

AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SISTEMAS TERNÁRIOS CONTENDO GAMA-VALEROLACTONA (GVL) + ACETATO DE BUTILA/HEXANOL/PENTANOL + ÁGUA

Palavras-Chave: EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO, GAMA-VALEROLACTONA, SOLVENTES VERDES

Autores:

Kellen Miti Futenma, FEA – UNICAMP

Breno Valente, FEM – UNICAMP

Dr. Ericsem Pereira, FEQ – UNICAMP

Prof.^a Dr.^a Sarita Candida Rabelo, FCA – UNESP

Prof.^a Dr.^a Aline Carvalho da Costa, FEQ – UNICAMP

Profa. Dra. Roberta Ceriani (orientadora), FEQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A biomassa lignocelulósica é uma fonte renovável de carbono que está se mostrando como um importante insumo para uma economia biosustentável (Lê et al., 2019). Porém, o desenvolvimento de tecnologias de conversão desse material em biorrefinarias enfrenta desafios, como o custo dos métodos de pré-tratamento da lignocelulose. O objetivo do pré-tratamento é tornar os polissacarídeos do material suscetíveis à hidrólise enzimática, fracionando o material e aumentando a seletividade das enzimas na conversão da hemicelulose e celulose em açúcares fermentescíveis, como glicose e xilose (Zeng et al., 2014). Nesse sentido, o uso de solventes biodegradáveis, como a gama-valerolactona (GVL), tem se mostrado uma alternativa promissora para o pré-tratamento e fracionamento da biomassa (Fegyverneki et al. 2010). No entanto, a GVL é um solvente de alto custo que demanda reutilização no processo da maneira mais econômica possível.

A separação efetiva dos componentes e a recuperação da GVL são etapas cruciais para a viabilidade do processo de fracionamento. Apesar de a destilação ser o método de recuperação mais utilizado em processos que utilizam solventes convencionais, o alto ponto de ebulição (~ 207 °C) da GVL inviabiliza a utilização desse método. Assim, métodos não baseados na diferença de ponto de ebulição, como a extração líquido-líquido, podem ser alternativas interessantes para promover a recuperação e reciclo da GVL utilizada em pré-tratamentos de biomassa. A extração líquido-líquido se baseia no uso de solventes em uma mistura heterogênea com fases em equilíbrio. Esse método de

extração é utilizado em diversas aplicações industriais como separação em sistemas compostos por substâncias de ponto de ebulição parecidos, misturas com alto ponto de ebulição ou contendo materiais termossensíveis, entre outras (Müller et al., 2008). No entanto, é importante observar que a seleção de solventes que tenham afinidade com o soluto e o mínimo possível de miscibilidade parcial com o diluente são essenciais para que a extração líquido-líquido seja uma alternativa viável para aplicações específicas. Além disso, a escolha de solventes adequados não pode se basear apenas em aspectos relacionados ao seu desempenho no processo. A avaliação do potencial de solventes verdes deve considerar também aspectos ambientais, de saúde e de segurança. Guias de seleção e classificação de solventes (Alfonsi et al. 2008; Prat et al. 2016), com base em critérios como segurança do processo e regulamentações ambientais, têm sido amplamente utilizados para avaliar o impacto ambiental de solventes.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de três solventes com boas classificações HSE (acetato de butila, hexanol e pentanol) através do estudo de suas propriedades termodinâmicas em sistemas em equilíbrio (equilíbrio líquido-líquido – ELL) em misturas contendo água e GVL.

METODOLOGIA:

O método do ponto de névoa foi usado para encontrar a curva de solubilidade, também conhecida como curva binodal. A abordagem descrita na literatura (Dantas e Ceriani, 2021) envolve a adição controlada de gama-valerolactona (GVL) e acetato de butila/hexanol/pentanol (solvente) ou água (diluente) em células de equilíbrio vedadas, conectadas a um banho termostático a 25 °C. Após isso, o solvente (fase refinado) ou o diluente (fase extrato) são adicionados ao sistema sob agitação gota a gota até que se observe a formação da segunda fase (aparência de névoa). Após a detecção de um ponto de névoa, o sistema foi mantido em agitação por dez a quinze minutos, com verificações visuais regulares. A diferença entre as massas inicial e final das seringas usadas foi usada para calcular a quantidade de componentes adicionados.

Uma vez definida a região de miscibilidade parcial do sistema, foram conduzidos experimentos para construção das linhas de amarração (união dos pontos que representam as fases em equilíbrio). Assim, pontos de mistura pré-definidos com massas conhecidas para os três componentes foram preparados. Essas massas foram adicionadas às células de equilíbrio a temperatura e agitação controladas por cerca de uma hora. Após esse período, o sistema foi deixado em repouso por no mínimo doze horas até a formação de duas fases, com uma interface límpida e bem definida. Em seguida, amostras de cada fase foram coletadas para medição da densidade em triplicata.

