



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia em Desenvolvimento Regional
Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

AVALIAÇÃO TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL, SUBPRODUTO DA PRODUÇÃO DE ETANOL DA CANA-DE-AÇÚCAR: REVISÃO

Raquel Santos da Silva

João Pessoa/PB
Setembro de 2019

Raquel Santos da Silva

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**AVALIAÇÃO TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DO ÓLEO
FÚSEL, SUBPRODUTO DA PRODUÇÃO DE ETANOL
DA CANA-DE-AÇÚCAR: REVISÃO**

Trabalho de Conclusão do Curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira do Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do grau de Tecnólogo em Produção Sucroalcooleira.

Orientadora: Prof^a. Dr.^a Danielle
Christine Almeida Jaguaribe

João Pessoa/PB

Setembro de 2019

nbsp; Silva, Raquel Santos da.
AVALIAÇÃO TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL,
SUBPRODUTO DA PRODUÇÃO DE ETANOL DA
CANA-DE-AÇÚCAR:REVISÃO / Raquel Santos da Silva. - João
Pessoa, 2019.
42 f.

Orientação: DANIELLE CHRISTNE ALMEIDA JAGUARIBE.
Monografia (Graduação) - UFPB/CTDR.

1. Indústria sucroalcooleira, resíduos, óleo fúsel. I.
ALMEIDA JAGUARIBE, DANIELLE CHRISTNE. II. Título.

UFPB/BC

TCC aprovado em 23/08/2018 como requisito para a conclusão do curso de Tecnologia em Produção Sucrealcooleira da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:

Danielle Christine Almeida Jaguaribe

PROF^a. Dr^a. DANIELLE CHRISTINE ALMEIDA JAGUARIBE - (UFPB – Orientadora)

Angela Lucinia Urtiga Vasconcelos

PROF^a. Dr^a. ANGELA LUCINIA URTIGA VASCONCELOS - (UFPB – Membro interno)

Joelma Morais Ferreira

PROF^a. Dr^a. JOELMA MORAIS FERREIRA - (UFPB – Membro interno)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Severina (Toga), a meu pai Severino (Duda), a meu irmão Rubens, minha madrinha Rosa, a minha vó Maria e a madrinha Mica, pois sempre me ajudaram em tudo para poder chegar ao meu objetivo. Ofereço aos falecidos, a minha tia Mãezinha, meu tio Zuca, que desde de criança cuidaram de mim e do meu irmão, nunca deixaram faltar nada. Ao meu noivo José Alex, que mesmo longe, me dá incentivo e amor. A todos da minha família que citei está a minha gratidão, pois como pessoas de classe média baixa, nunca deixaram faltar amor, educação, alimento, roupas e brinquedos, além de ensinar que com força de vontade e humildade alcançamos nossos objetivos, e que a maior riqueza não é o dinheiro, e sim caráter e educação, que devemos tratar todas as pessoas com gentileza e igualdade. Enfim, dedico este trabalho a todas as pessoas que como eu tiveram algum empecilho para chegar até aqui, pois nós que moramos no Sítio e somos de classe média baixa ou pobre, sabemos as dificuldades que passamos para poder concluir um curso superior, ou simplesmente o ensino básico. Aos meus pais, o meu obrigado, por ter me transformado uma pessoa de bem, me dar todo amor e o aprendizado da vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me conduzido sã e salva, até o final dessa etapa. Agradeço a meu pai Severino, minha mãe Severina, meu irmão Rubens, vó Maria e as minhas madrinhas Rosa e Mica para que meus estudos estivessem em primeiro lugar, pelo incentivo, paciência e amor.

Agradeço a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Danielle Christine Almeida Jaguaribe, pela orientação para a elaboração desse trabalho, pela confiança, pela bolsa de monitoria, pelo projeto de extensão, e por todo ensino acadêmico ao longo desses anos.

A todas as amigas que fiz na universidade que contribuíram de forma direta e indireta, em especial a Paula, Gêssica, Laura, Isabele, Hugo, Anderson, Jhon, Elton, Samara, Cybelle e Felipe.

A todos os professores que durante esse tempo me passaram o conhecimento, ao pessoal da coordenação, da biblioteca, aos técnicos dos laboratórios, em especial a José Carlos e Diego que me ajudaram em algumas análises, ao pessoal da limpeza, aos vigilantes, enfim, a todos que são meus amigos (a) e colegas.

Agradeço também as minhas amigas do Sítio Inhauá, Maria, Deoclécia, Maria da Guia, Nysllene, Edeilza e Natália, o Sítio onde moramos, pois sempre me incentivaram e me ajudavam quando precisava.

AVALIAÇÃO TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL, SUBPRODUTO DA PRODUÇÃO DE ETANOL DA CANA-DE-AÇÚCAR: REVISÃO

RESUMO

Da cana de açúcar, pode-se aproveitar quase tudo, dentre seus subprodutos e resíduos, a exemplo do bagaço, da vinhaça, ou do óleo fúsel, mais popularmente conhecido, como óleo de cana de açúcar. O óleo fúsel é constituído por uma mistura de álcoois superiores obtidas nas várias etapas de purificação do etanol e da cachaça, obtendo-se 2,5 L de óleo fúsel, para cada 1000 L de etanol produzidos. Esse óleo tem despertado muito interesse para a indústria de uma forma geral, a exemplo da indústria de cosméticos, lubrificantes e herbicidas. Além disso, diversas pesquisas vêm sendo conduzidas no sentido de comprovar o efeito medicinal do óleo de cana de açúcar com base na sua composição, para o tratamento das dores musculares e reumáticas. O objetivo deste trabalho foi fazer um levantamento de informações sobre as diversas aplicações do óleo fúsel, tendo em vista o seu grande potencial de utilização, nos diversos campos da indústria, bem como a viabilidade da sua utilização, visando assim diminuir o seu descarte, minimizando os impactos ambientais, ao mesmo tempo que as perspectivas de seu reaproveitamento aumentam.

Palavras-chave: Indústria sucroalcooleira, resíduos, óleo fúsel, reaproveitamento.

ABSTRACT

Almost everything from its by-products and residues can be used from sugar cane, such as bagasse, vinasse, or fusel oil, more popularly known as sugar cane oil. The fusel oil consists of a higher alcohols mixture during ethanol and cachaça purification, reaching 2.5 L of fusel oil for each 1000 L of ethanol produced. This oil has been of great interest to the industry in general, such as the cosmetics, lubricants and herbicides industry. In addition, several studies have been conducted to prove the medicinal effect of sugarcane oil based on its composition for the treatment of muscle and rheumatic pain. The objective of this work was to gather information about the various applications of fusel oil, considering its great potential of use in the various fields of industry, as well as the viability of its use, aiming to reduce its disposal, minimizing environmental impacts, while prospects for their reuse increase.

Keywords: Sugar cane, hydrated ethanol, fusel oil, application

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Conjunto de Colunas de Destilação para a Produção do Etanol Hidratado.....	16
Figura 2 - Decantador onde Ocorre a Lavagem do óleo Fúsel	19
Figura 3 - Processo de Tranesterificação do Biodiesel.....	23
Figura 4 - Estrutura Química do Álcool Isoamílico	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de Cana-de-açúcar, Açúcar e Etanol do Norte-Nordeste e do Brasil da safra de 2017/2018.....	13
Tabela 2 - Composição Química do Óleo Fúsel.....	15
Tabela 3 - Rendimento do Óleo Fúsel a Partir de Diferentes Substratos	18
Tabela 4 - Índice do Preço do Etanol Anidro na Paraíba para o Mercado Interno, de Janeiro/2016 a Fevereiro/2018 (R\$ e US\$ po m ³	19
Tabela 5 - Características Físicas e Químicas do Álcool Isoamílico	27

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.Objetivos.....	11
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	11
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	111
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	122
2.1 Formação do óleo fúsel.....	12
2.2 Produção de óleo fúsel no Brasil.....	13
2.2.1 <i>Composição química do óleo fúsel</i>	144
2.2.2 <i>Produção do etanol hidratado e a remoção do óleo fúsel</i>	165
2.2.3 <i>Rendimento do óleo fúsel</i>	187
2.2.4 <i>Lavagem do óleo fúsel</i>	188
2.2.5 <i>Preço de venda do óleo fúsel</i>	19
2.3 Potenciais perigos do óleo fúsel para a saúde do homem.....	20
2.4 Aplicações industriais do óleo fúsel	211
2.4.1 <i>Biodiesel</i>	211
2.4.2 <i>Produção do biodiesel com óleo fúsel</i>	222
2.4.3 <i>Reação de transesterificação</i>	22
2.4.4 <i>Reação de transesterificação com aplicação do óleo fúsel da cana-de-açúcar usado como agente transesterificante</i>	24
2.5 <i>Síntese de ésteres de aroma</i>	
.....255	255
2.5.1 <i>Aplicação do álcool isoamílico e suas composições industriais</i>	256
2.5.2 <i>Acetato de isoamila</i>	257
3 MATERIAIS E MÉTODOS	2929
4 AVALIAÇÃO DAS APLICAÇÕES DO ÓLEO FÚSEL	300
4.1 Na indústria alimentícia.....	300
4.1.1 <i>Na indústria farmacêutica</i>	31
4.1.2 <i>Na indústria de tintas, solventes e formação de plásticos</i>	31
4.1.3 <i>Na aplicação como lubrificante</i>	32
4.1.4 <i>Na indústria de herbicida</i>	33
5 DISCUSSÕES SOBRE A LITERATURA ESTUDADA.....	35
6 CONCLUSÃO.....	366
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	37
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	3838

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, desde a década de 70, programas de utilização de biomassa como fonte de energia vêm sendo realizados. Em 1975 o Governo Federal através do Ministério de Minas e Energia lançou o programa Pró-Álcool, seguido em 1978 pelo programa Pró-Óleo que em 2002 viria a se tornar o programa Biodiesel (SILVA, GOMES E ALSINA, 2007). Nesses dois programas destaca-se a utilização de biomassa como matéria prima, destacando-se o álcool fabricado através da matéria prima cana-de-açúcar e o biodiesel que pode ter como matéria prima plantas como soja, girassol, canola e babaçu entre outras (EMBRAPA, 2013).

