MARCOS DIEGO PEREIRA SANTANA

**Identificação de solventes para extração líquido-líquido do ácido levulínico do
meio aquoso**

São Paulo
2018

MARCOS DIEGO PEREIRA SANTANA

Identificação de solventes para extração líquido-líquido do ácido levulínico do meio aquoso

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

São Paulo
2018

MARCOS DIEGO PEREIRA SANTANA

Identificação de solventes para extração líquido-líquido do ácido levulínico do meio aquoso

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Alcântara
Pessoa Filho

São Paulo
2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Santana, Marcos

Identificação de solventes para extração líquido-líquido do ácido levulínico do meio aquoso / M. Santana -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
99 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Ácido Levulínico 2. Biomassa 3. Extração líquido-líquido 4. Solvente
5. COSMO-SAC I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II. t.

Á minha mãe, pela dedicação na minha criação e
pelo incentivo aos estudos.

A minha esposa, com gratidão por seu apoio durante
o desenvolvimento deste do trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho pela disponibilidade, orientação e apoio ao longo de todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Luis Alberto Follegatti Romero pelo apoio e sugestões na parte experimental do trabalho e pelo apoio na parte experimental.

A Beatriz Cassens pelo suporte na realização dos experimentos no laboratório e pelo apoio durante a realização do trabalho.

A BASF S.A por me disponibilizar para frequentar as disciplinas e dedicar-me parcialmente para desenvolvimento do trabalho.

A CAPES e a FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares do Laboratório Virtual de Predição de Propriedades (LVPP) Departamento de Engenharia Química - UFRS pela sua contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

*“O começo de todas as ciências é o espanto
de as coisas serem o que são.”*

Aristóteles

RESUMO

SANTANA, Marcos Diego Pereira. **Identificação de solventes para extração líquido-líquido do ácido levulínico do meio aquoso**. 2018. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

A biomassa lignocelulósica representa uma matéria-prima atrativa para obtenção de produtos químicos, sendo possível obter diversas moléculas de interesse industrial a partir de sua degradação. Dentre estas moléculas, o ácido levulínico tem obtido considerável atenção de grupos de pesquisa pois é considerado um *building block* para síntese de diversas moléculas. Entretanto, sua difícil separação do meio reacional e os baixos rendimentos obtidos inviabilizam sua produção em escala comercial. O processo de extração líquido-líquido pode ser uma abordagem eficaz para resolver estas limitações. A transferência do ácido levulínico do meio aquoso para um solvente orgânico evita o contato do ácido com o catalisador, minimizando possíveis reações paralelas e facilita posteriores processos de separação. A escolha do solvente adequado é de extrema importância para o desenvolvimento de processos de extração. O presente trabalho teve como objetivo identificar potenciais solventes para o processo de extração do ácido levulínico do meio reacional. Para isso, o modelo termodinâmico COSMO-SAC foi utilizado para a estimativa inicial do coeficiente de partição em trinta e um diferentes solventes orgânicos. Os solventes 2-tert-butilfenol, metil-isobutil-cetona (MIBC) e 2-heptanona apresentaram os maiores coeficientes de partição do ácido levulínico na fase orgânica. Contudo, o modelo superestimou os valores para o coeficiente de partição quando comparados com os dados experimentais a 25 °C. O desvio na correta predição do modelo foi atribuído a miscibilidade mútua entre as duas fases. Mesmo que pequena, a miscibilidade mútua foi capaz de alterar a atividade do ácido levulínico na fase aquosa e consequentemente a alterar os valores do coeficiente de partição.

Palavras-chave: COSMO-SAC, processos de separação, desidratação da glicose.

ABSTRACT

SANTANA, Marcos Diego Pereira. **Solvent identification for liquid-liquid extraction of levulinic acid from the aqueous media.** 2018. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

Lignocellulosic biomass represents an attractive raw material for chemical products, as several molecules of industrial interest can be obtained from its degradation. Among those molecules, levulinic acid has gained considerable attention from researchers, as it can be used as building block to synthesize different molecules. However, the difficulty of separating it from the aqueous media and the low yield of its synthesis hinder its commercial production. The liquid-liquid extraction process may be an effective approach to overcome these limitations. The transfer of the levulinic acid from the aqueous medium to an organic phase avoids the contact of the acid with the acid catalyst, minimizing parallel reactions and simplifying the subsequent separation process. Solvent choice is of utmost importance for extraction processes development. The present work aimed to identify potential solvents for the liquid-liquid extraction of levulinic acid from the aqueous reaction medium. For this purpose, the COSMO-SAC thermodynamic model was used for initial estimation of the partition coefficient of levulinic acid in thirty-one different organic solvents. The solvents 2-tert-butylphenol, methyl isobutyl ketone (MIBK) and 2-heptanone resulted in the highest partition of levulinic acid in the organic phase. However, the model overestimated the partition coefficient values when compared with experimental data at 25 °C. The failure in the correct prediction of the model was ascribed to the mutual solubilities between the two phases. Even though small, these mutual solubilities shift levulinic acid activity in the aqueous phase, and consequently affect partition coefficient values.

Key words: COSMO-SAC. separation process, glucose dehydration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição dos constituintes da matéria orgânica da biomassa	23
Figura 2: Moléculas derivadas da biomassa.	23
Figura 3: Estrutura tridimensional da molécula ácido levulínico otimizada.....	25
Figura 4: Moléculas derivadas do ácido levulínico.	26
Figura 5: Reação de obtenção do ácido levulínico a partir da glicose.....	27
Figura 6: Mecanismo de formação dos compostos insolúveis (huminas).	28
Figura 7: Perfil cinético da decomposição da glicose a 160 °C e 0,5 mol·L ⁻¹ com H ₂ SO ₄	33
Figura 8: Perfil cinético da decomposição da glicose a 170 °C e 0,5 mol·L ⁻¹ com H ₂ SO ₄	33
Figura 9: Sistema de extração em duas fases.	37
Figura 10: Procedimento sistemático para seleção de solvente para separação do ácido levulínico.....	40
Figura 11: Processo ideal de solvatação proposto pelo modelo COSMO-RS.....	47
Figura 12: Sensibilidade do coeficiente de partição do ácido levulínico a variação de temperatura	63
Figura 13: Curva titulométrica para quantificação do ácido levulínico com solução padrão de NaOH 0,2 mol·L ⁻¹	64
Figura 14: 1ª Derivada – curva da Figura 13.....	64
Figura 15: 2ª Derivada – curva da Figura 13.....	65
Figura 16: Dados experimentais para o coeficiente de partição do ácido levulínico a 25 e 40 °C.....	66
Figura 18: Coeficientes de partição experimentais comparados com o modelo COSMO-SAC à 40 °C.	67
Figura 17: Coeficientes de partição experimentais comparados com o modelo COSMO-SAC à 25 °C.	67
Figura 19: Efeito da miscibilidade do solvente na fase I à 25 °C.....	70
Figura 20: Superfície da molécula de ácido levulínico obtido pelo COSMO-SAC	71
Figura 21: Perfis σ para o ácido levulínico e água obtidos pelo COSMO-SAC VT-2005	73

Figura 22: Perfis σ para o ácido levulínico, água e o-tert-butil-fenol obtidos - COSMO-SAC VT-2005.....	73
Figura 23: Perfis σ para o ácido levulínico, água e metil-etil-cetona obtidos pelo COSMO-SAC VT-2005	74
Figura 24: Perfis σ para o ácido levulínico, água e 2-heptanona obtidos pelo COSMO-SAC VT-2005	74
Figura 25: Partição do ácido levulínico com a adição de NaCl à fase aquosa.	75
Figura 26: Partição do ácido levulínico com adição de KCl à fase aquosa.	76
Figura 27: Curva titulométrica fase solvente - sistema MIBC	95
Figura 28: Curva titulométrica fase aquosa - sistema MIBC.....	95
Figura 29: Curva titulométrica fase solvente - sistema 2-t-butilfenol	96
Figura 30: Curva titulométrica fase aquosa - sistema 2-t-butilfenol.....	96
Figura 31: Curva titulométrica fase solvente - sistema 2-heptanona.....	96
Figura 32: Curva titulométrica fase aquosa - sistema 2-heptanona	96
Figura 33: Curva titulométrica fase solvente - sistema MIBC	96
Figura 34: Curva titulométrica fase aquosa - sistema MIBC.....	96
Figura 35: Curva titulométrica fase aquosa - sistema 2-t-butilfenol.....	96
Figura 36: Curva titulométrica fase solvente - sistema 2-t-butilfenol	96
Figura 37: Curva titulométrica fase solvente - sistema 2-heptanona.....	96
Figura 38: Curva titulométrica fase aquosa - sistema 2-heptanona	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas para o ácido levulínico.	25
Tabela 2: Parâmetros utilizados pelo Modelo COSMO-SAC.....	53
Tabela 3: Solventes considerados para extração líquido-líquido do ácido levulínico.	54
Tabela 4: Preparação da solução de ácido levulínico	56
Tabela 5: Preparação da solução padrão de NaOH.....	56
Tabela 6: Concentração padrão secundário	57
Tabela 7: Coeficiente de atividade em diluição infinita do ácido levulínico em água.	59
Tabela 8: Coeficientes de partição e seletividade do ácido levulínico - 25 °C.....	59
Tabela 9: Coeficientes de partição e seletividade do ácido levulínico - 170 °C.....	61
Tabela 10: Dados experimentais para os coeficientes de partição do ácido levulínico nos nos três solventes em duas temperaturas.	65

