

DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE CLORETO DE SÓDIO E FRUTOSE EM GLICEROL

Vitor H. Ferreira¹, Carlos E. Crestani²

¹Estudante de ETIM em Açúcar e Álcool, bolsista PIBFSP, IFSP, Campus Matão, vitor.hugo@aluno.ifsp.edu.br

²Professor, IFSP, Campus Matão, cecrestani@ifsp.edu.br

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 3.06.02.03-3 Operações de Separação e Mistura

Apresentado no
10º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP
27 e 28 de novembro de 2019- Sorocaba-SP, Brasil

RESUMO: O etanol é uma molécula orgânica, derivada principalmente da fermentação de açúcares. É utilizado na fabricação de bebidas e como combustível. É considerado uma fonte limpa de energia, pois é renovável e tem parte do gás carbônico de sua queima absorvido pela fotossíntese das plantas, tendo como principal matéria prima no Brasil a cana-de-açúcar. Como combustível, apresenta-se na forma de etanol hidratado (95,5% de pureza) ou etanol anidro (99,6% de pureza), sendo este último misturado à gasolina. A produção do anidro não é simples como a do etanol hidratado, a separação da mistura água-etanol por destilação simples alcança pureza máxima de 95,5%, devido à formação de um ponto azeótropo, condição que não permite a separação da mistura pela diferença do ponto de ebulição, idêntico para as duas substâncias neste ponto. Para isso, pode-se usar a destilação extrativa, comumente feita com ciclohexano, que é tóxico e de custo alto. Algumas pesquisas utilizam glicerol ou sais para tal destilação, reduzindo custos e o impacto ambiental do processo. A literatura mostra a combinação de glicerol com sais ou açúcares dissolvidos uma metodologia promissora. Este projeto visa a determinação da solubilidade de cloreto de sódio e frutose em glicerol, permitindo que se defina os limites de utilização de tais soluções.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerol; Destilação extrativa; Etanol anidro; Frutose; Cloreto de sódio.

DETERMINATION OF SODIUM CHLORIDE AND FRUCTOSE SOLUBILITY IN GLYCEROL

ABSTRACT: Ethanol is an organic molecule, generated by the fermentation of sugars. It is used in alcoholic beverages and fuel. Ethanol is a green energy source, because it is produced by a vegetal and almost all CO₂ of its combustion is reabsorbed by the plants. In Brazil, it is produced from sugar cane. There are two types of fuel ethanol, the simple alcohol (95.5% of ethanol) that it is a fuel for ethanol cars and the anhydrous alcohol (99.5% of ethanol) that is mixed with gasoline. There is a problem in anhydrous ethanol production, the water-ethanol solution has an azeotrope point in 95.5% ethanol. A way of overcoming this problem is using extractive distillation, in which it is added to the mixture, a substance that has the property of break the azeotrope. In this way, it is necessary the addition of some substance to the mixture like cyclohexane, a toxic and expensive solvent but that it is used actually in industries. In the other hand, there are researches aiming the use of glycerol or dissolved salts for this distillation reducing costs and environmental impact. In this way, use dissolved salts in glycerol proves to be a promising methodology as well as some sugars. This project aims to determine the solubility of sodium chloride and fructose in glycerol.

KEYWORDS: Glycerol; anhydrous alcohol; distillation; fructose; sodium chloride.

