



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DO ÁCIDO CÍTRICO EM MISTURAS ETANOL-ÁGUA A DIFERENTES TEMPERATURAS

SILVEIRA¹, J. B.; MALAGONI², R. A.

¹Aluna da FEQ/UFU ² Professor da FEQ/UFU

Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Campus Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-144

email: malagoni@feq.ufu.br

RESUMO – Neste trabalho determinou-se experimentalmente a solubilidade do ácido cítrico em mistura etanol mais água em concentrações de 25 e 50% de etanol (v/v) em uma faixa de temperatura entre 280,2 e 356,8 K. Os experimentos foram realizados em uma célula de equilíbrio, encamisada e de vidro borossilicato em condições isobáricas e isotérmicas. O sistema foi mantido com excesso de soluto e permaneceu sob agitação por 2 h utilizando um agitador magnético que depois foi desligado para o meio repousar por mais 2 h. A temperatura foi mantida constante utilizando um banho termostatzado e monitorada por um termopar calibrado. Após o repouso, foram coletadas amostras da parte superior da célula de aproximadamente 1,5 mL com o uso de uma seringa de vidro, sendo estas colocadas em béqueres previamente pesados. Os béqueres foram mantidos na estufa por 15 dias à temperatura de 338,15 K e no final foram calculados os dados de solubilidade em fração molar juntamente com o desvio padrão. Concluiu-se que a solubilidade do ácido cítrico em mistura etanol mais água aumenta em função do aumento da temperatura e a solubilidade do ácido cítrico diminui em função do aumento da concentração de etanol na mistura.

Palavras chave: gravimetria, separação, ácido orgânico.

INTRODUÇÃO

O ácido cítrico ou ácido 2-hidróxido-1,2,3-propanotricarboxílico ($C_6H_8O_7$) é um constituinte natural e um metabólito comum de plantas e animais. Sua massa molecular é de 192,12 kg.kmol⁻¹ e a densidade é igual a 1665 kg.m⁻³. Tal ácido é muito solúvel em água e moderadamente solúvel em etanol. Na temperatura de 25°C, a solubilidade em água é igual a 62,5 kg de produto anidro por 100 kg de solução saturada e em etanol igual a 38,3 kg

de produto anidro por 100 kg de solução saturada (Kirk *et al.*, 1979).

Para aplicações em indústrias químicas, tal ácido oferece uma ampla gama de possibilidades em seu uso por ser um produto cristalino, inodoro, fácil de manusear, transportar e armazenar (Doelger e Prescott, 1943). Este ácido apresenta propriedades antioxidantes, acidulantes, flavorizantes, sequestrantes e reguladoras de acidez. As indústrias de alimentos e bebidas utilizam em torno de 60% de sua produção anual, 30% é utilizado pelas indústrias químicas e os 10% restantes vão

para as indústrias farmacêuticas (Malagoni, 2010).

Atualmente, o ácido cítrico é quase que exclusivamente obtido através de processos de biossíntese utilizando como agente biológico o fungo *Aspergillus niger*. Dois processos são utilizados na biossíntese deste ácido, o de superfície e o submerso, que se diferenciam essencialmente pelo modo de crescimento do microrganismo (Leonel e Cerada, 1995).

Dados de solubilidade de compostos químicos em água e em misturas de solventes são fundamentais no projeto de equipamentos industriais de separação, como: cristalizadores, extratores, evaporadores, lixiviadores e unidades de absorção. A precisão que se obtém, em projetos de equipamentos para a indústria química, está intimamente relacionada com a qualidade dos dados experimentais utilizados para a obtenção de parâmetros de equações que serão usadas no ajuste dos dados de solubilidade. No caso industrial da extração líquido-líquido, por exemplo, os dados de solubilidade de compostos orgânicos e inorgânicos são fundamentais e nem sempre estão disponíveis na literatura (Oliveira, 2009).

O objetivo deste trabalho foi determinar a solubilidade do ácido cítrico por gravimetria em frações molares de etanol no solvente iguais a 0,0932 e 0,2365 em uma faixa de temperatura que variou entre 280,2 a 356,8 K.

MATERIAL E MÉTODOS

As especificações do ácido cítrico usado neste trabalho podem ser observadas na Tabela 1. Este ácido foi doado pela empresa Cargill Agrícola S/A de Uberlândia – MG.

