

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO FÚSEL OBTIDO DA DESTILAÇÃO DO ETANOL

Leandro AUGUSTO FERREIRA, Patrícia CAVANI MARTINS DE MELLO

lee_nrt@hotmail.com, patricia_cavani@hotmail.com

RESUMO: O óleo fúsel, é a fração menos volátil obtida no processamento do álcool combustível. É um subproduto produzido na fermentação alcoólica e retirado nas colunas de retificação, na taxa de média de 0,1 a 0,5 litros por 100 litros de álcool produzido. Pode ser utilizado na indústria em diferentes aplicações, sendo a principal a obtenção de álcool isoamílico. O objetivo deste trabalho foi caracterizar quimicamente o óleo fúsel obtido da destilação do etanol, para verificar seu potencial de utilização como fluido de corte para processos de usinagem, já que biolubrificantes tem apresentado interesse tecnológico, em relação aos lubrificantes minerais convencionais. O óleo fúsel foi obtido de uma unidade industrial sucroalcooleira localizada na cidade de Tarumã (SP) e submetido à análises físico químicas de cromatografia gasosa para quantificação (% v/v) de acetal, álcool n-amílico, ésteres (acetato de etila), isobutanol, isopropanol, n-butanol, n-propanol, viscosidade cinemática, demulsibilidade, cor ASTM, índice de acidez total e densidade relativa e pH. Os resultados apresentaram conteúdos de álcoois, sendo o n-propanol o álcool superior mais presente. A amostra apresentou um índice de demulsibilidade baixo, o que pode comprometer sua capacidade de separação de água. A impossibilidade de realização do ensaio de viscosidade cinemática, em função do baixo ponto de ebulição, também demonstra comprometimento quanto à sua utilização como refrigerante, papel importante dos óleos lubrificantes. Quanto ao pH, a amostra apresentou-se neutra, já que o resultado observado foi de 7,3.

PALAVRAS CHAVE: óleo fúsel, fluido de corte, álcoois superiores, álcool iso-amílico.

ABSTRACT: The fusel oil is the least volatile fraction obtained in the processing of fuel alcohol. It is a by-product produced in the alcoholic fermentation and withdrawn in the rectification columns, at the average rate of 0.1 to 0.5 liters per 100 liters of alcohol produced. It can be used in the industry in different applications, the main one being isoamyl alcohol. The objective of this work was to characterize chemically the fusel oil obtained from the distillation

of ethanol, to verify its potential of use as cutting fluid for machining processes, since biolubrificantes has presented technological interest, in relation to the conventional mineral lubricants. Fusel oil was obtained from a sugar and alcohol industry located in the city of Tarumã (SP) and subjected to physical chemical analysis of gas chromatography for quantification (% v / v) of acetal, n-amyl alcohol, esters (ethyl acetate), isobutanol, isopropanol, n-butanol, n-propanol, kinematic viscosity, demulsibility, ASTM color, total acidity index and relative density and pH. The results presented alcohols content, with n-propanol being the highest alcohol present. The sample had a low demulsibility index, which may compromise its ability to separate water. The impossibility of carrying out the kinematic viscosity test, as a function of the low boiling point, also shows a compromise in its use as a refrigerant, an important role for the lubricating oils. As for pH, the sample was neutral, since the observed result was 7.3.

KEYMORDS: fusel oil, shear fluid, higher alcohols, iso-amyl alcohol.

1 - Introdução

A produção de álcool etílico no Brasil como fonte alternativa de combustível obteve forte impulso a partir da década de 70, devido às políticas públicas implantadas no setor como consequência da crise do petróleo (FERREIRA, 2011). Desde então, a produção de etanol tem crescido nos últimos anos, visando não apenas suprir a demanda do país, mas também a economia nacional, como produto de exportação (MARIANO, 2016).

Segundo a União da Indústria da Cana de Açúcar (UNICA, 2015), a produção de etanol na safra 2016/2017, deve chegar a 28,70 bilhões de litros. Deste volume, entre 10,80 e 11,00 bilhões de litros serão de etanol anidro e entre 16,70 e 17,70 bilhões de litros de etanol hidratado.

