

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA PSEUDOBINÁRIO CONTENDO ÓLEO DE SOJA + (ETANOL + ÁGUA) FRENTE A DIVERSAS TEMPERATURAS

J. L. A. DAGOSTIN¹, D. CARPINE¹, L. P. RAMOS², M. R. MAFRA¹ e M. L. CORAZZA¹

¹ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química

E-mail para contato: corazza@ufpr.br

RESUMO – Solventes alternativos vêm sendo buscados para a obtenção de óleos vegetais comestíveis devido ao aumento nas exigências por produtos de alta qualidade por consumidores finais bem como necessidades ambientais. O etanol é um solvente renovável de grande disponibilidade no Brasil. Na literatura, vários estudos encontram-se relatados sobre a solubilidade e a capacidade de extração do óleo de soja por etanol e em frações (etanol + água), porém, estes dados são investigados numa faixa pequena de temperaturas de trabalho. O objetivo deste trabalho foi verificar a solubilidade do pseudobinário óleo de soja + (etanol + água) frente a diversas temperaturas e em diferentes teores de água no etanol (solvente) pelo método de ponto de névoa. A concentração de água e baixas temperaturas promoveram a diminuição da solubilidade do sistema.

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por cadeias produtivas seguras e ambientalmente limpas, muitas pesquisas vêm sendo realizadas no sentido da readequação de processos industriais, como a substituição ou diminuição do uso de fontes não renováveis, como derivados do petróleo. O processo de extração de óleo de soja pode ser descrito como um destes processos. O método de extração baseia-se no arraste dos componentes oleosos por uma mistura de hidrocarbonetos derivados do petróleo, muitas vezes denominada hexano comercial.

A versatilidade do uso do hexano está na sua alta eficiência em solubilizar óleos e gorduras, além de possuir ponto de evaporação entre 65 e 69 °C (Kemper, 2005). No entanto, ela é altamente volátil, podendo formar misturas explosivas com o ar. Além disso, este solvente pode ser tóxico se inalado ou ingerido em concentrações significativas. Segundo o U.S. Occupational Safety and Health Administration, o limite diário de exposição ao hexano para quem trabalha sujeito a seu contato é de 500 ppm, sendo recomendado um máximo de 50 ppm. Não existem normas regulamentadoras para o consumo de hexano em alimentos, embora o U.S. Environmental Protection Agency tenha estimado que o consumo de menos de 0,06 mg hexano por quilograma de massa corpórea seja provavelmente seguro (Osha, 2012; Hammond *et al.*, 2005; Kemper, 2005).

Dentre as alternativas ao uso de hexano para a extração de óleo vegetal, destaca-se o uso de tricloroetileno, etanol, isopropanol, propanol, entre outros (Thomas, 2003; Seth *et al.*, 2007; Gandhi *et al.*, 2003). Dentre os solventes estudados, o etanol parece ser um solvente promissor para indústrias brasileiras, uma vez que o país é o segundo maior produtor mundial de etanol e seu

custo de produção é relativamente baixo comparado a outros países. Além disso, ele apresenta menores riscos a saúde e a segurança, pois é atóxico e apresenta menor inflamabilidade comparado à hexana (Hammond *et al.*, 2005; Kemper, 2005).

O etanol é completamente miscível com água, sendo capaz de formar um azeótropo a frações molares de aproximadamente 89 mols de etanol para 11 mols de água ou, em termos volumétricos, aproximadamente 96% (vol.) de etanol para 4% (vol.) de água (Ferreira *et al.*, 2004; Lei *et al.*, 2002). O problema da presença de água no etanol é que ela reduz drasticamente a solubilização do óleo na mistura, e consequentemente, reduz a eficiência da extração (Gandhi *et al.*, 2003). Por formar uma mistura azeotrópica, o custo de obtenção de etanol absoluto (anidro) torna-se elevado por depender de técnicas subsequentes à destilação.