Tabela 1 – Especificações do ácido cítrico comercial granular (Cargill Agrícola S/A).

Análise	Especificação
Pureza	99,80%
Umidade	0,110%
Cinzas	-
Arsênio	1 ppm
Metais pesados	5 ppm
Chumbo	0,5 ppm
Tridodecilamina	0,1 ppm

A solução aquosa de etanol, previamente preparada na concentração desejada, foi colocada numa célula de equilíbrio de vidro

borossilicato, encamisada, com pontos de amostragem na lateral e com capacidade de 40 mL e então adicionou-se o ácido cítrico anidro em excesso. O sistema foi mantido na temperatura constante pré-estabelecida, em condições isobáricas e sob agitação. A manutenção da temperatura foi realizada pelo banho termostatzado (MARCONI, MA-184). Utilizou-se na agitação um agitador magnético marca MARCONI, modelo MA-089. Monitorou-se a temperatura da solução com um termopar calibrado acoplado a um indicador de temperatura, marca Full Gauge, modelo TIC-17RGTi, com precisão de 0,1 K.

O sistema permaneceu nestas condições por 2 h, a seguir o agitador foi desligado para o repouso da mistura por mais 2 h. Béqueres vazios foram pesados e neles colocados amostras de aproximadamente 1,5 mL retiradas da parte superior da célula de equilíbrio por uso de uma seringa de vidro mantida na temperatura da mistura e então pesadas novamente por uma balança analítica marca Gehaka, modelo AY-220, com precisão de 0,0001g.

As amostras permaneceram na estufa (MARCONI, MA-033) por 15 dias a uma temperatura de 338,15K até massa constante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos foram realizados em frações molares de etanol na mistura de solventes iguais a 0,0932 e 0,2365. Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os valores de solubilidade obtidos em diferentes temperaturas e concentrações de etanol, juntamente com o desvio padrão.

Tabela 2 – Solubilidade do ácido cítrico em mistura etanol+água ($x_2=0,0932$).

x_2	$\bar{T} \pm \sigma$	x_{exp}	DP
0,0932	280,2±0,5	0,0690	0,0008
	288,7±0,2	0,1134	0,0020
	299,1±0,6	0,1496	0,0017
	308,9±0,3	0,1754	0,0039
	317,8±0,8	0,2126	0,0055
	327,7±0,9	0,2520	0,0077
	338,6±0,4	0,3001	0,0038
	347,0±0,3	0,3478	0,0031
	356,75±1,2	0,3816	0,0070

Tabela 3 – Solubilidade do ácido cítrico em mistura etanol+água ($x_2=0,2365$).

x_2	$\bar{T} \pm \sigma$	x_{exp}	DP
0,2365	280,9±0,6	0,0475	0,0031
	290,9±0,3	0,0560	0,0000
	298,5±0,2	0,0803	0,0015
	307,9±0,6	0,1233	0,0088
	318,6±0,5	0,1691	0,0018
	328,5±0,8	0,2249	0,0058
	337,5±0,2	0,2558	0,0025
	347,5±0,3	0,2818	0,0059
	356,2±2,0	0,3244	0,0055

Nota-se que os ensaios realizados possuíram desvio padrão médio de solubilidade igual a 0,0039 (em fração molar), o que atesta a qualidade dos dados obtidos.

Usando os dados experimentais das Tabela 2 e 3, obteve-se a Figura 1, onde se observa claramente a tendência do aumento da solubilidade em função do aumento da temperatura, porém a solubilidade diminuiu quando os experimentos foram realizados em maiores concentrações de etanol.

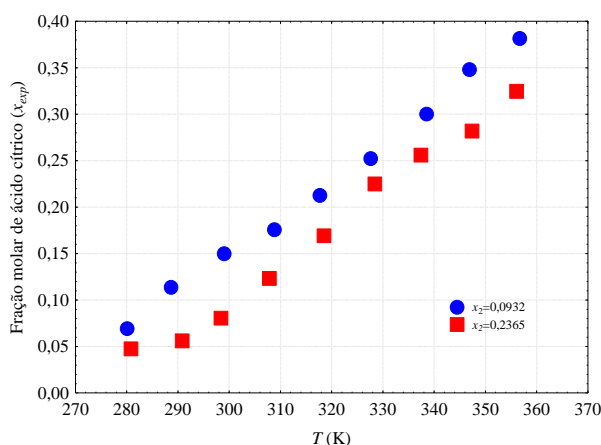


Figura 1- Solubilidade do ácido cítrico em função da temperatura.

