

DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA SISTEMAS COMPOSTOS POR ÓLEO DE GERGELIM E SOLVENTES ALCOÓLICOS

M. C. CAPELLINI¹, C. MARGOTO¹ e C. E. C. RODRIGUES¹

¹ Universidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos
E-mail para contato: chrisrodrigues@usp.br

RESUMO – Álcoois de cadeia curta podem ser utilizados como substitutos do hexano na extração de óleos vegetais. Estes solventes possuem a característica de miscibilidade parcial com óleos e, por esta razão, podem ser parcialmente retirados do extrato apenas com o abaixamento da temperatura. Ainda, devido à partição dos ácidos graxos livres entre as fases, pode-se proceder à desacidificação sem que os compostos nutracêuticos sejam afetados. Desta maneira, o presente trabalho tem como objetivo a determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo de gergelim e solvente alcoólico, etanol em grau absoluto ou azeotrópico e isopropanol em grau azeotrópico, com diferentes proporções de óleo e solvente, na temperatura de 25 °C. Resultados mostraram que a adição de água ao solvente provoca o aumento da região bifásica, ou seja, diminui a solubilidade mútua entre óleo e solvente e, conseqüentemente, causa uma diminuição no coeficiente de partição dos ácidos graxos livres.

1. INTRODUÇÃO

Óleos vegetais podem ser obtidos através de extração com solventes utilizando álcoois de cadeia curta como substitutos do solvente tradicionalmente utilizado na prática industrial, a hexana (Tir *et al.*, 2012). Após o processo de extração do óleo da matriz sólida vegetal, a alta temperatura, e subsequente resfriamento do extrato, a utilização dos álcoois de cadeia curta como solventes permite a formação de duas fases líquidas, uma fase rica em álcool e uma fase rica em óleo (Oliveira *et al.*, 2012). Este fenômeno ocorre em decorrência dos álcoois apresentarem a característica de miscibilidade parcial com óleos à temperatura ambiente, o que possibilitaria uma recuperação parcial do solvente somente com o abaixamento da temperatura da solução solvente-óleo oriunda do extrator sólido-líquido, constituindo um processo subsequente particularmente vantajoso (Johnson e Lusas, 1983).

Com relação aos álcoois de cadeia curta propostos como solventes neste trabalho, etanol e isopropanol, é reportado que o calor de vaporização do etanol é duas vezes e meia maior do que o da hexana e, aproximadamente, 20% maior do que o calor de vaporização do isopropanol. Esta informação impactará diretamente na etapa de recuperação do solvente, na qual maior energia deverá ser despendida para que o etanol seja separado do óleo (Russin *et al.*, 2011). No entanto, segundo Rao *et al.* (1955) e Rao e Arnold (1957), os solventes etanol e isopropanol apresentam miscibilidade parcial com óleos vegetais, enquanto a hexana apresenta miscibilidade total, na condição de

temperatura ambiente. Neste sentido, o emprego da diminuição da temperatura pode ser utilizado na recuperação parcial do solvente contribuindo, assim, para a diminuição da demanda energética. Além disso, a particularidade da miscibilidade parcial entre óleos e álcoois pode ser também utilizada como uma alternativa vantajosa aos processos tradicionais de refino de óleos vegetais uma vez que, através da partição dos ácidos graxos livres entre as fases, devido a uma diferença de solubilidade mútua entre os ácidos graxos livres e triacilgliceróis neutros em determinado solvente, pode-se proceder à desacidificação de óleos vegetais, sem que os compostos nutracêuticos sejam afetados (Chiyoda *et al.*, 2010; Cuevas *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2012).

Na literatura científica são encontrados diversos sistemas lipídicos modelo para os quais foram determinados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido. Porém, estes dados ainda são escassos e exercem papel fundamental no desenvolvimento de equipamentos para utilização nos processos de refino de óleos vegetais com base na miscibilidade parcial entre óleo e solvente, tecnologia denominada extração líquido-líquido. Diversos trabalhos na literatura reportam o estudo do equilíbrio de fases utilizando-se diferentes óleos vegetais (Chiyoda *et al.*, 2010; Cuevas *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2012; Rodrigues *et al.*, 2006).