LISTA DE ABREVIATURAS

2-MTHF	2-metil-tetraidrofurano
5-HMF	5-hidroximetilfurfural
COSMO	<i>Conductor Like Screening Model</i>
COSMO-RS	<i>Conductor Like Screening Model for Real Solvents</i>
COSMO-SAC	<i>Conductor like screening Model - Segment Activity Coefficient</i>
DCM	Diclorometano
ETEG	Etileno Glicol
F-SAC	<i>Functional Segment Activity Coefficient</i>
GVL	Gama-valerolactona
IDAC	<i>Infinite Dilution Activity Coefficient</i>
MCG	Método de contribuição de grupos
MIBC	Metil-isobutil-cetona
o-t-Buf ou 2-t-Buf	o-tert-butilfenol ou 2-tert-butilfenol
2-Hepta	2-heptanona
THF	Tetraidrofurano
TOA	Trietilamina
DIBC	Diisobutil-cetona
NRTL	<i>Non-Random Two-Liquid Model</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quasi Chemical</i>
UNIFAC	<i>UNIQuac Functional Group Activity</i>
VT-2005	Virgínia Tech 2005 – base de dados perfis sigma
PenOH	Pentanol
BuOH	Butanol

BuA	Acetato de n-butila
EDProp	Éter diisopropílico
nHpt	n-heptano
IPA	Isopropil álcool
TCC	Tetracloroeto de carbono
TCE	Tricloroetileno
CSTR	<i>Continuous stirred tank reactor</i>
DMSO	Dimetilsulfóxido

LISTA DE SÍMBOLOS

μ_{1A}	Potencial químico do soluto A na fase 1.
μ_{1A}°	Potencial químico padrão do soluto A em diluição infinita na fase 2.
μ_{2A}	Potencial químico do soluto A na fase 2.
μ_{2A}°	Potencial químico padrão do soluto A em diluição infinita na fase 2.
x_{1A}	Fração molar do componente A na fase 1.
x_{2A}	Fração molar do componente A na fase 2.
R	Constante dos gases ideais.
T	Temperatura.
$[A]_{org}$	Concentração em equilíbrio do componente A na fase orgânica.
$[A]_{aq}$	Concentração em equilíbrio do componente A na fase aquosa.
a_i^I	Atividade do componente i na fase I .
a_i^{II}	Atividade do componente i na fase II .
γ_i^I	Coefficiente de atividade do componente i na fase I .
γ_i^{II}	Coefficiente de atividade do componente i na fase II .
$\gamma_i^{\infty, I}$	Coefficiente de atividade em diluição infinita do componente i na fase I .
$\gamma_i^{\infty, II}$	Coefficiente de atividade em diluição infinita do componente i na fase II .
$\gamma_{\text{água}}^{\infty, II}$	Coefficiente de atividade em diluição infinita da água na fase II (solvente).
α	Seletividade de um solvente para um determinado soluto i .
γ_i^C	Termo combinatorial do coeficiente de atividade do componente i .
γ_i^R	Termo residual do coeficiente de atividade do componente i .
V_i	Volume da espécie i – UNIFAC.
R_k	Volume do grupo k .
$v_k^{(i)}$	Quantidade de grupos do tipo m no componente i .
Q_k	Área superficial relativa.
Γ_k	Fato residual para o coeficiente de atividade do grupo k na mistura
$\Gamma_k^{(i)}$	Fator residual para o coeficiente de atividade do grupo k no composto puro.
Q_m	Fração de superfície.

X_n	Fração de superfície.
a_{mn}	Parâmetro de interação entre dois grupos m e n .
n_i	Número de segmentos de superfície da molécula.
$\Gamma_S(\sigma_m)$	Coeficiente de atividade dos segmentos com carga σ_m do solvente.
$\Gamma_i(\sigma_m)$	Coeficiente de atividade dos segmentos com carga σ_m do soluto.
$P^i(\sigma)$	Perfil sigma de um componente i .
$P_S(\sigma)$	Perfil sigma de um componente i .
$\mu_S(\sigma)$	Potencial químico do segmento de superfície.
E_m	Energia específica de interação por unidade de área.
σ	Densidade de carga dos segmentos .
σ'	Densidade de carga dos segmentos adjacentes.
a_{eff}	Área de contato efetiva entre dois segmentos.
k_d^{real}	Coeficiente de partição considerando a dissociação parcial do ácido.
φ_i	Fração volumétrica normalizada.
θ_i	Fração de área superficial normalizada.
z	Número de coordenação.
r_i	Parâmetros de volume normalizados.
q_i	Parâmetros de área superficial normalizados.
k	Constante cinética (seg ⁻¹).
k_0	Constante pré-exponencial equação de Arrhenius.
R	Constante universal dos gases.
T	Temperatura.
$[H^+]$	Concentração de íons H ⁺ .
m	Expoente empírico para ajuste da equação de Arrhenius.
$G_{2/1}$	Energia livre de transferências entre as fases 1 e 2.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
1.1. A biomassa lignocelulósica	22
1.2. O ácido levulínico	24
2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	30
2.1. Objetivo geral:	30
2.2. Objetivos específicos:	30
3. REVISÃO DA LITERATURA	31
3.1. Cinética das reações de hidrólise da biomassa.	31
3.2. Equilíbrio líquido-líquido (ELL)	35
3.3. A seleção do solvente	38
3.4. Efeito “ <i>salting out</i> ”	42
3.5. Métodos termodinâmicos para escolha do solvente	43
3.5.1. Métodos de Contribuição de Grupos (MCGs) – Modelo UNIFAC	44
3.5.2. <i>Conductor-Like Screening Model for Real Solvents</i> – COSMO-RS	46
3.5.3. O COSMO-SAC	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1. Aplicação do modelo COSMO-SAC	52
4.2. Aplicação do modelo COSMO-SAC	53
4.3. Procedimento experimental	55
4.3.1. Materiais	55
4.3.2. Cálculo da concentração do soluto	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1. Efeito da temperatura no coeficiente de partição do ácido levulínico	59
5.2. Determinação da concentração do ácido levulínico na amostra	64
5.3. Comparação com o modelo COSMO-SAC	65
5.4. Efeito do pH do meio.	68

5.5. Efeito da Composição:	70
5.6. Análise dos perfis σ	71
5.7. Efeito <i>salting out</i>	75
5. CONCLUSÕES	77
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
APENDICE A - Perfis σ obtidos pelo COSMO-SAC para os demais solventes	86
APENDICE B - Curvas de titulação sistema	95

1. INTRODUÇÃO

1.1. A biomassa lignocelulósica

Ao longo do século XX a produção de químicos e combustíveis esteve fortemente alicerçada em fontes não renováveis de carbono, de modo a atender as necessidades de crescimento da indústria e da sociedade. Químicos derivados de petróleo são atualmente as principais fontes de energia, respondendo por três quartos do consumo global de energia (DAPSENS; MONDELLI; PÉREZ-RAMÍREZ, 2012). Com a expansão das economias emergentes e o crescimento da população que praticamente quadruplicou, o uso de derivados de petróleo resultou no aumento acelerado no consumo de energia (YAN et al., 2015). Como consequências da utilização destes compostos pode-se citar os impactos ambiental, social, nas mudanças climáticas, na poluição dos mares, rios e solos.

Para minimizar os efeitos associados ao uso de fontes não renováveis de carbono, o uso de fontes alternativas se torna crucial para o desenvolvimento de processos sustentáveis ambientalmente. Neste sentido, nos últimos anos intensificou-se as pesquisas referentes à utilização de resíduos lignocelulósicos como fonte de novas moléculas, visando aplicações em diversas áreas como produtos químicos, biocombustíveis e energia. A biomassa lignocelulósica representa uma matéria-prima atrativa visto a grande disponibilidade deste recurso que hoje não é completamente aproveitada. Em termos energéticos, a biomassa representa mais de 10% da demanda global por energia (KUPIAINEN; AHOLA; TANSKANEN, 2011). De acordo com Patil e Lund (2011) ela é composta principalmente por uma mistura de polímeros como celulose, hemicelulose e lignina distribuídos conforme Figura 1, e pode ser convertida por meio de processos enzimáticos, catalíticos ou térmicos.

O termo biomassa é definido como matéria orgânica disponível incluindo resíduos de plantações, árvores, madeira, plantas aquáticas entre outros. A conversão da celulose e hemicelulose em suas respectivas unidades monoméricas (glicose e xilose) é a parte central do conceito da biorrefinaria (VAN PUTTEN et al., 2013).

Figura 1: Distribuição dos constituintes da matéria orgânica da biomassa

Fonte: Adaptado de Grotewold, Jones e Prather (2015)

A Figura 2 apresenta o fluxograma de algumas moléculas que podem ser obtidas a partir do processamento da biomassa e que possuem potencial aplicação industrial.

Figura 2: Moléculas derivadas da biomassa.

Fonte: Adaptado de Wettstein et al., (2012b).

A decomposição catalítica dos monômeros de glicose e de xilose em meio ácido segue uma reação de pseudo-primeira ordem, dando origem as moléculas como o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), furfural, ácido fórmico e o ácido levulínico (CHANG; MA; CEN, 2006; GIRISUTA; JANSSEN; HEERES, 2006a; KAISA LAMMINPÄÄ; AHOLA; TANSKANEN, 2012; RACKEMANN; DOHERTY, 2011; SAEMAN, 1945; SMITH; GRETHLEIN; CONVERSE, 1982; WEINGARTEN et al., 2010; WYMAN; SHEN, 2012). A produção de produtos químicos e combustíveis a partir da biomassa pode requerer a utilização de processos de pré-tratamento e hidrólise dos polímeros de celulose e hemicelulose, seguida por desidratação catalítica (SAHA; ABU-OMAR, 2014). Para Wettstein et al., (2012b) duas formas de processamento da biomassa podem ser empregadas a fim de liberar os açúcares contidos nas fibras da biomassa em suas formas monomérica:

- 1) processamento simultâneo das frações de celulose e hemicelulose;
- 2) processamento individual de cada fração;

O processamento simultâneo, como empregado em processos de gaseificação ou pirólise por exemplo, simplifica as condições de operação. Em contrapartida, o fracionamento aumenta a flexibilidade e permite a exploração de diferentes propriedades físico-químicas destas frações.