Dentro deste contexto, é de relevante importância conhecer a solubilidade do etanol em óleo de soja a diferentes graus de hidratação. Assim, neste estudo verificou-se a solubilidade do óleo de soja em etanol com diferentes teores de água por meio da obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido em diagramas de fase a temperaturas de 5 a 75 °C.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Ensaios de solubilidade: Utilizou-se óleo de soja refinado (Liza), etanol anidro e hidratado 96% vol (Panreac).

Determinação da composição dos sistemas: Fez-se o uso de acetato de etila (F.Maia), reagente de Karl Fisher (Panreac) e metanol anidro (Panreac).

Todos os reagentes e matérias-primas foram utilizados como recebidos.

2.2. Métodos

Determinação das curvas de solubilidade: Os dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) foram obtidos em células de equilíbrio conforme descrito por (da Silva *et al.*, 2013, Kanda *et al.*, 2013). A temperatura das células foi monitorada por indicador de temperatura Watlow SD31 com sensor PT100 (± 0.1 °C) e controlada por banho ultratermostático (Nova Ética 521/D). Os dados de ELL foram determinados dentro da faixa de 5 a 75 °C variando-se 5 °C para cada medida. As curvas de solubilidade do pseudobinário óleo de soja + (etanol + água) foram feitas utilizando-se etanol absoluto e 96% (vol), além de suas misturas com água tipo II para obter soluções etanólicas com diferentes níveis de hidratação. Assim, foram realizados ensaios de solubilidade com misturas etanol + água nas proporções mássicas: 99,93% (absoluto), 98%, 96%, 94,15% e 90%. A concentração de todas as soluções alcoólicas e do óleo foi confirmada por Karl-Fisher. A homogeneidade de fases do sistema foi verificada pelo método do ponto de névoa utilizando-se duas células de solubilidade, onde em cada uma a titulação iniciou-se ou com óleo de soja ou com (etanol + água) em excesso. A titulação ocorreu simultaneamente em ambas as células para cada temperatura avaliada.

Determinação do teor de água: O conteúdo de água dos reagentes, das misturas (etanol + água) e do óleo de soja foi avaliado por titulação de Karl Fischer (Mettler-Toledo modelo V30)

pelo método oficial Ca 2e-84 da AOCS (AOCS, 2001).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de solubilidade para o sistema proposto frente à variação de temperatura podem ser verificadas na Figura 1. Conforme esperado, a concentração de água influenciou de forma expressiva e negativa a solubilidade do etanol no óleo de soja. A baixas temperaturas (5 a 15 °C) houve uma maior dificuldade em solubilizar o sistema devido à maior viscosidade do óleo e à menor energia disponível. Além disso, quanto menor a temperatura, maiores gotas foram formadas, o que dificulta a transferência de moléculas entre os componentes.

No trabalho de Follegatti-Romero *et al.* (2010) foi realizado estudo de solubilidade para o sistema binário óleo de soja + etanol anidro na faixa de temperatura de 25 a 60 °C. Estes dados experimentais estão presentes na Figura 1(A). Os autores aplicaram um modelo NRTL e encontraram para este sistema uma temperatura crítica de solução extrapolada de 69,1 °C. No presente trabalho, ao utilizar etanol absoluto, encontrou-se experimentalmente que acima de 64 °C ocorreu miscibilidade completa do sistema, ou seja, cerca de 5 °C abaixo da temperatura predita pelo modelo ajustado pelo referido autor. Esta diferença foi atribuída ao fato do modelo utilizado não prever um “achatamento” da curva próximo à sua inflexão, o qual foi encontrado experimentalmente neste trabalho.

As misturas óleo de soja + (etanol + água) apresentaram maior região de solubilidade nas frações ricas em óleo. Nas frações ricas em etanol 90% (Figura 1(E)) a capacidade de solubilização diminuiu a temperaturas de 20 a 40 °C, de tal forma que experimentalmente tornou-se impossível a coleta dos pontos de mudança de fase.

