

ESTUDO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE SACAROSE EM SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS FORMADAS POR ÁGUA E ÁLCOOL ISOPROPÍLICO A 303,2 K E 313,2 K

A.C. GALVÃO, A. PALUDO, A.D. BIANCHI, J.A. MATIELLO, R. THOMAS, W.S. ROBAZZA

Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC
Departamento de Engenharia de Alimentos
Laboratório ApTher – Termofísica Aplicada
E-mail para contato: alessandro.galvao@udesc.br

RESUMO – Com o futuro esgotamento de energias não renováveis, faz-se interessante o estudo de novas fontes energéticas. O Brasil, como um dos principais produtores do ramo agropecuário no mundo se destaca por possuir diversas culturas que incitam a pesquisa na área. Um caso especial é encontrado na cana-de-açúcar, que possibilita o desenvolvimento de produtos químicos e combustíveis provenientes da biomassa. A sacarose, retirada da cana-de-açúcar, é uma importante fonte de carbono, podendo ser utilizada para rotas químicas de transformação. O presente estudo teve como objetivo avaliar a solubilidade da sacarose nas temperaturas de 303,2 K e 313,2 K, em soluções líquidas binárias formadas por álcool isopropílico e água em toda faixa de composição molar. Os dados obtidos indicam que a solubilidade da sacarose aumenta conforme aumentamos na concentração de água na solução. O mesmo ocorre com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos são de grande importância para o conhecimento do equilíbrio sólido-líquido, podendo servir como ponto de partida para outros estudos em diversas áreas do conhecimento.

1. INTRODUÇÃO

Introduzida no período colonial, a cana de açúcar se transformou em uma das principais culturas da economia brasileira, conquistando posição de destaque no cenário mundial em relação a produção de seus derivados. O Brasil é responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo, o país deve alcançar taxa média de aumento da produção de 3,25%, até a safra 2018/2019 e colher 47,34 milhões de toneladas do produto, o que equivale a um acréscimo de 14,6 milhões de toneladas em relação ao período 2007/2008 [1].

Primeiramente deve-se observar que o açúcar, apesar de demandar de alto investimento nas plantas industriais, é um produto com pouco valor agregado devido à ampla oferta no mercado interno. Porém, o açúcar apresenta um grande potencial de exploração em termos de produção de produtos químicos através da conversão das moléculas de carbono e associação com outros compostos orgânicos [2].

A sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) é o principal produto extraído da cana-de-açúcar, obtida através da cristalização do xarope concentrado do caldo da cana; sendo um dos ingredientes mais usados na indústria alimentícia [3]. Além disso, apresenta relevante importância em estudos de desenvolvimento de emulsificantes, adoçantes, surfactantes, polímeros e resinas [4-5].

Estes estudos são tão significativos, que o segmento da química focado na síntese de derivados de açúcar, de acordo com Kollonitsch [6], passou a ser denominado como Sucroquímica. Evidencia-se, portanto, que a sacarose, uma importante matéria prima, apresenta-se como uma alternativa sustentável e economicamente competitiva para suprir as futuras necessidades da sociedade humana. Ao passo que, os recursos energéticos não renováveis causam impactos negativos ao meio-ambiente e a vida da população.

Esta matéria-prima de fonte renovável é composta por uma unidade β -D-frutofuranosil e uma unidade α -D-glicopiranosil, ou simplesmente pode ser considerada um dissacarídeo formado por frutose e glicose unidas por uma ligação glicosídica, classificado como açúcar não redutor, devido ao fato de não possuir uma extremidade redutora [7].

Salienta-se que este dissacarídeo é avaliado como componente primário da biomassa e pode ser funcionalizado e convertido em diferentes aditivos [8]. Nestas condições, a sacarose é material de singular interesse para as biorrefinarias. Estas devem ser baseadas em processos que continuamente convertam matéria-prima em produtos mais sofisticados e com maior valor agregado, separando componentes da biomassa e, obtendo compostos puros de alta concentração [5].