1.2. O ácido levulínico

O ácido levulínico cuja fórmula molecular é $C_5H_8O_3$, também chamado de ácido 4-oxopentanóico ou ácido γ -ceto-valérico é um líquido cristalino incolor de cadeia curta, solúvel em água, contendo um grupo $-C=O$ e um grupo $-COOH$ em sua estrutura molecular – conforme demonstrado na Figura 3:

Figura 3: Estrutura tridimensional da molécula ácido levulínico otimizada.

Fonte: Software ADF COSMO.

Essa estrutura o torna um composto muito reativo e o caracteriza como um intermediário para produção de moléculas derivadas de uso industrial (MUKHERJEE; DUMONT; RAGHAVAN, 2014; RACKEMANN; DOHERTY, 2011). Algumas de suas propriedades físicas estão apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1: Propriedades físicas para o ácido levulínico.

Propriedade	Valor
pKa	4,59
Ponto de fusão, °C	37
Ponto de ebulição, °C	246
Solubilidade (água e solventes orgânicos, 25°C), $g \cdot cm^{-3}$	Solúvel
Densidade a 20°C	1,14
Tensão superficial (25 °C), $dina \cdot cm^{-1}$	39,7
Calor de vaporização (150 °C), $kJ \cdot mol^{-1}$	0,58
Calor de fusão, $kJ \cdot mol^{-1}$	79,8
Índice de Refração (20 °C)	1,447

Fonte: Timokhin, Baransky e Eliseeva (1999); Yan et al., (2015).

Em condições normais o ácido levulínico é um composto cristalino incolor solúvel em água, etanol, éter dietílico, acetona e outros solventes. Apesar de ser

conhecido desde os anos 50, ele nunca foi comercialmente explorado devido aos baixos rendimentos obtidos em sua síntese e ao pouco conhecimento da cinética envolvida na sua produção (CHANG; MA; CEN, 2006). O baixo volume de produção também pode ser atribuído aos elevados custos das matérias-primas e a recuperação do catalisador conforme discutidos nos trabalhos de Dautzenberg, Gerhardt e Kamm (2011) e Rackeman e Doherty (2011). A produção de ácido levulínico a custos mais baixos, entretanto, pode aumentar seu uso como intermediário de síntese considerando a sua grande variedade de aplicações. Este ácido é considerado uma plataforma para obtenção de moléculas como o ácido succínico, 2-metil-tetraidrofurano (2-MTHF), 1,4-pentanodiol, entre outros (CORMA CANOS; IBORRA; VELTY, 2007; RACKEMANN; DOHERTY, 2011). A Figura 4 apresenta algumas moléculas de interesse industrial que podem ser obtidas a partir do ácido levulínico.

Figura 4: Moléculas derivadas do ácido levulínico.

Fonte: Girisuta, Janssen e Heeres (2006); Rackeman e Doherty (2011).

Segundo Tarabanko et al., (2002), a conversão de carboidratos para obtenção do ácido levulínico pode ser realizada com o uso de ácidos minerais como

catalisadores (H_2SO_4 ou HCl por exemplo)¹ em temperaturas entre 140 e 160 °C. O grande desafio na produção do ácido levulínico está relacionado à sua separação do catalisador utilizado no processo. Os rendimentos obtidos para o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) e para o ácido levulínico são geralmente baixos (aproximadamente dois terços do máximo teórico) devido à ocorrência de reações paralelas de polimerização entre os produtos da reação catalisada pelo ácido, gerando compostos poliméricos insolúveis conhecidos como “huminas” conforme esquematizado na Figura 5 (DELIDOVICH; LEONHARD; PALKOVITS, 2014; GIRISUTA; JANSSEN; HEERES, 2006b; MUKHERJEE; DUMONT; RAGHAVAN, 2014; WETTSTEIN et al., 2012b).

Figura 5: Reação de obtenção do ácido levulínico a partir da glicose.

O mecanismo de formação das huminas ainda não é completamente esclarecido. Horvat et al., (1985) foram os primeiros a propor um mecanismo de formação destes compostos no estudo da cinética de formação do ácido levulínico. Patil e Lundi (2011) propuseram um mecanismo para a formação destes compostos insolúveis onde ocorre uma reação de adição aldólica seguida por condensação envolvendo os produtos 5-hidroximetilfurfural e o 2,5-dioxo-6-hidroxi-hexanal (Figura 6)

¹ Empregados na produção via rota química.

Figura 6: Mecanismo de formação dos compostos insolúveis (huminas).

Fonte: Horvat et al., (1985); Patil e Lund (2011).

Para obtenção do ácido levulínico a partir de hexoses como a glicose, um processo de separação deve ser adotado de forma a viabilizar a sua produção em maiores escalas. Neste cenário a extração líquido-líquido é uma operação interessante a ser aplicada. A extração por solvente é largamente empregada para a separação de compostos orgânicos de suas misturas originais. A adição de uma fase orgânica pode facilitar a etapa de separação das moléculas de interesse do meio reacional contendo um catalisador por exemplo (LIU; SIVOTHTHAMAN; TAN, 2014). A separação de moléculas de interesse do meio reacional é capaz de suprimir a formação de subprodutos através de reações paralelas, aumentando assim a seletividade da reação e favorecendo a reação. Este processo é uma alternativa de baixo consumo energético para a separação do ácido do levulínico do meio aquoso, onde a etapa chave é a escolha dos solventes mais adequados, de forma que estes atuem seletivamente no produto desejado e viabilizem o processo economicamente.

A predição de propriedades termodinâmicas de misturas são extremamente importantes nas indústrias química e farmacêutica, principalmente para o projeto e otimização de processos de separação (HSIEH; SANDLER; LIN, 2010). Modelos termodinâmicos são largamente empregados em estudos de seleção de solventes para a determinação de propriedades termodinâmicas como o potencial químico,

coeficiente de atividade, coeficiente de partição, etc., por exemplo. Entretanto, tais modelos são dependentes de dados experimentais e requerem a determinação de parâmetros de correlação binários ou ternários como no caso dos modelos por contribuição de grupos. A substituição destes métodos de seleção (que por vezes requerem longos períodos de ensaios em laboratório e elevados custos), por abordagens computacionais é considerado um pré-requisito para a determinação de rotas de obtenção de novas moléculas, visto que o tempo de desenvolvimento é consideravelmente menor. Neste sentido, modelos termodinâmicos preditivos com base em COSMO (*Conductor-Like-Screening Model*) são uma alternativa aos modelos tradicionais. Estes não requerem dados experimentais para a parametrização de grupos, reduzindo consideravelmente o tempo experimental. Neste trabalho foi aplicado a teoria de solvatação do modelo COSMO para identificação e seleção dos solventes de maior afinidade para extração do ácido levulínico do meio reacional aquoso, facilitando assim a sua separação do catalisador utilizado e de outros produtos oriundos da degradação catalítica da biomassa lignocelulósica.

2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

2.1. Objetivo geral:

Identificar possíveis solventes e as melhores condições para aplicação no processo de extração líquido-líquido do ácido levulínico do meio reacional aquoso de forma a facilitar posteriores processos de *downstream*.

2.2. Objetivos específicos:

2.2.1. Aplicar o modelo COSMO-RS para predição dos coeficientes de atividade em diluição infinita do ácido nas diferentes fases e realizar a seleção prévia dos solventes (*screening*) que possibilitem a maior eficiência no processo de extração.

2.2.2. Avaliar a acurácia do modelo para predição de propriedades termodinâmicas como o coeficiente de atividade e consequentemente o coeficiente de partição.

2.2.3. Verificar o aumento na capacidade de extração dos solventes selecionados modificando uma das fases com a adição de um sal inorgânico.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Cinética das reações de hidrólise da biomassa.

A necessidade de se maximizar o rendimento de açúcares a partir da hidrólise da biomassa levou a diversos estudos cinéticos das reações envolvidas. Conforme demonstrado na Figura 5, o mecanismo reacional envolve uma série de reações consecutivas para formação de HMF, ácido levulínico e ácido fórmico a partir de hexoses como a glicose. As pentoses presentes no meio dão origem ao furfural, o qual não é objeto deste estudo. Um dos primeiros trabalhos publicados sobre a cinética das reações de hidrólise da biomassa em altas temperaturas utilizando ácidos fortes como catalisadores foi publicado por Saeman (1945). Anteriormente a esse período grande parte das investigações eram realizadas em baixas temperaturas. O autor investigou a cinética envolvida no processo de sacarificação da madeira utilizando H_2SO_4 diluído em temperaturas entre 170 e 190 °C. Foi introduzido um termo na equação de Arrhenius para obter as equações das constantes de velocidade em função da temperatura e também da concentração do ácido utilizado (Equação 1):

$$k = k_0 \cdot [H^+]^m \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (1)$$

Onde k = constante cinética (s^{-1}), k_0 = constante pré-exponencial (s^{-1}), Ea = energia de ativação ($kJ \cdot gmol^{-1}$), R = constante universal dos gases ($kJ \cdot gmol^{-1} \cdot K^{-1}$), T = temperatura (K), $[H^+]$ representa a concentração de ácido (em massa) e m representa expoente empírico para ajuste da equação. A equação da velocidade foi descrita utilizando duas reações de pseudo-primeira ordem. As reações se mostraram proporcionais a temperatura e concentração do ácido em reações de primeira ordem conforme esperado. Mckibbins et al., (1962) confirmou os resultados encontrados por Saeman (1945) e demonstrar que a taxa de desaparecimento da glicose segue uma reação de primeira ordem e que a formação do ácido levulínico é favorecida em baixas temperaturas e reduzidas concentrações iniciais de glicose. Eken Saraçouglu et al., (1998); Smith, Grethelein e Converse (1982); Tarabanko (2002) e outros detalharam seus estudos seguindo a mesma lógica introduzida por Saeman (1945), mas em diferentes condições e fontes de açúcares.