Durante o processo de fabricação de etanol ocorre a geração de diversos resíduos, dentre eles o óleo fúsel, sendo esse a fração menos volátil obtida no processamento do álcool combustível. É um subproduto produzido na fermentação alcoólica e retirado nas colunas de retificação, na taxa de média de 0,1 a 0,5 litros por 100 litros de álcool produzido (AZANIA et al., 2007). Uma usina de porte médio pode alcançar até 1,5 milhões de litros por dia (PÉREZ, CARDOSO E FRANCO, 2001).

O óleo fúsel pode ser utilizado na indústria em diferentes aplicações, dentre elas a fabricação de cosméticos e medicamentos. No entanto sua principal aplicação é na obtenção de álcool isoamílico, sendo esse matéria-prima para a síntese de acetato de amila ou isoamila, frequentemente usados como fixador para perfumes (GÜVENÇ et al., 2007),

Usinagens são processos utilizados na manufatura em geral, conferindo forma, dimensões e acabamento superficial de peças, através da remoção de cavaco com auxílio de uma ferramenta de corte. Os fluidos de corte são utilizados na usinagem para facilitar a remoção de material, pois auxiliam na redução do atrito (propriedade de lubrificação) e conseqüentemente facilitam na refrigeração (SOUZA et al., 2015).

Devido à multiplicidade dos efeitos negativos gerados pela utilização dos fluidos de corte, tais como danos à peça, ao meio ambiente e agressão à saúde do operador, especial atenção está sendo voltada à seleção eficiente de tais fluidos de corte, por garantir menores impactos ao meio ambiente. A busca por produtos menos impactantes fomentaram pesquisas que apontam que os óleos vegetais provenientes de fontes renováveis possuem grande potencial para substituir os óleos de origem mineral (SOUZA et al., 2015).

A utilização do óleo fúsel como solvente é muito limitada, podendo ser usado para a desnaturação do álcool ou como antiespumante para o melão durante a produção de açúcar. Recentes estudos sugerem várias alternativas de aproveitamento do óleo fúsel, como por exemplo, promover a esterificação de seus componentes para produção de flavorizantes e plastificantes (GARCIA, 2008). Tais processos envolvem a transformação química, envolvendo etapas que podem por vezes ser muito complexas, pouco rentáveis e que necessitem de outros reagentes. Não foram encontradas pesquisas relacionadas à sua aplicação como fluido de corte. Sabendo que o volume de etanol produzido no Brasil é alto e considerando assim que o volume de óleo fúsel também assume valor considerável, é interessante que se criem alternativas para utilização desse subproduto além das já utilizadas. Desta maneira o objetivo deste trabalho foi caracterizar quimicamente o óleo fúsel obtido da destilação do etanol, para verificar seu potencial de utilização como fluido de corte para processos de usinagem.

2 - Material e Métodos

O óleo fúsel foi obtido de uma unidade industrial sucroalcooleira localizada na cidade de Tarumã (SP). Foram pegos 4L de óleo fúsel do tanque de armazenamento da indústria, estocados em frascos de vidro e levados ao laboratório de química da Fundação Educacional do Município de Assis (FEMA).

A amostra foi submetida à cromatografia gasosa para quantificação (%v/v) de acetal, álcoois superiores, álcool n-amílico, ésteres (acetato de etila), isobutanol, isopropanol, n-butanol e n-propanol de acordo com o método descrito na ABNT NBR 10260:1988 e teor de etanol pelo método do densímetro de vidro (NBR 5992). Estas análises foram realizadas em parceria com o laboratório Centro de Qualidade Analítica (CQA), localizado na cidade de Campinas/SP.