A partir das considerações enumeradas e notando-se a escassez de trabalhos utilizando-se o óleo de gergelim como matéria-prima, faz-se necessário conhecer o comportamento do sistema composto por óleo de gergelim bruto e solvente alcoólico sob diferentes condições para que a etapa de recuperação do solvente e o particionamento de compostos minoritários (neste trabalho, ácidos graxos livres) contidos no óleo de gergelim possam ser adequadamente avaliados. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo a determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas lipídicos contendo óleo de gergelim bruto e solventes alcoólicos, etanol ou isopropanol em grau absoluto ou azeotrópico, obtidos através da utilização de diferentes proporções de óleo:solvente (1:1, 1:2 e 2:1), na temperatura de 25 °C.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O óleo de semente de gergelim bruto foi gentilmente cedido pela Pazze (Panambi, RS, Brasil). Como solventes foram utilizados etanol absoluto com pureza de 99,8% (Merck) e 2-propanol absoluto com pureza de 99,5% (Merck), etanol e isopropanol azeotrópico preparados a partir da diluição destes álcoois absolutos com água deionizada.

2.2. Métodos Experimentais

Com a finalidade de avaliar o particionamento de compostos minoritários e estudar o processo de recuperação do solvente com o abaixamento da temperatura, dados de equilíbrio líquido-líquido foram determinados para sistemas compostos por óleo de gergelim bruto + solventes alcoólicos (etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico) nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1 de óleo:solvente. Quantidades exatamente conhecidas dos componentes foram pesadas em balança analítica (0,0001 g, Adam, modelo PW254) em tubos de centrifuga de polipropileno. Estes tubos foram vigorosamente agitados por pelo menos 15 minutos, centrifugados (ThermoElectron, modelo

CR3i multifunction) e, após, deixados em repouso em banho termostático (Marconi, modelo MA184) à temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C durante, aproximadamente, 24 horas, até que as duas fases líquidas, fase rica em solvente (fase alcoólica) e fase rica em óleo (fase oleosa), apresentaram-se límpidas e com interface muito bem definida.

Em seguida, a composição de ambas as fases foi avaliada. A concentração de solvente (etanol + água ou isopropanol + água) foi determinada por evaporação em estufa de convecção forçada a temperatura de 60 °C durante 24 horas. A porcentagem mássica de água nos solventes alcoólicos e nos extratos obtidos dos experimentos foi determinada por Karl Fischer Ca 2e-84 (AOCS, 1998). Determinou-se o conteúdo de ácidos graxos livres via titulação (método 2201 da IUPAC, 1979), utilizando um titulador potenciométrico automático. Por fim, o conteúdo de óleo foi obtido por diferença.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, determinou-se a acidez livre inicial do óleo de gergelim bruto, expressa em ácido linoleico, obtendo-se o valor de $(0,95 \pm 0,12)$ %, em massa. Segundo Fariku *et al.* (2007), as variedades branca e preta da semente de gergelim apresentam, expressa em porcentagem de ácido oleico, 0,78 e 0,73 % de acidez livre inicial.

A Figura 1 apresenta os teores de compostos lipídicos (óleo de gergelim e ácidos graxos livres) solubilizados na fase alcoólica (FA) e, também, os teores de solvente (álcoois de cadeia curta, etanol ou isopropanol, e água) solubilizados na fase oleosa (FO), em função do teor de água no solvente alcoólico para as diferentes proporções óleo:solvente estudadas.

Com relação apenas à situação em que é utilizado solvente etanólico (contendo $0,19 \pm 0,05$ e $6,07 \pm 0,19$ % de água, em massa, em sua composição), observa-se que o aumento do grau de hidratação do solvente causou uma diminuição na solubilidade do óleo e ácidos graxos livres na fase alcoólica e do solvente (etanol + água) na fase oleosa independentemente da proporção óleo:solvente utilizada. De acordo com Oliveira *et al.* (2012), o processo recuperação do solvente é facilitado quando há diminuição do teor de solvente na fase oleosa e de óleo na fase alcoólica decorrentes do aumento da hidratação do solvente.