O etanol (álcool) figura entre as principais fontes de energia de biomassa gerada em nosso país, sendo também o principal biocombustível utilizado no mundo (BASTOS, 2007). O etanol é produzido através da planta cana-de-açúcar, que é submetida ao processo de cultivo, colheita da planta, transporte até as usinas, extração do caldo, tratamento do caldo, preparação do mosto com adição de produtos (químicos, mel, xarope e água), fermentação do caldo com leveduras e aditivos, separação do vinho, e destilação para a produção de álcool (PEREIRA, 2008).

A região Nordeste brasileira é um dos grandes produtores de cana-de-açúcar. A indústria sucroalcooleira é muito rica, pois, aproveita praticamente tudo da planta. No processamento da cana-de-açúcar, obtêm-se produtos como a cachaça, o açúcar, o etanol, a rapadura, o melaço, já os subprodutos podemos citar, a vinhaça, o bagaço, plástico biodegradável, óleo fúsel e etc.

O óleo fúsel é um resíduo obtido através do mosto fermentado que é destilado nas destilarias de etanol carburante, constituído por uma mistura de álcoois superiores, como álcool isoamílico, álcool isobutílico, entre outros, ou seja, é a fração menos volátil obtida durante o processo de destilação do álcool hidratado. Esses álcoois são classificados como congêneres da fermentação alcoólica e devem ser retirados na coluna de retificação, pois tendem a se acumular na mesma. Em países onde há uma grande produção de etanol combustível, como o Brasil, alternativas para utilização dos resíduos gerados nesse processo são grande importância para tornar a produção de etanol menos poluidora e mais rentável (FERREIRA, 2012).

O baixo preço desse resíduo e seu elevado teor de álcool isoamílico, além do elevado volume produzido pelo Brasil anualmente, justificam o desenvolvimento de tecnologias para o fracionamento dessa mistura.

Segundo a Embrapa, para cada 100 litros de álcool fabricado, é produzido de 0,05 a 0,2 litros de óleo fúsel, identificando características conforme a qualidade da matéria-prima e do álcool que foi fabricado. É usado como matéria prima no setor industrial para obter diversos produtos, pois, do óleo fúsel é removido vários tipos de álcoois com graus de pureza diferentes, que associado a outras substâncias químicas se torna um material de muito valor

Além dos solventes, combustível para caldeira, óleo fúsel é também utilizado para indústria farmacêutica, alguns componentes desse subproduto têm efeito analgésico, ou seja, o efeito fito terapêutico do óleo de cana-de-açúcar vem sendo estudado, avaliando o seu potencial como analgésico nas dores de coluna, articulações, para o tratamento da osteoporose e artrite.

Diante de todas as possíveis aplicações industriais do óleo fúsel, percebe-se que podemos reaproveitar esse resíduo de maneira lucrativa para a empresa e amenizar os impactos ambientais causados pelo mesmo se for descartado de forma inadequada.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar as possibilidades de diversificação de aplicações do óleo fúsel, utilizando como método estudo artigos em diversas áreas do setor industrial.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar os parâmetros da extração do óleo fúsel.
- Averiguar a quantidade de óleo fúsel por litro de etanol gerado na Paraíba.
- Mostrar as aplicações usuais do óleo fúsel e as possibilidades de diversificação, visando benefícios econômicos e ambientais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Formação do óleo fúsel

No Brasil a matéria-prima manipulada para a produção do etanol, é cana-de-açúcar, pois é abundante em nosso País, devido o tipo de solo e clima favorável para esse tipo de cultura, além de ter um baixo valor econômico empregado na mão-de-obra, e avanços tecnológicos no setor industrial, fazem com que o Brasil tenha privilégios financeiros na produção (BASTOS, 2007).

Quando o caldo é extraído da cana-de-açúcar e é acrescentado algum tipo de levedura (normalmente a levedura *Saccharomyces Cerevisiae*), ela consome o açúcar contido no caldo, gerando etanol, gás carbônico e outros tipos de álcoois superiores, o óleo fúsel (concentração de álcoois superiores que contém entre 3 a 5 carbonos em sua cadeia) (FERREIRA, 2012).

Posteriormente a fermentação do caldo da cana-de-açúcar, o vinho (caldo fermentado), é encaminhado para a destilaria, onde ocorre a separação do etanol e de seu resíduo, no caso o óleo fúsel (BASTITA *et al.*, 2008).

A princípio o termo *fusel oil* se referia às frações inferiores, ou ruins. Hoje é utilizado para designar uma mistura de álcoois superiores, obtida nas várias etapas de purificação do álcool etílico e da cachaça. É um líquido de coloração amarelada, contendo aproximadamente 60% em peso de álcool, e faixa de destilação entre 120 e 140°C (PATIL, 2002).

De acordo com Patil (2002), há alguns fatores que influenciam a formação do óleo fúsel durante o processo fermentativo para a produção do etanol:

- Fermentação com baixo teor de nitrogênio produz um volume maior de óleo fúsel;
- Após longos períodos de fermentação, a quantidade de óleo fúsel aumenta. Por outro lado, na fermentação do caldo da cana-de-açúcar, após chegar seu limite máximo fermentativo, a quantidade de óleo fúsel produzida se mantém constante.
- Devido a um tempo prologando entre a fermentação e a destilação, o volume de álcoois superiores formados aumenta;

Como pode-se observar, inúmeros fatores contribuem para a formação do óleo fúsel no processo de fermentação do caldo da cana-de-açúcar, contudo, óleo fúsel só é extraído quando vinho vai para a destilaria, onde acontece o processo de destilação, o etanol é separado do resíduo formando nesse procedimento.

2.2 Produção de óleo fúsel no Brasil

De acordo Pérez (2001), durante o processo de destilação do etanol, é produzida uma fração menos volátil, denominada óleo fúsel, que em média a quantidade de litros, é para cada 1000 litros de etanol, se produz 2,5 litros de óleo fúsel.

Conforme dados da safra da cana-de-açúcar de 2017/2018, no Brasil foram produzidos 27.858 mil metros cúbicos de etanol, totalizando em litros, 27.858.000 milhões de litros de etanol, desse total, temos 11.366.000 milhões litros de etanol anidro e 16.492.000 milhões de etanol hidratado (SINDÁLCOOL-PB, 2019). Na Tabela 1 a seguir, estão todos os dados da produção de cana-de-açúcar, açúcar e etanol, referente a safra de 2017/2018.

Tabela 1 – Produção de cana-de-açúcar, açúcar e etanol da região Norte-Nordeste e do Brasil da safra 2017/2018

Região	Cana-de-açúcar	Açúcar	Etanol		Total
	(mil toneladas)	(mil toneladas)	Anidro	Hidratado	
Brasil	641.066	38.596	11.366	16.492	27.858
Norte-Nordeste	44.806	2.548	947	823	1.771
Acre	0	0	0	0	0
Alagoas	13.734	1.072	219	112	331
Amapá	0	0	0	0	0
Amazonas	222	12	0	5	5
Bahia	3.540	160	75	106	181
Ceará	0	0	0	0	0
Maranhão	2.220	23	143	20	163
Pará	977	46	43	8	52
Paraíba	5.900	159	184	187	370
Pernambuco	10.863	757	92	229	321
Piauí	850	63	20	1	20
Rio G. do Norte	2.516	161	32	45	77
Rondônia	78	0	0	4	4
Sergipe	1.719	96	24	46	70
Tocantins	2.188	0	116	61	176

Fonte: ÚNICA (2019) (adaptada pela autora)

Pode-se observar, de acordo com a tabela acima, durante a safra de 2017/2018 houve uma produção de 41.230 mil de litros de óleo fúsel. Observa-se também que o maior produtor de etanol anidro é do estado de Alagoas, com 219 mil m³, enquanto o estado que produziu a maior quantidade de etanol hidratado foi Pernambuco, com 229 mil m³.

2.2.1 Composição química do óleo fúsel

Os principais constituintes do óleo fúsel são álcoois n-amílico, n-butílico e isopropanol, em menores quantidades, sendo que a sua composição, varia conforme as condições e materiais utilizados para a fermentação (PATIL, 2002).

De modo geral, pode-se dizer que o óleo fúsel é constituído de álcoois superiores. Álcoois superiores são aqueles álcoois que possuem mais de dois átomos de carbono, tal como o álcool isoamílico, álcool isobutílico, propanol, butanol, dentre outros. Esses são congêneres ou subprodutos da fermentação alcoólica (PATIL, 2002).