Foram realizados ensaios físicos químicos de viscosidade cinemática, demulsibilidade, cor ASTM, índice de acidez total e densidade relativa. A cor ASTM, demulsibilidade, densidade, viscosidade cinemática foram determinadas seguindo as normas NBR 14483, NBR 14172, NBR 7148 e NBR 10441 respectivamente. Tais análises foram realizadas em parceria com a empresa Texsa lubrificantes do Brasil LTDA, localizada na cidade de Umuarama (PR).

O pH foi realizado utilizando um pHmetro de bancada previamente calibrado, colocando-se cerca de 50ml de amostra em um béquer de 100ml e realizando a leitura, no laboratório de química da Fundação Educacional do Município de Assis (FEMA).

3 - Resultados e discussão

Os resultados encontrados para a cromatografia gasosa realizada encontram-se na tabela 1.

Ensaio	Resultado (% v/v)
Acetal	0,12
Álcool n-amílico	1,7
Ésteres (acetato de etila)	0,11
Isobutanol	3,2
Isopropanol	2,6
n-butanol	5,7
n-propanol	6,1
Etanol	7,3

Tabela 1: Resultados encontrados via cromatografia gasosa e teor de etanol via método do densímetro de vidro (NBR 5992)

Analisando os dados encontrados foi possível observar um alto teor de etanol e n-propanol na amostra analisada. Os valores encontrados na análise realizada são condizentes quando se trata da porcentagem de etanol com os observados em Ferreira (2012).

Em Ferreira (2012), observa-se valor majoritário de álcool isoamílico, assim como em Pérez, Cardoso e Franco (2001), composto que não foi mensurado nesse trabalho, no entanto, para os resultados encontrados de etanol é possível observar pouca similaridade de resultados.

O valor encontrado em Ferreira (2012), é de 13,08% em média, Pérez, Cardoso e Franco (2001), de 28,4%, sendo a quantificação de etanol realizada via cromatografia gasosa, enquanto o método utilizado neste experimento foi o de densímetro de vidro e obtendo valor de 7,3%.

No caso do composto isobutanol, observou-se leve discrepância de resultados, o valor encontrado é de 9,38% em Ferreira (2012) em comparação com 3,2% encontrado. Pode assim comprovar que exista uma diferença de composições encontradas em diferentes amostras de óleo fúsel como diz Azania (2007), podendo variar de acordo com época, método de condução de processo de destilação e características da matéria-prima.

Acetal é toda molécula que apresenta o átomo de carbono ligado a dois átomos de oxigênio, por meio de ligações covalentes simples e que por sua vez estão presos a substituintes arila ou alquila. Podem ser produzidos pela reação entre um grupo carbonilo (aldeídos ou cetonas) e dois grupos hidroxilo (álcoois). Em uma fermentação bem controlada (baixas temperaturas), com eficiente processo de tratamento de caldo e esterilização, a presença de compostos como acetona, acetal, propanol, butanol e outros álcoois superiores não é significativa. O acetal é decorrente, principalmente, do processo de desidratação de etanol e pode estar presente no vinho somente se há retorno de solução alcoólica residual do processo de desidratação para o processo de destilação (PATERNINA, 2011). Em aguardentes, este composto é um dos responsáveis pela aromatização das bebidas, entretanto tratando-se de um composto tóxico, é desejável que quantidades mínimas sejam encontradas em produtos de consumo humano.

O álcool iso amílico é um dos componentes do óleo fúsel, que gera grande interesse comercial. Geralmente ocorre em quantidades majoritárias entre os álcoois do óleo fúsel, seguido por etanol e isobutanol (AZANIA, 2007),

Álcoois superiores incluem n-propanol (ponto de ebulição: 97,2°C), iso-butanol (ponto de ebulição: 117,5°C) e álcool iso-amílico (ponto de ebulição: 132°C). São álcoois com três, quatro e cinco carbonos, que se formam pela decomposição de células de leveduras. Têm odores intensos, irritante aos olhos, membranas mucosas, causando depressão ao sistema nervoso central (ZARPELON, 2017). Neste trabalho, verifica-se que são os compostos mais presentes entre os álcoois analisados.

