

# DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS TERNÁRIAS (ACETATO DE ETILA, 1-BUTANOL E LIMONENO + $\gamma$ -VALEROLACTONA + ÁGUA)

**Palavras-Chave:** Sistemas aquosos bifásico, Solventes Verdes, Modelagem Termodinâmica

**Autores:**

**Camila Rodrigues Fozzatti, FEQ/Unicamp**

**Dr. Filipe Hobi Bordon Sosa, (co-orientador), CICECO/UA**

**Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa (orientadora), FEQ/Unicamp**

---

## INTRODUÇÃO:

Cada vez mais a sociedade tem se preocupado com a utilização de recursos fósseis para a produção de insumos químicos e combustíveis. Porém, o esgotamento dos recursos fósseis e a deterioração ambiental nos obriga a buscar recursos renováveis para o fornecimento sustentável tanto de combustíveis como de produtos químicos.

Nesse cenário, a  $\gamma$ -valerolactona (GVL) é apresentada como um novo solvente considerado como *platform chemical* por ser uma molécula intermediária, com uma estrutura capaz de gerar vários derivados a um custo competitivo, obtido a partir de uma fonte renovável, a biomassa lignocelulósica (TANG et al., 2014). A GVL é muito utilizada para a síntese de aditivos alimentares, combustíveis e outros químicos, como por exemplo o furfural, o hidroximetilfurfural e ácidos olefínicos (ZHANG, 2016). Algumas propriedades da GVL, como sua baixa pressão de vapor e, conseqüentemente, seu alto ponto de fusão, sua excelente estabilidade à temperatura ambiente, baixa toxicidade e o fato de ser obtido a partir de uma fonte renovável, a tornam uma excelente candidata a solvente verde (HORVÁTH, 2008). Porém, por se tratar de um componente relativamente novo, poucas são as informações disponíveis na literatura sobre suas propriedades e seu comportamento em diferentes condições de equilíbrio, principalmente no equilíbrio líquido-líquido (ELL).

Os estudos realizados nessa condição de equilíbrio são necessários para que se possa entender a seletividade da GVL e, a partir dessas informações, investigar o seu potencial de uso para o fracionamento de diferentes componentes, principalmente biomoléculas como celulose, hemicelulose e lignina. Dessa forma, a obtenção de dados de ELL juntamente com a modelagem termodinâmica desses dados é um estudo necessário para ampliar o conhecimento sobre essa molécula, para que novas aplicações possam ser propostas, até mesmo em escala industrial, contribuindo para um futuro mais sustentável.

Dessa forma, no projeto de iniciação científica realizado foram obtidos dados de ELL de sistemas ternários formados por GVL + água + 1-butanol, ou limoneno ou acetato de etila além de realizar a modelagem termodinâmica do sistema GVL + água + 1-butanol utilizando modelos clássicos da termodinâmica para representar os dados obtidos.

## **METODOLOGIA:**

Foram determinadas experimentalmente as curvas binodais dos sistemas ternários formados por GVL + água + butanol, ou 1-butanol ou limoneno e as linhas de amarração do sistema GVL + água + butanol. Para a determinação das curvas binodais, foi utilizado o método do ponto de névoa descrito por Kaul (2000). Já a determinação das linhas de amarração foi baseada no método gravimétrico proposto por Merchuk et. al (1998) utilizando soluções de diferentes concentrações situadas dentro da região de miscibilidade parcial. As soluções foram preparadas em tubos de fundo cônico de 12g, para o sistema com PEG, e de 1,8g, para o sistema com GVL, agitadas em agitador vórtex e manualmente respectivamente. Após os tubos serem mantidos em banho termostático a temperatura constante de 298,15 K durante 24h, a fase de fundo foi cuidadosamente separada, retirada com o auxílio de seringas, e pesada em uma balança analítica.

Por fim, a modelagem termodinâmica do sistema GVL + água + butanol foi baseada no modelo *Non Random Two Liquids* (NRTL), em que os parâmetros de interação binária das equações de NRTL foram estimados utilizando código em Fortran TML-LLE 2.0 desenvolvido por Stragevitch e D'Ávila (1997).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

### **1. DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO**

Para verificar o comportamento da GVL em um sistema composto por butanol e água, foram determinadas experimentalmente a curva binodal e linhas de amarração a 298,15 K. A curva binodal obtida a partir de dados experimentais de ELL e as linhas de amarração do sistema analisado, estão apresentadas no diagrama ternário da Figura 1(A).