Quando o açúcar contido em um substrato é fermentado, em condições satisfatórias, conterà, além do etanol, quantidades consideráveis de outras substâncias que surgem do metabolismo celular. Dentre essas substâncias encontradas no fermentado, estão os álcoois pesados, sais inorgânicos, ácidos, óleos essenciais e gases, como o dióxido de carbono. Dentre os óleos está o óleo fúsel. O óleo fúsel apresenta ponto de ebulição maior que o etanol e é geralmente removido no processo de destilação, para evitar acúmulo na coluna de retificação (JACQUES *et al.*, 2003).

Para saber a composição de cada fração que compõe o óleo fúsel, é necessário fazer análises usando um aparelho específico, o cromatógrafo gasoso, que tem a função de mostrar os compostos que estão presentes em uma determinada amostra.

Pérez *et al.*, (2001), usou o procedimento de cromatografia gasosa, para fazer análises das amostras de óleo fúsel de três usinas aqui do Brasil, mais especificamente em São Paulo. As amostras de óleo fúsel retiradas das três usinas foram chamadas de OF1, OF2 e OF3, e os dados das análises obtidas estão evidenciados na Tabela 2.

Segundo Patil (2002), a quantidade dos componentes existentes no óleo fúsel, dependem do período de tempo entre a fermentação e a destilação, tipo de ambiente que se encontra, e baixa concentração de nitrogênio dentro da fermentação.

Tabela 2 – Composição química do óleo fúsel

Composição química de três mostras de óleo fúsel para cada usina em g/L			
Composto	OF1	OF2	OF3
Álcool metílico	26,9	17,95	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	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	$8,3 \times 10^{-5}$
Butanol	$2,7 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-4}$
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	$9,0 \times 10^{-5}$
Pentanol	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$
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	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3}$

Fonte: Pérez (2001) (adaptada pela autora)

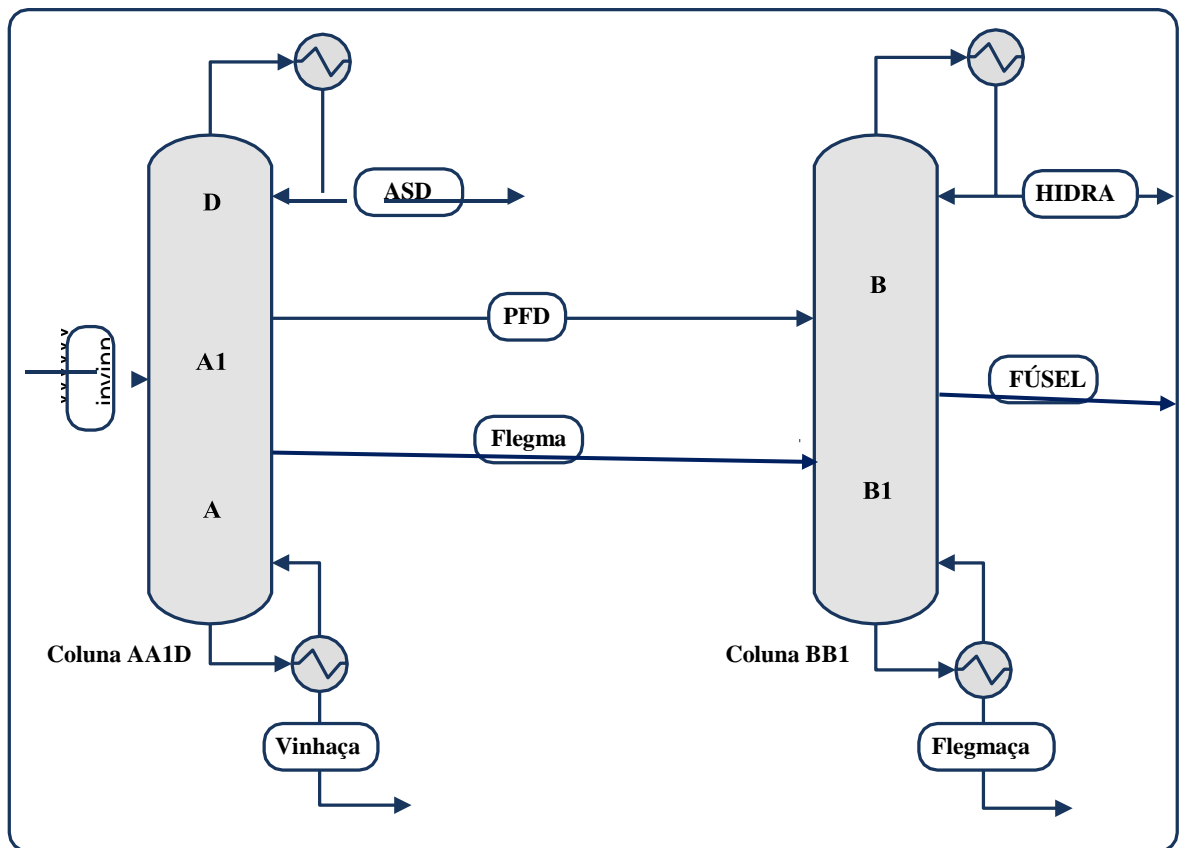
A Tabela 2 resume os principais compostos presentes. Observa-se, a partir da Tabela 2, que os componentes que se apresentam em maior concentração são o álcool isoamílico e o álcool isobutílico nas três séries de amostra das usinas nomeadas por Pérez (2001) como OF1, OF2 e OF3.

O objetivo dessas análises feitas por Pérez (2001) foi evidenciar a quantidade do álcool isoamílico presente nas três amostras, álcool de grande valor em vários setores indústrias, como na de alimentos, tintas, farmacêutica e entre outras, que serão descritas no decorrer deste trabalho.

2.2.2 Produção do etanol hidratado e a remoção do óleo fúsel

Depois que o caldo da cana-de-açúcar passar pelo processo de fermentação, o mosto fermentado ou vinho, é encaminhado para a coluna de destilação como mostra a Figura 1 (BATISTA, 2008).

Figura 1 – Conjunto de colunas de destilação para produção do etanol hidratado



Fonte: Batista (2008)

A unidade de destilação é formada por cinco (5) colunas, mas para facilitar a demonstração, as colunas A, A₁ e D, estão juntas em apenas uma coluna, assim como a B e B₁. Na base da coluna da tem um refeedor, cuja função, é fazer com que os componentes mais voláteis dentro da coluna evaporem e sigam para o topo da coluna. O refeedor é uma espécie de trocador de calor que serve para o aquecimento dentro da coluna, onde se encontra o vinho fazendo com que os compostos mais leves entrem em ebulição, virem vapor e subam para o topo da coluna D (FERREIRA, 2012).

A coluna A_1 é a receptora da alimentação (vinho), intitulada coluna de epuração do vinho, com a finalidade de purificar o mosto fermentado, é feita a retirada desses componentes mais voláteis, pois o etanol não pode ter em sua composição outra substância além do próprio etanol. Esses vapores são direcionados para o topo da coluna D, onde obtêm-se o álcool de segunda (ASD), e o produto de fundo (PFD) é transferido para a coluna B (FERREIRA, 2012).

O líquido que sai da coluna A_1 , é transportado para a coluna de esgotamento, a coluna A, que tem a função de retirar os componentes mais voláteis, gerando assim, o flegma (um líquido impuro que contém água e álcool) e a vinhaça (mistura aquosa, ou seja, resíduo que contém baixa concentração de etanol e outras substâncias) (FERREIRA, 2012).

Depois que o vinho passa pelo processo de epuração, e gera um líquido chamado de flegma, o mesmo é transferido para a coluna de retificação, no caso a base da coluna B. A atuação da coluna B é para concentrar o etanol da flegma, nesse caso o etanol hidratado, propriamente dito, vai subindo para o topo da coluna B, onde é retirado com aproximadamente 96 °GL. Nessa mesma coluna, junto com a flegmaça, há uma mistura de álcoois superiores, com ponto de ebulição diferente do etanol, denominada óleo fúsel (FÚSEL), que deve ser retirada para não afetar o processo de destilação, como também a qualidade do produto final, que é o etanol hidratado. Depois desse processo, é acumulado um líquido na coluna B1, gerando a flegmaça, composta com um alto teor de água (FERREIRA, 2012).

Durante o processo de fermentação são geradas algumas impurezas voláteis, bem como os álcoois superiores, nomeadamente os álcoois propílico, butílico e amílico. Esses álcoois se acumulam nas bandejas próximas a de alimentação da flegma na seção B, onde são retirados, esfriados e estocados para comercialização (PATIL *et al.*, 2002).

O óleo fúsel é retirado para evitar perdas no processo do etanol hidratado através da flegma, ou seja, com retirada desse óleo durante o processo de retificação do etanol hidratado, o produto final se torna pronto para comercialização, conforme as especificações que regem esse produto (PATIL *et al.*, 2002).

Como foi descrito por Ferreira (2012), o processo de destilação do etanol hidratado é essencial para a remoção do óleo fúsel que está dentro da coluna de retificação, para que posteriormente possa ser utilizado em distintos setores.