O ensaio de aparência é realizado visualmente e concluiu-se que a amostra de óleo fúsel apresenta aparência límpida. A cor ASTM foi determinada seguindo a norma NBR 14483 e apresentou resultado igual a 0,5 (Figura 1).

Figura 1: Aparência da amostra de óleo fúsel.



A cor não é uma propriedade crítica, porém é útil se associada a outros ensaios. À medida que o Óleo vai oxidando a sua cor vai escurecendo. A observação da aparência da amostra é importante já que se pode detectar presença de sedimentos, borra sujeira e água livre e/ou emulsionada (A IMPORTÂNCIA..., 2018)

A demulsibilidade é a capacidade que possuem os óleos de se separarem da água (ENSAIOS..., 2018). Na amostra utilizada neste trabalho, verificou-se um resultado encontrado foi de 0-0-80, ou seja, 80 mL de emulsão no final do tempo máximo do ensaio (30 min) realizado a 54° C. Isto mostra que o óleo testado apresenta baixa capacidade de separação de água, pois através da interpretação da NBR 14172, utilizada no ensaio, 40 mL de amostra são misturados à 40 mL de água, submetidos à agitação e deixados em descanso por 30 minutos. Após este intervalo, são medidos os volumes da fase oleosa e aquosa do sistema. Do resultado apresentado verifica-se que não houve separação entre as frações da amostra (JULIÃO, 2011).

A densidade foi realizada a 20° C seguindo a metodologia descrita na NBR 7148 e apresentou resultado em g/cm³ igual a 0,843.

O pH foi realizado utilizando um pHmetro de bancada previamente calibrado e obteve-se resultado de 7,3 em média, resultado interessante do ponto de vista do potencial de oxidação de estruturas metálicas.

A viscosidade cinemática foi realizada seguindo a NBR 10441 obtendo resultado apenas para a viscosidade cinemática a 40° C, sendo este igual a 2,4 cSt. A viscosidade cinemática a 100° C não foi realizada devido ao ponto de ebulição da amostra ser menor que 100° C, impossibilitando uma análise completa deste parâmetro, já que são necessários ambos os resultados (40° C e 100° C) para expressão fundamentada na norma aplicada.

4 - Conclusão

De acordo com as análises químicas realizadas na amostra, verifica-se que esta apresenta quantidades significativas de álcoois superiores na sua composição, sendo o mais presente entre eles, o n-propanol. A presença destas substâncias deverá ser levada em consideração quanto à utilização do mesmo como fluido de corte, já que este tipo de material estará corriqueiramente submetido à atrito.

A baixa capacidade de demulsibilidade da amostra também é um aspecto importante a ser considerado do seu aproveitamento como fluido de corte, visto que a presença de água pode influenciar nos processos corrosivos de peças metálicas.

Deverá ser realizado teste tribológico, para que se tenha uma idéia mais real da aplicabilidade deste como fluido de corte.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A IMPORTÂNCIA da análise de óleo para transformador. Disponível em: <
<http://datalink.srv.br/artigos-tecnicos/a-importancia-da-analise-de-oleo-para-transformador/>>
Acesso em 31, Jul. 2018.

AZANIA, Andréa Aparecida de Padua Mathias. POTENCIALIDADE HERBICÍDICA DO ÓLEO FÚSEL. 2007. 81p. Dissertação (Doutorado) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - UNESP, Jaboticabal, 2007.

CARDOSO, K. P.; SOUZA, J. F.; SOUZA, M. C.; KAWACHI, E. Y.; GOMES, J. O. Caracterização do óleo de Pinhão-manso como base para fluidos lubrificantes. II Congresso Brasileiro de Pesquisas de Pinhão-Manso. Brasília, 2011.

CARDOSO, K. P. Óleo de Pinhão-manso e fluido de corte emulsionável: estabilidade oxidativa e propriedades lubrificantes. 2012. 108p. Dissertação (Mestrado) Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.

