



ESTUDO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO ENVOLVENDO GLICEROL + ACETATO DE BUTILA OU BUTANONA A DIFERENTES TEMPERATURAS

Palavras-Chave: Equilíbrio Líquido-Líquido, Seleção de Solventes, Glicerol

Autores/as:

Mateus Brignoli Carvalho - UNICAMP

Profa. Dra. Roberta Ceriani - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Glicerol é um composto muito utilizado em diversos segmentos da indústria, como é o caso das indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia. Sabendo dessa versatilidade, a procura por métodos de sua obtenção que apresentem um baixo custo está sempre em pauta. O glicerol pode ser obtido como um subproduto da produção de biodiesel, cuja produção brasileira ultrapassou a marca de 6 bilhões de litros no ano de 2020, segundo a ANP. A produção do biodiesel gera 0,07 litro de glicerol para cada litro de biodiesel, o que implica numa grande quantidade de glicerol produzida. Apesar dessa grande quantidade, ele não é obtido de forma pura, sendo constituído não só por glicerol, mas também por outros componentes como material orgânico não glicerol (MONG), água entre outros compostos com frações pequenas. Sendo assim, é necessário buscar diferentes possibilidades para sua aplicação e a sua valoração, através da obtenção de glicerol com altas taxas de pureza, que estendem ainda mais os campos de utilização do glicerol.

O projeto de iniciação científica teve como objetivo propor a utilização do equilíbrio líquido-líquido (ELL) como uma etapa alternativa da purificação do glicerol, com menor consumo de energia. Ainda, a escolha dos solventes para a realização desse projeto se deu utilizando critérios de toxicidade do solvente, seguindo o International Council for Harmonization of Technical Requirements for Pharmaceutical for Human Use (ICH, 2019), bem como a interação do par binário glicerol e solvente, como realizada na triagem de solventes em trabalho anterior (XIMENES e CERIANI, 2020).

A priori, tinha-se como objetivo trabalhar experimentalmente com o estudo do equilíbrio líquido-líquido dos solventes acetato de butila e butanona com glicerol a diferentes temperaturas (dados do tipo Txx). Porém com a pandemia de coronavírus (Sars-CoV-2) em 2020 e 2021, não foi possível frequentar o laboratório. O trabalho foi desenvolvido remotamente, com atividades relativas aos seguintes tópicos: (1) caracterização e formas de obtenção da glicerina [Maquirriain *et al.*

(2020)], (2) equilíbrio líquido-líquido e o processo de extração por solvente [Cusack *et al.* (1991) e vídeos do experimento de ELL da disciplina EQ801 e do material de treinamento do LPT], (3) técnicas analíticas aplicadas na determinação de dados de ELL por ponto de névoa e determinação de propriedades termofísicas (massa específica e índice de refração) [Corrêa *et al.* (2019), Pinto *et al.* (2015)] e (4) termodinâmica de misturas glicerol/água [Manosak *et al.* (2011), Makarov *et al.* (2016) e Zaoui-Djelloul-Daouadji *et al.* (2014)]. Ao final (5), foram analisados os dados experimentais colhidos por Sílvia F. Ximenes em trabalho de mestrado para o sistema glicerol + gama-valerolactona. Foram feitas também comparações com dados de ELL do tipo Txx envolvendo outros solventes [Andreatta *et al.* (2014), Matsuda *et al.* (2003) e Chafer *et al.* (2008)].

METODOLOGIA:

A metodologia descrita foi baseada na análise de material bibliográfico relacionado aos 5 tópicos listados acima. Num primeiro momento, foi realizado o trabalho de caracterização da glicerina, que tinha como objetivo compreender melhor os métodos de purificação, bem como as possíveis utilizações da glicerina em diferentes faixas de pureza. O trabalho deu continuidade com o estudo do ELL e da extração líquido-líquido, analisando, instrutivamente, como ocorre a construção das curvas binodais, além dos modelos termodinâmicos que podem ser utilizados no tratamento dos dados obtidos. Esse momento também foi esclarecedor quanto aos fenômenos envolvidos no ELL e como funciona uma coluna de extração por solvente. Ainda, tratou-se das vantagens da utilização desse método de separação e das propriedades que o influenciam diretamente. Posteriormente, analisou-se a realização da triagem de solventes, de forma a selecioná-los, e suas propriedades foram analisadas, permitindo compreender melhor as possíveis interações entre o solvente e diluente. As técnicas analíticas aplicadas também foram estudadas, de maneira a entender o funcionamento das análises laboratoriais. Através do estudo dos artigos de Corrêa *et al.* (2019) e Pinto *et al.* (2015), tornou-se mais clara a determinação experimental dos diagramas Txx, e o tratamento termodinâmico dos dados.

O quarto tópico foi referente ao estudo da termodinâmica de mistura glicerol/água. Para isso, foi considerada a presença de água no glicerol (mais próxima do sistema real – glicerina loira). Então, analisou-se como essa adição modificaria o comportamento do sistema, alterando a curva binodal. Além disso, verificou-se o impacto nas propriedades do diluente.