Embora o solvente isopropanol azeotrópico contenha maior quantidade de água em sua composição, $(12,36 \pm 0,43)$ %, em massa, pode-se observar um pequeno aumento da solubilidade de óleo e ácidos graxos livres na fase alcoólica e um aumento mais proeminente do teor de solvente (isopropanol + água) na fase oleosa, comparando-se com os resultados referentes ao etanol azeotrópico. Este fato, possivelmente, é decorrente da característica do álcool, uma vez que a presença de um carbono a mais na molécula de isopropanol em relação ao etanol pode acarretar em aumento da solubilidade mútua entre os componentes do sistema lipídico.

A Figura 2 apresenta as composições das fases oleosa e alcoólica em equilíbrio. Os pontos situados à esquerda representam o teor de ácidos graxos livres na fase oleosa, ou seja, na qual há menor quantidade de solvente, e os pontos à direita dizem respeito ao teor de ácidos graxos livres presentes na fase alcoólica, na qual o solvente é o componente majoritário. A região delimitada por

estes pontos, para cada um dos sistemas lipídicos, é denominada de região de separação, ou região bifásica, na qual é possível obter duas fases líquidas em equilíbrio.

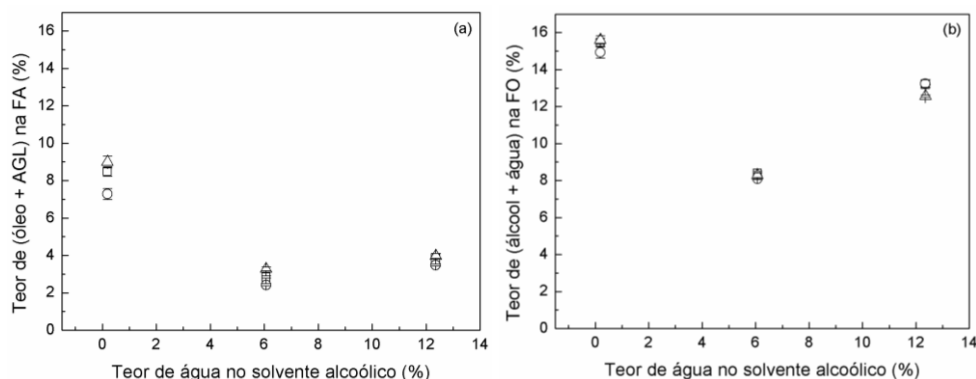


Figura 1 – Teor de (óleo + AGL) na fase alcoólica (a) e de (álcool + água) na fase oleosa (b), em função do teor de água no solvente para os sistemas contendo óleo de gergelim bruto e solventes alcoólicos em todas as proporções (óleo:solvente) estudadas: (□) 1:1; (○) 1:2; (Δ) 2:1.

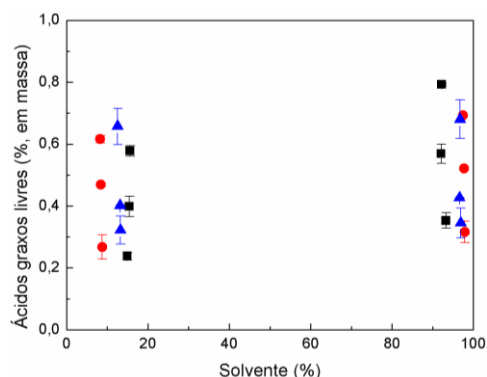


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio de fases para os sistemas lipídicos contendo óleo de gergelim bruto e etanol absoluto (■), etanol azeotrópico (●) e isopropanol azeotrópico (▲).

A partir da Figura 2, considerando-se os solventes etanólicos, pode-se verificar que o aumento do teor de água no solvente acarreta em aumento da região de separação, ou seja, da mesma maneira como apresentado na Figura 1, o aumento da hidratação do solvente etanólico diminui a solubilidade mútua entre os componentes do sistema lipídico.

