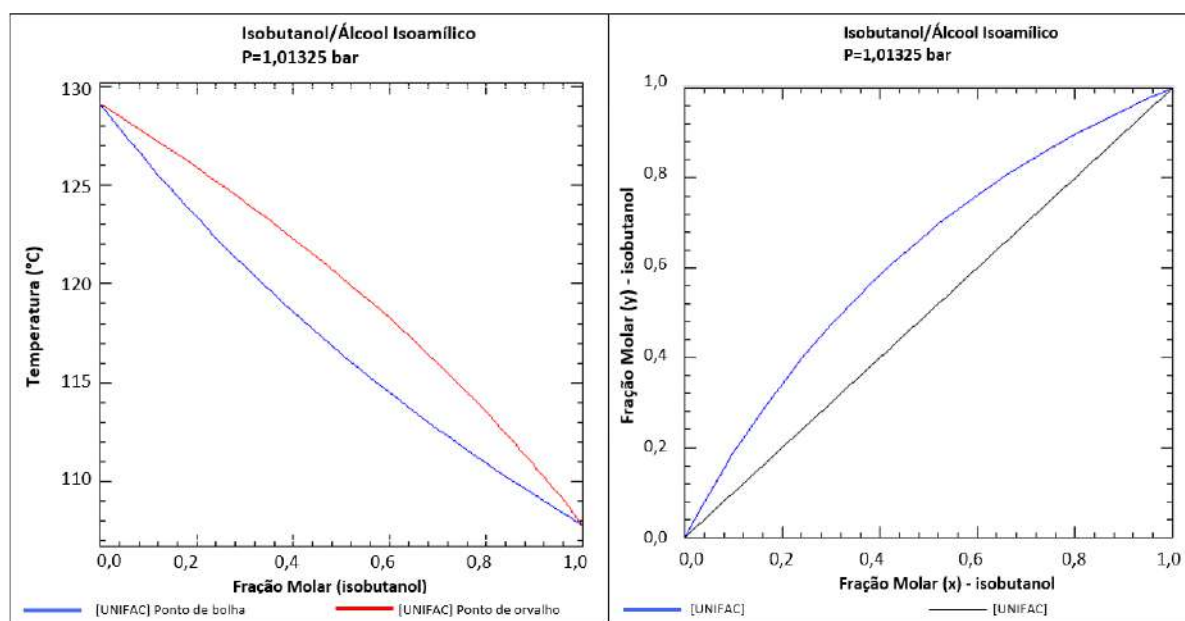


Figura 35. Diagrama de fases. Mistura binária isobutanol e álcool Isoamílico a 1,013 bar.

Ao contrário da mistura com água, o etanol, o n-propanol e o isobutanol não formam azeótropos com o álcool isoamílico favorecendo a separação destes componentes por destilação simples. Além disso, os principais álcoois que compõem o óleo fúsel, o álcool isoamílico é o que apresenta o maior ponto de ebulição, sendo assim, este pode ser extraído em uma coluna de destilação na base da coluna ou nos

primeiros pratos da coluna. Portanto, no laboratório, com a utilização de uma coluna de *Vigreux*, o álcool isoamílico foi a última fração de produtos coletados.

5.2. Método analítico para determinação de álcoois e ésteres

Foi utilizada a técnica de cromatografia em fase gasosa (CG) para a determinação dos compostos de interesse. Após verificar que a coluna cromatográfica escolhida obteve êxito na separação individual de cada padrão analítico em estudo (álcoois e ésteres), foi preparada uma mistura dos 11 componentes (6 álcoois + 5 ésteres), além de acetona, éter etílico (diluentes) e n-octílico (padrão interno).

O n-octanol é similar em estrutura e propriedades físicas aos analitos, no entanto não é encontrado ou é desprezível nas amostras (Tabela 2), permitindo ser utilizado com padrão interno promovendo à separação adequada com precisão e exatidão.

A Figura 36 e a Tabela 8 apresentam o cromatograma com os picos e os tempos de retenção referentes a cada composto analisado (padrões analíticos, diluentes e padrão interno).