INTRODUÇÃO

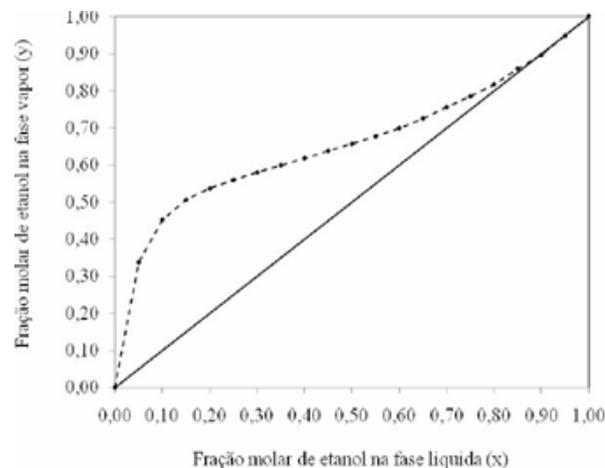
O etanol é uma molécula orgânica derivada principalmente da fermentação de açúcares. No Brasil, a principal matéria prima para sua produção é a cana-de-açúcar. O país é hoje uma referência mundial na produção de açúcar e álcool, sendo Brasil o maior exportador de açúcar do mundo e o

segundo maior de etanol, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, que fabricam o álcool a partir do milho (NOVA CANA, 2019).

O etanol é um combustível considerado renovável e limpo, sua origem vegetal torna o risco de escassez ínfimo quando comparado à possível extinção dos combustíveis fósseis. Além disso pode-se reduzir drasticamente os impactos ambientais, uma vez que de sua queima é gerado energia, gás carbônico e água, não havendo formação de hidrocarbonetos instáveis, ou NOx e SO₂, como ocorre na queima do diesel e da gasolina (UNICA, 2019).

Durante o processo de produção, após a fermentação, tem-se uma mistura água-etanol que é normalmente separada pelo processo de destilação, um processo físico de separação de misturas homogêneas, que se baseia em utilizar a diferença de volatilidade das substâncias para realizar sua separação. Quando a temperatura de ebulição das substâncias é muito próxima ou quando existe um ponto azeotrópico, a destilação se torna muito mais difícil ou inviável. O azeótropo é um ponto em que as temperaturas de ebulição das substâncias se igualam, impossibilitando, portanto, sua separação por destilação a partir deste ponto. A Figura 1 apresenta o diagrama *x versus y* da mistura etanol-água, sendo *x* a concentração de etanol na fase líquida e *y* sua concentração na fase vapor:

Figura 1 Diagrama de fases da mistura água-etanol



FONTE: SOARES, 2010

Pela Figura 1, nota-se o azeótropo no ponto em que a concentração da fase líquida (*x*) é igual à concentração da fase vapor (*y*). O ponto azeotrópico impede a produção de etanol anidro por destilação, pois quando a substância chega a esse ponto, apresenta ponto de ebulição e condensação iguais para as duas substâncias, se comportando como uma substância pura. Para que a separação ocorra, pode ser usada a destilação extrativa, em que é adicionada uma substância no topo da coluna de destilação que desloca o azeótropo para concentrações superiores ou mesmo o elimina. A substância mais usada na indústria é o ciclohexano, que é tóxico e caro, porém o glicerol já vem sendo utilizado experimentalmente e substituindo o ciclohexano na destilação extrativa. Estudos da literatura (SOARES, 2010) mostram a possibilidade de utilização de alguns sais iônicos, como cloreto de sódio, assim como em modelos termodinâmicos (CRESTANI, et al., 2011) e dados experimentais (DIAS et al., 2017) mostram a frutose como uma possível substância a ser utilizada neste processo.

O glicerol é um subproduto da fabricação de biodiesel, combina em si as vantagens da água, como ser um solvente atóxico e barato e de certas soluções iônicas como alto ponto de ebulição. Já estudado como substituto do ciclohexano na destilação extrativa, pode ser combinado com o estudo de soluções de certos sais para o mesmo objetivo, como soluções de cloreto de sódio (SOARES, 2010), além inclusive da frutose (DIAS et al., 2017), visando tornar a destilação extrativa mais eficiente. O desafio de combinar estas substâncias para uma destilação mais eficiente é a viscosidade do glicerol, muito alta, que dificulta a solubilização dos sais. Como a agitação da mistura é um fator fundamental em estudos de solubilidade, no caso de se estudar a solubilidade de solutos em glicerol, este é o primeiro desafio. A Figura 2 apresenta a viscosidade de soluções aquosas de glicerol em função da temperatura:

Figura 2: Viscosidade de soluções aquosas de glicerol em função da temperatura.