Mosier, Ladisch e Ladisch (2002) modelaram as equações de hidrólise da celulose como reações consecutivas de pseudo-primeira ordem seguidas pela degradação da glicose. A equação modificada de Arrhenius proposta por Saeman (1945) foi utilizada para prever as constantes cinéticas. Os autores compararam os resultados entre os processos de fermentação utilizando enzimas e com os resultados obtidos utilizando H_2SO_4 . O processo enzimático apresentou maior seletividade para a produção de açúcares a partir da celulose quando comparados com o processo utilizando ácido sulfúrico. Os resultados mostraram que a extensão do processo de hidrólise é proporcional a concentração de íons $[H^+]$. Rodrigues-Chong et al., (2004) avaliaram a velocidade de formação de açúcares, ácido acético e furfural a partir da hidrólise do bagaço da cana de açúcar utilizando HNO_3 , com foco na obtenção dos melhores rendimentos na produção de açúcares. Os maiores rendimentos foram obtidos para a xilose, glicose e arabinose respectivamente. Dussan et al., (2013) desenvolveram as equações cinéticas da hidrólise da gramínea *Miscanthus* utilizando H_2SO_4 . Resultados mostraram que elevadas temperaturas maximizam a formação de huminas a partir do HMF e a utilização de ácidos mais concentrados é mais seletiva para a formação do HMF em relação as huminas.

As equações de velocidade seguem um conjunto de reações consecutivas a partir da celulose conforme abaixo:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_1[C] \quad (2)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = k_1[C] - (k_2 + k_3)[G] \quad (3)$$

$$\frac{d[HMF]}{dt} = k_2[G] - (k_4 + k_5)[HMF] \quad (4)$$

$$\frac{d[AL]}{dt} = k_4[HMF] \quad (5)$$

O perfil cinético obtido está demonstrado na Figura 7 e na Figura 8 conforme resultados obtidos por Girisuta, Janssen e Heeres (2006b)².

Figura 7: Perfil cinético da decomposição da glicose a 160 °C e 0,5 mol·L⁻¹ com H₂SO₄

Figura 8: Perfil cinético da decomposição da glicose a 170 °C e 0,5 mol·L⁻¹ com H₂SO₄

A taxa de conversão do HMF em ácido levulínico é bem maior que a taxa de formação do HMF evidenciado pelas baixas concentrações de HMF durante a reação

² Modelagem foi realizada em ambiente de programação Scilab.

(GIRISUTA et al., 2013). A temperatura exerce grande influência na formação de HMF e consequentemente na formação de ácido levulínico. A energia de ativação para formação das huminas a partir da glicose ($164,67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é maior quando comparada a energias de formação HMF e ácido levulínico a partir da glicose: $152,23$ e $110,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente (GIRISUTA; JANSSEN; HEERES, 2006b). Ou seja, maiores temperaturas favorecem a formação de huminas. A mesma modelagem foi realizada por Wyman e Shen (2012) na hidrólise da celulose utilizando HCl como catalisador a $0,206 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, onde foi utilizando a equação modificada de Arrhenius para determinação das constantes de velocidade. O rendimento para o ácido levulínico não se alterou significativamente no intervalo entre 180 e 200°C , se mantendo constante em 60% a partir de uma concentração inicial de $99,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Este resultado coincide com o estudo de Chang, Ma e Cen (2009) utilizando H_2SO_4 na hidrólise da palha de milho. HCl também foi utilizado como catalisador por Weingarten et al., (2012) para determinar as condições ótimas de operação para maximizar a produção do ácido levulínico em um CSTR. Enquanto altas temperaturas e pequenos tempos de residência favoreceram a formação de HMF, baixas temperaturas (140 a 160°C) e elevados tempos de residência foram necessários para obtenção do máximo rendimento do ácido levulínico.

Logo, com base nos estudos cinéticos citados, os rendimentos para os produtos de interesse geralmente são inferiores aos máximos teóricos. Isto se deve principalmente as reações paralelas para a formação de subprodutos e as condições de processo as quais são determinantes para a seletividade a um determinado produto da reação. Assim, a proposta deste trabalho visa a aplicação de um processo de extração líquido-líquido para remoção do ácido levulínico do meio reacional, favorecendo sua formação e suprimindo a formação de subprodutos. Adicionalmente, a remoção dos produtos facilita processos de separação posteriores e a recuperação do catalisador. Para tal, a etapa de seleção do solvente mais adequado é crucial para o projeto de um processo de separação, reduzindo a quantidade de solvente e energia empregados e consequentemente os custos de produção. Entretanto, a escolha do solvente é complexa em razão das diferentes estruturas químicas das espécies presentes no meio. Segundo Morone, Apte e Pandey (2015), o uso de solventes pode ser limitado por seu elevado custo devido à grande quantidade necessária para se atingir eficiência adequada e sua recuperação. Solventes com elevados coeficientes de partição para um determinado soluto de interesse devem ser usados de forma a

reduzir a quantidade de solvente necessária para um determinado processo de separação. O solvente deve atender aos critérios de seletividade, densidade, temperatura de ebulição, viscosidade, toxicidade, custo e facilidade de recuperação. Várias metodologias têm sido empregadas para a seleção ou *screening* de solventes. A metodologia mais empregada é a tradicional experimentação em laboratório. Embora este método requeira maiores custos e tempo dispendidos, os resultados obtidos são precisos e confiáveis (NHIEN et al., 2016).

3.2. Equilíbrio líquido-líquido (ELL)

Considerando dois solventes imiscíveis em contato, 1 e 2, duas fases distintas serão formadas sendo uma fase saturada no componente majoritário da outra (BERTHOD; CARDA-BROCH, 2004). Quando um soluto A é introduzido em um sistema bifásico, ele se particionará entre as duas fases. Assumindo uma solução ideal, no solvente 1 a energia livre de Gibbs de A, ou o potencial químico, μ_{1A} , é expresso por:

$$\mu_{1A} = \mu_{1A}^0 + RT \ln x_{1A} \quad (6)$$

onde μ_{1A}^0 é o potencial químico padrão do soluto A em diluição infinita na fase 1. O mesmo equacionamento se aplica para a fase 2:

$$\mu_{2A} = \mu_{2A}^0 + RT \ln x_{2A} \quad (7)$$

Se o potencial químico não é idêntico nas duas fases, transferência de massa começa a ocorrer até que o equilíbrio seja alcançado, logo:

$$\mu_{1A}^0 - \mu_{2A}^0 = RT \ln \left(\frac{x_{2A}}{x_{1A}} \right) \quad (8)$$

em que x_{2A}/x_{1A} é o coeficiente de distribuição, k_d , definido por:

$$\ln \frac{x_{2A}}{x_{1A}} = \ln k_d = \left(\frac{\mu_{1A}^0 - \mu_{2A}^0}{RT} \right) \quad (9)$$

Pela Equação 9 é possível observar a sensibilidade do coeficiente de partição com relação a temperatura e expressa a energia livre de transferência $G_{2/1}$ conforme Equação 10:

$$G_{2/1} = RT \ln k_{d2/1} \quad (10)$$

A distribuição de uma substância entre duas fases distintas é governada pela termodinâmica e é caracterizada pelo coeficiente de partição (k_d) conforme a Equação 11:

$$k_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (11)$$

em que $[A]_{org}$ e $[A]_{aq}$ são as concentrações em equilíbrio do componente A na fase orgânica e na fase aquosa, respectivamente. Quanto maior o valor de k_d maior será a concentração do soluto desejado na fase orgânica. Elevados coeficientes de distribuição possibilitam uma menor razão solvente/água (WARDELL; KING, 1978). O produto desejado então pode ser facilmente separado do solvente através de processos convencionais de downstream, como destilação e ou evaporação por exemplo. A Figura 9 apresenta esquematicamente o conceito de um sistema bifásico para extração de um soluto da fase aquosa para uma fase composta por um solvente orgânico:

Figura 9: Sistema de extração em duas fases.

Fonte: Adaptado de Delidovich, Leonhard e Palkovits (2014)

Em sistemas ternários, os componentes estão presentes em ambas as fases. No equilíbrio a atividade do componente i na fase aquosa é igual a atividade do componente i na fase orgânica:

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (12)$$

Logo:

$$x_i^I \gamma^I = x_i^{II} \gamma^{II} \quad (13)$$

O coeficiente de partição (k_d) para um determinado soluto de interesse pode ser calculado pela razão dos coeficientes de atividade em diluição infinita, conforme Equação 14:

$$k_d = \frac{x_i^{II}}{x_i^I} = \frac{\gamma^{\infty,I}}{\gamma^{\infty,II}} \quad (14)$$

em que x_i^{II} é a fração molar do soluto i na fase II , x_i^I é a fração molar do soluto i na fase I . $\gamma^{\infty,I}$ e $\gamma^{\infty,II}$ representam o coeficiente de atividade em diluição infinita para o soluto i nas fases I e II , respectivamente. O valor de γ^∞ descreve a interação entre o soluto e o solvente a uma concentração infinitesimal do soluto. Ou seja, a interação é

avaliada na máxima concentração de solvente quando a concentração de soluto tende a zero (SALLEH et al., 2017). A Equação 14 supõe que a concentração do soluto seja baixa em ambas as fases, de modo que se possam desprezar interações soluto-soluto, e que a solubilidade mútua dos solventes seja negligenciável. Assim, o coeficiente de atividade do ácido levulínico deve ser baixo no solvente e alto na água.

A seletividade é outro parâmetro importante geralmente utilizado para realização do *screening* de solventes obtido a partir do γ^∞ (CHEN et al., 2017). A seletividade pode ser expressa em termos do coeficiente de atividade como mostra a Equação 15:

$$S^\infty = \frac{\gamma_{\text{água}}^{\infty,II}}{\gamma_{ac\ lev}^{\infty,II}} \quad (15)$$

Onde $\gamma_{\text{água}}^{\infty,II}$ representa o coeficiente de atividade em diluição infinita da água na fase II. Alta seletividade indica que o solvente interage favoravelmente com o ácido levulínico (um valor baixo $\gamma^{\infty,II}$ usualmente indica uma alta solubilidade mútua entre o solvente e o soluto) e não favorável com a água (alto valor de $\gamma_{\text{água}}^{\infty,II}$ indica uma baixa solubilidade mútua entre o solvente e a água). Adicionalmente, a seletividade está diretamente relacionada com ao dimensionamento da coluna de extração. Quanto maior for o seu valor, menor será a quantidade de estágios necessários para atingir a separação dos componentes.

