



Estudo de equilíbrio líquido-líquido envolvendo glicerol + anisol ou gama-valerolactona a diferentes temperaturas

Palavras-Chave: equilíbrio líquido-líquido, seleção de solventes, glicerol

Autores:

Luis Augusto Fernandez Ventin [FEQ/Unicamp]

Profa. Dra. Roberta Ceriani (orientadora) [FEQ/Unicamp]

INTRODUÇÃO:

A busca por alternativas sustentáveis à produção de combustíveis petroquímicos impulsionou os setores industriais da oleoquímica e do biodiesel. Uma ligação entre as duas indústrias é o glicerol (1,2,3 propanotriol), uma molécula com propriedades físicas e químicas únicas. A estrutura do glicerol tem diversas aplicações para a química verde e, para cada 9 kg de biodiesel produzidos, estima-se a geração de pouco mais de 1 kg de glicerol.

Entretanto, o glicerol não é obtido de forma pura, mas sim constituindo parte majoritária da glicerina que também contém cinzas, água, MONG (material orgânico não-glicerol) e outros resíduos em frações menores. A glicerina bruta é o subproduto que sai diretamente da reação de transesterificação e passa por processo de remoção de ácidos, ajuste de pH e eliminação de metanol e parte de água. Ainda assim não é pura o bastante para aplicações industriais. A tabela 1 apresenta a composição desse grau de acordo com o trabalho de Maquirrian *et al.* (2020).

Componente	Fração mássica (%)
Glicerol	77-85
Água	5-17
Cinzas	4-7
Material orgânico não-glicerol (MONG)	1-6

Tabela 1 – Componentes da glicerina bruta e composição

Usualmente, umas das etapas de purificação da glicerina é realizada por destilação a vácuo sobre altas temperaturas (120-126°C) (Yong *et al.*, 2001), uma operação altamente custosa, tornando o processo pouco atrativo apesar grau de pureza que se obtêm (Manosak *et al.*, 2011). Outro empecilho do emprego da destilação é referente a possíveis reações indesejáveis no processo que podem diminuir a obtenção de glicerol se não houver o devido controle do processo (Yong *et al.*, 2001).

Devido a isso outras possibilidades de purificação têm sido investigadas, uma possibilidade é partir da extração líquido-líquido que pode ser realizada a temperaturas mais amenas e não requer manipulação de pressão. Esse trabalho em específico, análise o emprego de gama-valerolactona (GVL) como um possível solvente, que é não-tóxico e é estável sob condições neutras (Zhan, 2016).

Esse trabalho de iniciação científica, por conta de restrições impostas pela pandemia, foi adaptado para contemplar o objetivo de inserir o graduando no meio científico-acadêmico. Num primeiro momento, foram apresentados seminários de interesse ao projeto seguidos de discussões

em grupo, envolvendo a orientadora, o mestrando Silvio Furtado Ximenes e a doutoranda Mariana Filardo Cardoso totalizando 6 atividades. Num segundo momento, trabalhou-se com dados experimentais de sistemas (pseudo)binários, obtidos pelo mestrado de Silvio F. Ximenes, que também elaborou vídeos de curta duração para capacitação da equipe de discentes do laboratório com as técnicas experimentais.

METODOLOGIA:

Primeiro momento

Elaboração de seminários acerca de temáticas associadas ao projeto. Os artigos, bem como instruções foram determinados pela professora orientadora e os graduandos se comprometeram a realizar apresentações em slides explorando as temáticas propostas e complementando com outras informações que julgassem pertinentes encontradas na literatura. No total, 6 seminários foram preparados num prazo médio de 2 semanas para elaboração das apresentações que foram realizadas em reuniões virtuais.

Segundo momento

Conforme indicado anteriormente, a análise é feita conforme os dados coletados em trabalho de mestrado, conforme o procedimento de coleta assim resumidos.

Propriedades das misturas e das substâncias puras são determinadas usando balança analítica densímetro e refratômetro.

Os pontos da curva binodal da mistura (A+B) são determinados pelo método do ponto de névoa que é realizado pelos seguintes passos:

1. Numa célula de equilíbrio, uma quantidade predefinida de um composto A é colocada.
2. A célula de equilíbrio é vedada e posta sobre um banho termostático.
3. Com uma seringa, é gotejado composto B até que o sistema turve, indicando a ocorrência de separação de fases.
4. Volta-se para o passo 1 para averiguar repetibilidade.
5. Repete-se os passos 1 a 4 trocando o composto A por B na etapa 1 e B por A na etapa 3.
6. Todo o procedimento é repetido numa temperatura distinta.