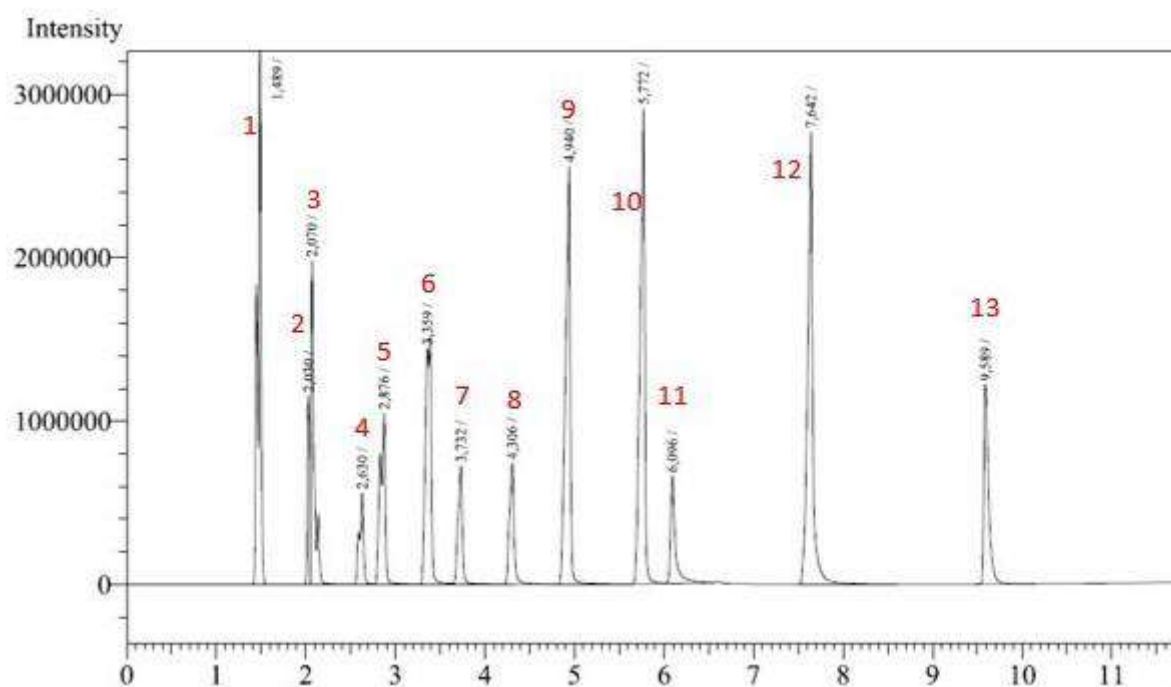


Figura 36. Cromatograma de uma mistura de compostos (padrões analíticos, diluentes e padrão interno) obtido pela técnica de cromatografia em fase gasosa (CG).

Tabela 9. Identificação e tempo de retenção obtido de cromatografia em fase gasosa (CG) de uma mistura de compostos (padrões analíticos, diluentes e padrão interno).

Pico	Componente	Tempo de Retenção (minutos)
1	Éter etílico	1,489
2	Acetato de metila	2,030
3	Acetona	2,070
4	Acetato de etila	2,630
5	Metanol	2,876
6	Etanol	3,359
7	Acetato de n-propila	3,732
8	Acetato de isobutila	4,306
9	Álcool n-propílico	4,940
10	Álcool isobutílico	5,772
11	Acetato de isoamila	6,096
12	Álcool isoamílico	7,642
13	n-octanol	9,589

O método, bem como a coluna se mostram adequados para a análise dos compostos de interesse (padrões analíticos, diluente e padrão interno), uma vez que foram obtidos diversos picos para os álcoois e ésteres com tempos de retenção distintos, isto é, não houve sobreposição ou coeluição dos picos, exceto pela acetona e o acetato de metila. Portanto, como houve coeluição dos picos de acetona e do acetato de metila, optamos por seguir com o éter etílico como diluente.

Para construção das curvas analíticas para determinação das concentrações dos analitos nas amostras do estudo foram realizadas análises cromatográficas em triplicatas dos analitos, com variação de concentração em progressão geométrica inversa com a concentração dos analitos variando de 1,0 M a 0,008 M.

As curvas analíticas obtidas para cada um dos analitos avaliados são apresentados na Tabela 10. As curvas mostraram um ótimo ajuste a um modelo matemático do tipo linear, portanto, foram utilizadas para quantificação das concentrações em cada uma das amostras do estudo.

Tabela 10. Curvas analíticas de padrões analíticos obtidas por cromatografia em fase gasosa (CG).