Glyc. % Wt.	Temperature (°C)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0*	1.792	1.308	1.005	0.8007	0.6560	0.5494	0.4688	0.4061	0.3565	0.3165	0.2838
10	2.44	1.74	1.31	1.03	0.826	0.680	0.575	0.500	—	—	—
20	3.44	2.41	1.76	1.35	1.07	0.879	0.731	0.635	—	—	—
30	5.14	3.49	2.50	1.87	1.46	1.16	0.956	0.816	0.690	—	—
40	8.25	5.37	3.72	2.72	2.07	1.62	1.30	1.09	0.918	0.763	0.668
50	14.6	9.01	6.00	4.21	3.10	2.37	1.86	1.53	1.25	1.05	0.910
60	29.9	17.4	10.8	7.19	5.08	3.76	2.85	2.29	1.84	1.52	1.28
65	45.7	25.3	15.2	9.85	6.80	4.89	3.66	2.91	2.28	1.86	1.55
67	55.5	29.9	17.7	11.3	7.73	5.50	4.09	3.23	2.50	2.03	1.68
70	76	38.8	22.5	14.1	9.40	6.61	4.86	3.78	2.90	2.34	1.93
75	132	65.2	35.5	21.2	13.6	9.25	6.61	5.01	3.80	3.00	2.43
80	255	116	60.1	33.9	20.8	13.6	9.42	6.94	5.13	4.03	3.18
85	540	223	109	58	33.5	21.2	14.2	10.0	7.28	5.52	4.24
90	1310	498	219	109	60.0	35.5	22.5	15.5	11.0	7.93	6.00
91	1590	592	259	127	68.1	39.8	25.1	17.1	11.9	8.62	6.40
92	1950	729	310	147	78.3	44.8	28.0	19.0	13.1	9.46	6.82
93	2400	860	367	172	89	51.5	31.6	21.2	14.4	10.3	7.54
94	2930	1040	437	202	105	58.4	35.4	23.6	15.8	11.2	8.19
95	3690	1270	523	237	121	67.0	39.9	26.4	17.5	12.4	9.08
96	4600	1580	624	281	142	77.8	45.4	29.7	19.6	13.6	10.1
97	5770	1950	765	340	166	88.9	51.9	33.6	21.9	15.1	10.9
98	7370	2460	939	409	196	104	59.8	38.5	24.8	17.0	12.2
99	9420	3090	1150	500	235	122	69.1	43.6	27.8	19.0	13.3
100	12070	3900	1410	612	284	142	81.3	50.6	31.9	21.3	14.8

*Viscosity of water taken from Properties of Ordinary Water-Substance, N.E. Dorsey, p. 184, New York (1940)

Fonte: The Soap and Detergent Association (1990).

Segundo a Figura 2, a viscosidade do glicerol é inversamente proporcional a sua temperatura. Sendo assim, a dissolução de sais e frutose pode ser melhor estudada em temperaturas maiores, próximas às temperaturas da solução que está passando pela destilação. Segundo Gu e Jérôme (2010), temperaturas maiores que 60°C começam a apresentar uma redução da viscosidade que permite trabalhar melhor com o glicerol. Dados de solubilidade de sais e açúcares em glicerol são escassos na literatura. A Figura 3 apresenta dados de solubilidade de sacarose invertida em glicerol em estudo realizado na década de 1950:

Figura 3: Solubilidade da sacarose invertida em glicerol.