Foram coletadas duas curvas binodais, uma com o sistema binário GVL + glicerol, e outra com o sistema pseudobinário GVL + glicerol e água. Os dados experimentais são comparados entre si e com a literatura. Os resultados do trabalho de mestrado ainda não foram publicados, assim sendo, esse resumo não apresentará valores numéricos advindos dos dados experimentais coletados, limitando somente a leitura qualitativa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Atividade 1

Para esse seminário, o artigo central foi o de Maquirrian e colaboradores (2020), no qual amostras de glicerina de diferentes indústrias argentinas foram analisadas, sendo todas provindas com um subproduto de reação de transesterificação por catálise alcalina homogênea.

Dos dados desse trabalho realizou-se uma discussão sobre a dependência da condição de origem da matéria-prima com a variação no seu pH e na composição de MONG presente na glicerina bruta. Uma possível explicação para glicerina bruta ácida (pH<3) seria a sua origem advinda de óleo reaproveitado. Também se notou uma tendência de diminuição da fração de MONG conforme se aumenta a escala de produção.

Atividade 2

Explorou-se mais sobre o funcionamento de uma coluna de extração líquido-líquido e as variáveis termodinâmicas mais relevantes (coeficiente de distribuição e seletividade). Segundo Cusack *et al* (1991) os pontos importantes para um solvente viável e eficiente são:

- Regenerabilidade.
- Ter densidade diferente do diluente.

- Baixa viscosidade.
- Não deve ser corrosivo, tóxico ou inflamável.
- Baixo custo.
- Ser seletivo.

A seletividade é o fator mais importante e, para reduzir o número de potenciais candidatos, aplica-se o método proposto por Cusack *et al.* (1991). Por esse método, escolhe-se o solvente levando-se em consideração a classe dessa molécula e a interação dele com o soluto e o diluente.

No trabalho de Ximenes e Ceriani (2020), avaliou-se 10 solventes, usando o software *Aspen Plus V10.0* com os métodos UNIFAC-LL, UNIFAC-Lyngby e UNIFAC-Dortmund para prever o comportamento do equilíbrio líquido-líquido com glicerol. No entanto, conforme discutido durante o seminário, métodos preditivos não necessariamente representam de forma acurada sistemas reais, logo não substituem experimentos de bancada. Com isso, 5 solventes foram validados experimentalmente.

Atividade 3

Sobre esse momento, discutiu-se as técnicas laboratoriais e a metodologia para tratamento de dados num trabalho de determinação de curvas binodais. Um aspecto importante que ficou evidente nesse seminário foi a determinação das propriedades termofísicas, pois permite atestar que as substâncias usadas estão em de acordo com as informações presente na literatura, bem como o comportamento (não)ideal das misturas.

Atividade 4

Investigou-se a termodinâmica da mistura água + glicerol, a partir do artigo de Manosak *et al.* (2011). Nesse artigo, tem-se o emprego de um processo de 3 etapas para a purificação da glicerina envolvendo uma etapa de extração líquido-líquido usando solvente polar, com bons resultados (<95% glicerol). Conclui-se que seria possível aumentar o processo para escala comercial.

A partir desse momento, optou-se por incluir estudos envolvendo a presença de água no sistema, já que a mistura chega a um mínimo de energia de Gibbs excedente quando tem 50% molar de água, ou, aproximadamente 15% em termos mássicos (Makarov *et al.*, 2016). A presença de água em processos industriais é atestada pelas amostras coletadas nos artigos das atividades 1 (Maquirrian *et al.*, 2020) e 4 (Manosak *et al.*, 2016) e assim, acredita-se que a inclusão d'água ao estudo torna o trabalho mais relevante para a indústria, tanto por representar melhor o sistema real quanto pela redução drástica da viscosidade que é bastante desejável na extração por solvente.

Atividade 5

Fez uma revisão sobre os conceitos envolvendo equilíbrio líquido-líquido, em especial os métodos de determinação de fases formadas usando dados termodinâmicos. Tratou-se de uma atividade teórica, aplicando método de mínimo de Gibbs e de isofugacidade (Koretsky, 2013).