No ano de 2005, o Departamento de Energia dos Estados Unidos listou quatorze moléculas potencialmente importantes para a formação de plataformas químicas (blocos de construção de produtos químicos) direcionando os estudos para o desenvolvimento de novas tecnologias [9]. Dentre essas moléculas, pode-se citar o ácido succínico, o glicerol e o ácido itacônico como produtos com potencial para serem produzidos por uma biorrefinaria e obtidos a partir da sacarose [5].

Considerando que grande parte da química, incluindo reações sintéticas, e toda a bioquímica, ocorre em fase líquida [10], o estudo do equilíbrio sólido-líquido apresenta grande valor científico para diversas áreas industriais, bem como para o desenvolvimento de rotas químicas e bioplataformas a partir da sacarose. Outra constatação é que o comportamento de fases envolvendo os estados sólidos e líquidos é a base para processos de separação [11] e para o desenvolvimento de novos produtos.

No segmento de pesquisa associado a estudos de solubilidade, podem-se citar trabalhos relevantes [12-13] que avaliaram a solubilidade da sacarose em misturas ternárias e binárias, ou ainda, que pesquisaram a dependência da temperatura para o comportamento de fases de soluções ternárias formados por líquido iônico, sacarose e água [14]. Estudos mais antigos como os de Peres & Macedo [15-16], investigaram o equilíbrio de fases de sacarídeos em misturas de solventes em diferentes temperaturas e, além disso, procederam com avaliação e correlação dos dados através de modelagens matemáticas determinando grandezas termodinâmicas como o coeficiente de atividade.

Embora haja um crescente interesse em pesquisas relacionadas à solubilidade de açúcares, o número de trabalhos realizados é insuficiente diante da importância do tema. Além disso, observa-se que a solubilização de um sólido por um líquido é um fenômeno complexo que ainda necessita de estudos, principalmente na avaliação da solubilidade em relação a outras grandezas termofísicas, como por exemplo a constante dielétrica da solução [17].

Assim, de forma a contribuir com o contínuo desenvolvimento de estratégias para incrementar a produção de plataformas químicas, auxiliar no desenvolvimento de linhas de pesquisa voltadas ao açúcar e proporcionar novas perspectivas para o setor da Engenharia de Alimentos, a presente

proposta visa avaliar a solubilidade da sacarose em soluções líquidas binárias para todo o intervalo de fração molar da solução de água e álcool isopropílico. O estudo foi conduzido em condições isotérmicas de 303,2 K e 313,2 K à pressão atmosférica.

2. METODOLOGIA

O experimento foi conduzido no laboratório do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade do Estado de Santa Catarina no município de Pinhalzinho no período de agosto a outubro de 2014.

Para a determinação da solubilidade a metodologia utilizada foi adaptada da literatura [15]. O estudo de equilíbrio sólido-líquido foi conduzido em condição de pressão atmosférica em células de vidro encamisadas com volume útil entre 120 e 160 ml, acopladas a um banho termostático com a finalidade de manter o sistema nas condições isotérmicas de 303,2 K e 313,2 K.

As células foram preenchidas com a solução líquida binária formada por água e álcool isopropílico PA (Biotec) em toda faixa de composição molar e posteriormente adicionou-se uma quantidade de sacarose PA (Biotec), em excesso, previamente seca em estufa. Em seguida, as células foram submetidas a agitação magnética no período de 12 horas na tentativa de maximizar a transferência de massa entre o solvente e o soluto. Após o período, cessou-se a agitação e o sistema foi colocado em repouso por um período de 24 horas para que ocorresse a separação e equilíbrio das fases.

Após o repouso preparou-se o sistema de amostragem, no qual substituiu-se a rolha de cortiça (tampa da célula) por uma seringa plástica (20 ml) associada a um cateter de aproximadamente 4 cm de comprimento adaptados a uma nova rolha de cortiça. As amostras foram removidas das células após 20 minutos da colocação das seringas de amostragem. Na Figura 1 estão apresentadas as três células em equilíbrio de fases prontas para a remoção das amostras.



Figura 1- Células de equilíbrio preparadas para a amostragem.