2.2.3 *Rendimento do óleo fúsel*

Segundo Patil (2002), o rendimento do óleo fúsel depende do tipo e qualidade do substrato utilizado, das substâncias nitrogenadas presentes, do tempo de fermentação, destilação, ou seja, para cada tipo de matéria prima existe uma quantidade de óleo fúsel produzida, pois, o volume a ser produzido depende da qualidade de cada substrato, o período fermentativo, a forma com que esse material é conduzido do plantio até a colheita, e dos nutrientes que o compõem. Pode-se observar, de acordo com a Tabela 3, o rendimento do óleo fúsel. Tem-se que para cada 100 litros de etanol produzidos, o volume do óleo fúsel varia de 0,5 a 1,1 litros.

Tabela 3 – Rendimento de óleo fúsel a partir de diferentes substratos

Substrato	Rendimento (% v/v) de óleo fúsel produzido
Melaço de cana	0,1 a 0,5
Caldo de cana evaporado	0,1 a 0,2
Malte de milho	0,25 a 0,3
Milho	0,4 a 0,5
Trigo	0,2 a 0,3
Batatas	0,5 a 1,1

Fonte: Patil (2002)

A Tabela 3 mostra que o maior rendimento de óleo fúsel é a partir da fermentação do mosto da batata, mas para nosso País, o Brasil, o que é essencial é o óleo fúsel proveniente tanto do melaço de cana como o do caldo de cana evaporado, devido a cultura que temos do plantio dessa planta, a cana-de-açúcar.

2.2.4 *Lavagem do óleo fúsel*

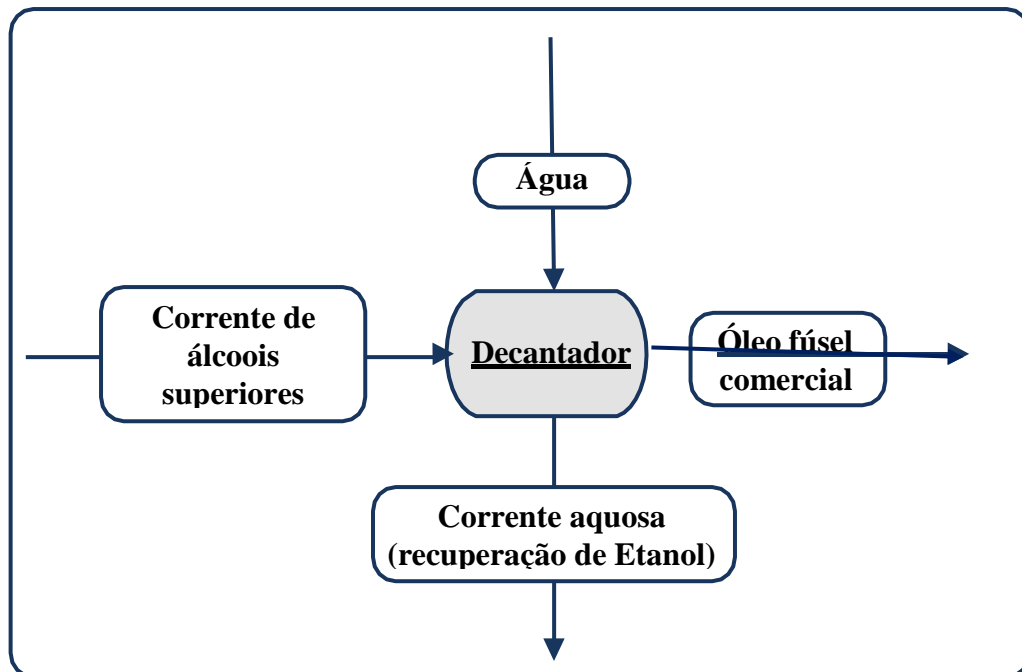
Quando o óleo fúsel é removido da coluna de retificação, há etanol em sua composição, que deve ser retirado para agregar mais valor comercial a esse subproduto, pois as empresas de tintas, alimentos, ou vernizes, que compram esses resíduo, não têm interesse no etanol, e sim no álcool isoamílico, que é um dos componentes majoritários.

O óleo fúsel ao ser retirado da coluna de retificação do etanol hidratado, é colocado em um decantador, para ser lavado com água em contracorrente. Durante esse processo ocorre

o desenvolvimento de uma mistura heterogênea, dividida em duas fases, essa divisão acontece, devido os componentes do óleo fúsel não se misturarem com a água, ou seja, eles tem baixa miscibilidade em relação com a água, o que proporciona a extração do etanol diluído em água na parte inferior do decantador, que é retornado às colunas do processo, enquanto o óleo fúsel purificado é coletado na parte superior do decantador, que está representado na Figura 2 (FERREIRA, 2012).

As indústrias utilizam o carvão vegetal como adsorvente para purificar o subproduto, tornando-o refinado. tem o hábito de lavar o óleo fúsel para retirar o etanol que está presente, outras utilizam o sal ou cal para ativar a separação (WEBB, INGRAHAM, 1963).

Figura 2 – Decantador onde ocorre a lavagem do óleo fúsel



Fonte: Ferreira (2012)

2.2.5 Preço de venda do óleo fúsel

Segundo as análises de Almazan (1998), a destilação para isolar alguns componentes do óleo fúsel, como álcool isoamílico, o álcool amílico, e o n-butanol, tem constatado benefício financeiro, devido a matéria-prima ter um valor barato.

A pesquisa feita por Brandão (2011), afirma que o preço do óleo fúsel varia conforme a variação de mercado do preço do álcool anidro que é de mais ou menos 30%.

Segundo dados do SINDALCOOL-PB, referente a safra de 2017/2018, o valor estipulado do etanol anidro para o mercado interno, é de aproximadamente R\$ 2, 0899 por metro cúbico, conforme é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Índice do preço do etanol anidro da Paraíba para o mercado interno, de jan./2016 a fev./2018 (R\$ e US\$ por m³)

Data	R\$	US\$
27/01/2016	2,2984	0,57
26/02/2016	2,4245	0,6093
24/03/2016	2,342	0,628
27/04/2016	2,2043	0,617
27/05/2016	1,8273	0,5184
27/06/2016	2,0845	0,6025
27/07/2016	2,1082	0,6439
26/08/2016	2,0346	0,6339
27/09/2016	1,8972	0,5833
27/10/2016	2,0056	0,6285
25/11/2016	2,1783	0,6569
27/12/2016	2,1076	0,6262
27/01/2017	2,1068	0,657
23/02/2017	2,0819	0,6706
27/03/2017	1,9906	0,6372
27/04/2017	1,9446	0,62
26/05/2017	1,8633	0,5822
25/08/2017	1,7876	0,5681
27/09/2017	1,8238	0,5815
27/10/2017	1,8179	0,5708
27/11/2017	1,6883	0,5173
27/12/2017	1,8068	0,5496
26/01/2018	1,9901	0,6182
27/02/2018	2,0899	0,6464

Fonte: CEPEA/ESALQ (2017/218) (adaptada pela autora)

De acordo com a pesquisa realizado por Brandão (2011), o preço do óleo oscila em torno de 30% do preço do etanol anidro que é de R\$2, 0899, assim temos: o preço comercializado é de R\$ 0,6269 para 1 litro de óleo fúsel.

2.3 Potenciais perigos do óleo fúsel para a saúde do homem

O descarte indiscriminado do óleo fúsel pode acarretar danos à saúde. A exposição constante a esse produto pode causar danos ao aparelho respiratório, renal, além de distúrbios neurológicos. Assim sendo, e devido à sua potencial utilização em outros setores industriais, é adequada a sua aplicação e tratamento.

2.4 Aplicações industriais do óleo fúsel

2.4.1 Biodiesel

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (2019), inúmeros problemas ambientais são causados devido a utilização contínua de combustíveis fósseis, tais como, problemas respiratórios e aumento do aquecimento global, devido aos gases que são exalados pelas indústrias e automóveis, como o dióxido de carbono.

De acordo com as informações da ANP (2019), tem-se a definição de biocombustível:

Biocombustível é um derivado de biomassa renovável que pode substituir total ou parcialmente os combustíveis fósseis (petróleo e gás natural) em motores ou em outro tipo de fonte de energia. No Brasil, são produzidos o biodiesel a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais; o etanol hidratado (álcool combustível), usado puro diretamente nos motores; e o etanol anidro, misturado à gasolina na proporção definida pela legislação. No Brasil, a cana-de-açúcar é matéria-prima para produção de etanol.

Com essa alternativa, veio a ideia de substituir o diesel pelo biodiesel, pois não emite gases poluentes em comparação com o combustível comum.

A ANP (2019), afirma que o biodiesel:

É um combustível produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, e que atenda à especificação contida no Regulamento Técnico nº 3/2014, parte integrante da Resolução ANP nº 45/2014, ou legislação que venha a substituí-la.

Há uma vasta preocupação global para encontrar fontes energéticas que tenham a capacidade de poluir menos. Nesse aspecto, há probabilidade de uma nova matriz energética,

o biodiesel, pois esse biocombustível apresenta agentes menos poluidores ao meio ambiente e ao ser humano (PEREIRA, 2011).

Pereira (2011), afirma que o biodiesel é um combustível renovável, e com sua produção, há o aumento de oportunidades de emprego e renda, impulsiona o Produto Interno Bruto (PIB), estimula o êxodo rural, alavanca o desenvolvimento agrícola e tecnológico, além de promover o acréscimo na arrecadação de impostos.