Na etapa final do trabalho foi feita a análise comparativa dos dados Txx obtidos pelo trabalho experimental do mestrado de Sílvia F. Ximenes, orientado pela Profa. Roberta Ceriani para o sistema glicerol (anidro e glicerol com 50% molar de água) + gama-valerolactona em diferentes temperaturas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Através do estudo das propriedades de mistura, ficou evidente que a presença da água no diluente em 50% molar altera expressivamente a viscosidade dinâmica e a massa específica. A viscosidade foi reduzida, tornando possível o trabalho à temperatura ambiente. Já para o caso da energia de Gibbs excedente do sistema, verificou-se que a presença da água em cerca de 10% a 15% (m/m) no diluente, que representa aproximadamente 50% molar (glicerol + água), gera o menor valor de energia de Gibbs excedente para a mistura água/glicerol.

A Figura 1A apresenta a curva binodal do sistema (glicerol anidro e glicerol com 50% molar de água) + gama-valerolactona em diferentes temperaturas. Para cada temperatura, os dados foram obtidos em duplicata. Os eixos foram omitidos pois são relativos ao trabalho do mestrando Sílvia F. Ximenes, cujos dados ainda não foram publicados. Nota-se uma maior região bifásica para o sistema no qual o diluente é uma mistura de 50% molar de glicerol e água. A presença de água altera o ELL e reduz drasticamente a viscosidade do diluente, o que é bastante favorável para um processo de extração por solvente. Vale ainda ressaltar que em ambos os casos o aumento da temperatura permite uma maior miscibilidade entre o solvente e o diluente.

Posteriormente, também foi realizada uma comparação dos dados encontrados com alguns disponíveis na literatura. Os artigos de Andreatta *et al* (2014), Matsuda *et al* (2003) e Chafer *et al* (2008) apresentam dados para os sistemas glicerol + solvente, como o trabalhado nessa IC, para diferentes classes de solventes, possibilitando assim uma comparação entre as curvas binodais obtidas. Na Figura 1B, é possível observar que quando comparado aos outros acetatos, como o acetato de etila (éster linear, $C_4H_8O_2$) (Andreatta *et al.* (2014)) e o acetato de isobutila (éster ramificado, $C_6H_{12}O_2$) (Chafer *et al.* (2008)), a GVL (um éster cíclico, $C_5H_8O_2$) apresentou uma região bifásica menor, evidenciando o efeito da presença do anel característico das lactonas na miscibilidade mútua solvente/diluente. Já o solvente 1-pentanol (álcool linear, $C_5H_{12}O$) (Matsuda *et al.* (2003)) gerou uma maior miscibilidade em todas as temperaturas analisadas.