Com relação apenas aos solventes azeotrópicos, observa-se que o isopropanol, que contém aproximadamente 12 % de água, em massa, em sua composição, apresenta região bifásica menor do que a região de separação obtida para o solvente etanol azeotrópico (6 % de água, em massa, aproximadamente) devido à maior solubilidade entre os componentes do sistema, nas duas fases, como pode ser visto na Figura 1. Como comentado anteriormente, pode-se inferir que o aumento da solubilidade entre os componentes dos sistemas quando utiliza-se isopropanol como solvente provavelmente é decorrente da presença de um átomo de carbono a mais na molécula deste álcool.

De maneira geral, é possível sugerir que a utilização de solventes alcoólicos hidratados na etapa de extração do óleo contido no sólido oleaginoso, utilizando temperaturas maiores que a temperatura ambiente, possibilitará a recuperação de parte do solvente contido no extrato através do resfriamento devido a miscibilidade parcial do óleo de gergelim bruto com os solventes alcoólicos.

Por outro lado, ainda devido à miscibilidade parcial dos componentes do sistema lipídico, pode-se estudar o particionamento de alguns compostos minoritários de interesse. No caso dos ácidos graxos livres, esta análise impactará no planejamento de métodos alternativos vantajosos utilizados para a desacidificação de óleos vegetais.

A Figura 3 apresenta o comportamento do coeficiente de partição (Equação 1) dos ácidos graxos livres e do óleo de gergelim bruto presentes em cada sistema lipídico, em função do grau de hidratação do solvente, para os diferentes valores de proporções de óleo e solvente utilizados neste estudo. Na Equação 1, w_i^{FA} é a fração mássica do componente na fase alcoólica, w_i^{FO} é a fração mássica do componente na fase oleosa e i representa o componente de interesse, ácidos graxos livres ou óleo.

$$k_i = \frac{w_i^{FA}}{w_i^{FO}} \quad (1)$$

Sabendo-se que os valores de coeficiente de partição denotam afinidade do solvente pelos ácidos graxos livres ou pelo óleo, é possível observar na Figura 3 que o aumento do conteúdo de água no solvente etanólico (de 0 para 6 %) diminui o valor do coeficiente de partição, tanto para os ácidos graxos livres (Figura 3a) quanto para o óleo de gergelim (Figura 3b), independente da proporção óleo:solvente utilizada em cada sistema. A diminuição nos valores dos coeficientes de partição mostra que há menor migração dos ácidos graxos livres e do óleo para a fase alcoólica quando há um aumento do grau de hidratação do solvente etanólico, ou seja, existirá menor quantidade destes componentes solúveis na fase alcoólica e, por sua vez, estes resultados estão coerentes aos apresentados na Figura 1a.

Em relação aos solventes em grau azeotrópico, etanol contendo 6 % e isopropanol contendo 12 % de água, observa-se que, apesar de o isopropanol conter mais água, os valores do coeficiente de partição apresentam diferenças sutis quando comparadas ao etanol, independentemente da proporção óleo:solvente utilizada. Como discutido anteriormente, um aumento da solubilidade mútua entre os componentes do sistema pode ser decorrente do átomo de carbono a mais que o isopropanol possui em sua molécula.

A partir da Figura 3a é possível observar que os valores de partição para os ácidos graxos livres são sempre maiores do que 1, independente do solvente utilizado e da proporção óleo:solvente estudada. Valores de coeficientes de partição maiores do que 1 indicam que os ácidos graxos livres se concentrarão na fase alcoólica do sistema em equilíbrio, o que é, de fato, interessante para o bom desempenho do processo de desacidificação de óleo de gergelim por extração líquido-líquido. De fato, de acordo com a Equação 1, coeficiente de partição igual a 1 indica que da quantidade inicial do componente i que foi colocada em contato com o solvente, 50 % migrou para a fase extrato (ou fase alcoólica, no contexto deste trabalho), em um estágio de equilíbrio.