Segundo a Petrobras (2019), o biodiesel pode ser usado puro, ou misturado ao diesel de petróleo, sendo denominado respectivamente como, B100 (não acréscimo de qualquer combustível ao biodiesel) e o B10 (é acrescentado 10% do biodiesel ao diesel de petróleo).

2.4.2 Produção do biodiesel com óleo fúsel

A demanda de etanol está se expandindo, devido há vários fatores econômicos e ambientais, entre eles temos, a procura por automóveis flex (automóveis que usam a gasolina ou etanol), por conta de o etanol ser um combustível limpo, biodegradável e sustentável (PEREIRA, 2011).

Em consequência do aumento da produtividade do etanol, há uma grande quantidade de resíduo proveniente dessa produção, o óleo fúsel que se torna material na cadeia produtiva de biocombustíveis (PEREIRA, 2011).

Além do montante de óleo fúsel produzido, outro fator importante para utilização desse resíduo na produção do biodiesel, é a substituição do metanol, pois esse tipo de álcool é bastante tóxico, e se for usado de forma inadequada, sem tomar as devidas precauções no seu manuseio, causa até morte (RAMOS *et al.*, 2006)

Na busca por novas fontes alternativas e renováveis, portanto, o óleo fúsel se torna matéria-prima indispensável para a produção de biodiesel, em conjunto com outros insumos, como por exemplo a gordura suína (PEREIRA, 2011).

Segundo Pereira, Alexandre Fontes (2011), para o óleo fúsel ser utilizado no processo produtivo do biodiesel, é necessário uma caracterização físico-química prévia, passando por técnicas de destilação e desumidificação, para não alterar o processo de transesterificação, tornando assim esse produto com uma concentração maior de álcoois superiores e sem água, pois se houver água no ato do processo, ocorrerá a formação de substâncias secundárias, como o sabão .

Visto que para a produção do biodiesel, são necessários alguns componentes, como, gordura animal ou óleo vegetal, álcool e um catalisador. Normalmente para a obtenção do

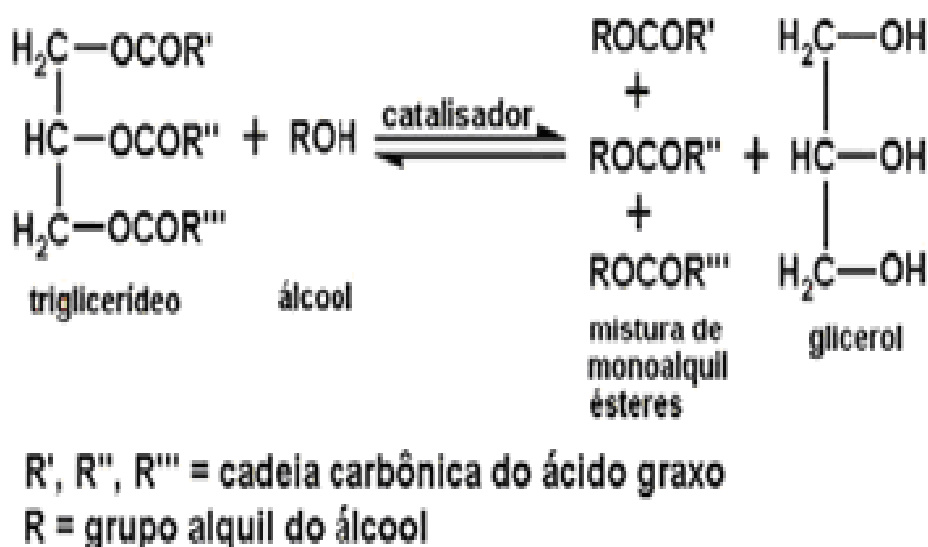
biodiesel, o agente esterificante é o metanol, mas estudos comprovam que pode ser substituído pelo óleo fúsel.

2.4.3 Reação de transesterificação

Para que ocorra a transesterificação de óleos, é necessário a mistura de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool, com a adição de um catalisador (aumenta a velocidade da reação), onde se tem como resultado da reação, o biodiesel (produto principal) e a glicerina(subproduto) (MAGALHÃES, 2019).

Durante a reação de transesterificação, os triglicerídeos (óleo vegetal ou gordura animal) reage com o agente transesterificante (álcool) e com um catalisador (NaOH), os triglicerídeos são transformados em moléculas menores de ácido graxo, no caso o biodiesel, e também o glicerol ou glicerina, conforme está descrito na Figura 3 abaixo.

Figura 3 – Processo de transesterificação do biodiesel



Fonte – AGEITEC, 2019

A Figura 3 representa o processo de transesterificação, onde o éster é convertido em outro éster, através do álcool como o catalisador, realizando dessa forma a obtenção de um produto e um subproduto respectivamente, o biodiesel (mistura de monoalquil ésteres) e o glicerol. A alcoólise é o processo onde o éster reage com o álcool (principal agente transesterificante), fazendo que o álcool quebre as moléculas do óleo vegetal ou gordura animal, transformando-o em um novo éster (biodiesel) e um glicerol.

Para que possa ser realizada a transesterificação de óleo vegetais, o mesmo reage com uma fonte de álcool na companhia de uma base, obtendo um conjunto de ácidos graxos e glicerol, mas para a reação de transesterificação estequiométrica ser completa, é de suma importância usar uma fração molar de 3:1 de álcool por triacilglicerídeo. Como o processo tem o aspecto reversível, o agente transesterificante (álcool), é incorporado em excesso, auxiliando no progresso da produtividade do éster, também na dissociação do glicerol desenvolvido durante a síntese (GERIS et al., 2007).

2.4.4 Reação de transesterificação com aplicação do óleo fúsel da cana-de-açúcar usado como agente transesterificante

É sabido que o agente transesterificante é aquele que tem função principal de fazer a reação de transesterificação acontecer.

Pesquisas feitas por Longhi (2004), descrevem como é feita a reação de transesterificação do biodiesel, usando os seguintes produtos, o óleo de soja refinado, o óleo fúsel e um catalisador alcalino. A primeira etapa deste processo consistiu em uma mistura de 2 gramas de hidróxido de sódio como catalisador com 35 mL de óleo fúsel, agitados até ficar totalmente dissolvidos. Logo após a essa mistura foi acrescentada 100 mL do óleo de soja refinado em um balão volumétrico, com um agitador magnético. Posteriormente, a solução foi aquecida e conservada em ebulição durante 5 horas. Com o ácido acético adicionada a mistura, a mesma foi neutralizada (a reação foi interrompida) e transportada para um balão de decantação, como o objetivo solução descansar e separar o produto e subproduto respectivamente, o biodiesel e o glicerol.

Após o procedimento concluído foram feitas análises termodinâmicas, tais como, o poder calorífico superior e massa específica na junção do biodiesel com o óleo diesel, o álcool anidro e o óleo fúsel, onde foi constatado que não houve alteração significativa nas propriedades termodinâmicas avaliadas que interferissem na qualidade do produto (LONGHI, 2004).

Pode -se concluir com as pesquisas de Longhi (2004), que o óleo fúsel pode ser usado para fazer o biodiesel, pois ele não altera a funcionalidade dos motores de automóveis, ou máquina que possa vir usar esse tipo de biodiesel.

Com o cloreto de amônio, ácido sulfúrico e óleo fúsel, foi feita uma solução para ser usada como agente esterificante no óleo de soja neutro e ácidos graxos, para ser formado ésteres. Através da cromatografia gasosa, foram distinguidos e determinados a quantidades de

ésteres presente. O processo de transesterificação do biodiesel com o óleo neutro de soja, demonstrou um rendimento promissor em ésteres com o óleo fúsel. O resultado satisfatório é em consequência do método de purificação e desumidificação do óleo fúsel, pois assim, ele fica isento de água.

É importante salientar que nos métodos citados previamente, o óleo fúsel foi colocado em excesso, tornando o procedimento mais seguro, para impedir reversão da reação. Obteve-se em torno de 90% de rendimento de biodiesel (FREITAS E SOBRAL *et al.*, 2007).

Através da pesquisa de Freitas e Sobral (2007), conclui-se que o óleo fúsel pode ser utilizado eficientemente no processo de transesterificação, tornando-o uma alternativa para a substituição do metanol como agente transesterificante.

2.5 Síntese de ésteres de aroma

As enzimas são substâncias que fazem parte da classe das proteínas, e desempenham o papel de catalisadores (catalisadores tem a função de aumentar a velocidade de uma determinada reação química), agem em subseqüência organizadas, acelerando as fases de decomposição das moléculas em reações que preservam e modificam energia química e na formação de grandes moléculas biológicas (POTTER; HOTCHKISS, 2007).

As lipases fazem parte de um grupo de enzimas hidrolíticas que constituem uma classe importante de biocatalisadores empregados em distintos procedimentos biotecnológicos, em ênfase a síntese de ésteres. Elas são preparadas para acelerar a hidrólise de cadeias longas de triacilgliceróis, a diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos livres e glicerol, no caso óleo-água. As lipases são geralmente encontradas na natureza, podem ser extraídas de fontes animais, vegetais e de microrganismos (MESSIAS *et al.*,2011; VERMA; THAKUR; BHATT, 2012.)