Analito	t_{ret.} (min)	a	b	R²	Curva Analítica
álcool metílico	3,8930	0,6275	-0,0061	0,9903	$r = 0,6275.[C] - 0,0061$
álcool etílico	2,7110	1,5908	0,0074	0,9900	$r = 1.5908.[C] + 0.0074$
álcool n-propílico	6,0370	2,7490	0,0286	0,9907	$r = 2.749.[C] + 0.0286$
álcool isobutílico	5,2590	3,9816	0,0267	0,9910	$r = 3.9816.[C] + 0.0267$
álcool isoamílico	3,0640	4,9364	0,0234	0,9916	$r = 4,9364.[C] + 0,0234$
acetato de metila	6,3350	1,3918	-0,0070	0,9906	$r = 1,3918.[C] - 0,007$
acetato de etila	4,5000	2,5954	0,0162	0,9905	$r = 2,5954.[C] + 0,0162$
acetato de n-propila	2,1800	3,9878	0,0131	0,9915	$r = 3,9878.[C] + 0,0131$
acetato de isobutila	7,8920	5,3637	-0,0094	0,9909	$r = 5.3637.[C] - 0.0094$
acetato de isoamila	3,6040	5,4032	-0,0990	0,9891	$r = 5,4032.[C] - 0.0990$

5.3. Purificação do álcool isoamílico

As amostras de óleo fúsel coletadas nas usinas foram analisadas por CG, e as suas respectivas concentrações dos principais componentes calculadas e apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Concentrações dos componentes das amostras de óleo fúsel.

Compostos	Concentração (g.L⁻¹)		
	Usina 1	Usina 2	Usina 3
Metanol	27,4	8,2	9,1
Etanol	61,1	99,6	81,0
n-propanol	22,7	29,4	27,3
Isobutanol	72,0	71,0	73,0
Álcool isoamílico	320,4	373,2	371,2
Acetato de isoamila	3,1	3,3	3,21

Os valores obtidos se aproximam dos dados encontrados na literatura e apresentados anteriormente na Tabela 2.

Como descrito no item 4.3, foi realizada uma etapa de refino do óleo fúsel, para eliminar os compostos solúveis em água, visto que em cada usina a etapa de decantação do óleo fúsel é realizada em diferentes condições de processo, as amostras obtidas de óleo fúsel refinado foram também analisadas por CG e os resultados das concentrações apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Concentrações dos componentes das amostras de óleo fúsel refinado.

Compostos	Concentração (g.L ⁻¹)		
	Usina 1	Usina 2	Usina 3
Metanol	6,4	4,5	3,2
Etanol	27,8	22,1	19,6
n-propanol	28,2	29,5	29,0
Isobutanol	93,2	73,4	78,3
Álcool isoamílico	388,5	385,1	394,8
Acetato de isoamila	2,9	2,9	2,8

Os resultados da Tabela 12 mostram que as concentrações de metanol e etanol foram diminuídas em aproximadamente 76,5% e 54,5%, respectivamente, no entanto, a concentração do álcool isoamílico resultou em aumento de 20%. Os outros álcoois permaneceram com concentrações semelhantes após o processo de refino do óleo fúsel. O processo de refino do óleo fúsel resultou na eliminação de compostos solúveis em água e conseqüentemente promoveu o aumento da concentração do álcool isoamílico, portanto a etapa de refino foi realizada com sucesso.

Com as densidades obtidas para as amostras de óleo fúsel e óleo fúsel refinado quantificou-se o percentual de álcool isoamílico e a massa de álcool isoamílico nestas amostras, respectivamente. Os valores são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Percentual e massa de álcool isoamílico nas amostras de óleo fúsel.

	Óleo fúsel				Óleo fúsel refinado			
	Volume (mL)	Densidade (g.L ⁻¹)	Álcool isoamílico (%m/m)	Álcool isoamílico (g)	Volume (mL)	Densidade (g.L ⁻¹)	Álcool isoamílico (%m/m)	Álcool isoamílico (g)
Usina 1	400	851,0	37,6	128,2	307	850,3	45,7	119,3
Usina 2	400	829,1	45,0	149,3	382	823,7	46,7	147,1
Usina 3	400	847,0	43,8	148,5	369	846,2	46,6	145,7

A Tabela 14 apresenta os volumes obtidos após a primeira destilação do óleo fúsel refinado, com as frações coletadas que destilaram até 125 °C, entre 125 e 132 °C e o volume restante que não destilou até 132 °C, ou seja, permaneceu no balão volumétrico.

Tabela 14. Volumes obtidos na primeira destilação do óleo fúsel refinado.