A amostragem foi feita em triplicata retirando-se alíquotas de 20 ml, as quais foram acondicionadas em balões de fundo chato de 25 ml com massas previamente determinadas em balança analítica e logo vedados com tampa de vidro. As amostras foram conduzidas ao dessecador até atingir temperatura ambiente para então determinar a massa das soluções removidas da célula.

Os balões contendo as amostras foram conduzidos para estufa a 353,2 K, onde permaneceram até obter-se massa constante, garantindo a remoção completa do solvente. Após a secagem os balões foram mantidos em dessecador até atingir-se a temperatura ambiente; com uma balança analítica determinou-se a massa de sacarose dissolvida na amostra e, portanto, a solubilidade do soluto no solvente.

A solubilidade da sacarose (w_s) foi calculada pelas equações 1, 2 e 3 nas quais m_{B+sol} é a massa do sistema sacarose + solução solvente + balão; m_B é a massa inicial do balão vazio; $m_{solução}$ é a massa da solução solvente + sacarose; m_{B+AS} é a massa do balão + sacarose, obtida após secagem em estufa; $m_{sacarose}$ é a massa da sacarose obtida e w_s representa a solubilidade expressa em gramas de sólido dissolvido por grama de solução. Os dados experimentais encontrados para cada ensaio equivalem à média das triplicatas.

$$m_{solução} = m_{B+sol} - m_B \quad (1)$$

$$m_{sacarose} = m_{B+AS} - m_B \quad (2)$$

$$w_s = \frac{m_{sacarose}}{m_{solução}} \quad (3)$$

As incertezas experimentais foram determinadas utilizando-se do método de propagação da incerteza, definida por Pugh e Winslow [18] de acordo com a Equação 4, em que δF é a incerteza da solubilidade, δx , δy e δz são as incertezas das medidas de massa. Estes cálculos foram realizados com auxílio do programa *Microsoft Office Excel 2007*.

$$F = F(x, y, z) \rightarrow \delta(F) = \left(\left(\frac{\delta F}{\delta x} \right)^2 (\delta x)^2 + \left(\frac{\delta F}{\delta y} \right)^2 (\delta y)^2 + \left(\frac{\delta F}{\delta z} \right)^2 (\delta z)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da solubilidade da sacarose em função da fração molar de álcool isopropílico para as temperaturas de 303,2 K e 313,2 K são apresentados na Tabela 1 juntamente com suas incertezas experimentais.

Observa-se que, a solubilidade da sacarose aumenta com o aumento da concentração de água. Este crescimento é mais expressivo na faixa de composição molar de álcool isopropílico que varia entre 0,2 e 0,7.

Nas soluções puras, a sacarose mostrou-se mais solúvel em água do que em álcool isopropílico, sendo que nesse solvente obteve-se um valor respectivamente baixo. No que concerne à influência das condições isotérmicas do meio, a 313,2 K os valores de solubilidade

são maiores devido ao aumento de dissociação das moléculas. A partir desta observação, pode-se levantar a hipótese que o processo de solubilização da sacarose nas soluções estudadas é endotérmico.

Tabela 1: solubilidade da sacarose (w_s) em função da fração molar do isopropanol juntamente com as incertezas experimentais nas temperaturas de 303,2 K e 313,2 K

303,2 K			313,2 K		
$X_{isopropanol}$	w_s	δ	$X_{isopropanol}$	w_s	δ
1,0000	0,00035	$\pm 0,00002$	1,0000	0,00023	$\pm 0,00002$
0,8990	0,00083	$\pm 0,00002$	0,8995	0,00129	$\pm 0,00002$
0,8000	0,00308	$\pm 0,00002$	0,7998	0,00444	$\pm 0,00002$
0,6992	0,01092	$\pm 0,00002$	0,6996	0,01359	$\pm 0,00002$
0,5993	0,03268	$\pm 0,00001$	0,5994	0,04265	$\pm 0,00002$
0,4998	0,08672	$\pm 0,00001$	0,4999	0,06578	$\pm 0,00002$
0,4000	0,09261	$\pm 0,00001$	0,3999	0,11907	$\pm 0,00001$
0,2996	0,15352	$\pm 0,00001$	0,2993	0,19398	$\pm 0,00001$
0,2000	0,26720	$\pm 0,00001$	0,2000	0,19809	$\pm 0,00001$
0,1000	0,37642	$\pm 0,00001$	0,1001	0,52287	$\pm 0,00001$
0,0000	0,69846	$\pm 0,00001$	0,0000	0,70730	$\pm 0,00002$