Solvent	Dextrose					
	Grams/100 Ml. Solution			Dextrose, % by Weight		
	15° C.	25° C.	35° C.	15° C.	25° C.	35° C.
Water	..	62.2 (7)	73.5 (7)	45.0 (4)	50.8 (7)	58.0 (7)
Glycerol, wt. %						
25.0	44.1	58.0	70	36.4	46.5	54.5
50.0	34.1	47.9	62.2	27.8	38.1	46.6
57.5	31.3	25.3
62.5	29.4	41.7	52.8	23.6	33.0	40.9
70.0	30.1	23.2
75.0	30.4	32.5	41.8	24.1	25.6	32.5
80.0	24.1	19.0
82.5	21.3	16.8
85.0	20.3	16.0
95.0	13.9	18.2	22.2	10.9	14.3	17.3

FONTE: SEGUR, 1954

Neste contexto, visando preencher uma lacuna da literatura em tema de aplicabilidade direta nas indústrias, o objetivo deste projeto é a determinação da solubilidade da frutose e do cloreto de sódio em glicerol em temperaturas entre 35-65°C.

MATERIAL E MÉTODOS

A solubilização de insumos em glicerol passa por certas dificuldade devido a uma propriedade do solvente, sua alta viscosidade, entretanto existem estudos que mostram que a viscosidade do glicerol diminui conforme sua temperatura aumenta (Gu, 2010) portanto foi escolhido como aparato experimental para este processo uma incubadora Shaker (modelo SL-222 da marca SOLAB) que pode manter a temperatura da solução e a agitação controlados. Ensaios preliminares foram realizados com o objetivo de avaliar o aparato experimental e o comportamento das suspensões no mesmo previamente à realização dos ensaios. Para isso, foi realizado um teste com glicerol puro em diferentes condições de agitação e temperatura no aparato. Foi pesada uma massa de 100g de glicerol que foi adicionada ao Shaker, para testar se ocorre a emulsificação da solução devido a agitação do aparelho. Para isso, a solução foi agitada a três velocidades (100 rpm; 150 rpm; 200 rpm) e a quatro temperaturas (35°C; 45°C; 55°C e 65°C) ficando 10 minutos sob cada configuração agitação/temperatura. Foi realizada análise

visual da agitação em cada temperatura. Além disso, como a viscosidade da solução deve aumentar com a presença de frutose, um ensaio inicial a 65°C foi realizado. Foi pesado 100g de glicerol, adicionado excesso de frutose, 117g, e esta suspensão foi colocada sob agitação e temperatura constantes. Amostras foram retiradas, filtradas e tiveram sua densidade e índice de refração medidos ao longo do tempo.

A solubilidade de frutose em glicerol está sendo determinada nas temperaturas de 35°C, 45°C, 55°C e 65°C. O procedimento experimental consiste em adicionar ao aparato experimental uma massa de 100g de solvente e adicionar uma massa de frutose que caracterize excesso de cerca de 50% de acordo com o valor estimado a partir do estudo de solubilidade de sacarose invertida em glicerol visto na figura 3 (SEGUR J. B.; C. S. MINER, 1953). De acordo com os resultados dos testes preliminares, as condições experimentais escolhidas foram agitação de 150rpm e medida de concentração a partir do índice de refração da solução. O ensaio na primeira temperatura de trabalho, 35°C, inclui a determinação da cinética de dissolução da frutose em glicerol nas condições escolhidas visando garantir que se atingiu o tempo necessário para a dissolução total. Para isso, foi adicionado 25g de frutose em 100g de glicerol e deixado sob agitação de 150 rpm na primeira temperatura de trabalho, 35°C. A solução foi periodicamente medida quanto ao seu Índice de Refração (IR) em refratômetro de bancada (marca Anton Paar modelo Abemat 500) para determinar a curva da cinética da solução. Quando não houver variação nas medições periódicas do IR conclui-se que toda frutose já está dissolvida, sendo este o tempo mínimo para dissolução da frutose. Cada amostra retirada, terá uma alíquota filtrada, será diluída na proporção de 1:2 (solução:glicerol) e terá o índice de refração medido. A concentração da solução será determinada a partir de uma curva de calibração de IR para a solução frutose-glicerol. Com a filtração e diluição garante-se que não se tenha frutose não dissolvida na amostra a ser medida por IR. Com a determinação do tempo de dissolução para a pior condição de viscosidade (menor temperatura), o ensaio será realizado para as temperaturas de 45°C; 55°C e 65°C, com retirada de amostra apenas após o tempo de dissolução mínimo. Serão adicionados, em 100g de glicerol, as massas de 34g, 47g e 57g, respectivamente para as temperaturas de 45°C; 55°C e 65°C.