	Óleo fúsel refinado destilado (mL)	Volume destilado (até 125 °C) (mL)	Volume destilado (125 °C a 132 °C) (mL)	Fundo do balão volumétrico (>132 °C) (mL)
Usina 1	307,0	153,6	141,9	11,4
Usina 2	382,0	203,0	168,3	10,6
Usina 3	369,0	181,5	166,4	20,9

O produto de interesse obtido após a primeira destilação, destilado entre 125 e 132 °C foi coletado e submetido à uma segunda destilação fracionada com intuito de obter frações com maiores concentrações de álcool isoamílico. Nesta segunda destilação fracionada, os produtos destilados foram classificados da seguinte forma: amostras: A, B e C, conforme apresentado na Tabela 6. A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos para cada uma das amostras e suas respectivas faixas de temperatura de coleta.

Tabela 15. Resultados obtidos da segunda destilação do óleo fúsel refiando, por faixa de temperatura.

	Volume inicial (mL)	Massa Inicial (g)	Amostra	Faixa de Temperatura	Volume (mL)	Massa (g)	Densidade (g.L ⁻¹)	pH
Usina 1	141,9	114,9	Amostra A	125 – 127 °C	37,0	30,1	815,6	6,9
			Amostra B	127 – 129 °C	83,1	67,0	805,8	6,8
			Amostra C	129 – 132 °C	21,9	17,8	813,9	6,9
Usina 2	168,3	134,3	Amostra A	125 – 127 °C	59,7	48,8	817,7	7,0
			Amostra B	127 – 129 °C	86,1	69,2	804,0	7,1
			Amostra C	129 – 132 °C	20,0	16,3	813,8	6,9
Usina 3	166,4	132,5	Amostra A	125 – 127 °C	53,6	43,9	819,4	6,9
			Amostra B	127 – 129 °C	87,3	71,0	812,9	7,0
			Amostra C	129 – 132 °C	21,6	17,6	816,7	7,0

As amostras A, B e C de cada usina também foram analisadas por CG e as concentrações dos componentes foram calculadas utilizando-se as curvas analíticas obtidas anteriormente (Tabela 10). Com o valor da densidade de cada amostra, obteve-se também o percentual de cada componente em cada uma das amostras de cada usina. Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Concentrações e percentuais mássicos dos componentes nas amostras destiladas de óleo fúsel refinado.

Componente	Amostra A			Amostra B			Amostra C		
	Usina 1	Usina 2	Usina 3	Usina 1	Usina 2	Usina 3	Usina 1	Usina 2	Usina 3
Etanol (g.L ⁻¹)	8,1	1,6	1,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Álcool n-propílico (g.L ⁻¹)	32,1	11,9	12,9	5,5	0,9	4,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acetato de isoamila (g.L ⁻¹)	<LOQ	4,9	<LOQ	3,6	3,8	4,0	4,5	3,9	4,1
Álcool isobutílico (g.L ⁻¹)	142,3	110,3	128,3	65,3	36,7	58,7	6,9	4,2	6,6
Álcool isoamílico (g.L ⁻¹)	557,4	623,1	675,4	730,3	729,2	745,6	733,2	708,2	762,2
Densidade (g.L ⁻¹)	815,6	817,7	819,4	805,8	804,0	812,9	813,9	813,8	816,7
Etanol (%)	1,0	0,2	0,2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
n-propanol (%)	3,9	1,5	1,6	0,7	0,1	0,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acetato de isoamila	<LOQ	0,6	<LOQ	0,5	0,5	0,5%	0,6	0,5	0,5
Isobutanol (%)	17,4	13,5	15,7	8,1	4,6	7,2	0,9	0,5	0,8
Álcool isoamílico (%)	68,3	76,2	82,4	90,6	90,7	91,7	90,1	87,0	93,3
Outros (%)	9	8	0,1	0,1	4	0,1	8	12	5

<LQO = valor inferior ao limite de quantificação.

Com as concentrações calculadas, densidades e massas obtidos para cada amostra, foi calculado o rendimento da purificação de álcool isoamílico em relação à amostra coletada na usina e em relação ao óleo fúsel refinado. Os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Massas, percentuais e rendimentos de purificação de álcool isoamílico de óleo fúsel.