3.3. A seleção do solvente

Tecnologias envolvendo extração por solvente para a produção de 5-HMF ainda estão em início de desenvolvimento. Porém, há alguns trabalhos publicados em que foram obtidos altos rendimentos, o que demonstra o potencial para um processo em múltiplos estágios melhorando o processo de conversão da matéria lignocelulósica como um todo. Por outro lado, trabalhos envolvendo a extração de ácido levulínico aparecem em menor frequência na literatura científica. A extração líquido-líquido envolve a transferência de massa de um componente entre duas fases líquidas imiscíveis. A escolha do solvente adequado deve seguir os seguintes critérios (FRANK et al., 2008):

- Alta seletividade: a separação relativa ou seletividade (α) de um solvente é a razão das concentrações de dois componentes na fase de extração (extrato) dividida pela razão dos mesmos componentes na fase refinado, quando as duas encontram-se em equilíbrio. O grau de separação de um sistema líquido-líquido é governado pelo desvio de a partir da unidade, medida análoga à volatilidade relativa no processo de destilação.
- Alto coeficiente de partição: o coeficiente de partição para o soluto deve preferencialmente ser elevado, de modo que uma baixa razão solvente/alimentação possa ser utilizada e um número pequeno de estágios seja suficiente para se obter a separação desejada.
- Baixa solubilidade na fase aquosa: uma baixa solubilidade do solvente na fase refinado, geralmente, leva a uma volatilidade relativa no dessorvedor ou a uma baixa perda de solvente se o solvente não for recuperado na fase refinado. Uma baixa solubilidade do diluente na fase extrato leva a uma separação relativa alta e, geralmente, a baixos custos de recuperação do solvente.
- Diferença de densidades: a diferença de densidade entre as fases líquidas em equilíbrio afeta as taxas de fluxos em contracorrente que podem ser encontradas no equipamento de extração, assim como as taxas de coalescência. A diferença de densidade decresce para zero no “*plait point*”, mas em alguns sistemas ela torna-se zero em uma concentração de soluto intermediária e pode inverter as fases em altas concentrações.
- Facilidade de recuperação do solvente: o solvente deve, usualmente, ser recuperado a partir da corrente de extrato e também, a partir da corrente de refinado, se for o caso. Uma vez que a destilação é o processo frequentemente utilizado para se realizar esta recuperação, a volatilidade relativa do solvente em relação aos componentes não solventes deve ser significativamente maior ou menor do que a unidade. Um calor latente de vaporização baixo é desejado para um solvente volátil.
- Alta tensão interfacial: promover a coalescência rápida geralmente requer alta agitação mecânica para produzir pequenas gotículas. Uma baixa tensão interfacial

permite que as gotículas quebrem com baixa intensidade de agitação, mas também leva a baixas taxas de coalescência. A tensão interfacial usualmente decresce quando a solubilidade e a concentração do soluto aumentam e cai para zero no *plait point*.

- Toxicidade: baixa toxicidade do solvente é requerida devido a fatores tais como: possibilidade de contato do produto com o operador, inalação de vapores do solvente (processo de recuperação), restrições ambientais. Além disso, deve-se considerar restrições específicas quando o soluto a ser extraído for utilizado em indústrias alimentícias ou farmacêuticas.

Alguns solventes orgânicos têm sido explorados para a produção de ácido levulínico a partir da biomassa. Nhien et al., (2016) propuseram um fluxo para a escolha do solvente adequado para extração do ácido levulínico considerando o desenvolvimento de processos de separação (Figura 10).

Figura 10: Procedimento sistemático para seleção de solvente para separação do ácido levulínico.

Fonte: Nhien et al., (2016).

No trabalho publicado o autor considera o processo como um todo incluindo as etapas de extração, purificação e recuperação do solvente. Dentre os solventes

abordados no estudo, MIBC, octanol e furfural obtiveram maior eficiência na partição do ácido levulínico para a fase orgânica. Experimentos com octanol apresentaram bons resultados em termos de seletividade para o ácido fórmico. Decanol e acetato de isopropila apresentaram baixos coeficientes de partição comparados com a MIBC, octanol e furfural. Entre os três solventes analisados, MIBC foi a mais favorável em termos de distribuição do ácido levulínico na fase orgânica (MIBC e água formam um azeótropo heterogêneo a 1 atm). Já o furfural apresentou os melhores resultados em termos de consumo energético e custo de capital. Blumenthal et al. (2016) conduziram experimentos para determinação do coeficiente de partição do 5-HMF avaliando quatro solventes: 2-MTHF, 1-Butanol, 2-Butanol e MIBC. O 2-MTHF apresentou elevado valor para o coeficiente de partição (~ 2), enquanto que os solventes 1-Butanol e 2-Butanol apresentaram resultados superiores ao da MIBC. Tais resultados estão em concordância com o trabalho publicado por Chheda, Roman-Leshkov e Dumesic (2007). Os autores também concluíram que a concentração de 5-HMF na fase aquosa possui pouca influência na partição do 5-HMF na fase orgânica.

Ordonsky et al., (2013) avaliaram o efeito da adição de MIBC na razão de 3:1 em volume no processo de desidratação da frutose para formação do 5-HMF utilizando zeólitas como catalisador. Resultados observados indicaram um aumento na seletividade de 45% para 80% e estão próximos aos encontrados por Blumenthal et al., (2016). Entretanto, a reação não foi significativamente seletiva devido às transformações paralelas em subprodutos oligoméricos que se depositam na superfície do catalisador diminuindo sua atividade. Chheda, Roman-Leshkov e Dumesic (2007) realizaram experimentos a fim de aumentar a seletividade para 5-HMF utilizando uma mistura composta por MIBC e 2-butanol na razão de 7:3 utilizando HCl como catalisador à 443 K. Enquanto que em água pura a seletividade foi 11%, a adição de solvente elevou a seletividade para 28%, recuperando 82% do 5-HMF formado na fase orgânica. Ao modificar a fase aquosa com DMSO, a seletividade chegou a 53%.

Uma outra abordagem para promover a partição do ácido levulínico para a fase orgânica compreende o uso do processo de extração reativa. Neste processo utiliza-se um agente extrator dissolvido na fase orgânica que reage com o soluto de interesse, formando um complexo solúvel na fase orgânica. Uslu, Ismail e Kirbaslar (2008b) obtiveram eficiência de 85,15% utilizando TOA (trioctilamina ou N, N-dioctil-1-octamina) dissolvida em carbonato de dietila. Os resultados com solventes puros

apontaram eficiência de apenas 24,23% e os coeficientes de distribuição foram de 5,75 e 0,319 com e sem agente extrator respectivamente. Logo, a presença do agente extrator possui forte influência na distribuição entre as fases. Em outra publicação, Uslu, Ismail e Kirbaslar (2008^a) avaliaram o uso do TOA dissolvido em cinco outros diferentes álcoois (isoamil álcool, 1-hexanol, 1-octanol, 1-nonanol e 1-decanol) e duas cetonas (DIBC e MIBC). A eficiência obtida foi de 91,87% na extração do ácido levulínico utilizando TOA dissolvido em álcool isoamílico ($k_d = 11,3$) contra 0,5 no solvente puro (aumento em 22 vezes o valor do coeficiente de partição). Uma concentração de TOA na ordem de $1,731 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ resultou em uma eficiência de extração em 91,87 e 87,23% para o álcool isoamílico e MIBC respectivamente. Foi observado que a polaridade do solvente possui forte influência na capacidade extratora do ácido na fase orgânica. Os resultados no entanto foram de encontro aos obtidos por Brouwer et al., (2017) que descartaram o uso do TOA como agente de extração devido a baixa seletividade em relação ao ácido sulfúrico do meio aquoso. A distribuição do ácido levulínico por extração reativa utilizando uma amina terciária diluída em vários solventes como cetonas, foi avaliado por Uslu, Kirbaslar e Wesewar (2009). O coeficiente de distribuição nos solventes álcool isoamílico, hexanol e MIBC apresentaram os melhores resultados (0,514, 0,406 e 0,348 respectivamente). A adição de $1,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do composto Aliquat³ 336 aumentou o coeficiente de distribuição de 0,3 para 1,4 utilizando MIBC como solvente. O álcool isoamílico se mostrou o mais efetivo na extração do ácido levulínico para a fase orgânica com um coeficiente de distribuição de 2,6.