Ao fim do ensaio de solubilidade da frutose o procedimento se repetirá de forma análoga para determinação da solubilidade do cloreto de sódio em glicerol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teste de aparato experimental: As soluções foram adicionadas ao aparato, e o teste visual concluiu que a agitação se mostrou eficiente e em nenhuma das condições de agitação/temperatura houve emulsificação do solvente, viabilizando os testes de solubilidade em todas temperaturas de trabalho escolhidas e sob agitação escolhida de 150 rpm.

Plano de trabalho atual: o projeto encontra-se em andamento e as etapas de construção da curva de calibração de IR vs concentração e determinação do tempo de dissolução a 35°C estão sendo desenvolvidas atualmente. Os resultados obtidos nos testes preliminares foram de fundamental importância para consolidação do procedimento experimental. Dados experimentais de solubilidade em solventes viscosos como é o caso do glicerol, são escassos na literatura devido à dificuldade em se desenvolver procedimentos eficazes para tais determinações. A solubilidade de frutose e cloreto de sódio em glicerol, além de ser uma informação diretamente aplicável à indústria é importante em termos acadêmicos por ser inédita na literatura.

CONCLUSÕES

As etapas iniciais do trabalho permitiram um melhor desenvolvimento do procedimento experimental, tendo sido testadas as condições operacionais do aparato, que se mostrou viável à execução do trabalho. Com isso, o trabalho se mostra muito promissor, pois a determinação de solubilidade em solventes viscosos, como o glicerol, é um assunto pouco desenvolvido na literatura. Além disso, os resultados de solubilidade são diretamente aplicáveis à destilação extrativa visando produção de etanol anidro, tanto em escalas pequenas, como laboratorial, quanto industrialmente.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao IFSP Câmpus Matão, onde os ensaios estão sendo realizados e ao PIBIFSP por conceder a bolsa de estudo ao aluno.

REFERÊNCIAS

- CRESTANI, C. E.; BERNARDO, A.; COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. Análise da influência da frutose no equilíbrio líquido-vapor da solução água e etanol. **Anais do VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTermo 2011)**, Salvador – BA. 2011.
- CRESTANI, C. E.; BERNARDO, A.; COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. Fructose solubility in mixed (ethanol + water) solvent: experimental data and comparison among different thermodynamic models, **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 3039-3045, 2013.
- DIAS, R. M.; CHIAVONE-FILHO, O. ; BERNARDO, A.; GIULIETTI, M. Vapour-liquid equilibria for (water + ethanol + fructose): Experimental data and thermodynamic modeling. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 115, p. 27-33, 2017.
- GU, Y.; JÉRÔME F. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry **Green Chemistry**, v. 12, p. 1127–1138, 2010.
- NOVACANA. Disponível em: <<https://www.novacana.com>>. Acessado em Agosto de 2019.
- SEGUR, J. B.; MINER, Jr, C. S. Sugar Solubility: Sucrose and Dextrose in Aqueous Glycerol. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 1 (8), p. 567-569, 1954a.
- SOARES, R. **Estudo da destilação extrativa salina em coluna recheada para a produção de etanol**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestre em Ciência). Instituto de Tecnologia, Universidade Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2010.
- The Soap and Detergent Association. **Glycerine: an overview**, New York: 1990.
- UNICA - UNião da Indústria de Cana-de-Açúcar. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acessado em Agosto de 2019.