Assim, a partir do diagrama, observa-se uma pequena região bifásica com formato de envelope fechado de base larga. Por se tratar de um álcool, o 1-butanol se apresenta parcialmente solúvel em água devido as interações do tipo ligação de hidrogênio e em GVL devido as interações do tipo dipolo-dipolo. Porém, por ser um álcool de cadeia carbônica composta por quatro carbonos, o 1-butanol apresenta menor solubilidade em água do que outros álcoois de cadeia carbônica menor. Essa interação do 1-butanol com a água e GVL, justificam a pequena região bifásica encontrada no diagrama.

Dessa forma, tem-se que esse corresponde a um diagrama do tipo 1 de acordo com a classificação de Treybal (1951), possuindo uma região bifásica que inclui um dos eixos (par Água-Butanol) e dois pares totalmente miscíveis (pares GVL-Água e GVL-Butanol). Observa-se ainda que as linhas de amarração se apresentam bem ancoradas a curva binodal, indicando um resultado adequado.

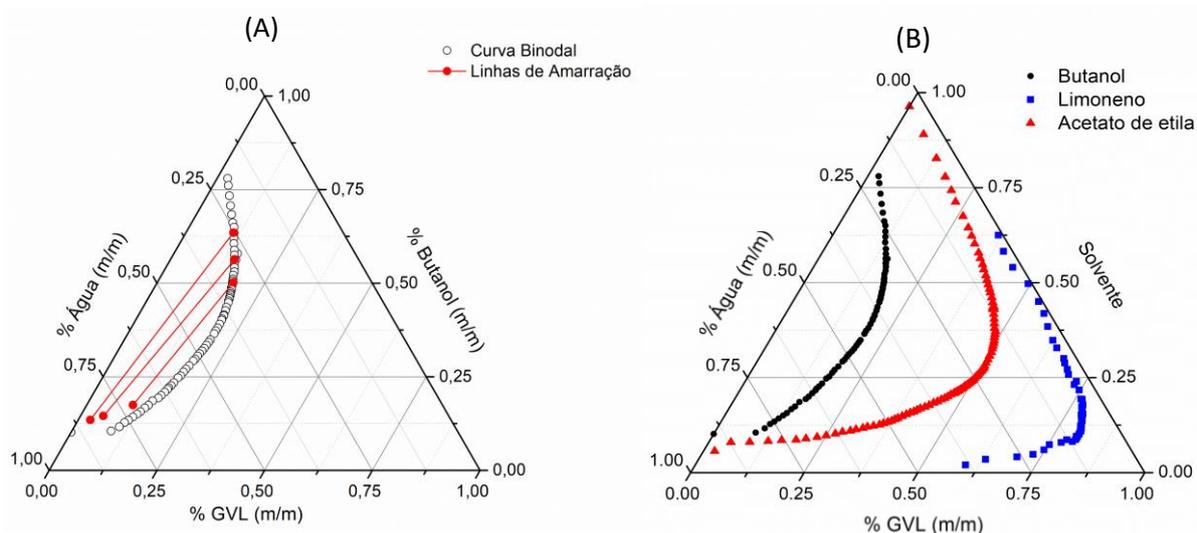
Da mesma forma, foi obtida experimentalmente a curva binodal de um sistema composto por GVL + Água + Limoneno a 298,15K a partir dos dados de ELL. A curva obtida encontra-se na Figura 1(B). É importante ressaltar que devido a algumas dificuldades do método, como a capacidade de se determinar o

ponto de névoa em baixas concentrações de limoneno e de água, um menor número de pontos foi obtido nessas regiões.

A partir da análise da Figura 1(B), tem-se que a curva do limoneno apresenta uma extensa região bifásica e, portanto, uma pequena região monofásica. O limoneno é um hidrocarboneto, assim, trata-se de um composto apolar, diferentemente da água e GVL. Dessa forma, o limoneno apresenta baixa solubilidade em água e GVL, justificando a maior região bifásica encontrada.