3.4. Efeito “*salting out*”

A fim de otimizar o particionamento de soluto i para uma fase específica, o emprego de agentes modificadores de fase pode resultar em uma grande vantagem para obtenção de altos rendimentos. A alteração na concentração de equilíbrio de um soluto pela adição de um eletrólito em uma das fases do sistema é chamada de efeito “*salting-out*”. Os eletrólitos alteram a interação entre o soluto ou solvente e as moléculas de água de forma que as moléculas de água fiquem indisponíveis para as moléculas de soluto (HASSEINE; MENIAI; KORICHI, 2009). Dentre os principais

³ Nome comercial para cloreto de tricaprilmetilamônio – sal quaternário de amônia insolúvel em água. Fonte: BASF Mining Solutions website. Disponível em: www.mining-solutions.basf.com

produtos obtidos a partir da decomposição dos materiais lignocelulósicos, o ácido levulínico é o que apresenta maior interação com as moléculas de água. Isso se deve à formação de ligações de hidrogênio entre a carbonila e as moléculas de água. Assim seus íons dissociados podem ser solvatados pela água. Embora a hidroxila presente nas moléculas de 5-HMF possa ser dissociada em certas condições, é muito mais difícil comparado com o ácido levulínico. Assim, a concentração de NaCl por exemplo afeta o ácido levulínico de forma mais significativa comparada com o 5-HMF e furfural. Román-Leshkov e Dumesic (2009) obtiveram um valor para o coeficiente de partição de 8,1 utilizando 1-butanol e Na_2SO_4 na fase aquosa, aumentando assim a seletividade para 5-HMF. O valor obtido foi cinco vezes maior quando comparado ao solvente puro. Liu Sivonththaman e Tan (2014) avaliaram a extração do 5-HMF utilizando os solventes diclorometano (DCM), THF e 2-butanol na forma pura e suas misturas, e modificando a fase aquosa com NaCl. Foi observada maior distribuição para a fase orgânica com o aumento da concentração do sal. γ -valerolactona (GVL) foi explorada como solvente no estudo publicado por Wettstein et al., (2012). A fase orgânica foi modificada com NaCl. A escolha da GVL como solvente teve como base o fato de que esta solubiliza os produtos de degradação da celulose, eliminando processos posteriores de purificação e também é obtida a partir da molécula de ácido levulínico. Em uma concentração de 35% de NaCl a 428 K, obteve-se um coeficiente de partição de 4,0 e rendimento máximo de 72% para o ácido levulínico. Os resultados de partição apresentados utilizando NaNO_3 e LiCl apresentaram baixos coeficientes de partição.

3.5. Métodos termodinâmicos para escolha do solvente

As predições de propriedades termodinâmicas de substâncias são fundamentais para um projeto eficiente de processos industriais. As determinações dos coeficientes de atividade são cruciais quando se trata de processos de separação de misturas por extração. A escolha do solvente ótimo para este processo traz benefícios em termos de eficiência de processo e custos. Nesse sentido, duas abordagens podem ser adotadas para determinação dos coeficientes de atividade de um soluto de interesse nas diferentes fases: a primeira se baseia na interpolação ou extrapolação de dados termodinâmicos experimentais como empregados nos modelos de coeficiente de atividade (NRTL, UNIQUAC) e equações de estado (Soave-

Redlich-Kwong ou Peng-Robinson). A segunda abordagem tem como base os métodos que independem de dados termodinâmicos experimentais. Estimativas são obtidas através da estrutura molecular das substâncias presentes. Os modelos preditivos mais empregados para a determinação de propriedades termodinâmicas são os chamados métodos de contribuição de grupos (MCGs). Os MCGs tem como base o pressuposto de que a energia de interação de qualquer sistema pode ser aproximada pela soma das energias dos grupos funcionais que compõem o sistema (KLAMT; ECKERT, 2000), ou seja, a mistura é considerada um conjunto de diversos grupos funcionais e não de moléculas. Desta forma, o número de grupos de interação possíveis pode ser reduzido e um número moderado de parâmetros pode ser utilizado para prever as propriedades de uma relativa variedade de sistemas. Estes modelos são os mais confiáveis na predição de coeficientes de atividade e outras propriedades termodinâmicas. Dentre estes modelos, destaca-se o UNIFAC (*UNIquac Functional Group Activity*) e suas versões modificadas como o UNIFAC-Dortmund (Do) e UNIFAC-Lyngby (Ly) (GERBER; SOARES, 2013)

3.5.1. Métodos de Contribuição de Grupos (MCGs) – Modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC proposto por Fredenslund (1985) e suas versões modificadas envolvem a classificação das moléculas em grupos funcionais. Estes modelos têm como base a variação da energia livre e são amplamente utilizados na indústria química. Isto se deve principalmente em função de sua acuracidade na predição de propriedades termodinâmicas como coeficientes de atividades para os componentes de diversas misturas. O coeficiente de atividade de um composto no sistema é obtido através da soma de todos coeficientes de atividades dos grupos fragmentados. O coeficiente de atividade da espécie i na mistura é obtido pela soma da contribuição de dois termos:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (16)$$

em que o primeiro termo, $\ln \gamma_i^C$, refere-se à contribuição combinatorial e está relacionado as diferenças de tamanho e forma dos grupos conforme descrito por Weidlich; Gmehling (1987):

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right] \quad (17)$$

Os parâmetros V_i e F_i são obtidos por:

$$V_i = \frac{r_i}{\sum r_j x_j} \quad (18)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum q_j x_j} \quad (19)$$

onde:

$$r_i = \sum R_k v_k^{(i)} \quad (20)$$

$$q_i = \sum Q_k v_k^{(i)} \quad (21)$$

em que $v_k^{(i)}$ representa o número de grupos do tipo k no componente i , Q_k representa a área superficial relativa e R_k é o volume do grupo k .

A contribuição residual para o coeficiente de atividade, $\ln \gamma_i^R$, é obtida a partir da Equação 22:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (22)$$

A contribuição residual para o logaritmo do coeficiente de atividade do grupo k na mistura e no composto puro (fator de atividade do grupo $\ln \Gamma_k$ e $\ln \Gamma_k^{(i)}$ são dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (23)$$

A fração de superfície θ_m e a fração molar X_m do grupo m na mistura são calculados por:

$$\theta_m = \frac{x_m Q_m}{\sum_n x_n Q_n} \quad (24)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(i)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (25)$$

$$\psi_{mn} = e^{\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right)} \quad (26)$$

em que a_{mn} corresponde ao parâmetro de interação entre dois grupos m e n . Como pode ser observado, o UNIFAC é estritamente dependente da disponibilidade e qualidade dos parâmetros de interação entre grupos. Embora seja largamente utilizado, o UNIFAC possui algumas inconsistências, principalmente quando há dependência da temperatura pelo coeficiente de atividade.

3.5.2. Conductor-Like Screening Model for Real Solvents– COSMO-RS

Modelos computacionais teóricos (isto é, com fundamentação em cálculos da mecânica quântica) vem sendo largamente empregados por serem extremamente úteis como ferramentas para predição de propriedades termodinâmicas de soluções e misturas. Com a utilização desses modelos pode-se reduzir assim o tempo, recursos e custos para escolha do melhor solvente. O primeiro modelo desenvolvido nesse conceito foi o “*Conductor like screening model for real solvents - COSMO-RS*” (Klamt, 1995) tendo como base os cálculos de química quântica das espécies individuais e não da mistura. Diferentemente dos métodos de contribuição de grupos, o COSMO-RS se baseia na superfície molecular calculada pelos métodos da química quântica. A base quântica do COSMO-RS é o COSMO (*Conductor like Screening Model*) que pertence à classe dos modelos contínuos de solvatação – MCS (Gerber; Soares, 2013a). O COSMO-RS insere a molécula dentro de uma cavidade formada por um condutor contínuo como o solvente. A Figura 11 mostra o processo ideal de solvatação proposto pelo modelo COSMO-RS.

Figura 11: Processo ideal de solvatação proposto pelo modelo COSMO-RS.

Fonte: Mullins et al., 2008.

3.5.3. O COSMO-SAC

Embora o COSMO-RS seja capaz prever com certa precisão as propriedades termodinâmicas, a equação obtida para o coeficiente de atividade dos segmentos falha na convergência para resultados termodinamicamente consistentes conforme descrito por Lin e Sandler (2002). Estes propuseram uma derivação do modelo COSMO-RS a fim corrigir tais falhas chamado de *Conductor-Like Screening Model – Segment Activity Coefficient (COSMO-SAC)*. Neste modelo a contribuição residual é calculada como a diferença entre a energia livre para restaurar a carga em volta da molécula de soluto na solução, S , e para restaurar a carga no líquido puro i . O coeficiente de atividade pode ser então calculado pelas Equações 27 a 29:

$$\ln \gamma_{i/S} = \frac{\Delta G_{i/S}^{*res} - \Delta G_{i/i}^{*res}}{RT} + \ln \gamma_{i/S}^{SG} \quad (27)$$

$$\frac{\Delta G_{i/S}^{*res}}{RT} = \sum_{\sigma_m} \left[n_i(\sigma_m) \frac{\Delta G_{\sigma_m/S}^{*res}}{RT} \right] = n_i \sum_{\sigma_m} p^{X_i}(\sigma_m) \ln \Gamma_S(\sigma_m) \quad (28)$$

$$\frac{\Delta G_{i/i}^{*res}}{RT} = \sum_{\sigma_m} \left[n_i(\sigma_m) \frac{\Delta G_{\sigma_m/i}^{*res}}{RT} \right] = n_i \sum_{\sigma_m} p^{X_i}(\sigma_m) \ln \Gamma_i(\sigma_m) \quad (29)$$

em que n_i é o número total de segmentos na molécula e $\ln \Gamma_s(\sigma_m)$ e $\ln \Gamma_i(\sigma_m)$ são os coeficientes de atividade dos segmentos com carga σ_m do solvente e do soluto i respectivamente. As Equações 27 a 29 podem então ser reescritas da seguinte forma para o cálculo do coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_{i/s} = n_i \sum_{\sigma_m} p^{X_i}(\sigma_m) [\ln \Gamma_s(\sigma_m) - \ln \Gamma_i(\sigma_m)] + \ln \gamma_{i/s}^{SG} \quad (30)$$

Em que:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (31)$$

$$\ln \Gamma_i(\sigma_m) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_i(\sigma_n) \Gamma_i(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (32)$$

ΔW é a troca de energia entre os seguimentos dado por:

$$\Delta W(\sigma_{m,n}) = \frac{(\alpha')}{2} (\sigma_m + \sigma_n)^2 + c_{hb} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}] \min[0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}] \quad (33)$$

Onde:

α' representa a constante de desajuste de energia, c_{hb} é a constante de ligação de hidrogênio e σ_{hb} o valor de σ de corte para as ligações de hidrogênio.

O termo combinatorial de Staverman-Guggenheim é dado por (MULLINS et al., 2006):

$$\ln \gamma_{i/s}^{SG} = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum x_j l_j \quad (34)$$

Em que:

$$l_i = \left(\frac{z(r_i - q_i)}{2} \right) - (r_i - 1) \quad (35)$$

onde φ_i é a fração volumétrica normalizada, θ_i é a fração de área superficial normalizada, z é o número de coordenação (assumido o valor de 10), r_i e q_i são os parâmetros de volume e área superficial normalizados.