As composições de equilíbrio foram calculadas indiretamente por meio de correlações baseadas na curva de solubilidade. Foram obtidas curvas de calibração relacionando as composições das fases e as propriedades físicas da mistura, especificamente, a densidade, conforme descrito por Dantas e Ceriani (2022). Por meio do software Origin 2024 SR1, a fração mássica do diluente foi correlacionada à densidade da mistura e à fração mássica do soluto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Por meio do método do ponto de névoa foi possível obter a curva de solubilidade dos sistemas ternários contendo (1) água + (2) acetato de butila/ (3) pentanol/ (4) hexanol + (5) GVL a 25 °C. As Figura 1 - 3 apresentam o diagrama de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários estudados neste trabalho.

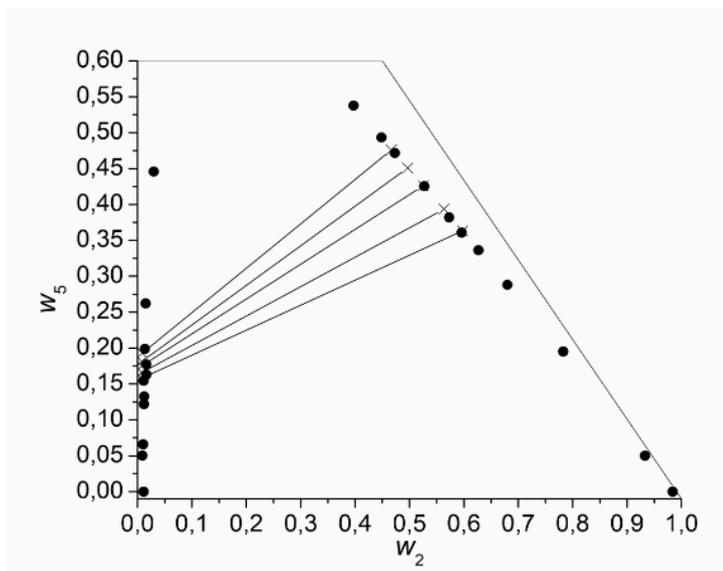


Figura 1. Diagrama ternário para o sistema (1) água + (2) acetato de butila + (5) GVL a 25 °C

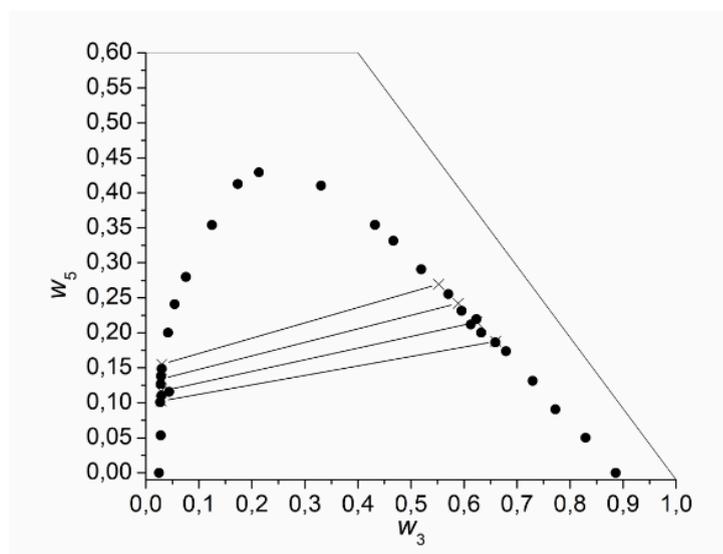


Figura 2. Diagrama ternário para o sistema (1) água + (3) pentanol + (5) GVL a 25 °C

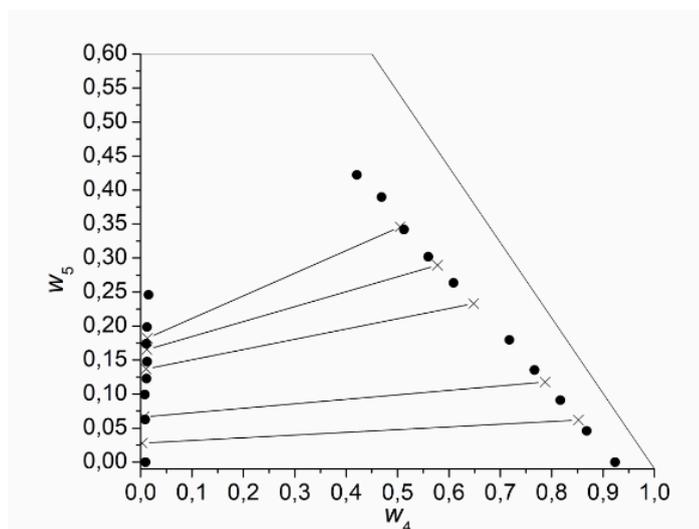


Figura 3. Diagrama ternário para o sistema (1) água + (4) hexanol + (5) GVL a 25 °C