Assim, pode-se classificar a curva do limoneno como um diagrama do tipo 3 (Treybal, 1963), possuindo 3 pares imiscíveis, em que dois deles são parcialmente miscíveis (pares GVL-Limoneno e GVL-Água) e outro totalmente imiscível (par Limoneno-Água). Comparando este sistema com o formado por butanol, pode-se observar a diferença de tamanho das regiões bifásicas, devido a diferença de polaridade entre o 1-butanol e limoneno.

Figura 1 – (A) Diagrama ternário do sistema GVL + água + butanol e (B) comparação entre as curvas binodais dos sistemas GVL + água + butanol ou limoneno ou acetato de etila a 298,15K e pressão ambiente.



Por fim, foi determinada experimentalmente a curva binodal do sistema GVL + água + Acetato de etila a 298,15 K. A curva obtida encontra-se na Figura 1(B).

Dado a curva do acetato de etila obtida, observa-se uma grande região bifásica, menor que a encontrada no sistema com limoneno. Sabe-se que o acetato de etila corresponde a um éster, portanto trata-se de um composto polar e parcialmente solúvel em água e em GVL. Apesar de possuir interações intermoleculares com água e GVL, a grande região bifásica pode ser explicada devido a diferença de polaridade entre os compostos.

Dessa forma, a partir da análise do diagrama ternário do acetato de etila (Figura 1(B)), é possível classificá-lo em um diagrama do tipo 1 de acordo com a classificação de Treybal (1951), em que possui uma região bifásica que inclui um dos eixos (par Acetato de etila-Água) e dois pares totalmente miscíveis (pares GVL-Água e GVL-Acetato de etila)

Comparando os diagramas obtidos para os diferentes sistemas analisados, é possível perceber que a região bifásica está diretamente atrelada aos grupos funcionais dos compostos estudados e, conseqüentemente, sua polaridade. A partir dos resultados, tem-se que a região bifásica aumenta na seguinte

ordem: 1-butanol < acetato de etila < limoneno. O aumento da polaridade do composto adicionado ao sistema GVL + Água, proporciona uma interação mais forte entre as moléculas, aumentando a miscibilidade dos compostos e, conseqüentemente, diminuindo a região bifásica. Portanto, a partir dos resultados obtidos, o hidrocarboneto é o composto mais favorável a formação da região bifásica se comparado ao álcool e éster.

## 2. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Para a modelagem termodinâmica foi empregado o modelo NRTL na correlação com dados de ELL do sistema GVL + água + butanol. Neste trabalho foi utilizado o método computacional proposto por Stragevitch e D'Ávila (1997) em linguagem Fortran TML-LLE 2.0. para estimar os parâmetros de interação binária da equação de NRTL. Os parâmetros do modelo NRTL para o sistema analisado, com seu respectivo desvio quadrático médio (rmsd do inglês, root-mean-square-deviation) estão apresentados na Tabela 1.

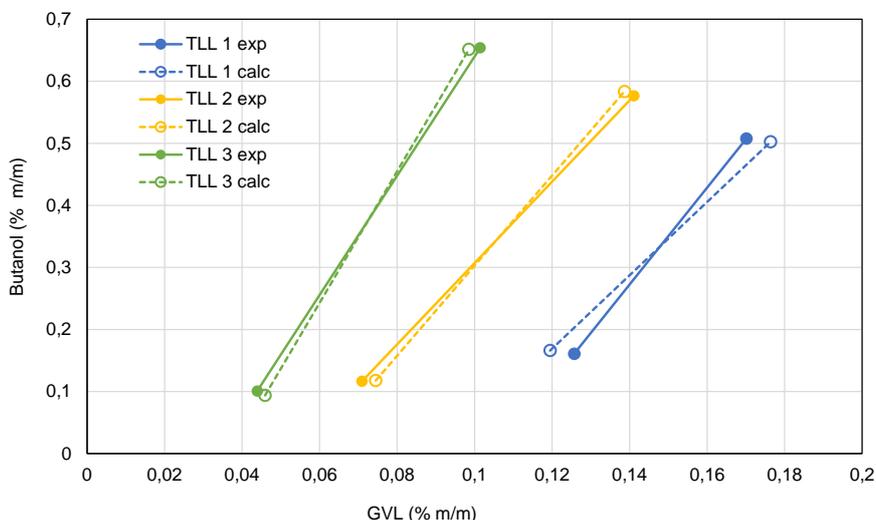
Tabela 1 - Parâmetros ajustados no modelo NRTL para o sistema GVL + água + butanol a 273,15 K.