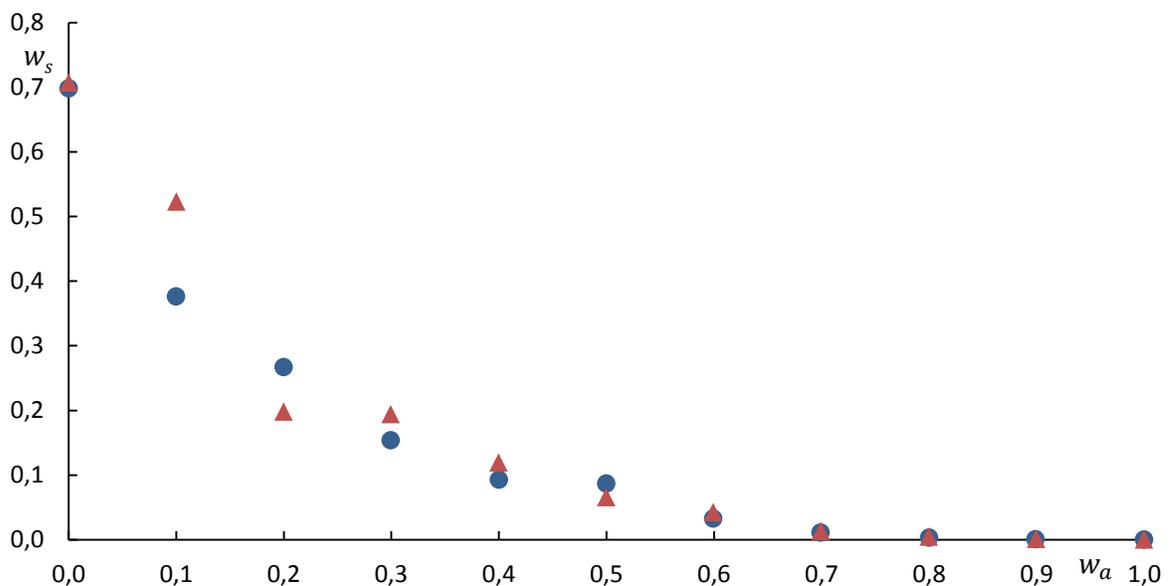


Figura 2- Comportamento da solubilidade da sacarose em função da composição mássica da solução em base livre de sacarose (w_a): valores experimentais a ● 303,2 K e ▲ 313,2 K.

A Figura 2 representa o comportamento da solubilidade da sacarose na solução binária, onde os valores estão expressos em função da fração mássica do álcool isopropílico das soluções em base livre de sacarose (w_a).

Salienta-se que a sacarose apresenta uma estrutura bem organizada e sua cadeia carbônica apresenta grande quantidade de grupamentos OH o que resulta no incremento de ligações de hidrogênio entre ela e a água [19], justificando sua elevada solubilidade neste solvente puro.

Provavelmente, nos casos de baixa concentração de água as interações solvente-solvente são mais fortes que as interações soluto-solvente e dessa forma há uma redução da solubilidade da sacarose. Outro fator que pode explicar a menor solubilidade da sacarose para as soluções com alta concentração de álcool isopropílico é a melhor distribuição das cargas elétricas da solução, o que resulta na diminuição da constante dielétrica e redução da polaridade, diminuindo a afinidade soluto-solvente.