Em resumo, as lipases possuem algumas características, não precisam de outra substância para executarem suas funções, desempenham sua ação em ampla faixa de pH, em altas temperaturas se mantem inalteráveis e se adaptam a diferentes substratos sintéticos (GUMEL *et al.*,2011).

A interesterificação, alcóolise, acidólise, entre outras, são catalisadas pelas lipases, mas não apresentam tanto significado quanto a esterificação e a transesterificação, devido a sua importância na indústria, atuando em várias aplicações. Na indústria para obter aromas, é usado o processo de esterificação, enquanto para a produção do biodiesel é usado o processo

de transesterificação (FERNANDES *et al.*,2007). Os ésteres são compostos orgânicos produzidos pela reação química de esterificação.

Ésteres de aroma natural, são formados a partir de uma síntese biotecnológica, com algumas características específicas, a temperatura tem que está entre 40 °C e 60 °C e o pH entre 5 e 8, para que a reação aconteça de forma desejada (AKACHA; GARGOURI, 2015; GUMEL *et al.*,2011).

Segundo a Internacional Organization of the flavor Industry-IOFI (2014), aromas são definidos como substâncias perceptíveis ao paladar e olfato, sendo essencial para transmitir, modificar e aprimorar o sabor dos alimentos industrializados, tornando-os mais atrativos para o consumidor.

As propriedades sensoriais dos aromas em alimentos e fragrâncias em fármacos e cosméticos, promovem especificação e características de cada produto, sendo assinalado como ingrediente indispensável, visto que sem esses insumos, os produtos não seriam aceitos pelos consumidores (ROESLER; VANZIN; BURKERT, 2017).

Para adquirir os aromas naturais, tem-se um elevado custo, pois no procedimento de sua extração, resulta a soma de vários fatores, como, a quantidade necessária dos componentes ativos esperados e a presença deles ligados entre si, como também as condições climáticas e a vitalidade da planta. Todos esses fatores citados interferem para a extração do aroma direto da planta, tornando esse processo com um custo elevado, além de ser incapaz para suprir a demanda do mercado consumidor (AKACHA; GARGOURI, 2015; BICAS *et al.*, 2010).

Diante desses fatores citados, a produção de aromas em laboratórios vem crescendo, e utilizando os processos biotecnológicos, traz benefícios para a produção do mesmo, como aumentar a produção de aromas idênticos aos naturais, além de contribuir para diminuir a degradação do meio ambiente e dos recursos naturais (AKACHA; GARGOURI, 2015; BICAS *et al.*, 2010).

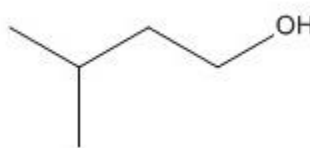
O álcool isoamílico, importante fração do óleo fúsel, é um tipo de álcool formador de ésteres de aromas, tais como, butirato de isoamila (aroma de pera), propionato de isoamila (aroma de abacaxi, damasco e amêndoas), laurato de isoamila (aroma de cerveja e vinhos) e acetato de isoamila (aroma de banana) (ROESLER; VANZIN ; BURKERT, 2017).

De modo geral, a síntese de ésteres de aroma, é uma forma de obter novos aroma para cosméticos, fármacos, alimentos, através do processo de esterificação, utilizando no processo da reação elementos naturais para obter sabor e cheiro igual ao que é obtido direto da natureza.

2.5.1 Aplicação do álcool isoamílico e suas composições industriais

O álcool isoamílico é um líquido incolor em temperatura ambiente, tem cheiro peculiar de pera, tem baixo peso molecular e é representado pela estrutura química, conforme a Figura 2 (CHEMOXY, 2019).

Figura 4 – Estrutura química do álcool isoamílico



Fonte: CHEMOXY, 2019

Com uma ampla utilização par aromas e fragrâncias, o álcool isoamílico é aplicado para vários tipos de sabores sintéticos. Por possuir baixa toxicidade, também é utilizado em áreas industriais de plástico e também como solvente. A seguir suas características físicas e químicas são evidenciadas na Tabela 5 (CHEMOXY, 2019).

Tabela 5 – Característica físicas e químicas do álcool isoamílico

Propriedade	Especificação
Estado físico	Líquido incolor
Odor	Pera
Viscosidade	7,2 m Pas (a 21 °C)
Solubilidade em água	28 g/L
Ponto de ebulição	131 °C – 132 °C

Fonte: CHEMOXY (2019) (adaptada pelo autor)

Avaliando a Tabela 5, percebe-se as características do álcool isoamílico conforme o seu estado físico, odor, viscosidade, solubilidade e ponto de ebulição, de acordo com a temperatura em graus Celsius que se encontra, tomando como observação que a temperatura influências nas suas especificações citadas acima.

2.5.2 Acetato de isoamila

Através do processo de esterificação entre o álcool isoamílico e o ácido acético, obtemos o acetato de isoamila, que é um líquido incolor com odor agradável de fruta, no caso o de banana. Também é conhecido como éster isoamílico do ácido acético, que tem como fórmula química $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$ (CLOROETIL, 2019).

Durante a reação química da esterificação do álcool isoamílico e o ácido acético, se obtém como produto o acetato de isoamila, tem um aroma de banana, usado na indústria alimentícia para dar sabor ou melhorar o sabor de sorvetes, balas, chicletes, etc. O acetato de isoamila é um poderoso aroma de fruta produzido através do processo de esterificação, proveniente do álcool isoamílico, que por sua vez vem do óleo fúsel, pois com o avanço da ciência e tecnologia, várias indústrias procuram alternativas de como reutilizar o que seria descartado.

O acetato de isoamila é um líquido incolor com odor de banana, se torna especial pelo fato de ser um solvente que tem propriedades para ser usado em processos aromáticos e na produção de cerveja (CHEMOXY, 2019).

Usado para a composição de sabores sintéticos (substâncias para dar sabor e cheiro característico a alimentos industrializados), o acetato de isoamila tem como principal área de atuação a produção de mais de 40(quarenta) tipos de sabores, incluindo o de maçã, piña colocada (bebida feita com rum, leite de coco e abacaxi) e café (CHEMOXY, 2019).

Segundo CHEMOXY (2019), durante a fermentação da cevada, o acetato de isoamila é produzida pelas leveduras, sendo este um dos principais componentes influenciadores para dar sabor característico em todas as cervejas (CHEMOXY, 2019), ou seja, o acetato de isoamila produzido pela fermentação da cevada para produzir a cerveja, é um dos agente originários do sabor peculiar de todas as cervejas.

Por possuir baixa toxicidade, o acetato de isoamila é usado como solvente para alguns vernizes e lacas nitrocelulose (são tintas específicas para madeira e peças de metais). Na aeronáutica é aplicado para fortalecer superfícies de tecido que não afundam em meio líquido, como portador para nitrocelulose, mas está aplicação é conduzida apenas para aeronaves modelo (CHEMOXY, 2019).

CHEMOXY (2019) afirma que, entre outras finalidades do acetato de isoamila, uma delas, é a capacidade para avaliar a eficiência de selo de gás em respiradores (máscaras faciais), devido à baixa toxicidade, cheiro forte e agradável.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi realizado através de avaliações de artigos, monografias e sites específicos da indústria sucroalcooleira, visando embasar a diversificação das aplicações e inovações para a utilização do óleo fúsel.

A avaliação das aplicações do óleo fúsel foram realizadas considerando as utilizações mais usuais desse subproduto, nomeadamente nas seguintes indústrias:

- Indústria Alimentícia
- Indústria Farmacêutica
- Indústria de Tintas, Vernizes, Solventes e Formação de Plásticos
- Indústria de Lubrificantes
- Indústria de Herbicida

4 AVALIAÇÃO DAS APLICAÇÕES DO ÓLEO FÚSEL

Neste estudo foram avaliadas as utilizações usuais do óleo fúsel e principalmente, verificando-se as possibilidades de reaproveitamento, visando a ampliação da economia no setor industrial.

4.1 Na indústria alimentícia

Na indústria alimentícia são usados aromas para intensificar o sabor e o cheiro dos alimentos industrializados, como os ésteres de ácidos carboxílicos que são integrantes essenciais de aromas naturais, usados para desenvolver e reforçar a setor alimentício para a produção e ativação dos aromas dos alimentos (MACEDO & PASTORE, 1997).

Uma vez que consumidores e indústrias buscarem métodos que agridem menos o meio ambiente, a procura por elementos químicos naturais vem ampliando (SCHWB et al., 2008, PAROUL et al., 2010). Uma razão significativa, é o fato que os aromas fabricados biotecnologicamente podem ser identificados como naturais ou idênticos aos aromas naturais, tornando-os atrativos consideráveis para o público dependente desse tipo de produto (MACEDO & PASTORE, 1997).

Assim sendo, diversos pesquisadores, como Macedo e Pastore, (1997), Azania (2004), Ferreira (2012), Schwb *et al.*, (2008), Paroul *et al.*, (2010) se empenham para a reutilização de resíduos proveniente de processos industriais. Buscando amenizar os impactos ambientais causados por processos industriais alcooleiros, o álcool isoamílico e alguns de componentes do óleo fúsel, são recuperados para diferentes aplicações.