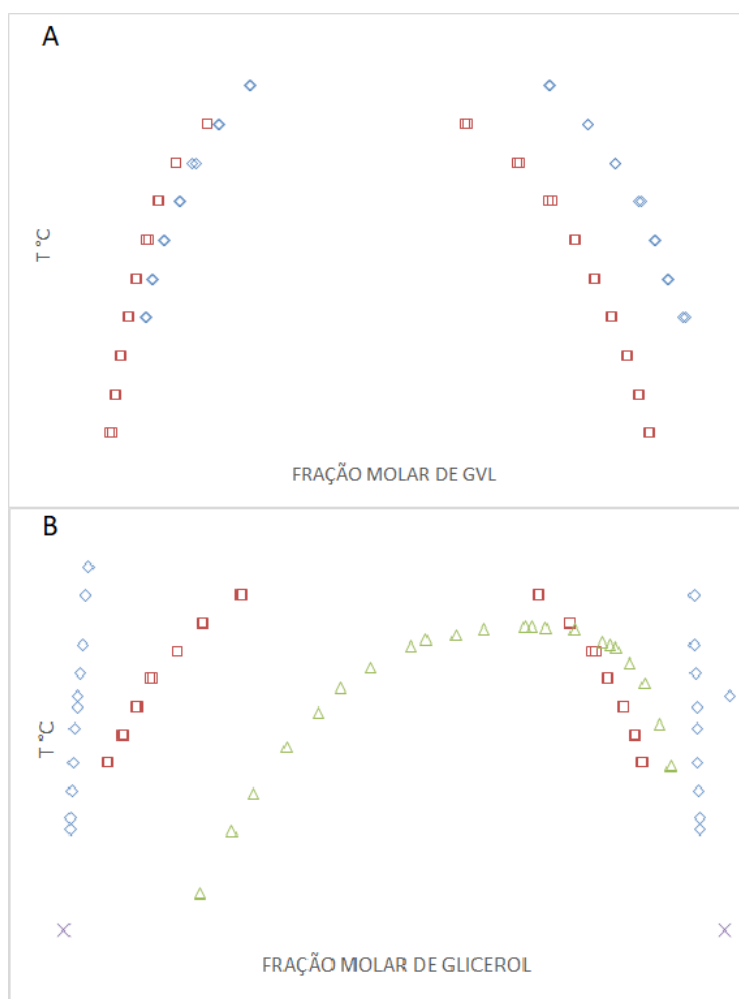


Figura 1A - Dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais para sistemas glicerol + GVL. Legenda: (◇) Glicerol; (◻) Glicerol + Água (50% molar). Figura 1B - Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas com glicerol como diluente. Legenda: (◇) Acetato de etila (Andreatta *et al.*, 2014); (◻) GVL, (△) 1-pentanol (Matsuda *et al.*, 2003); (X) Acetato de isobutila (Chafer *et al.*, 2008).

CONCLUSÕES:

A obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido é de suma importância para o entendimento das interações de sistemas bifásicos, bem como primordial quando se pensa na extração líquido-líquido. Os resultados encontrados a partir do tratamento de dados obtidos experimentalmente permitem verificar a formação de regiões bifásicas para o solvente investigado, a gama-valerolactona, em sistemas com diluente formado por glicerol anidro ou glicerol + 50% molar de água (mais próximo do real). Assim, pode-se inferir que o tratamento dos dados e posterior análise possibilitou entender um pouco mais do funcionamento da extração líquido-líquido para pureza do glicerol valendo-se deste éster cíclico.

BIBLIOGRAFIA

ANDREATTA, A. E., ARPOSIO, A. **Liquid-Liquid Equilibrium in Mixtures Containing Propane-1,2,3-triol and Mixtures Containing Vegetable Oils at Atmospheric Pressure.** *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014** 59 (9), 2773-2780.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP), **Boletim mensal do biodiesel**, www.anp.gov.br.

CHAFER, A., TORRE, J. MONTON, J.B. & LLADOSA, E. **Liquid–liquid equilibria of the systems isobutyl acetate + isobutyl alcohol + water and isobutyl acetate + isobutyl alcohol + glycerol at different temperatures**. *Fluid Phase Equilibria*. 265. 122-128, 2008.

CORRÊA L.F.F., SOARES R.P., CERIANI R. **Solubility behavior of γ -valerolactone + n-tetradecane or diesel mixtures at different temperatures**. *Fluid Phase Equilib.*, v. 484 p. 239-244, 2019a.

CORRÊA L.F.F., SOARES R.P., CERIANI R. **Liquid–liquid equilibria for ternary mixtures of γ -valerolactone + n-tetradecane + (butanoic acid or hexanoic acid or methyl myristate) at 298.15 K**. *J. Chem. Eng. Data*, v. 64, p. 2045-2051, 2019b.

CUSACK, R. W. *et al.* **A fresh look at liquid-liquid extraction**. *Chemical Engineering*. McGraw Hill. 1991.

MAKAROV, D. M. *et al.* **Excess Gibbs Energy and Local Compositions in the Mixtures C2, C3 Alkane Diols and Triols with Water at Various Pressures**. *Journal of Solution Chemistry*. (2016) SP - 1679. EP - 1688. VL - 45. IS - 12. SN - 1572-8927.

MANOSAK, R. *et al.* **Sequential-refining of Crude Glycerol Derived from Waste Used-oil Methyl Ester Plant via a Combined Process of Chemical and Adsorption**. *Fuel Processing Technology*, Volume 92, Issue 1, 2011, Pages 92-99, ISSN 0378-3820.

MAQUIRRIAIN, M. A., TONUTTI, L.G., QUERINI, C.A. *et al.* **Crude glycerine characterization: analysis of free fatty acids, fatty acid methyl esters, and acylglycerides**. *Biomass Conv. Bioref.* (2020).

MATSUDA, H., FUJITA, M., OCHI, K. **Measurement and Correlation of Mutual Solubilities for High-Viscosity Binary Systems: Aniline + Methylcyclohexane, Phenol + Heptane, Phenol + Octane, and Glycerol + 1-Pentanol**. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2003 4, 1076-1080.

PINTO, R. R. *et al.* **Density, Refractive Index, Apparent Volumes and Excess Molar Volumes of Four Protic Ionic Liquids + Water at T=298.15 and 323.15 K**. *Braz. J. Chem. Eng.*, São Paulo v. 32, n. 3, p. 671-682, Sept. 2015.

XIMENES, S.F., CERIANI, R. **Solvent screening as a tool for investigating bioglycerin purification using liquid-liquid extraction**. Artigo submetido ao 23°. Congresso Brasileiro em Engenharia Química, Gramado, RS, 7 a 11 de setembro, 2020.

ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADJI, M. *et al.* **(Vapor-liquid) Equilibria and Excess Gibbs Free Energy Functions of (Ethanol + Glycerol), or (Water + Glycerol) Binary Mixtures at Several Temperatures**. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Volume 69, 2014, Pages 165-171, ISSN 0021-9614.