		Aij	Aji	$\alpha$	rmsd (%)
1-2	GVL-Butanol	2865,8	-1935,8	0,47000	
1-3	GVL-Água	-561,62	-524,13	0,20415	0,45
2-3	Butanol-Água	-180,08	1384,3	0,25498	

O ajuste do modelo pode ser avaliado quantitativamente pelo cálculo do rmsd, que mede a diferença entre os dados calculados pelo modelo e os dados experimentais. Assim, para o sistema analisado, o desvio calculado foi de 0,45 % para 3 linhas de amarração, o que representa um desvio considerado adequado na literatura, 2 % (SÉ e AZNAR, 2002). Com isso, os resultados obtidos pela modelagem termodinâmica correspondem a uma boa correlação do modelo NRTL com os dados experimentais.

Da mesma forma, conclui-se que o programa TML-LLE 2.0, desenvolvido por Stragevitch e D'Ávila 1997, é adequado para a determinação dos parâmetros binários do modelo NRTL em relação aos dados experimentais. Isso pode ser observado pela comparação das linhas de amarração experimentais e calculadas pelo programa (Figura 3), com resultados muito próximos.

Figura 1 - Comparação entre as linhas de amarração calculadas pelo programa e experimentais.



Com esses resultados é válido ressaltar que o programa desenvolvido por Stragevitch e D'Ávila (1997) foi muito eficiente e uma ótima alternativa por se tratar de um programa gratuito e open source.

## CONCLUSÕES:

É possível concluir que os pares Butanol-Água e Acetato de etila-Água, dos sistemas ternários analisados, possuem baixa solubilidade a temperatura de 273,15 K, enquanto o par Limoneno-Água é imiscível.

Além disso, é possível relacionar os resultados obtidos aos grupos funcionais de cada um dos compostos dos experimentos. O butanol é um álcool, limoneno um hidrocarboneto e acetato de etila um éster, assim, a partir da análise dos diagramas, tem-se que a região bifásica aumenta com a diminuição da polaridade dos compostos, da seguinte forma: 1-butanol < acetato de etila < limoneno. Assim, pode-se considerar que o hidrocarboneto é mais favorável a formação da região bifásica do que o álcool e o éster.

Por fim, a modelagem termodinâmica NRTL representou de modo satisfatório os dados experimentais de ELL do sistema GVL + água + butanol, assim como o programa TML-LLE 2.0, desenvolvido por Stragevitch e D'Ávila 1997 se mostrou adequado para a determinação dos parâmetros binários do modelo NRTL em relação aos dados experimentais.

---

## BIBLIOGRAFIA

HORVÁTH, I. T. Solvents from nature. *Green Chemistry*, v. 10, n. 10, p. 1024–1028, 2008.

KAUL, A. The Phase Diagram. "In": HATTI-KAUL, R. *Aqueous Two-Phase System Methods and Protocols. Methods in Biotechnology*, v. 11; 2000. p. 11-21.

MERCHUK, J. C., ANDREWS, B. A., & ASENJO, J. A. (1998). Aqueous twophase systems for protein separation. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 711(1-2), 285–293.

PELAQUIM, F. P.; SOSA, F. H. B.; COSTA, M. C.; "Use of Aqueous Two-Phase system for partition of Gallic acid and 4-hydroxybenzoic acid found in the herb *Leonurus sibiricus*." , p. 2599-2603 . In: . São Paulo: Blucher, 2018. DOI: 10.5151/cobeq2018-PT.0690

STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S. G. Application of a Generalised Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 14, p. 41-52, 1997.

TANG, X. et al. Production of  $\gamma$ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 40, p. 608–620, 2014.

TREYBAL, R. E. *Liquid Extraction*. 1st Edition. New York, San Francisco, Toronto, London: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1951.

ZHANG, Z. *Synthesis of  $\gamma$ -Valerolactone from Carbohydrates and its Applications* ChemSusChem Wiley-VCH Verlag, , 21 jan. 2016.