O álcool isoamílico tem uma vasta serventia em distintas tipos de indústrias. É utilizado como solvente para compor a preparação de sabores de frutas sintéticas, como, a de damasco, banana, malte, laranja, ameixa e bebidas, como no caso a do whisky, fazendo com que os sabores dos alimentos produzidos fiquem idênticos aos naturais e mais atrativos para os consumidores (CHEMOXY, 2019).

Segundo CHEMOXY (2019), usado como matéria-prima, o álcool isoamílico é um produto primordial para a produção de óleo de banana sintético (tem a função de aromatizante em alimentos e serve com diluente para esmaltes)

. O álcool isoamílico constitui um dos elementos para o aroma de trufa negra, e também é um dos componentes para averiguar a quantidade de gordura presente no leite e nos produtos lácteos (CHEMOXY, 2019).

4.1.1 Na indústria farmacêutica

Além das aplicações que foram citadas, a fração de óleo fúsel, álcool isoamílico, também tem papel importante na área farmacêutica. É o componente majoritário do Reagente Kovacs, usado para realizar o diagnóstico bacteriano, através do teste de Indol (CHEMOXY, 2019).

Nas preparações farmacêuticas, o álcool isoamílico é matéria-prima inicial para a fabricação de produtos farmacêuticos, como por exemplo, Barbamil, Validol, Corvadol e nitrito de amila. Tais fármacos, são todos da classe dos barbiturados, são utilizados pela medicina por suas propriedades hipnóticas (CHEMOXY, 2019).

Por outro lado, o efeito fito terapêutico do óleo de cana de açúcar vem sendo estudado, avaliando-se o seu potencial como analgésico nas dores de coluna, articulações, para o tratamento da osteoporose e artrite.

Normalmente é pensado que remédios são feitos apenas de matéria-prima oriunda diretamente da natureza, mas como pode-se concluir que as pesquisas em torno de resíduos aumentaram e avançaram com o passar do tempo, tornando-o esses resíduos em material de valor significativo para diversos produtos, como no caso, produtos farmacêuticos.

4.1.2 Na indústria de tintas, solventes e formação de plásticos

Segundo CHEMOXY (2019), o álcool isoamílico possui propriedades de solvência, ou seja, na composição de sua estrutura há componentes que são apropriados para diluir alguns tipos de substâncias. O mesmo é utilizado para a quebra de estruturas químicas, pois, o solvente adentra a superfície de micro-emulsões, causando a ruptura da estrutura, como por exemplo, a de espumas.

O álcool isoamílico é um poderoso solvente, atua em uma imensa gama de aplicações industriais, tais como, solvente de hidrocarbonetos e cetonas de baixo peso molecular, e ao ser aquecido até uma certa temperatura quente, a cera de parafina torna-se solúvel nesse produto (CHEMOXY, 2019).

Na indústria de tintas de impressão, vernizes e gomas, o álcool isoamílico é empregado como diluente, com a finalidade de preparar essas substâncias para seu devido fim, e ser utilizados nas mais diversas formas que forem concedidas, logo estes são solúveis em álcool (CHEMOXY, 2019).

Segundo pesquisas da área Química (CHEMOXY, 2019), alguns compostos orgânicos resultantes da combinação química de um ácido e um álcool, com uma elevada massa molar (ésteres sólidos) e plásticos polares, o álcool isoamílico é adicionado na sua formulação (o álcool isoamílico é adicionado na fórmula dos produtos para serem fabricados), como por exemplo, os ésteres de celulose, goma-laca e ureia formaldeído.

Para esse composto podemos citar algumas de suas aplicações:

- Na composição de lacas nitro celulósicas, resinas etil-celulósicas, acetobutiratos de celulose;
- Em solventes de thinners, tintas de impressão e acabamento;
- Elemento de elaboração para a indústria de couros.

O p-metoxicinamato, produto proveniente do álcool isoamílico, é aplicado em algumas fórmulas cosméticas, com a função de absorver luz ultravioleta (UV), e a própria substância é incorporada a perfume e cosméticos em geral para torna-los aromáticos, ou seja, tem o poder de dar cheiro atrativos a essas preparações (CHEMOXY, 2019).

4.1.3 Na aplicação como lubrificante

A crescente demanda de reutilizar os resíduos provenientes dos processos sucroalcooleiros, faz com que minimize a degradação dos recursos naturais. No setor alcooleiro pode-se retirar o óleo fúsel da coluna de retificação do etanol hidratado e recuperar o álcool isoamílico, o álcool isobutílico, dentre outros componentes, com a finalidade de obter novos produtos, beneficiando a empresa e o meio ambiente, os óleos lubrificantes são um exemplo.

Os óleos lubrificantes possuem funções essenciais, tais como:

- Aumentar a durabilidade das peças de máquinas e motores;
- Diminuir a temperatura entre as peças;
- Evitar corrosão, atrito e desgaste das peças.

Para o óleo fúsel ser utilizado para a produção de alguns produtos, é necessário processos de reações químicas. Proveniente da reação de esterificação via enzimática do óleo fúsel, é gerado um composto que tem como principal formação de oleatos de isoamila e isobutila. O biolubrificante “fúsel” produzido por via enzimática a partir do óleo fúsel e ácido oleico tem aspecto igual a um lubrificante de origem sintética, que é a viscosidade baixa, e é apropriado para tipos especiais de lubrificação, usados na indústria mecânica, como

lubrificante para processamento de metais, lubrificação a jato, corrente ou lançamento em motor (DORMO, 2004).

4.1.4 Na indústria de herbicida

Apesar das indústrias de perfumaria, cosmético e alimentícia, serem os setores mais usuais de reaproveitamento do óleo fúsel, também há a possibilidade de sua utilização na indústria de herbicidas, podendo ser utilizado puro, ou em misturas. Foi apenas partir dos anos 2000, ao testar diversos subprodutos da indústria sucroalcooleira (AZANIA, 2007), e nos seus impactos na fertilidade do solo e na erradicação de plantas daninhas, que foi verificado o potencial dissecante de planta, após a aplicação do óleo fúsel.

As plantas daninhas podem fazer com que as sementes permaneçam sem germinar no solo, por não encontrarem condições favoráveis, causando desequilíbrio entre os componentes de produção e produtividade.

No Brasil, a indústria sucroalcooleira é a segunda em consumo de herbicidas, sendo a cultura de soja a maior consumidora desse setor (Procópio *et al*, 2003). Na cultura de cana de açúcar especificamente, dentre os métodos de controle de plantas daninhas, o químico ainda é o mais usado, principalmente em decorrência da praticidade e rapidez na aplicação.

No primeiro estudo (AZANIA, 2003) foi observado que após a aplicação do óleo fúsel, e após um curto espaço de tempo, havia a inibição das plantas daninhas e infestantes, da lavoura de cana de açúcar, tais como a *Sida rhombifolia* e a *Brachiaria documbens* que prejudicam o cultivo da cana.

Desde então, muitos estudos têm sido conduzidos de modo a se conhecer a forma de atuação do óleo fúsel, bem como as suas doses ótimas de aplicação, que são eficientes na erradicação dessas plantas infestantes. Por outro lado, também foi abordada aplicação do óleo fúsel na erradicação química da cultura da cana de açúcar, por ocasião da renovação dos canaviais (AZANIA, 2003), uma vez que o óleo fúsel apresenta ação de contato, que destrói os tecidos da superfície da planta, sendo portanto uma alternativa para a diminuição de gastos para determinados herbicidas, uma vez que o óleo fúsel é um subproduto de baixo custo.

Além do mais, o óleo fúsel é de fácil mistura em outros produtos como álcool, cloro e éter, facilitando a sua diluição e homogeneização na calda de pulverização, para fins de aplicação agrícola.

Não obstante, estudos também têm sido conduzidas no sentido de investigar a ação sinérgica da mistura do óleo fúsel e herbicidas comerciais, possibilitando a redução nas doses usualmente recomendadas e conseqüentemente, o custo final.

Trabalhos posteriores (AZANIA, 2004) mostraram que o óleo fúsel de fato reduziram as porcentagens de importantes infestantes da cultura canavial, principalmente em concentrações mais altas.

Ainda há muito a ser investigado a respeito do óleo fúsel na indústria de herbicidas, pois o produto deve apresentar riscos mínimos de contaminação ambiental, além de oferecer baixa toxicidade ao homem e aos animais (DEUBER, 2003).

5 DISCUSSÕES SOBRE A LITERATURA ESTUDADA

Para a elaboração desse trabalho foram pesquisados vários artigos, que serviram de base para o esclarecimento processo produtivo do etanol hidratado através da fermentação do caldo da cana-de-açúcar, que tem como principal resíduo, o óleo fúsel e suas aplicações, que é tema desse trabalho.

Na coluna de retificação é produzido o etanol hidratado, local que é retirado o óleo fúsel, para assim, adquirimos um álcool de excelente qualidade. Conforme a literatura estudada, o óleo fúsel é formado por álcoois que tem valores muito significantes para o setor industrial em diferentes meios de aplicações.

O óleo fúsel tem como seu maior componente o álcool isoamílico, que serve como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos. O aproveitamento do óleo fúsel e de seus componentes, servem para amenizar os impactos ambientais causados por ele (se for descartado de forma incorreta) trazendo assim mais um lucro para o setor sucroalcooleiro.