Atividade 6

Revisitou a questão de escolha de solvente vista na atividade 2 e o trabalho de Cusack e associados, dando mais relevância a questão de segurança. Um modo simples de identificar os riscos de uma substância é a partir do diagrama de Hommel que apresenta escalas para risco à saúde, riscos de inflamação e de reatividade.

Análise de dados experimentais do tipo Txx coletados no trabalho de mestrado

A Figura 1 mostra o diagrama Txx para os sistemas (pseudo)binários glicerol anidro + GVL e glicerol com 50% de água + GVL. Conforme citado na seção de metodologia, para cada temperatura, 4 pontos distintos foram tomados para avaliar a precisão do experimento. Por análise visual, percebe-se a proximidade entre cada par de ponto, indicando boa qualidade de medição.

Em ambos sistemas é notório que o aumento da temperatura favorece a miscibilidade, sendo que a presença de água parece potencializar esse efeito.

Uma outra consequência importante da adição de água ao diluente é a redução da viscosidade do meio, que é cerca de 10 vezes inferior à do glicerol puro em 25 °C. Essa diferença favorece o processo de coalescência e dispersão das fases, o que é bastante desejável na extração por solvente.

Em seguida, tem-se a comparação com a literatura. Na publicação de Matsuda *et al* (2003), tem-se a avaliação do sistema binário envolvendo glicerol e 1-pentanol. A molécula de 1-pentanol conta com uma estrutura de cadeia linear e um grupo hidroxila no primeiro carbono.

A Figura 2 expõe, num mesmo gráfico os dados experimentais de Matsuda *et al* (2003) com os dados para a GVL. É possível notar uma maior miscibilidade para o sistema com o 1-pentanol. Na região mais rica em solvente (lado esquerdo da curva), para uma certa temperatura, o ponto de névoa é obtido em menores concentrações de GVL que 1-pentanol. Já na região rica em glicerol, o oposto ocorre.

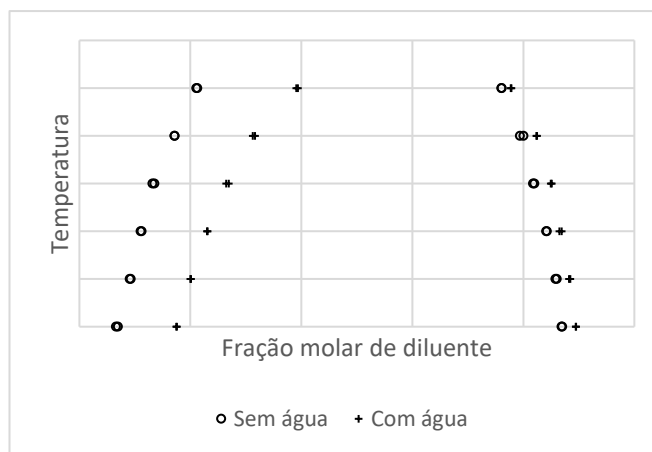


Figura 1 – Diagrama Txx para o sistema glicerol anidro + solvente e glicerol com 50% molar de água + solvente