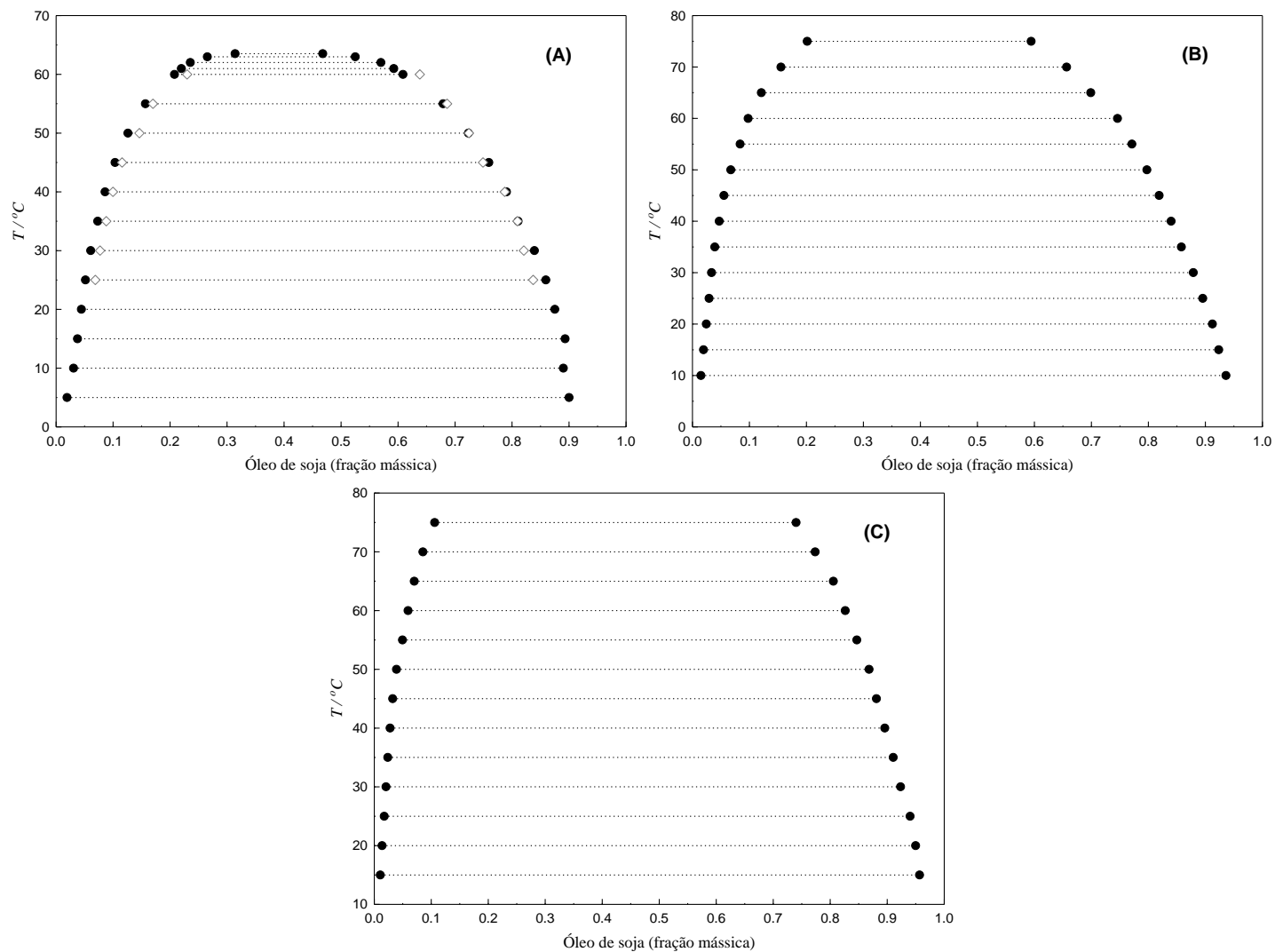


Figura 1 – Diagrama T - x dos sistemas (A) óleo de soja + etanol anidro (99,8%), (B) óleo de soja + etanol 98%, e (C) óleo de soja + etanol 96% (massa). Linhas de amarração experimentais (\bullet , este trabalho; \diamond , Follegatti-Romero *et al.*, 2010).

