

ANÁLISE DOS ÁLCOOIS, ÉSTERES E COMPOSTOS CARBONÍLICOS EM AMOSTRAS DE ÓLEO FÚSEL

Eduardo R. Pérez, Daniel R. Cardoso e Douglas W. Franco*

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP

Recebido em 19/8/99; aceito em 29/8/00

ANALYSIS OF THE ALCOHOLS, ESTERS AND CARBONYL COMPOUNDS IN FUSEL OIL SAMPLES. Analysis of alcohols, esters and carbonyl compounds were performed using HRGC and HPLC techniques in samples of fusel oils from three different Brazilian alcohol distilleries. High content of isoamyl alcohol (390 g.L⁻¹), isobutyl alcohol (158 g.L⁻¹), ethyl alcohol (28,4 g.L⁻¹), methyl alcohol (16,6 g.L⁻¹) and n-propyl alcohol (11,9 g.L⁻¹) were found. These compounds represent 77 ± 8 % of the approximated weight of a liter of fusel oils. The obtained results show the feasibility of using fusel oils as low-cost raw material for the synthesis of chemicals.

Keywords: fusel oils; alcohols; esters; carbonyl compounds.

INTRODUÇÃO

Para países produtores e exportadores de açúcar de cana como Brasil e Cuba é de elevada importância o aproveitamento dos subprodutos: bagaço, óleo fúsel e dióxido de carbono¹. O bagaço é empregado como fonte de energia diminuindo o consumo de petróleo nas usinas² ou como matéria prima para a produção de papel e materiais de construção³. Entretanto, o óleo fúsel⁴ e o dióxido de carbono⁵ ainda não são devidamente aproveitados.

Óleo fúsel é a fração menos volátil obtida durante o processo de destilação do álcool combustível. A produção de álcool em uma usina de porte médio pode alcançar até 1,5 milhões de litros por dia. A proporção média de óleo fúsel é estimada em 2,5 litros cada 1000 litros de álcool. Assim, torna-se evidente que o volume de óleo fúsel produzido anualmente é considerável, levando-se em conta que a produção de álcool na safra 1997/98 foi de 15,4 bilhões de litros^{6,7}. Este trabalho tem como objetivo o estudo qualitativo e quantitativo da composição química do óleo fúsel com vistas à fornecer subsídios para a sua exploração industrial.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Os padrões de álcoois, ésteres, aldeídos e cetonas foram sempre de grau analítico (Merck, Aldrich). O álcool etílico e o álcool metílico utilizados foram de grau cromatográfico (Carlo Erba, Mallinckrot). A água utilizada foi previamente destilada e posteriormente desionizada por um sistema Milli-Q (Millipore). O reagente 2,4-dinitrofenilidrazina (Aldrich) foi purificado por três sucessivas recristalizações em metanol.

Amostras

Foram coletadas amostras de três indústrias produtoras de açúcar e álcool do Estado de São Paulo. As amostras foram codificadas como OF-1, OF-2 e OF-3. Para uma melhor representatividade foram coletadas três amostras de cada produtor em diferentes etapas da safra. Uma das coletas foi uma alíquota proveniente de um tanque de 5000 litros de óleo fúsel

correspondente ao total acumulado durante toda uma safra. Assim, esta última fornece uma idéia da composição anual média do óleo fúsel produzido pela usina correspondente.