É interessante que o coeficiente de partição do soluto (ácidos graxos livres, no contexto deste trabalho) assumam valores elevados. No entanto, coeficientes de partição para os ácidos graxos livres próximos a 1, ou ainda menores do que a unidade, aliados a coeficientes de partição baixos para o diluente (neste trabalho, o óleo de gergelim), não inviabilizam o processo. Estes casos demandarão maior número de contato entre as fases, ou seja, colunas com maior número de estágios. De acordo com a Figura 3b, o óleo de gergelim apresenta coeficientes de partição bem menores do que a unidade, indicando pouca transferência deste componente para a fase alcoólica, permanecendo preferencialmente na fase oleosa.

Desta maneira, pode-se inferir que o uso da técnica de extração líquido-líquido aplicada à desacidificação do óleo de gergelim é possível devido à grande migração dos ácidos graxos livres para a fase alcoólica, associada à baixa transferência do óleo.

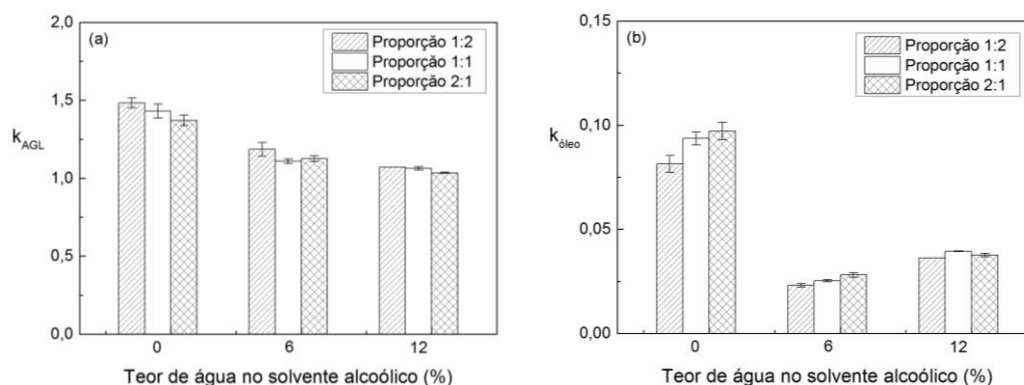


Figura 3 – Coeficientes de partição dos ácidos graxos livres (a) e do óleo de gergelim (b) para as diferentes proporções (óleo:solvente) estudadas em função do teor de água presente em cada solvente alcoólico, a 25 °C.

A adição de água ao solvente alcoólico aumenta a seletividade do solvente, ou seja, permite que este solvente diferencie melhor os componentes do sistema e, desta maneira, consiga extrair os compostos de interesse, os ácidos graxos livres, sem uma extração demasiadamente elevada de óleo. Matematicamente, a seletividade é calculada a partir da Equação 2.

$$S_{AGL/óleo} = \frac{k_{AGL}}{k_{óleo}} \quad (2)$$

A Figura 4 apresenta os valores de seletividade em função dos teores de água presentes em cada solvente alcoólico utilizado em cada sistema lipídico, a temperatura de 25 °C.

Observa-se que os valores de seletividade para o etanol azeotrópico são maiores do que os valores calculados para o etanol absoluto devido à maior quantidade de água presente no solvente azeotrópico. Comparando-se apenas os solventes azeotrópicos, os valores de seletividade apresentados para o etanol contendo 6 % de água são maiores do que os valores obtidos para o solvente isopropanol, contendo 12 % de água em sua composição. Este fato pode ser decorrente, mais uma vez, da característica do isopropanol que, devido à presença de um átomo de carbono a mais em sua molécula,

ocasiona o aumento da solubilidade mútua entre os componentes do sistema (Figura 1). Em adição, verifica-se que quando há um aumento da quantidade de óleo de gergelim bruto nos sistemas, há diminuição da seletividade.

É possível verificar que os valores de seletividade estão em concordância com os resultados apresentados pela Figura 1a, uma vez que a diminuição da solubilidade dos ácidos graxos livres na fase alcoólica, decorrente do aumento da quantidade de água no solvente etanólico, reflete em maiores valores de seletividade para os sistemas contendo solventes em grau azeotrópico do que para o sistema contendo etanol absoluto em sua composição.