Os dados de solubilidade do ácido cítrico foram ajustados usando o modelo de Lee e Lahti (1972), conforme Equação 1.

$$x_{exp} = \exp^{(A+BT)} \quad (1)$$

sendo: x_{exp} a fração molar do ácido cítrico na mistura de solventes, A e B os parâmetros do modelo e T a temperatura (K).

Os ajustes foram realizados em um intervalo de confiança de 95%. O coeficiente de correlação quadrático foi de aproximadamente 0,9999 para as duas concentrações de etanol. A Figura 2 apresenta os pontos experimentais e as curvas dos ajustes para as frações molares de solvente de 0,0932 e 0,2365.

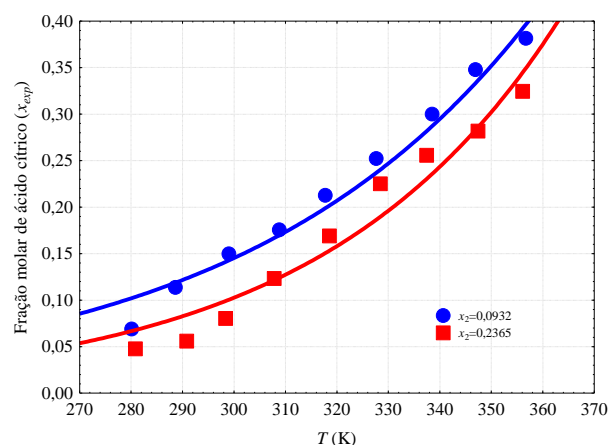


Figura 2 – Solubilidade do ácido cítrico em etanol+água em função da temperatura.

A partir do ajuste dos dados experimentais usando o modelo de Lee e Lahti, foram obtidos os valores dos parâmetros A e B para as duas concentrações de etanol na mistura. Tais valores podem ser observados na Tabela 4. Todos os valores obtidos foram significativos considerando um nível de significância de 5%.

Tabela 4 – Parâmetros A e B .

Parâmetros	$x_2=0,0932$	$x_2=0,2365$
A	-7,2394	-8,7568
B	0,0177	0,0216

As Tabelas 5 e 6 apresentam os valores observados de solubilidade nos ensaios, os preditos pelo modelo e o resíduo entre eles. Nota-se um resíduo médio igual a 0,0158.

Tabela 5 – Valores observados, preditos e resíduos ($x_2=0,0932$).

x_2	Observado	Predito	Resíduo
0,0932	0,0690	0,1033	-0,0343
	0,1134	0,1201	-0,0067
	0,1496	0,1444	0,0052
	0,1754	0,1719	0,0035
	0,2126	0,2013	0,0113
	0,2520	0,2399	0,0121
	0,3001	0,2911	0,0090
	0,3478	0,3378	0,0100
	0,3816	0,4020	-0,0204

Tabela 6 – Valores observados, preditos e resíduos ($x_2=0,2365$).

x_2	Observado	Predito	Resíduo
0,2365	0,0475	0,0680	-0,0205
	0,0560	0,0845	-0,0285
	0,0803	0,0995	-0,0192
	0,1233	0,1220	0,0013
	0,1691	0,1537	0,0154
	0,2249	0,1903	0,0346
	0,2558	0,2312	0,0246
	0,2818	0,2870	-0,0052
	0,3244	0,3463	-0,0219

As Figuras 3 e 4 mostram o comportamento dos valores residuais em relação aos préditos nas duas concentrações de etanol estudadas neste trabalho.

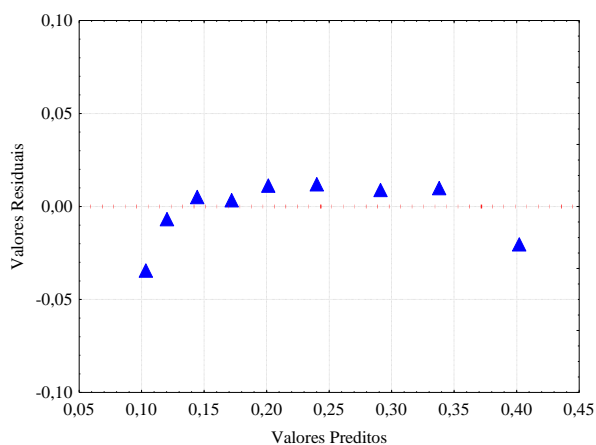


Figura 3 – Valores residuais em função dos valores preditos para a solubilidade do ácido cítrico em $x_2=0,0932$.