Componente	Usina 1			Usina 2			Usina 3		
	Massa de óleo fúsel (g)	340,4			331,6			338,8	
Massa de álcool isoamílico no óleo fúsel (g)	128,2			149,3			148,5		
Percentual mássico de álcool isoamílico no óleo fúsel (%)	37,7			45,0			43,8		
Massa óleo fúsel refinado (g)	261,0			314,6			312,3		
Álcool isoamílico no óleo fúsel refinado (g)	119,3			147,1			145,7		
Percentual mássico de álcool isoamílico no óleo fúsel refinado (%)	45,7			46,7			46,6		
Amostra	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Massa de cada fração (g)	30,1	67,0	17,8	48,8	69,2	16,3	43,9	71,0	17,6
Massa total (A+B+C) (g)	114,9			134,3			132,5		
Massa isoamílico por amostra destilada (g)	20,6	60,7	16,0	37,2	62,8	14,2	36,2	65,1	16,5
Percentual mássico de álcool isoamílico por faixa (%)	68,3	90,6	90,1	76,2	90,7	87,0	82,4	91,7	93,3
Massa total de álcool isoamílico (A+B+C) (g)	97,3			114,1			117,8		
Rendimento mássico da purificação de álcool isoamílico em relação ao óleo fúsel (%)	75,9			76,5			79,3		
Rendimento mássico da purificação de álcool isoamílico em relação ao óleo fúsel refinado (%)	81,6			77,6			80,8		
Percentual mássico de álcool isoamílico em relação ao óleo fúsel refinado (%)	37,3			36,3			37,7		

Os resultados obtidos na Tabela 16, indicam que o procedimento de purificação do álcool isoamílico foi eficiente e reforça a importância de uma etapa de refino do óleo fúsel, visto que em um processo industrial, o efluente do processo de refino do óleo fúsel (água de lavagem ou água fraca) é retornado para a dorna volante e se junta ao vinho que é alimentado novamente na destilaria.

Em um processo contínuo de destilação em escala industrial, é esperado que sejam obtidos rendimentos superiores aos encontrados na Tabela 16 e concentrações de álcool isoamílico próximos das amostras B, ou seja, em torno de 91% (m/m), pois o produto é retirado de forma contínua, na região da coluna que encontra-se exatamente na temperatura de interesse, sem contaminação cruzada e com menores perdas de processo, e por este motivo, foram essas as amostras selecionadas para o processo de síntese de acetato de isoamila.

Por fim, foi evidenciado em laboratório durante a primeira das destilações fracionadas, a formação de um corpo de fundo no balão volumétrico com aspectos que lembram algum tipo de óleo ou graxa e, nos cromatogramas das últimas parcelas coletadas do álcool isoamílico purificado (amostras C) também foi possível notar pequenos picos após o pico final (álcool isoamílico). Estes pequenos picos, assim

como o corpo de fundo formado no balão, provavelmente são referentes a álcoois com cadeias com mais de 5 carbonos que possuem concentrações muito baixas na composição do óleo fúsel e não foram identificados neste trabalho.

5.4. Síntese do acetato de isoamila

Para cada uma das reações de síntese de acetato de isoamila, realizadas com 30 mL de amostras ricas em álcool isoamílico (amostra B), obteve-se, após a última destilação fracionada (item 4.5), as amostras descritas neste estudo como amostras D, com os resultados quantitativos apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Quantificação das amostras de acetato de isoamila sintetizado.

	Amostra D		
	Volume (mL)	Densidade (g.L ⁻¹)	Massa (g)
Usina 1	36,7	868,5	31,9
Usina 2	38,2	879,5	33,6
Usina 3	38,0	875,0	33,3

Estas amostras foram submetidas a análises por CG para determinação das concentrações de acetato de isoamila e dos demais componentes presentes, e os resultados são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Concentração e percentual mássico dos componentes nas amostras de acetato de isoamila (amostras D).

Componente	Usina 1	Usina 2	Usina 3
Álcool etílico (g.L ⁻¹)	<LOQ	<LOQ	2,3
Acetato de Isobutila (g.L ⁻¹)	11,2	21,8	62,1
Álcool Isobutílico (g.L ⁻¹)	0,8	1,6	3,0
Álcool Isoamílico (g.L ⁻¹)	27,1	17,6	38,1
Acetato de Isoamila (g.L ⁻¹)	550,4	519,3	502,2
Densidade (g.L ⁻¹)	868,5	879,5	875,0
Álcool etílico (%)	<LOQ	<LOQ	0,3
Acetato de Isobutila (%)	1,3	2,5	7,1
Álcool Isobutílico (%)	0,1	0,2	0,3
Álcool Isoamílico (%)	3,1	2,0	4,4
Acetato de Isoamila (%)	63,4	59,0	57,4

<LQO = valor inferior ao limite de quantificação.

