



## Estudo de reações de esterificação de compostos aromáticos a partir do óleo fúsel em meio supercrítico.

Gabriela N. Cunha\*, Arthur Luiz B. Dias, Julian Martínez.

### Resumo

Óleo fúsel é um subproduto das destilarias de produção de etanol composto por álcoois superiores, sendo isoamílico e isobutanol seus principais constituintes. Reações de esterificação biocatalisadas foram conduzidas em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) supercrítico a partir de óleo fúsel, avaliando a influência de parâmetros reacionais (P, T e tipo de doador) sobre o rendimento e produtividade específica. O CO<sub>2</sub> supercrítico possui vantagens sobre outros solventes orgânicos, como baixa toxicidade, por ser não inflamável e totalmente recuperável. Foi possível observar que 10 MPa e 60 °C foi a melhor condição reacional para produção de acetato de isoamila e anidrido acético o melhor doador.

### Palavras-chave:

Óleo fúsel, dióxido de carbono supercrítico, esterificação.

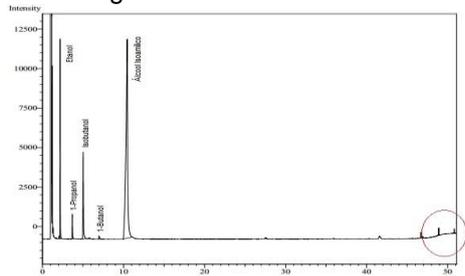
### Introdução

O óleo fúsel é a fração menos volátil obtida do processamento do álcool combustível, formado principalmente por álcoois superiores, como isoamílico e isobutanol. Os ésteres obtidos a partir desses álcoois, principalmente ésteres de isoamila, são de alto valor agregado para as indústrias de alimentos. O uso de CO<sub>2</sub> supercrítico em reações biocatalisadas vem ganhando espaço devido a suas características operacionais e baixo impacto ambiental (KNEZ, 2009)<sup>1</sup>. O trabalho tem por objetivo a esterificação biocatalisada de óleo fúsel em meio supercrítico visando à produção de acetato de isoamila e avaliação dos parâmetros reacionais.

### Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o cromatograma de caracterização das amostras de óleo fúsel. Pode-se observar que os álcoois isoamílico, etanol e isobutanol foram os majoritários, o que está de acordo com a literatura (FERREIRA et al., 2013)<sup>2</sup>. Outros compostos foram identificados (em destaque), mas não quantificados.

Figura1. Cromatograma do óleo fúsel.



A Tabela 1 apresenta os resultados das caracterizações das duas enzimas comerciais e imobilizadas usadas no trabalho. Lipozyme 435 foi a escolhida para conduzir as reações, pois apresentou uma maior atividade enzimática.

Tabela 1. Caracterização enzimática.

Características	Novozym 435	Lipozyme 435
Atividade Enzimática (U/g)	167,1 ± 0,39	1807,09 ± 107,47
Umidade (% g/g)	1,62 ± 0,04	0,94 ± 0,02
Densidade Real (g/cm <sup>3</sup> )	0,96 ± 0,01	1,15 ± 0,01
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,35 ± 0,01	0,32 ± 0,01
Porosidade (ad.)	0,64 ± 0,01	0,72 ± 0,01
Diâmetro Médio (µm)	350,3 ± 2,5	490,8 ± 8,9

A influência da pressão e temperatura foi avaliada através de um planejamento experimental. As demais variáveis foram fixas com base em outros trabalhos (ROMERO et al,2005)<sup>3</sup>. Os resultados estão na Tabela 2.

Tabela 2. Resultado da variação de P e T.

Doador Acila	[E]/[S] (g/mol OH)	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Produção específica (kg/kg <sup>h</sup> )
Anidrido Acético	6.25	10	40	11.89 ± 2.12 <sup>ab</sup>	2.46 ± 0.44 <sup>ab</sup>
		10	50	10.74 ± 0.67 <sup>ab</sup>	2.22 ± 0.14 <sup>ab</sup>
		10	60	13.47 ± 0.75 <sup>a</sup>	2.78 ± 0.15 <sup>a</sup>
		15	40	9.77 ± 2.12 <sup>ab</sup>	2.02 ± 0.44 <sup>ab</sup>
		15	50	9.56 ± 1.89 <sup>ab</sup>	1.97 ± 0.39 <sup>ab</sup>
		15	60	12.19 ± 1.27 <sup>ab</sup>	2.52 ± 0.26 <sup>ab</sup>
		20	40	7.16 ± 0.40 <sup>b</sup>	1.48 ± 0.08 <sup>b</sup>
		20	50	7.80 ± 0.31 <sup>b</sup>	1.61 ± 0.06 <sup>b</sup>
20	60	10.99 ± 0.04 <sup>ab</sup>	2.27 ± 0.01 <sup>ab</sup>		

Foi possível observar que 10 MPa e 60 °C foi a melhor condição reacional para produção de acetato de isoamila. A partir dessa condição foi avaliada a influência do doador de grupo acila, conforme resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Influência dos doadores de grupo acila.

Doador Acila	[E]/[S] (g/mol OH)	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Produção específica (kg/kg <sup>h</sup> )
Anidrido Acético				13.47 ± 0.75 <sup>a</sup>	2.78 ± 0.15 <sup>a</sup>
Acetato de Etila	6.25	10	60	8.00 ± 0.59 <sup>b</sup>	1.65 ± 0.12 <sup>b</sup>
Ácido acético				0.55 ± 0.04 <sup>c</sup>	0.11 ± 0.01 <sup>c</sup>

Com base nos resultados foi possível perceber que o doador de maior rendimento foi o anidrido acético, sendo o melhor doador de grupo acila. Segundo Romero et al (2005), o baixo rendimento dos outros doadores pode ser explicado pela inibição ácida que estes causam na atividade da enzima, por conta do decréscimo do pH.

### Conclusão

A partir dos dados obtidos foi possível concluir que a melhor condição reacional para a produção do éster de isoamila foi a 60°C e 10MPa. Além disso, o melhor doador de grupo acila foi o anidrido acético.

<sup>1</sup>Knez, Z. Enzymatic reactions in dense gases. J. of Supercritical Fluids v. 47. p. 357-372. 2009.

<sup>2</sup>Ferreira, M.C.; Meirelles, A.J.A.; Batista, E.A.C. Study of the fusel oil Distillation Process. Ind. Eng. Chem. Research. v. 52. p. 2336-2351. 2013,

<sup>3</sup>Romero, M.D.; Calvo, L.; Alba, C.; Habulin, M.; Primozić, M.; Knez, Z. Enzymatic synthesis of isoamyl acetate with immobilized Candida antarctica lipase in supercritical carbon dioxide. The Journal of Supercritical Fluids. v. 33. p. 77-84. 2005.