Equipamentos

Para a análise de álcoois e ésteres empregou-se um Cromatógrafo gasoso HP-5890A equipado com uma coluna HP-FFAP (50 m x 0,2 mm x 0,33 µm, polietileno glicol modificado) e detector de ionização em chama (FID). A metodologia empregada foi similar aquela utilizada na análise de aguardente⁸⁻¹¹. A temperatura do detector foi fixada em 250°C; a do injetor em 250°C; modo de injeção com divisão na razão 1:15; volume de injeção 1,00 µL; fluxo do gás de arraste na coluna (H₂): 1 ml/min. Os fluxos dos gases para alimentação do detector foram: 30 ml/min. de H₂ e 300 ml/min. de ar sintético. O programa de temperatura utilizado foi: 50°C (isotérmico durante 5 min) depois a 2°C/min até 100°C (isotérmico durante 3 min) depois a 5°C/min até 190°C (isotérmico durante 30 min) e a 5°C/min até 220°C (isotérmico durante 15 min). Para a análise álcool etílico, álcool metílico e álcool n-prop empregou-se uma coluna HP-CARBOWAX 20M (50 m x 0,32 mm x 0,3 µm) com o seguinte programa de temperatura: 55°C (3 min) a 4°C/min até 80°C depois a 6°C/min até 130°C depois a 20°C/min até 230°C. O fluxo do gás de arraste na coluna foi de 1,2 ml/min. As demais condições experimentais empregadas foram as mesmas utilizadas para os outros álcoois.

A análise dos compostos carbonílicos foi efetuada empregando-se um cromatógrafo líquido SHIMADZU LC-10AD equipado com um detector UV-Vis tipo "photodiode array". A separação foi efetuada em uma coluna de fase reversa SUPELCO LC-18 (25 cm x 4,6 mm x 5 µm). A fase móvel utilizada foi metanol-água, com gradiente de eluição de 65 % até 85 % de metanol. O comprimento de onda para a detecção dos analitos foi fixada em 365 nm.

Preparo das Soluções Padrões e Curvas de Calibração

As curvas de calibração para cada um dos álcoois e dos ésteres foram obtidas por diluições das respectivas soluções estoque (1000 mg/L) em uma solução de álcool etílico-água (4:6 v/v). Quando os compostos a serem analisados foram álcool etílico, álcool metílico e álcool n-propílico as curvas de calibração foram preparadas por diluições das respectivas soluções estoque (1000 mg/L) em álcool isoamílico. Foram

*E-mail: douglas@iqsc.sc.usp.br

Tabela 1. Dados obtidos para as curvas de calibração (álcoois e ésteres: 50, 100, 250, 500 e 1000 mg/L; Acetaldeído: 5, 10, 20, 40 e 60 mg/L; Propionaldeído: 1, 3, 5, 7 e 10 mg/L)

Composto	Tempo de Retenção (min.)	Coefficiente de regressão linear R	Interseção A	Inclinação B	Desvio padrão S_D
Álcool metílico	3,08	0,9912	-0,0324	$4,8 \times 10^{-4}$	0,0187
Álcool etílico	3,30	0,9940	-0,0277	$6,9 \times 10^{-4}$	0,0259
Acetato de metila	3,75	0,9981	-0,0272	$7,0 \times 10^{-4}$	0,0106
Álcool n-propílico	4,23	0,9997	-0,0149	$2,1 \times 10^{-4}$	0,0051
Álcool isobutílico	11,65	0,9934	-0,0373	$7,7 \times 10^{-4}$	0,0440
Acetato de amila	12,28	0,9964	-0,0232	$7,7 \times 10^{-4}$	0,0161
3-pentanol	13,29	0,9940	-0,0661	$2,8 \times 10^{-3}$	0,0773
Álcool n-butílico	15,02	0,9941	-0,0254	$1,0 \times 10^{-3}$	0,0286
Álcool isoamílico	18,02	0,9950	-0,0271	$1,2 \times 10^{-3}$	0,0274
Acetato de hexila	20,85	0,9955	-0,0326	$1,1 \times 10^{-3}$	0,0268
n-octanol	35,82	0,9901	-0,0287	$1,5 \times 10^{-3}$	0,0534
Benzoato de metila	42,03	0,9986	-0,0110	$1,1 \times 10^{-3}$	0,0268
Mentol	42,40	0,9986	-0,0138	$1,0 \times 10^{-3}$	0,0247
Decanol	46,55	0,9844	-0,0240	$1,3 \times 10^{-3}$	0,0609
Dodecanol	51,70	0,9996	-0,0110	$1,1 \times 10^{-3}$	0,0095
Acetaldeído	9,83	0,9995	0,6326	$1,9 \times 10^{-3}$	2,3530
Propionaldeído	23,66	0,9946	-0,4770	$3,8 \times 10^{-3}$	1,4580