Conforme estequiometria da reação de esterificação, o álcool isoamílico como reagente limitante, para cada 1 grama de álcool isoamílico consumido, é formado aproximadamente 1,477 gramas de acetato de isoamila.

Obtendo-se as concentrações de acetato de isoamila, as concentrações de álcool isoamílico (determinadas nas amostras de álcool isoamílico purificado), e o balanço estequiométrico, calculou-se então o rendimento da síntese de acetato de isoamila, cujos valores são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Massas, percentuais e rendimento mássicos da síntese de acetato de isoamila.

	Amostra B - Álcool isoamílico purificado			Amostra D - Acetato isoamila					
	Volume (mL)	Massa (g)	Álcool Isoamílico (g)	Volume (mL)	Massa (g)	Acetato de isoamila (g)	Acetato de Isoamila (%)	Acetato de isoamila estequiometria (g)	Rendimento (%)
Usina 1	30,0	24,2	21,9	36,7	31,9	20,2	63,4	32,4	62,5
Usina 2	30,0	24,1	21,9	38,2	33,6	19,8	59,8	32,3	61,4
Usina 3	30,0	24,4	22,4	38,0	33,3	19,1	57,4	33,0	57,8

A partir destes dados, estimou-se por extrapolação linear a quantidade de acetato de isoamila que pode ser produzido para cada 100 gramas de óleo fúsel refinado, com os as concentrações de álcool isoamílico obtidas em cada uma das amostras (A, B e C) de cada usina e com o rendimento do processo de síntese de acetato de isoamila. Os valores são apresentados abaixo na Tabela 21.

Tabela 21. Produção de acetato de isoamila por 100 gramas de óleo fúsel refinado.

	Óleo fúsel refinado (g)	Álcool isoamílico purificado (%)	Acetato de isoamila produzido (g)	Rendimento de síntese de acetato de isoamila (%)
Usina 1	100,0	37,3	23,3	62,5
Usina 2	100,0	36,4	22,3	61,4
Usina 3	100,0	37,7	21,8	57,8

O rendimento aproximado de obtenção de acetato de isoamila a partir de álcool isoamílico refinado é de 60,6% (m/m), resultado similar ao reportado na literatura, devido ao equilíbrio da reação química. Por fim, considerando o percentual de álcool isoamílico obtido do óleo fúsel refinado e o rendimento da reação de esterificação, obtivemos um valor médio de rendimento global de 22,5% (m/m) de acetato de isoamila, ou seja, a cada 100 gramas de óleo fúsel refinado, conseguimos sintetizar aproximadamente 22,5 gramas de acetato de isoamila.

Por fim, após a reação de esterificação e o tratamento da solução com água destilada e solução de bicarbonato de sódio saturada, originam-se soluções aquosas com elevadas concentrações de ácidos e sais (após a neutralização) que não foram estudadas e precisam ser mais bem avaliadas para que se tenha uma destinação correta ou reaproveitamento destes resíduos.

6. CONCLUSÃO

Diante do exposto na presente dissertação pode-se concluir:

- Os álcoois cujas concentrações são relevantes no óleo fúsel apresentaram formação de azeótropos de mínimo com a água à pressão atmosférica aproximando-se dos valores dos azeótropos relatados na literatura;
- Foram obtidos em média de 37,1% (m/m) de álcool isoamílico nas amostras de óleo fúsel refinado, o que equivale a aproximadamente 80% (m/m) do valor da concentração de álcool isoamílico contida no óleo fúsel não refinado (original);
- Foi possível obter amostras com elevadas concentrações de álcool isoamílico, (acima de 80%, m/m), evidenciando que a metodologia aplicada é adequada para realização do processo de purificação;
- Contudo, em um processo contínuo, que ocorre em estado estacionário no interior de uma coluna de múltiplos estágios, o fracionamento não ocorre desta forma, com consecutivos cortes na coleta de condensado destilado de acordo com a temperatura do topo da coluna, e sim, pelo monitoramento da temperatura e da pressão em diferentes regiões da coluna e realizando-se a extração na fase líquida de forma automática apenas no local que a temperatura está dentro da faixa de interesse, possibilitando a extração de álcool isoamílico com concentrações ainda mais elevadas (acima de 90%,m/m);
- O rendimento médio de acetato de isoamila produzido a partir de álcool isoamílico previamente purificado foi de 60,6% (m/m), similar aos valores encontrados na literatura;
- O rendimento global de obtenção de acetato de isoamila foi de 22,5% (m/m), ou seja, a cada 100 gramas de óleo fúsel refinado, foi possível sintetizar aproximadamente 22,5 gramas de acetato de isoamila;
- A princípio este resultado se mostra interessante, uma vez que encontramos valores de comercialização para o álcool isoamílico de aproximadamente R\$ 25,00 por litro (agosto de 2023). Este valor é mais que 10 vezes superior ao valor de comercialização média do litro do óleo fúsel pelas usinas que é próximo ao valor do litro do etanol hidratado combustível comercializado, o