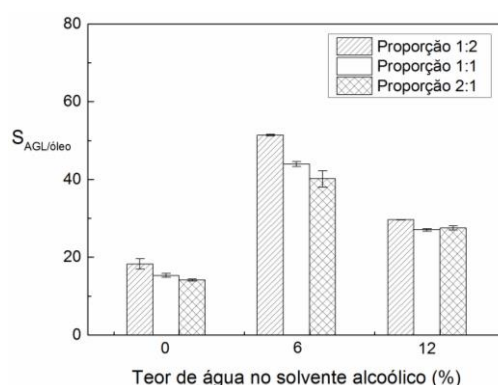


Figura 4 – Seletividade para as diferentes proporções (óleo:solvente) estudadas em função do teor de água presente em cada solvente alcoólico, a 25 °C.

Vale enfatizar que para a possível utilização da técnica de extração líquido-líquido no contexto da desacidificação do óleo de gergelim é necessário que o solvente seja seletivo aos ácidos graxos livres, ou seja, quantidades apreciáveis destes componentes devem ser extraídas pelo solvente sem que altos teores de óleo migrem, juntamente, para a fase alcoólica. Os altos valores de seletividade para os ácidos graxos livres em relação ao óleo de gergelim denotam essa possibilidade.

4. CONCLUSÕES

A utilização de álcoois de cadeia curta, etanol e isopropanol, como solventes em sistemas lipídicos contendo óleo de gergelim bruto permitiu a formação de duas fases líquidas, com base na miscibilidade parcial entre óleo e solvente. Desta maneira, pode-se inferir que é possível realizar uma etapa subsequente à extração sólido-líquido, a dessolventização parcial do extrato, utilizando-se a metodologia de extração líquido-líquido.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se perceber que a adição de água ao solvente alcoólico acarreta em um aumento da região de separação ou bifásica. Este fato é decorrente, possivelmente, da diminuição da solubilidade mútua entre os componentes do sistema lipídico devido à presença de água.

Ainda, uma vez que foram obtidos valores de coeficientes de partição para os ácidos graxos livres maiores do que a unidade, pode-se dizer que este componente se transfere, de maneira

satisfatória, para a fase alcoólica e, portanto, pode-se inferir que o processo de desacidificação do óleo de gergelim bruto por meio de extração líquido-líquido utilizando-se solventes alcoólicos é, também, possível.

5. AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à FAPESP (processo nº 2013/13339-6) e PIBIC-CNPq.

6. REFERÊNCIAS

- A.O.C.S. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*, Press, 3rd ed. Champaign, v.1-2, 1998.
- CHIYODA, C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. *Fluid Phase Equilib.*, v. 299, p. 141-147, 2010.
- CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Effect of solvent hydration and temperature in the deacidification process of sunflower oil using ethanol. *J. Food Eng.*, v. 95, p. 291-297, 2009.
- FARIKU, S.; NDONYA, A. E.; BITRUS, P. Y. Biofuel characteristics of (*Sesamum indicum*) oil. *Afr. J. Biotechnol.*, v. 6, n. 21, p. 2442-2443, 2007.
- IUPAC. *Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives*. 6th ed., part 1 (sections I and II). PAQUOT, C. (Ed.), Pergamon Press, 1979.
- JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 60, n. 2, p. 229-242, 1983.
- OLIVEIRA, C. M.; GARAVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. *J. Food Eng.*, v. 110, p. 418-427, 2012.
- RAO, R. K.; KRISHNA, M. G.; ZAHEER, S. H.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 32, p. 420-423, 1955.
- RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. Part IV. Solubilities of Vegetable Oils in Aqueous 2-Propanol I. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 34, p. 401-404, 1957.
- RODRIGUES, C. E. C.; FILIPINI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils + Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, v.51, p.15-21, 2006.
- RUSSIN, T. A.; BOYE, J. I.; ARCAND, Y.; RAJAMOHAMED, S. H. Alternative techniques for defatting soy: A practical review. *Food Bioproc. Tech.*, v. 4, p. 200-223, 2011.
- TIR, R.; DUTTA, P. C.; BADJAH-HADJ-AHMED, A. Y. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.*, v. 114, p. 1427-1438, 2012.