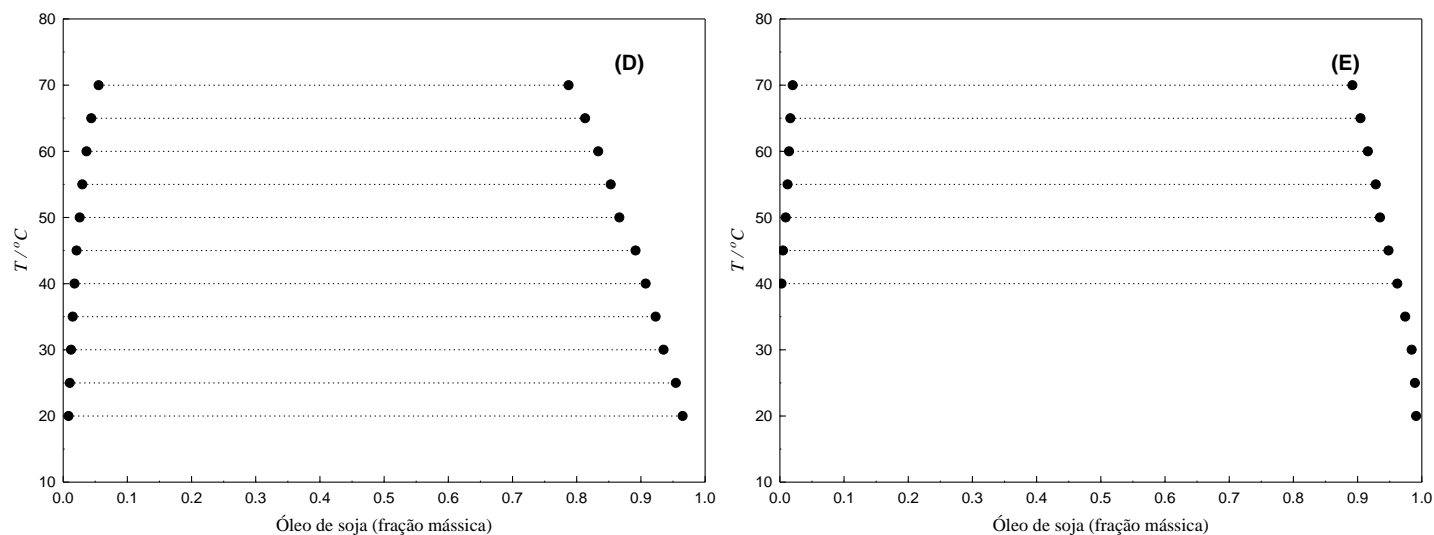


Figura 1 (continuação) – Diagrama T - x dos sistemas (D) óleo de soja + etanol 94,15%, e (E) óleo de soja + etanol 90% (massa). Linhas de amarração experimentais, -●-.

Os resultados destes sistemas podem ser úteis na predição da capacidade de extração de óleos por etanol. A água é um componente presente nas matrizes utilizadas para a extração de óleos, em maior ou menor quantidade. Por isso, mesmo que seja feito uso de etanol anidro num processo de extração de óleo, deve-se levar em conta a transferência de água ao sistema. Desta forma, justifica-se o estudo da solubilidade do sistema óleo de soja + (etanol + água) à variabilidade do teor de água, pois este é decorrente dos parâmetros do processo e da quantidade de água da matriz.