ENSAIOS de Laboratório de Lubrificantes. Disponível em: <
<http://www.clarilub.com.br/noticia/ensaios-de-laboratorio-de-lubrificantes.html>> Acesso em 31, Jul. 2018.

FERREIRA, Marcela Cravo. Estudo do processo de destilação de óleo fúsel. 2012. 202p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP, Campinas, 2012.

GARCIA, Vanderlei. SUBPRODUTO DE DESTILARIA DE ÓLEO FÚSEL: CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTUDO DE SUA APLICAÇÃO INDUSTRIAL. 2008. 112p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Processos Bioquímicos, Escola de Engenharia do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2008.

GONÇALVES, J. F. S. PROPOSIÇÃO DE MÉTODO DE DESENVOLVIMENTO DE FLUIDO DE CORTE DE BASEVEGETAL. 2013. 223p. Dissertação (Doutorado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos, 2013.

GÜVENÇ, A., KAPUCU, N., KAPUCU, H., AYDOĞAN, Ö., & MEHMETOĞLU, Ü. Enzyme and microbial technology, v. 40, n. 4, p. 778-785, 2007.

JULIÃO, J.C. Estudo Comparativo de Óleos Lubrificantes Básicos Minerais. Revista da Graduação Publicações de TCC, v. 4, n. 2, 2017.

MARIANO, Thiago de Moraes. Desenvolvimento de sensor baseado em polímeros molecularmente impressos para determinação de álcoois superiores em óleo fúsel. 2016. 52p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

OLIVEIRA, J.F.G., ALVES, S.M. Adequação Ambiental dos Processos de Usinagem Utilizando Produção Mais Limpa como Estratégia de Gestão Ambiental. Produção, v. 17, n. 1, p. 129-138, Jan./Abr, 2007.

PATERNINA, Lia Margarita Cohen. Modelagem e Simulação do Processo de Fermentação Extrativa a Vácuo com uma Câmara de Flash e Separação do CO₂ Utilizando uma Coluna de Absorção. 2011. 145p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química – Universidade de Campinas, Campinas, 2011.

PÉREZ, Eduardo R; CARDOSO, Daniel R; FRANCO, Douglas. ANÁLISE DOS ÁLCOOIS, ÉSTERES E COMPOSTOS CARBONÍLICOS EM AMOSTRAS DE ÓLEO FÚSEL. Revista Química. Nova, Vol 24, No. 1, 2001, 10-12.

SOUZA, M.C., LUTIF, S.Y.S., GONÇALVES, J.F.S., CARDOSO, K.P., GOMES, J.O. O POTENCIAL USO DO ÓLEO DE AMENDOIM, MORINGA E PINHÃO MANSO PARA O SETOR METAL MECÂNICO. Revista Tecnológica, ed. Especial, p. 285-293. 2015.

SOUZA, M. C.; LUTIF, S. Y.; GONÇALVES, J. F. S.; KHOURI, S.; GOMES, J. O.; BORILLE, A. V. Importance of microbiological control in the management of cutting fluid. 22nd International Congress of Mechanical Engineering, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, 2013.

STOETERAU, R. L.; LEAL, L. C. Apostila de Tribologia. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

UNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar. MOAGEM DA SAFRA 2016/2017 DO CENTRO-SUL DEVE ATINGIR ENTRE 605 E 630 MILHÕES DE TONELADAS DE CANA. Disponível em endereço eletrônico

<<http://www.unica.com.br/noticia/25950095920326811142/safra-2015-por-cento2F2016-no-centro-sul-deve-atingir-590-milhoes-de-toneladas-de-cana-processadas-por-cento2C-com-prioridade-para-a-producao-de-etanol/>> Acesso em 26 mai. 2017

ZARPELON, F. As especificações do álcool focadas para o mercado mundial. Disponível em:

<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Especificacoes_doAlcool_Focado_para_Mercado_Mundial_000fxgfcrtu02wyiv80soht9hal6t8qx.pdf>. Acesso em: 31 Jul 2017.