4. CONCLUSÃO

A pesquisa gerou resultados de boa qualidade para o estudo do equilíbrio sólido-líquido, uma vez que poderá contribuir para inúmeras áreas de conhecimento. Destaca-se que o presente trabalho trouxe uma abordagem diferenciada relacionada à solubilidade da sacarose, mostrando que a mesma muda conforme a variação da temperatura e com a parcela de água na solução binária. Perante acréscimos na concentração de água a solubilidade aumentou, ocorrendo o mesmo com o aumento da temperatura.

Os dados obtidos estabelecem informações claras da solubilidade em todo o intervalo de concentração molar, nas temperaturas de 303,2 K e 313,2 K, contribuindo para o estudo de equilíbrio de fases e oferecendo informações capazes de colaborar para o desenvolvimento de pesquisas voltadas a valorização da sacarose brasileira.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Ministério da Agricultura. Cana de açúcar. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Acesso em jan. 2015.
- [2] BOSCOLO, M. Sucroquímica: *Síntese e potencialidades de aplicações de alguns derivados químicos de sacarose*. Química Nova, v. 26, p.906-912, 2003.
- [3] AWAD, A.; CHEN, A.C. *A new generation of sucrose products made by cocrystallization process*. Journal of Food Technology, v. 47, p.146-148, 1993.
- [4] GARTI, N.; ASERIN, A.; FANUN, M. *Non-ionic sucrose esters microemulsions for food applications*. Part 1. Water solubilization. Colloids Surfaces, v. 164, p.27-39, 2000.
- [5] RODRIGUES, J.A.R. *Do engenho à biorrefinaria*. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. Química Nova, v. 4, p.1242-1254, 2011.
- [6] KOLLONITSCH V. *Sucrose Chemicals*, International Sugar Research Foundation, Washington D.C., 1970.
- [7] FENNEMA, O.R.; PARKIN, K.L; DAMODARAM, S. *Química de Alimentos*. 4. ed. - Porto

Alegre: Editora Artmed, 2010. 900p.

[8] CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A.A. *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. Chemical Reviews, v. 107, p.2411-2502, 2007.

[9] WEPY, T.; PEDERSEN, G. *Bulk Chemicals from Biomass*, US Department of Energy: Washington, v.1, 2005.

[10] PLIEGO, J.R.Jr. *Modelos contínuos do solvente: fundamentos*. Química Nova, v. 29, p.535-542, 2006.

[11] SMITH, J.M.; ABBOT, M.M.; VAN NESS, H.C. *Introdução a termodinâmica da engenharia química*. 5. ed. -. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 697p.

[12] TSAVAS, P.; POLYDOROU, S.; VOUSAS, E.C.; MAGOULA, K.G. *Sucrose Solubility in Mixtures of Water, Alcohol, Ester, and Acid*. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 47, p. 513-517, 2002.

[13] BOUCHARD, A.; HOFLAN, G.W.; WITKAMP, G.J. *Properties of Sugar, Polyol, and Polysaccharide Water-Ethanol Solutions*. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 52, p.1838-1842, 2007.

[14] WU, B.; ZHANG, Y.; WANH, H.; YANG, L. *Temperature dependence of phase behavior for ternary systems composed of ionic liquid + sucrose + water*. The Journal of Physical Chemistry B, v. 112, p.13163-13165, 2008.

[15] PERES, A.M.; MACEDO, E.A. *Measurement and modeling of solubilities of D-glucose in water/alcohol and alcohol/alcohol systems*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 36, p.2816-2820, 1997.

[16] PERES, A.M.; MACEDO, E.A. *Phase equilibria of D-glucose and sucrose in mixed solvent mixtures: comparison of UNIQUAC-based models*. Carbohydrate Research, v. 303, p.135-151, 1997.

[17] MARTINS, C.R.; LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B. Solubilidade das substâncias orgânicas. Química Nova, v. 36, p.1248-1255.

[18] PUGH, E.W.; WINSLOW, G.H. *The Analysis of Physical Measurements*, Addison-Wesley, Reading, Mass. 1966.

[19] MARTINS, C.R.; LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B. Solubilidade das substâncias orgânicas. Química Nova, v. 213, p.1248-1255.