Enquanto houver solubilidade do sistema óleo + etanol hidratado, é factível que haja a capacidade de extração de óleo da matriz de sua origem. Para que isso ocorra a condições normais de pressão, é necessário que o sistema apresente alguma solubilidade a temperaturas abaixo do ponto de ebulição do azeótropo etanol + água (cerca de 78 °C para misturas de 80 a 99%). Além disso, ajustes na proporção do solvente alcoólico devem ser realizados para permanecer na faixa de solubilidade dos componentes.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram apresentados dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas pseudobinários contendo óleo de soja + (etanol + água) a diferentes temperaturas. Com o aumento da temperatura, todos os sistemas apresentaram um aumento de solubilidade. Com o incremento da concentração de água ao sistema, a solubilidade total diminuiu. Os dados de solubilidade aqui apresentados podem ser úteis no projeto e otimização da extração de óleo vegetal por etanol e etanol + água. É provável ainda, que ao se utilizar outros tipos de óleo vegetal seja possível obter comportamentos similares sobre a solubilidade deste tipo de sistema, principalmente se o óleo utilizado possuir propriedades físicas e/ou químicas similares ao óleo de soja. Levando-se em conta que em processos de extração é comum utilizar-se maior quantidade de solvente em relação ao soluto, a condições normais de pressão a extração de óleo de soja por etanol hidratado não deverá ocorrer a concentrações de álcool muito menores que 90%.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, PRH24 e Fundação Araucária-Paraná pelo auxílio financeiro e bolsa concedida.

4. REFERÊNCIAS

- AOCS, *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 5^a ed., Champaign: AOCS Press, 2001.
- DA SILVA, D. I. S.; MAFRA, M. R.; DA SILVA, F. R.; NDIAYE, P. M.; RAMOS, L. P.; CARDOZO FILHO, L.; CORAZZA, M. L. Liquid-liquid and vapor-liquid equilibrium data for biodiesel reaction-separation systems. *Fuel*, v. 108 p. 269-276, 2013.
- FERREIRA, S. M.; DE OLIVEIRA, E.; DUARTE, U. Comportamento da gasolina com etanol (E-20) e da gasolina pura após a simulação de um vazamento em colunas de laboratório. *Geologia USP. Série Científica*, v. 4, n. 2, p. 91-102, 2004.
- FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; LANZA, M.; DA SILVA, C. A. S.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Mutual solubility of pseudobinary systems containing vegetable oils

- and anhydrous ethanol from (298.15 to 333.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55(8), p. 2750–2756, 2010.
- GANDHI, A. P.; JOSHI, K. C.; JHA, K.; PARIHAR, V. S.; SRIVASTAV, D. C.; RAGHUNADH, P.; KAWALKAR, J.; JAIN, S. K.; TRIPATHI, R. N. Studies on alternative solvents for the extraction of oil soybean. *Int. J. of Food Sci. and Tech.*, v. 38, p. 369-375, 2003.
- HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P. J. Soybean oil. Em: SHAHIDI, F. (ed.) *Bailey's industrial oil and fat products*, 6^a ed. Nova York: Wiley-Interscience, 2005.
- KANDA, L. R.; VOLL, F. A. P.; CORAZZA, M. L. LLE for the systems ethyl palmitate (palmitic acid)(1) + ethanol(2) + glycerol (water)(3). *Fluid Phase Equilib.*, v. 354, p. 147–155, 2013.
- KEMPER, T. G. Oil Extraction. Em: SHAHIDI, F. (ed) *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6^a ed. Nova York: Wiley-Interscience, 2005.
- LEI, Z.; WANG, H.; ZHOU, R.; DUAN, Z. Influence of salt added to solvent on extractive distillation. *Chem. Eng. J.*, v. 87(2), p. 149-156, 2002.
- OSHA - Occupational Safety and Health Guideline for n-Hexane. Disponível em: <https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_245400.html>. Acesso em: 09/04/2014.
- SETH, S.; AGRAWAL, Y. C.; GHOSH, P. K.; JAYAS, D. S.; SINGH, B. P. N. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. *Biosystems Eng.*, v. 97(2), p. 209-217, 2007.
- THOMAS, G. C. *Análise Teórico-Experimental da Extração de Óleo de Soja em Instalação Industrial do Tipo Rotocell*. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.