obtidos cinco pontos de concentração na faixa de 50 a 1000 mg/L, veja-se Tabela 1. Foi empregado como padrão interno o álcool n-hexílico (800 mg/L). As curvas de calibração para álcoois e ésteres foram obtidas por regressão linear plotando-se a área do analito/área do padrão interno versus concentração do analito. Os coeficientes de correlação obtidos foram próximos da unidade.

As curvas de calibração para o acetaldeído e o propionaldeído foram preparadas com cinco pontos de concentração na faixa de 5 a 60 mg/L para acetaldeído e 1 a 10 mg/L para propionaldeído, a partir das correspondentes 2,4-dinitrofenilhidrazonas. Foi empregada uma mistura metanol/acetonitrila (8:2) como dissolvente. As curvas para os aldeídos foram obtidas por regressão linear plotando-se a área do analito versus a concentração do analito, obtendo-se coeficientes de correlação próximos da unidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão reunidos os valores obtidos para as curvas de calibração dos compostos analisados.

Os álcoois e ésteres foram identificados por sucessivas adições de padrão e pelo respectivo tempo de retenção em diferentes colunas (HP-CARBOWAX 20M E HP-FFAP). Os compostos carbonílicos foram identificados por comparação do tempo de retenção e sucessivas adições de padrão.

A Tabela 2 resume os resultados provenientes das amostras correspondentes a diferentes etapas da safra de 1997 / 98, de três usinas produtoras de álcool. Observa-se através destes resultados que os álcoois isoamílico e isobutílico são os compostos majoritários. Foram encontrados baixos teores médios dos ésteres e aldeídos detectados nas amostras analisadas o que não descarta a possibilidade da sua exploração futura, empregando tecnologias convenientes.

A Tabela 3 a seguir resume os teores médios para os principais compostos nas amostras de óleo fúsel estudadas mostrando que os teores médios dos álcoois isoamílico ($390,0 \text{ g.L}^{-1}$) e isobutílico ($158,0 \text{ g.L}^{-1}$) nas diversas amostras são da mesma ordem de grandeza. Estes componentes possuem reconhecida importância dadas as suas aplicações como reagentes em sínteses

Tabela 2. Teores médios de álcoois, ésteres e aldeídos em amostras de óleo fúsel. Concentração média (g.L^{-1}) de 3 series de amostras para cada usina.

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

ND: não detectados.

orgânicas¹²⁻¹⁸ e como solventes de extração nas análises de compostos de interesse farmacológico^{19,20}. Seus derivados, ésteres, têm grande utilidade nas indústrias de plástico e perfumaria.

A Tabela 4 reúne os álcoois que constituem $77 \pm 8 \%$ da massa média de um litro de óleo fúsel. O álcool isoamílico apresenta a maior contribuição a esta porcentagem.

Assim elevados teores dos álcoois isoamílico e isobutílico (390 e 158 gramas, respectivamente por litro do óleo fúsel), o baixo preço comercial do óleo fúsel (R\$ 0,30 por litro) e seu

Tabela 3. Teores médios (g.L⁻¹) dos álcoois majoritários nas amostras analisadas. (± desvio padrão).

Composto	OF-1	OF-2	OF-3	Média
Álcool metílico	26,9 (± 1,1)	17,7 (± 0,9)	5,0 (± 0,8)	16,6 (± 8,9)
Álcool etílico	46,8 (± 0,8)	12,0 (± 0,7)	26,4 (± 1,0)	28,4 (± 17,8)
Álcool n-propílico	14,5 (± 2,5)	6,5 (± 1,3)	14,6 (± 2,0)	11,9 (± 4,7)
Álcool isoamilíco	380 (± 8)	367 (± 7)	425 (± 12)	390 (± 48)
Álcool isobutilíco	133 (± 7)	140 (± 4)	201 (± 6)	158 (± 59)

Tabela 4. Porcentagens dos álcoois majoritários nas amostras de óleo fúsel analisadas.