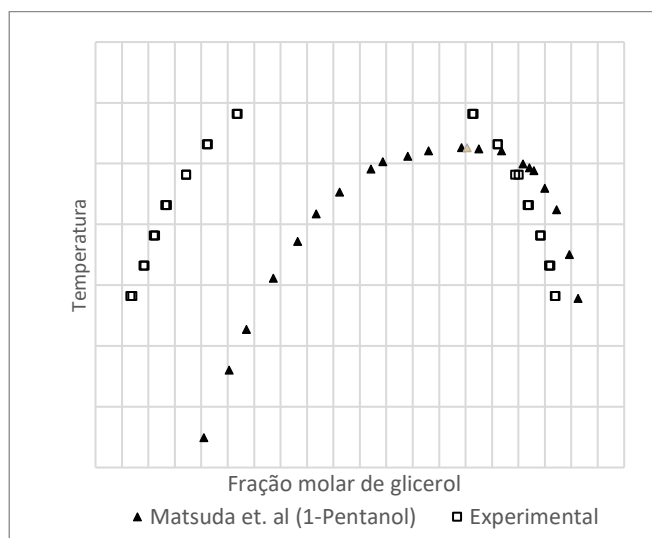


Figura 2 – Diagramas Txx para misturas binárias de glicerol + GVL ou 1-pentanol

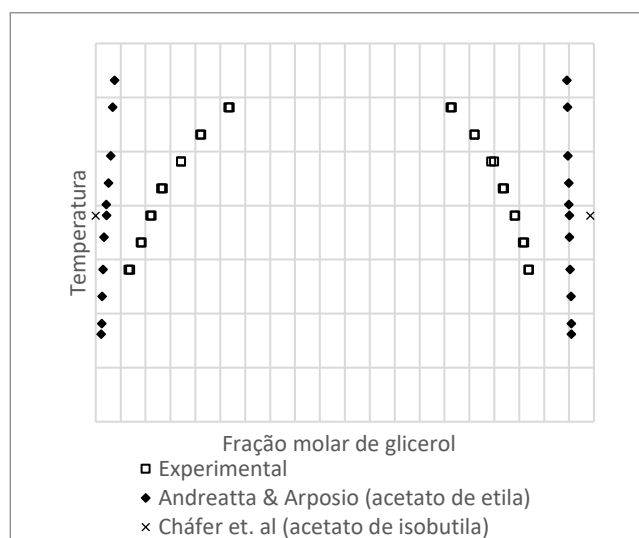


Figura 3 – Diagramas Txx para misturas binárias de glicerol + GVL ou outros ésteres

Na Figura 3, por sua vez, consta a comparação com os trabalhos de Cháfer e colaboradores (2008), que avaliou o comportamento de uma mistura ternária envolvendo acetato de isobutila, glicerol e isobutanol, e de Andreatta e Arposio (2004), para o sistema binário glicerol + acetato de etila. Para efeitos de comparação, somente o par de pontos envolvendo glicerol e acetato de isobutila foi adicionado a esse trabalho. Numa mesma temperatura, nota-se que a miscibilidade do par glicerol + GVL é substancialmente mais elevada que com os outros ésteres analisados nesse trabalho, e nota-se que o aumento da temperatura tende a ampliar essa diferença.

CONCLUSÕES:

Devido ao caráter hidrofílico do glicerol, a glicerina comercial geralmente contém uma fração considerável de água em sua composição, o que influencia nas propriedades de sistemas reais. Na comparação com outros ésteres, a GVL se mostrou mais miscível com o glicerol, em vista do seu anel cíclico característico das lactonas.

BIBLIOGRAFIA

- ARDI, M. S., ARAUA, M. K. & HASHIM, N. A. **A Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 42. 2015.
- ARPOSIO, A.; ANDREATTA, A. E. Liquid-Liquid Vegetable Oils at Atmospheric Pressure. Journal of Chemical & Engineering data. 2004.
- CHÁFER, A.; TORRE, J.; MONTON, J. B.; LLANDOSA, E. **Liquid-liquid equilibria of the systems isobutyl acetate + isobutyl alcohol + water and isobutyl acetate + isobutyl alcohol + glycerol at different temperatures.** Fluid Phase Equilibria, p. 122-128, 2008.
- CORRÊA, L.F. et al. **Solubility behavior of γ -valerolactone + n-tetradecane or diesel mixtures at different temperatures.** Fluid Phase Equilibria, Volume 484, p. 239-244, 2019.
- CUSACK, R. W. *et al.* **A fresh look at liquid-liquid extraction.** Chemical Engineering. McGraw Hill. 1991.
- KORETSKY, M.D. **Termodinâmica para Engenharia Química**, 2ª ed. Wiley, 2013.
- 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.
- 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.
- MAQUIRRIAIN, M. A. *et al.* **Crude glycerine characterization: Analysis of free fatty acids, fatty acid methyl esters, and acylglycerides.** Biomassa conversion and Biorefinary. 2020.
- MATSUDA, H.; FUJITA, M.; KENJI, O. **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.
- Congresso Brasileiro de Engenharia Química, nº 22, 7 a 11 de Setembro de 2020, Gramado.
- XIEMENS, S.F.; CERIANE, R. **SOLVENT SCREENING AS A TOOL FOR INVESTIGATING BIOGLYCERIN PURIFICATION USING LIQUID-LIQUID EXTRACTION.** Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos. 2020. 4 p.
- YONG K. C. *et al.* **Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation.** Journal of Oil Palm Research, v. 13, p. 39-44, 2001.
- ZHAN, Z. **Synthesis of γ -valerolactone from carbohydrates and its applications.** ChemSusChem 9. P. 156-171, 2016.