que indica que os métodos empregados para separação de álcool isoamílico e síntese de acetato de isoamila em laboratório possuem elevado potencial de expansão para uma escala piloto e também no futuro a possibilidade da construção de uma planta em escala industrial para obtenção de álcool isoamílico e acetato de isoamila a partir de óleo fúsel, minimizando gastos com transportes e concentrando as operações em um mesmo parque industrial;

- No entanto, cabe ressaltar que para conclusão da análise de viabilidade econômica, ainda é necessário a realização de estudos em escala piloto para aprimoramento dos balanços energéticos, além de estudos de como se comportarão os materiais utilizados para fabricação dos equipamentos, principalmente os materiais empregados para confecção do reator que será empregado na esterificação de *Fischer* que, devido à catálise ácida e à utilização de ácido acético como reagente, serão submetidos à operação em pH ácido. Além disso, é interessante que sejam avaliados o descarte dos resíduos gerados neste processo;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDALA, T. O. **Análise comparativa dos processos de produção de etanol anidro**. 2017. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.
- ABDULLAH, B. et al. Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, n. 4, p. 37-50, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.018>. Acesso em: 10 jan. de 2023.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). Resolução ANP nº 907, de 18 de novembro de 2022. Dispõe sobre as especificações do etanol combustível e suas regras de comercialização em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 220, p. 71, 23 nov. 2022.
- BATISTA, F. R. M. **Estudo do processo de destilação alcoólica contínua: simulação de plantas industriais de produção de álcool hidratado, álcool neutro e cachaça**. 2008. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- BRAGA, V. S. **A Influência da temperatura na condução de dois processos fermentativos para produção de cachaça**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agronomia “Luiz de Queiróz”, Piracicaba, 2006.
- BUCHSPIES, B.; KALTSCHMITT, M. A consequential assessment of changes in greenhouse gas emissions due to the introduction of wheat straw ethanol in the context of European legislation. **Applied Energy**, v. 211, n. set. 2017, p. 368– 381, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.105>. Acesso em: 10 jan. de 2023.
- CAVARZAN, G. M. Economia, discurso e poder: os bastidores políticos do segundo plano nacional de desenvolvimento (II PND). **Revista Aedos**, [s. l.], v. 1, n. 1, 2008.
- CONAB. **Produção de etanol de milho avança no país como opção sustentável e de valor agregado**. Brasília: Conab, 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/agricultura-e-pecuaria/2021>. Acesso em: 10 jan. de 2023.
- CORRÊA, J. J. et al. Liquid-Vapor equilibrium thermodynamics of the fusel oil: a case study – **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.16, n. 29, 2019.
- COSTA, T. S.; ORNELAS, D. L.; GUIMARÃES, P. I. C.; MERÇON, F. Confirmando a Esterificação de Fischer por meio dos aromas. **Química Nova na Escola**, n. 19, p. 36-38, maio 2004.
- DE SOUZA, F. B. **Obtenção de aditivo para diesel a partir do óleo fúsel**. 2022. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2022.
- ELIAS, M. A. Determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita em sistema etanol água-sal por microextração em fase sólida-GCFID. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1177-1181, 2014.
- FELTRE, R. **Química**: química orgânica. 6. ed. São Paulo: Moderna, 2004.