Gerber e Soares (2013) propuseram um modelo alternativo para o coeficiente de atividade chamado de F-SAC (*Functional Segment Activity Coefficient*) a fim melhorar a performance do COSMO-RS. Este também se baseia nos métodos de contribuição de grupos, porém a energia de interação entre os grupos é proveniente do COSMO-SAC (*Segment Activity Coefficient*) publicado por Lin e Sandler (1999). Os autores demonstraram que a contribuição residual no modelo COSMO-RS é calculada a partir da teoria dos segmentos de contato. Primeiramente assume-se que cada molécula está contida em uma cavidade imergida em um condutor perfeito. Nesta situação hipotética, as cargas superficiais aparentes podem ser calculadas a partir do método COSMO-SAC. Este método discretiza as superfícies das cavidades em segmentos. O que o modelo leva em consideração é a diferença energética entre duas superfícies de segmentos em contato em relação ao contato inicial com o condutor perfeito.

A vantagem do COSMO-SAC é sua capacidade de realizar predições do coeficiente de atividade de um soluto em diversos solventes e assim obter os coeficientes de partição utilizando a Equação 14. Com resultados gerados é possível pré-selecionar um grupo de solventes promissores como base para experimentos mais direcionados. Este método evita a realização de vários experimentos os quais requerem elevados tempos de execução e consumo de reagentes para o *screening* (BLUMENTHAL et al., 2016). Logo, pode ser usado como valiosa ferramenta de base para as investigações experimentais de uma larga quantidade de solventes.

Processos de solvatação são de muita importância na indústria química para o desenvolvimento de processos que dependem da solubilidade ou distribuição de um soluto entre diferentes fases (PETERS; GREINER, 2008). O COSMO possui a habilidade de prever os coeficientes de atividade tendo como base somente as informações de estrutura dos compostos puros por meio da teoria dos segmentos de superfície de contato, enquanto que os modelos clássicos tem como princípio os

parâmetros binários de interação (GERBER; SOARES, 2013a). O modelo COSMO-SAC integra os conceitos de química quântica, modelos dielétricos contínuos, interações eletrostáticas superficiais e termodinâmica estatística. Basicamente, os cálculos de química quântica fornecem a superfície discretizada em torno de uma molécula envolvida em condutor contínuo.

Para descrever a composição do conjunto de segmentos de superfície em relação a suas interações, apenas a distribuição de probabilidades σ necessita ser conhecida para todos os componentes, X_i . Essas probabilidades de distribuição, $p^X(\sigma)$, são chamadas de perfis σ . O perfil σ da mistura como um todo, $p_s(\sigma)$ é definido como a soma dos perfis σ dos componentes X_i ponderado com a sua fração molar na mistura:

$$p_s(\sigma) = \sum_{i \in S} x_i p^{X_i}(\sigma) \quad (36)$$

O potencial químico do segmento de superfície é dado por:

$$\mu_s(\sigma) = -\frac{RT}{a_{eff}} \ln \left[\int p_s(\sigma') \exp \left\{ \frac{a_{eff}}{RT} [\sigma_s(\sigma) - E_m(\sigma, \sigma') - E_{HB}(\sigma, \sigma')] \right\} d\sigma' \right] \quad (37)$$

onde $\mu_s(\sigma)$ representa a medida de afinidade do sistema S pela superfície com polaridade σ . E_m é a energia específica de interação por unidade de área. a_{eff} é a área de contato efetiva entre dois segmentos de superfície. σ e σ' representam densidades de carga dos segmentos de superfície adjacentes, respectivamente. $\mu_s(\sigma)$ é característica de cada sistema e é chamado de potencial σ . O potencial químico é então obtido a partir da integração do potencial σ em relação a superfície X_i :

$$\mu_s^{X_i} = \mu_{c,s}^{X_i} + \int p^{X_i}(\sigma) \mu_s(\sigma) d\sigma \quad (38)$$

em que $\mu_{c,s}^{X_i}$ é a contribuição combinatorial para o potencial químico. O potencial químico $\mu_s^{X_i}$ da Equação 35 permite a predição de quase todas as propriedades termodinâmicas dos componentes na mistura como coeficientes de atividade, coeficientes de partição, solubilidade etc., (ECKERT; KLAMT, 2002).

Como exemplo de sua aplicação no contexto deste trabalho, Birajdar, Padmanabhan e Rajagopalan (2014) compararam os coeficientes de partição do 2,3-butanodiol obtidos pelos modelos COSMO-RS e UNIFAC-LL com dados experimentais. Os resultados para o k_d preditos pelo COSMO-RS se aproximaram dos dados experimentais. Álcoois de pequena cadeia e solventes fenólicos como o 2-sec-butilfenol apresentaram as maiores partições para a fase orgânica. Entretanto, os dados obtidos pelo COSMO-RS foram subestimados quando comparados com dados experimentais e pelo UNIFAC-LL, impossibilitando seu uso.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram divididos em duas etapas. A primeira etapa consistiu na aplicação de modelos preditivos baseados em COSMO a fim de identificar os potenciais solventes para extração do ácido levulínico na fase orgânica. Na segunda etapa, os dados obtidos para os três solventes de maior partição foram comparados com dados experimentais.

4.1. Aplicação do modelo COSMO-SAC

O primeiro passo para o cálculo do coeficiente de atividade utilizando o modelo COSMO-SAC é a geração dos $p^{x_i}(\sigma)$ para cada componente da mistura, e que tem como base os cálculos quânticos DFT. Esta é a etapa de maior demanda computacional, mas precisa ser realizada apenas uma vez para cada componente e armazenada em uma base dados. O grupo do Prof. Y. A. Liu, do Instituto Politécnico do Estado da Virgínia, desenvolveu uma base de dados contendo mais de 1400 perfis sigma de diferentes moléculas chamada de VT-2005. Esta base foi desenvolvida com base no trabalho publicado por Mullins et al., (2006). Os cálculos da mecânica quântica foram realizados através do pacote DMol3 inserido no *software* comercial *Material Studio*. Vale ressaltar que diferentes pacotes da mecânica quântica podem resultar em diferentes modos de cálculos DFT resultando em valores diferentes para as atividades em cada fase.

O modelo COSMO-SAC exige que todos os segmentos tenham área idêntica. Logo, a distribuição de densidade de carga gerada (σ) deve ser submetida a uma média para encontrar uma densidade de carga aparente no segmento de superfície padrão, utilizando a Equação 39 (GERBER; SOARES, 2013b; HSIEH; SANDLER; LIN, 2010) e os perfis sigma são gerados a partir da Equação 36.

$$\sigma_m = \frac{\sum_n \sigma_n^* \frac{r_n^2 r_{eff}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \exp\left(\frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2}\right)}{\sum_n \frac{r_n^2 r_{eff}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \exp\left(\frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2}\right)} \quad (39)$$

Onde d_{mn} é a distância entre os segmentos m e n, r é o raio do segmento n e r_{eff} é o raio médio. σ^* e σ representam a densidade de carga antes e depois da submissão a média, respectivamente. A descrição de cada parâmetro é apresentada na Tabela 2:

Tabela 2: Parâmetros utilizados pelo Modelo COSMO-SAC

Símbolo	Descrição	Valor	Unidade
r_{eff}	Raio médio	0,81764	Å
a_{eff}	Área superficial efetiva do segmento	7,5	Å ²
c_{hb}	Constante de ligação de hidrogênio	85580,0	(kcal·Å ⁴)/(mol·e ²)
σ_{hb}	Sigma de corte para ligação de hidrogênio	0,0084	e/Å ²
α'	Constante de desajuste de carga	9034,97	(kcal·Å ⁴)/mol·e ²
z	Número de coordenação	10	
q	Parâmetro de área padrão	79,53	Å ²
r	Parâmetro de volume padrão	66,69	Å ³

Fonte: Mullins et al., (2006)

4.2. Aplicação do modelo COSMO-SAC

A Tabela 3 contém os solventes avaliados para extração do ácido levulínico do meio aquoso. Alguns destes solventes são comumente utilizados na indústria química.

Tabela 3: Solventes considerados para extração líquido-líquido do ácido levulínico.

	Solvente	Função	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g·mol⁻¹)	Ponto de Ebulição (°C)⁴
1	<i>n</i> -hexano	Alcano	C ₆ H ₁₄	86,2	69
2	<i>n</i> -Octano	Alcano	C ₈ H ₁₈	114,2	126
3	<i>n</i> -Heptano	Alcano	C ₇ H ₁₆	100,2	98,38
4	Ciclohexano	Alcano	C ₆ H ₁₂	84,2	81
5	1-butanol	Álcool	C ₄ H ₁₀ O	74,1	90
6	1-pentanol	Álcool	C ₅ H ₁₂ O	88,1	137,5
7	2-butanol	Álcool	C ₄ H ₁₀ O	74,1	117,7
8	1-heptanol	Álcool	C ₇ H ₁₆ O	116,2	175
9	1-octanol	Álcool	C ₈ H ₁₈ O	130,2	194,7
10	2-metil-1-pentanol	Álcool	C ₆ H ₁₄ O	102,2	148
11	2-etil-1-butanol	Álcool	C ₅ H ₁₂ O	88,1	128
12	2-hexanol	Álcool	C ₆ H ₁₄ O	102,2	136
13	Benzeno	Aromático	C ₆ H ₆	78,1	80
14	Tolueno	Aromático	C ₇ H ₈	92,1	110,6
15	Etil-benzeno	Aromático	C ₈ H ₁₀	106,2	136
16	Metil-isobutil-cetona	Cetona	C ₆ H ₁₂ O	100,2	116,5
17	2-heptanona	Cetona	C ₇ H ₁₄ O	114,2	151,5
18	Acetato de etila	Éster	C ₄ H ₈ O ₂	88,1	77
19	Acetato de isopropila	Éster	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,1	88,6
20	Acetato de isobutila	Éster	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,2	118
21	Acetato de <i>n</i> -butila	Éster	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,2	126,1
22	Acetato de <i>n</i> -pentila	Éster	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,2	149
23	Éter Diisopropílico	Éter	C ₆ H ₁₄ O	102,2	68,5
24	Metil- <i>n</i> -butil-éter	Éter	C ₅ H ₁₂ O	88,1	55
25	Etil-propil-éter	Éter	C ₅ H ₁₂ O	88,1	62
26	Metil- <i>n</i> -pentil-éter	Éter	C ₆ H ₁₄ O	102,2	99,4
27	2- <i>tert</i> -butilfenol	Fenol	C ₁₀ H ₁₄ O	150,2	223
28	Etileno glicol	Glicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,1	198
29	Diclorometano	Haleta	CH ₂ Cl ₂	84,9	40