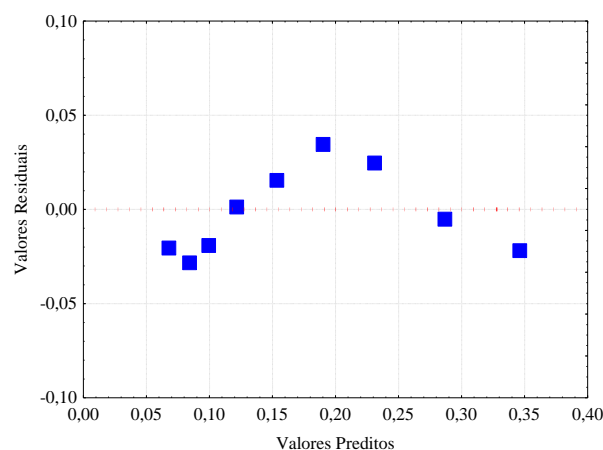


Figura 4 - Valores residuais em função dos valores preditos para a solubilidade do ácido cítrico em $x_2=0,2365$.

Cuidados adicionais foram tomados com a seringa de vidro em altas temperatura de operação da célula para evitar ou diminuir o risco da cristalização do ácido cítrico.

Não foram encontrados registros na literatura de estudos realizados nas mesmas condições de temperatura e concentrações de etanol deste trabalho. Porém, Oliveira (2009) estudou a solubilidade de alguns ácidos em mistura hidro-alcoólicas, dentre eles o ácido cítrico em mistura etanol mais água. A temperatura de seus experimentos variou entre 290,3 e 332,6 K em concentrações de etanol de 0 a 1, o que possibilitou avaliar qualitativamente as tendências da solubilidade do ácido cítrico nestas condições.

CONCLUSÃO

A solubilidade do ácido cítrico aumenta em função do aumento da temperatura e diminui em função do aumento da concentração de etanol na mistura.

Em altas temperaturas foi verificado dificuldades durante as amostragens, pois no sistema seringa-solução pode ocorrer formação de cristais facilmente se não forem tomados alguns cuidados como manter a seringa na mesma temperatura do experimento.

O modelo utilizado ajustou os dados experimentais de solubilidade de forma eficiente tendo apresentado parâmetros significativos e baixos resíduos.

NOMENCLATURA

DP	Desvio padrão de fração molar do ácido cítrico	[-]
\bar{T}	Temperatura média da solução no interior da célula	[K]
x_{exp}	Solubilidade (fração molar) experimental do ácido cítrico na mistura etanol+água	[-]
x_2	Fração molar de etanol na mistura de solventes etanol+água	[-]
σ	Desvio padrão de temperatura	[K]

REFERÊNCIAS

- DOELGER, W. P.; PRESCOTT, S. C. (1934), Citric Acid Fermentation. Industrial & Engineering Chemistry, 26, 11, 1142-1149.
- KIRK, R. E.; OTHMER, D. F.; GRAYSON, M.; ECKROTH, D. (1979), Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology. 1ª ed. New York: John Wiley & Sons. 6, 832-869.
- LEE, F.M.; LAHTI, L.E. (1972), Solubility of urea in water-alcohol mixtures. Journal of Chemical and Engineering Data, 17, 304-306.
- LEONEL, M.; CERADA, M. P. (1995), Manipueira como substrato na biossíntese de ácido cítrico por *Aspergillus Niger*. Science Agricultural, 52, 2, 299-304.
- MALAGONI, R. A. (2010), Cristalização de Ácido Cítrico em Leito Vibratório, FEQ/UFU, Uberlândia-MG (Tese de doutorado), 297p.
- OLIVEIRA, M. L. N. (2009), Estudo experimental das solubilidades de alguns ácidos em misturas hidro-alcoólicas. PPG-EQ/FEQ/UFU, Uberlândia-MG. (Tese de Doutorado), 340p.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo apoio e disponibilização do Laboratório de Cristalização para a realização deste trabalho.