- FERREIRA, A. R. **Ésteres sintéticos derivados do ácido 3-metil-4-nitrobenzoico e avaliação de sua atividade antifúngica**. 2018. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, PB, 2018.
- FERREIRA, M. C. **Estudo do processo de destilação do óleo fúsel**. 2012. 228 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- GOLÇALVES, F. O. **Análise da produção de etanol visando soluções para melhorar a eficiência econômica e ambiental**. 2020. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2020.
- JACQUES, K. A.; LYONS, T. P.; KELSALL, D. R. **The alcohol textbook**. 4. ed. Nottingham: University Press, 2003.
- JOPPERT, L. C. **Análise da substituição energética de bagaço de cana-de-açúcar por biogás produzido a partir de resíduos de usinas de açúcar e álcool para produção de etanol 2G**. 2019. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2019.
- KADIR, S. et al. Liquid-liquid equilibria of the ternary systems 3-methyl-1-butanol + ethanol + water and 2-methyl-1-propanol + ethanol + water at 293.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 4, 2008.
- KISTER, H. Z. **Distillation Design**. Alhambra: McGraw Hill, 1992. cap. 1, p. 3 - 16.
- MARINHO, L. H. N. et al. Viabilidade técnica e econômica de uso do óleo fúsel em mistura com o etanol combustível. *In*: Encontro de Pesquisa e Inovação da Embrapa Agroenergia, 6., 2020, Brasília, DF. **Anais [...]**. Brasília, DF: Embrapa, 2020. p. 267-272.
- MONTOYA, N. et al. Colombian fusel oil. **Ingeniería e Investigación**, v. 36, n. 2, p. 21-27, 24 ago. 2016.
- NEVES, A. A. S. A. S. **Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para a produção de biodiesel na área metropolitana do Porto**. 2008. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – FEUP, Porto, 2008.
- NYARI, N. L. D. et al. Processo enzimático para produção de acetato de isoamila livre de solvente orgânico, **Brazilian Journal of Food Research**, Campo Mourão, v. 10 n. 1, p. 129-148, 2019.
- NORDSTRÖM, K. Formation of esters, acids and alcohols from alfa-keti acids by brewer's yeast. **Journal of the Institute of Breweing**, London, v. 69, p.483-495, 1963.
- OLIVEIRA, C. A.; SOUZA, A. C. J.; SANTOS, A. P. B.; SILVA, B. V.; LACHTER, E. R.; PINTO, A. C. Síntese de ésteres de aromas de frutas: um experimento para cursos de graduação dentro de um dos princípios da química verde. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v.6, n.1, p.152-167, jan/fev 2014.
- OLIVEIRA, M. A. D.; BARBOSA, N. A.; GIATI, T. M. **Simulação da obtenção de álcool isoamílico a partir do óleo fúsel via destilação**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) Universidade São Francisco, Campinas, 2016.

OXITENO S/A Indústria e comércio. **Ficha de Segurança de Matéria-prima**. Propriedades físico-químicas do óleo fúsel. 5 f. 2008. Disponível em: <https://www.santos.sp.gov.br>. Acesso em: 24 mar. de 2023.

OXITENO S/A Indústria e comércio. **Boletim Técnico**: acetato de isopentila. 2014. Disponível em: <https://www.yumpu.com/pt/document/view/28813305/acetato-de-isopentila-oxiteno>. Acesso em: 24 mar. de 2023f.

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

PAULILLO, L. F.; MELLO, F. O. T.; VIAN, C. E. F. Análise da competitividade das cadeias de agroenergia no Brasil. *In*: BUAINAIN, A. M.; BATALHA, M. O. (Coord.). **Análise da competitividade das cadeias agroindustriais brasileiras**. São Carlos: DEP-UFSCAR/IEUNICAMP, fev. 2006. 119 p. (Projeto MAPA/IICA).

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

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineering Handbook**. 7th ed. New York: McGraw-Hill Companies, 1997.

PINTO, G. M. F. **Química orgânica prática: análise de compostos orgânicos**. 2006. Apostila. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

POVEDA, M. M. R. **Análise econômica e ambiental do processamento da vinhaça com aproveitamento energético**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2014.

SILVA, J. B. **Produção de acetato de isoamila via esterificação enzimática em sistema livre de solvente**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI Erechim, 2014

SILVA, R. S. **Avaliação técnica da utilização do óleo fúsel, subproduto da produção de etanol da cana-de-açúcar**: revisão. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, PB, 2019.

SILVA, R. O. et al. Multi-objective optimization of an industrial ethanol 87 distillation system for vinasse reduction: a case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 956–963, maio. 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652618304980>. Acesso em: 10 jan. 2021.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. **Introdução à termodinâmica de engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. Ácidos Carboxílicos e seus derivados, adição-eliminação nucleofílica no carbono acílico. *In*: SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. Cap. 17, p. 101-106.

WEI, J. et al. Branched-chain 2-keto acid decarboxylases derived from *Psychrobacter*. **Fems Microbiology Letters**, v. 346, n. 2, p. 105-112, agosto 2013. DOI: 10.1111/1574-6968.12208.

UNICAdata – Observatório da Cana e Bioenergia. **Histórico de produção e moagem**. 2023. Disponível em: <https://observatoriodacana.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2>. Acesso em: 11 abril 2023.