Composto	Concentração média (g.L ⁻¹)	OF-1 (812 g.L ⁻¹)	OF-2 (786 g.L ⁻¹)	OF-3 (788 g.L ⁻¹)
Álcool metílico	16,6	3,3 %	2,3 %	0,7 %
Álcool etílico	28,4	5,7 %	1,5 %	3,3 %
Álcool n-propílico	11,9	1,8 %	0,8 %	1,8 %
Álcool isobutilíco	158	16,4 %	17,8 %	25,5 %
Álcool isoamilíco	390	46,8 %	46,6 %	54,0 %
Totais	705	74,0 %	69,0 %	85,3 %

elevado volume de produção por safra (350 milhões de litros na safra 1997-98), são fatores que devem estimular propostas de desenvolvimento de tecnologia para a sua exploração industrial. Estudos de algumas destas propostas encontram-se em desenvolvimento em nosso Laboratório.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq e CAPES pelos auxílios financeiros e bolsas concedidas. As usinas do Estado de São Paulo: Colosso, São José do grupo Zillo-Lorenzetti e Malosso pela doação das amostras.

REFERÊNCIAS

- Clarke, M.; Edye, L.; *ACS Sym. Ser.* **1996**, 647, 229.
- Dados obtidos durante uma visita realizada na usina São José do grupo Zillo-Lorenzetti, novembro de 1998, (Comunicação particular).
- Dados do Ministério da Indústria Açúcareira de Cuba (MINAZ), outubro de 1998 (Comunicação particular).
- Cooperativa dos Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo Ltda. – COPERSUCAR., *V Seminário de Tecnologia Industrial*, São Paulo, Editoração Eletrônica; Digital Art Computação Gráfica S/C Ltda. 1993.
- Aresta, M.; *Quim. Nova* **1999**, 22, 269.
- Clark, W. C.; Ed. *Carbon Dioxide Review*, 1992; Clarendon Press; Oxford, U. K., **1982**, 303.
- Oman, H.; *CHEMTECH* **1988**, 116.
- Bezerra, C. W. B.; Nascimento, R. F.; Cerroni, J. L.; Lima Neto, B. S.; Franco, D. W.; *Reunião Anual da SBQ*, Caxambu - MG, 1994.
- Bezerra, C. W. B.; Nascimento, R. F.; Furuya, S. M. B.; Cerroni, J. L.; Lima Neto, B. S.; Franco, D. W.; *Reunião Anual da SBQ*, Caxambu - MG, 1995.
- Laças, F. M.; Galhiane, M. S.; *Bol. Soc. Chil. Quim.* **1993**, 38, 177.
- Bezerra, C. W.; *Dissertação de Mestrado*, IQSC-USP, São Carlos, SP, 1995.
- Catálogo SIGMA de reagentes químicos, 1998.
- Ogonowski, J.; Sikora, E.; *Przem Chem.* **1996**, 75, 135.
- Lietti, L.; Sun, Q.; Herman, R. G.; *Catal. Today* **1996**, 27, 151.
- Vaze, A. S.; Sawant, S. B.; Pangarkar, V. G.; *J Appl. Electrochem.* **1997**, 27, 584.
- Mitra, A.; Subramanian, S.; Das, D.; *Appl. Catal. A-Gen.* **1997**, 153, 233.
- Sasaki, Y.; *Chem. Lett.* **1996**, 9, 825.
- Kuroda, Oi. S.; Matsuno, Y. S.; *Nippon Kagaku Kaishi* **1993**, 8, 985.
- Garcia, M. A.; Aramayona, J. J.; Bregante M. A.; *J. Chromatogr. B* **1997**, 693, 377.
- Liaw, W. J.; Ho, S. T.; Wang J. J.; Hu, O. Y. P.; Li, J. H.; *J. Chromatogr. B* **1998**, 714, 237.