Devido os vários artigos estudados, foi observado como o álcool isoamílico é importante para o setor industrial, pois a partir dele e suas derivações podem ser fabricados vários produtos como:

- Material para tintas, vernizes e thinners;
- Usados para fragrâncias e fixadores de perfumes;
- Para aromas para alimentos;
- Para a fabricação de medicamentos;
- Fabricação de biodiesel;
- Produção de óleo lubrificantes.

Com esse estudo, constatou-se como o setor sucroalcooleiro é rico, pois além de seus produtos como, o próprio caldo da cana, o açúcar, o etanol, rapadura, temos os seus resíduos como, o bagaço, a vinhaça e o óleo fúsel, servem para transformar em novos produtos, contribuindo desse forma para o meio ambiente, trazendo assim, mais um forma do setor ganhar dinheiro, ou seja, ter lucro, em cima dos resíduos que provavelmente seriam descartados na natureza.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se que o reaproveitamento do óleo fúsel, um dos resíduos da indústria sucroalcooleira pode ser de grande interesse lucrativo e socioambiental, uma vez que pode ser empregado na indústria de alimentos, cosméticos, biodiesel, e também como antiespumante para o melaço durante a produção de açúcar, ou ainda de modo mais limitado, como solvente para tintas e vernizes. Outros ensaios apontam também sua utilização in natura como inibidor ou erradicador de plantas daninhas na agricultura.

A implantação da utilização desse resíduo da indústria sucroalcooleira, por parte de outras indústrias, requer um investimento reduzido e tecnologias simplificadas, gerando empregos e benefícios ambientais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar uma análise das frações provenientes da extração do óleo fúsel das usinas locais;
- Estudar a eficiência do poder analgésico do álcool isoamílico (acetato de metila), para a fabricação de pomadas;
- Testar em escala laboratorial a viabilidade da fabricação do biodiesel a partir do óleo fúsel de usinas locais, e valor dos insumos utilizados em relação aos preços do biodiesel com o metanol.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKACHA, N.B.; GARGOURI, M. **Microbial and enzymatic technologies used for the production of natural aroma compounds: synthesis, recovery, modeling, and bioprocesses.** Food and Bioproducts Processing, v. 94, p. 675-706, 2015.

ALMAZAN, O.; GONZALEZ, L.; GALVEZ, L. **The sugar cane, its by-products and coproducts. Reduit, Food and Agricultural Research Council.** 1998. p.13-25.

AZANIA, A. A. P. M. **Influência de subprodutos da indústria alcooleira nos atributos químicos do solo e em plantas de cana-de-açúcar, guanxuma e capimbraquiária.**2003. 81f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal,2003.

AZANIA, A. A. P. M. **Potencialidade herbicídica do óleo fúsel.** 2007. VI, 87 f. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, p. ,2007. Disponível em: < <https://hdl.handle.net/11449/105191>>

BARROS, T. D.; JARDINE, J. G. Agência EMBRAPA de informação tecnológica.[**Transesterificação**].Disponívelem<<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>>. Acesso em: 15 de agosto de 2019.

BASTOS, V. **Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias.** Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2007.38 p.

BATISTA, E.; RODRIGUES, M. I.; MEIRELLES, A. J. **Optimization os a secondary reflux and vaporization (SRV) distillation process using surface response analysis.** Computer & Chemical Engineering, v. 22, suppl., p. S737-S740, 1998.

BICAS, J.L.; SILVA, J.C.; DIONÍSIO, A.P.; PASTORE, G.M. **Biotechnological production of bioflavors and functional sugars.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 30, p. 7-18, 2010.

CHEMOXY. **Isoamyl Alcohol.** Disponível em<<http://www.chemoxy.com/productsand-applications/products/isoamyl-alcohol/>>, acesso em: 17 de julho de 2019.

CLORETEL. [**Informações sobre o acetato de isoamila**], São Paulo. Disponível em: < <https://www.cloroetil.com.br/produtos.htm>>. Acesso em: 29 de abril de 2019.

DEUBER, R. **Ciência das plantas infestantes: fundamentos**. 2. ed. Jaboticabal: Funep, v. 1, p. 149-156. 2003.

DORMO; N. BAKÓ; B. K. BARTHAB; L. EHRENSTEINC; U. GUBICZA; L. **Manufacture of an environmental-safe biolubricant from fusel oil by enzymatic esterification in solvent-free system**. *Biochemical engineering journal* [1369-703X], vol:21 fasc:3 pág:229 -234, 2004.

FERNANDES, M.L.M.; SAAD, E.B.; MEIRA, J.A.; RAMOS, L.P.; MITCHELL, D.A.; KRIEGER, N. **Esterification and transesterification reactions catalysed by addition of fermented solids to organic reaction media**. *Journal of Molecular Catalysis B:Enzymatic*, v. 44, p. 8-13, 2007.

FERREIRA, M. C. **Estudo do processo de destilação de óleo fúsel**. Faculdade de Engenharia de Alimentos-UNICAMP, Campinas, p. 7-17, 2012.

FREITAS, J.C. R.; SOBRAL, A. D.; **Obtenção de Biodiesel Através do Óleo de Fúsel**. In: XLVII Congresso Brasileiro de Química, 2007, Natal - RN.

GARCIA, V. **Subproduto da destilaria de óleo fúsel: Caracterização da composição química e estudo da sua aplicação industrial**. 2008. 98 f. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia Mauá, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, p. 2-11, 2008.

GERIS, R.; SANTOS, N.; AMARAL, B.; MAIA, I.; CASTRO, V.; **Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. *Química Nova*.

GUMEL, A.M.; ANNUAR, M.S.M.; HEIDELBERG, T.; CHISTI, Y. **Lipase mediated synthesis of sugar fatty acid esters**. *Process Biochemistry*, v. 46, p. 2079-2090, 2011.

JACQUES, K.A.; LYONS, T.P.; KELSALL, D.R. **The alcohol textbook**, 4 ed.; Nottingham: Nottingham University Press, 2003.

LONGHI, C.; LOPES, D.; HIRAYAMA, T.; N., P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; **Estudo de Misturas Envolvendo Biodiesel, Óleo Fúsel, Óleo Diesel e Álcool Anidro: Levantamento de propriedades e aplicação em Motores de Combustão Interna**. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2004, Curitiba. Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química. v. 1.p. 1-7, 2004.

MACEDO, G. A.; PASTORE, G. M. **Lipases microbianas na produção de ésteres formadores de aromas**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 17: 115-119, 1997.

MARIA, C. R. B. **Desenvolvimento tecnológico da biomassa: síntese e avaliação de biocombustíveis de segunda geração e aditivos melhoradores de cetano**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal da Paraíba, 2011.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E.C.; LIMA, G. E. S.; SILVA, L. L.; SERA, T. M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G.; **Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis**. *Energy Fuels*, 20, 2262, 2006.

MESSIAS, J.M.; COSTA, B.Z.; LIMA, V.M.G.; GIESE, E.C.; DEKKER, R.F.H.; BARBOSA, A.M. **Lipases microbianas: produção, propriedades e aplicações biotecnológicas**. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 32, p. 213-234, 2011.

Ministério do Meio Ambiente. **[Impactos ambientais]**. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/informma/item/195-efeito-estufa-e-aquecimento-global>>. Acesso em: 26 de setembro de 2019.

PAROUL, N., GRZEGOZESKI, L.P.; CHIARADIA, V.; TREICHEL, H.; CANSIAN, R.L.; OLIVEIRA, J.V.; OLIVEIRA, D. **Production of geranyl propionate by enzymatic esterification of geraniol and propionic acid in solvent-free system**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85: 1636–1641, 2010.

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

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

Petrobras. **[Biodiesel]** Disponível em <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/automotivos/oleo-diesel/>> Acesso em: 13 de agosto de 2019.

POTTER, N.N.; HOTCHKISS, J.H. **Ciencia de los alimentos**. 5ª Edição. Zaragoza: Acribia, 2007.

PROCÓPIO, S. de O.; SILVA, A. A.; VARGAS, L.; FERREIRA, F. A. **Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar**. Viçosa: Suprema, 2003. 150 p.

RAMOS, L. P.; KRAHL J.; GERPEN, J.V.; KNOTHE G. **Manual de Biodiesel**. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006.

ROESLER, B. C. S.; VANZIN, D. C. C.; BURKERT, A. V. **Síntese de ésteres de isoamila por diferentes lipases microbianas comerciais**. Revista Ciência e Tecnologia, Campinas, v. 20, n. 37, p. 25 - 30, jul./dez. 2017.

SINDALCOOL-PB. **[Relatório de preços e quantidade de etanol, açúcar e cana-de-açúcar produzida]**. Disponível em <https://sindalcool.com.br/wp-content/uploads/bsk-pdf-manager/2018-08-27_2.pdf>. Acesso em: 08 de agosto de 2019.

SCHWAB, W.; DAVIDOVICH-RIKANATI, R.; LEWINSOHN, E. **Biosynthesis of plant derived flavor compounds**. The Plant Journal, 54: 712–732, 2008.

VERMA, N.; THAKUR, S.; BHATT, A.K. **Microbiais lipases: industrial applications and properties (A review)**. International Research Journal of Biological Sciences, v. 1, p. 82-92, 2012.

WEBB, A. D.; KEPNER, R. E.; IKEDA, R. M. **Composition of a typical grape brandy fusel oil**. *Anal. Chem.* 24: 1944, 1952.