Para o sistema com acetato de butila, foram observadas diferenças entre o ponto névoa das fases extrato e refinado: na fase extrato causava turbidez aos poucos, sumindo após poucos segundos até atingir o ponto de névoa e persistir, enquanto na fase refinado iam surgindo pequenas gotículas de acetato de butila dispersas até que ao atingir o ponto de névoa não se solubilizam mais. No caso do sistemas que utilizaram álcoois como solventes, estes apresentaram comportamento similar no processo de ponto de névoa, para a fase extrato a solução passava de um aspecto límpido para uma solução turva. Já na fase refinado ao decorrer da adição de solvente apresentava uma mudança visual, aparentando estar mais denso, mas que ainda não caracterizava névoa. Além disso, observando as bases da curva de solubilidade, foi observado que a solubilidade do diluente na fase extrato é pequena, assim, favorecendo o aumento da seletividade.

Observou-se também que a região de separação de fases para os três sistemas é grande (acetato de butila > hexanol > pentanol), aumentando a região de trabalho para processo que utilizem estes solventes e indicando que poderiam ser boas escolhas para o reciclo da GVL. Além disso, as linhas de amarração se inclinaram para o lado rico em solvente, indicando a preferência da GVL pelo solvente.

CONCLUSÕES:

Pela análise dos dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos neste trabalho, foi possível estudar o comportamento da mistura com a construção da curva de solubilidade de cada sistema. A partir desses dados, observa-se que o acetato de butila, o pentanol e o hexanol são parcialmente miscíveis com a água, são capazes de extrair eficientemente a GVL contida na fase refinado e apresentam boa seletividade.

BIBLIOGRAFIA

ALFONSI, K.; COLBERG, J.; DUNN, P. J.; FEVIG, T.; JENNINGS, S.; JOHNSON, T. A.; KLEINE, H. P.; KNIGHT, C.; NAGY, M. A.; PERRY, D. A.; STEFANIAK, M. Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 31–36, 2008. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B711717E>.

DANTAS, C. E.S.; CERIANI, R. Equilíbrio Líquido-Líquido: **Procedimento Experimental e Modelagem de Dados**, 2021. <https://drive.google.com/drive/folders/1AKnZahRy4NaxGIbKdU8PWQyIIPFAPK26?usp=sharing>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2024.

DANTAS, C. E.S.; CERIANI, R. γ -Valerolactone as a Green Solvent for Extracting Carboxylic Acids and Alcohols from n -Tetradecane: Equilibrium Data for Model Systems at 298.15 K. **Journal of Chemical Engineering & Data**, v. 67, p. 1460–1473, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00082>.

DE JESUS, S. S.; MACIEL FILHO, R. Are ionic liquids eco-friendly?. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, p. 112039, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032121013010>.

FEGYVERNEKI, D.; ORHA, L.; LÁNG, G.; HORVÁTH, I. T. Gamma-valerolactone-based solvents. **Tetrahedron**, [s. l.], v. 66, n. 5, p. 1078–1081, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040402009017037>.

MÜLLER, BERGER, BLASS, SLUYTS, PFENNIG (2008). Liquid-Liquid Extraction. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Disponível em: https://doi.org/10.1002/14356007.b03_06.pub2.

LÊ, H. Q.; SIXTA, H.; HUMMEL, M. Ionic liquids and gamma-valerolactone as case studies for green solvents in the deconstruction and refining of biomass. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [s. l.], v. 18, p. 20–24, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.11.009>.

PRAT, D.; WELLS, A.; HAYLER, J.; SNEDDON, H.; MCELROY, C. R.; ABOU-SHEHADA, S.; DUNN, P. J. CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 288–296, 2016. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5GC01008J>.

ZENG, Y.; ZHAO, S.; YANG, S.; DING, S.-Y. Lignin plays a negative role in the biochemical process for producing lignocellulosic biofuels. **Current Opinion in Biotechnology**, [s. l.], v. 27, p. 38–45, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166913006708>.