Continua

⁴ Dados a 760 mmHg

Conclusão

	Solvente	Função	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g·mol⁻¹)	Ponto de Ebulição (° C)⁵
30	Tricloroetileno	Haleto	C ₂ HCl ₃	131,4	87
31	Tetracloroeto de carbono	Haleto	CCl ₄	153,8	76,8

Fonte: PubChem Open Chemistry Database⁶

O conjunto de solventes selecionados para o *screening* foi avaliado por meio dos valores do coeficiente de partição (Equação 14) em duas temperaturas diferentes: 25 e 170 °C (temperatura ambiente e temperatura considerando o meio reacional, respectivamente).

4.3. Procedimento experimental

4.3.1. Materiais

- Água deionizada MilliQ
- Padrão secundário: Hidróxido de sódio
- Padrão primário: Bifitalato de potássio
- Fenolftaleína
- Ácido levulínico 98%
- Solventes para extração

Foram escolhidos os três solventes que apresentaram os maiores valores para o coeficiente de partição calculados pelo COSMO-SAC. Em seguida foram submetidos a ensaios em laboratório para determinação experimental do coeficiente de partição. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Bioprocessos do Departamento de Engenharia Química. Uma solução aquosa simulada de ácido levulínico com concentração conhecida foi preparada para os experimentos conforme Tabela 4:

⁵ Dados a 760 mmHg

⁶ Disponível em <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Tabela 4: Preparação da solução de ácido levulínico

	Valor	Unidade
Concentração teórica desejada	0,060	mol·L ⁻¹
Massa Molar	116,110	g·mol ⁻¹
V _{solução}	0,100	L
Massa teórica	0,696	g
Pureza	98	%
Massa teórica a ser pesada	0,7108	g
Massa real pesada	0,7155	g
Concentração esperada	0,06039	mol·L ⁻¹

A concentração de 0,06 mol·L⁻¹ de ácido levulínico teve como base os resultados obtidos por Girisuta, Janssen & Herees (2006) e Wyman & Shen (2012) no estudo da cinética de reação de desidratação catalítica da glicose. Titulações potenciométricas foram realizadas para determinação da concentração do ácido levulínico nas fases orgânica e aquosa utilizando solução padrão de hidróxido de sódio 0,2 mol·L⁻¹, padronizada com bifitalato de potássio. Os dados de obtenção do padrão secundário estão apresentados na Tabela 5:

Tabela 5: Preparação da solução padrão de NaOH

	Valor	Unidade
Massa pesada de bifitalato de potássio	0,4977	g
Pureza	99,9	%
Massa Molar	204,22	g·mol ⁻¹
Volume	0,1	L
Concentração teórica do padrão primário	0,024	mol·L ⁻¹

Primeiramente a massa pesada de bifitalato de potássio foi mantida em estufa a 110 °C por 1 hora para remoção de toda umidade presente. A massa pesada foi então transferida para um balão volumétrico de 100 mL completando seu volume com água deionizada. Uma alíquota de 30 mL foi transferida para um erlenmeyer de 125 mL. Uma bureta de 25 mL foi preenchida com a solução hidróxido de sódio de concentração desconhecida. Foram realizadas titulações em triplicata até obter o ponto de equivalência utilizando fenolftaleína como indicador. Os resultados dos ensaios em triplicata estão apresentados na Tabela 6:

Tabela 6: Concentração padrão secundário

Amostra	V _{NaOH} consumido (mL)	[NaOH] (mol·L ⁻¹)
1	3,8	0,192
2	3,7	0,197
3	3,8	0,192
	[NaOH] _{média}	0,194

Alíquotas de 10 ml da solução aquosa de ácido levulínico previamente preparadas foram colocadas em tubos de ensaio. Alíquotas de cada solvente foram adicionadas aos tubos de ensaio mantendo a razão de 1:1. Os tubos foram colocados em agitação por 3 horas a uma rotação de 250 rpm utilizando agitador *New Brunswick Scientific* modelo *C24 Classical Series*. Em seguida as amostras foram mantidas em repouso por 8 horas à temperatura constante em um banho térmico modelo *CW* da *Logen Scientific*. Acredita-se que o tempo adotado seja o suficiente para atingir o equilíbrio entre as fases conforme trabalhos de Román-Leshkov e Dumesic (2009) e Girisuta, Janssen e Heeres (2006a) em estudos com 5-Hidroximetilfurfural e para o ácido levulínico respectivamente. As fases foram separadas com o auxílio de uma seringa. As titulações foram realizadas em cada fase com a solução padrão de NaOH onde o pH do meio foi monitorado com o auxílio de um pHmetro *Micronal* modelo B474. Foram obtidas assim as curvas de pH x V_{NaOH} das titulações de cada fase. Todas as análises foram realizadas em triplicata a 25 e 40°C

4.3.2. Cálculo da concentração do soluto

A potenciometria é um método de análise robusto que apresenta excelente custo benefício para a quantificação de grupos ácidos. O método é simples e efetivo, e é considerado o mais preciso método para determinação de constantes de equilíbrio (ALVES et al., 2016; KE et al., 2016). A fim de reduzir os erros associados às medidas volumétricas durante o processo de titulação, existem alguns procedimentos que podem ser adotados durante os ensaios como por exemplo: 1) utilizar volumes menores de titulante de modo que a curva de volume versus pH tenha uma grande quantidade de pontos, ou seja, adicionar titulante em dosagens menores para obter maior resolução; 2) também é possível fazer a titulação várias vezes, utilizando as médias dos valores dos pontos de equivalência; 3) Métodos numéricos também podem ser empregados como análise das derivadas primeira e segunda, seguido pela aplicação do Método dos Mínimos Quadrados para encontrar o valor preciso do ponto de equivalência. No presente trabalho as 3 técnicas foram utilizadas para atenuar os erros associados as medidas.

4.3.3. Aplicação do salting out

O procedimento descrito no item 4.3.2 foi repetido modificando a fase aquosa com um sal inorgânico até 20% em massa. Foram realizadas então titulações de forma a identificar a concentração do ácido levulínico nas diferentes fases. Os sais utilizados foram NaCl e KCl grau analítico provenientes da Sigma Aldrich.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Efeito da temperatura no coeficiente de partição do ácido levulínico

A reação de desidratação da glicose para a produção do ácido levulínico é um processo endotérmico, onde os melhores rendimentos ocorrem em temperaturas entre 160 e 170 °C conforme referências citadas na revisão da literatura. A partir dos $p^{xi}(\sigma)$ obtidos pelo COSMO-SAC, foram obtidos os coeficientes de atividade em diluição infinita (IDACs) do ácido levulínico no meio aquoso a fim de avaliar o seu efeito no processo de extração por solvente. Os dados estão apresentados na Tabela 7:

Tabela 7: Coeficiente de atividade em diluição infinita do ácido levulínico em água

Temperatura, °C	γ^∞
25	6,10
170	6,30

Fonte: Base de dados COSMO-SAC VT 2005

Seguindo o mesmo procedimento, foram calculados os coeficientes de atividade em diluição infinita do ácido levulínico para todos os solventes propostos na Tabela 3. Utilizando a Equação 14, foram obtidos os coeficientes de partição do ácido levulínico entre as fases aquosa e orgânica. Também foram obtidos os valores de seletividade dos solventes por meio da Equação 15. Os valores obtidos estão apresentados em ordem decrescente para o k_d nas Tabela 8 e, respectivamente.

Tabela 8: Coeficientes de partição e seletividade do ácido levulínico - 25 °C.

Solvente	$\gamma_{\text{água}}^{\infty,II}$	$\gamma_{\text{ac.lev}}^{\infty,II}$	S^∞	k_d
<i>2-tert-butilfenol</i>	0,315	0,205	1,54	29,8
<i>Metil-isobutil-cetona (MIBC)</i>	10,3	0,518	19,9	11,8
<i>2-heptanona</i>	11,7	0,662	17,7	9,21
<i>Éter Diisopropílico</i>	8,49	0,665	12,8	9,17
<i>1-butanol</i>	2,43	0,683	3,56	8,93

Continua

Conclusão

Solvente	$\gamma_{\text{água}}^{\infty,II}$	$\gamma_{\text{ac.lev}}^{\infty,II}$	S^{∞}	k_d
<i>Acetato de etila</i>	25,2	0,809	31,15	7,54
<i>metil-n-butil-éter</i>	13,8	0,833	16,6	7,32
<i>1-pentanol</i>	2,87	0,847	3,39	7,20
<i>Etil-propil-éter</i>	14,5	0,873	16,6	6,99
<i>Acetato de isopropila</i>	24,5	0,879	27,9	6,94
<i>2-butanol</i>	4,10	0,959	4,28	6,36
<i>1-heptanol</i>	3,56	1,08	3,30	5,65
<i>Metil-n-pentil-éter</i>	16,7	1,08	15,5	5,65
<i>Acetato de isobutila</i>	29,1	1,13	25,7	5,40
<i>1-octanol</i>	3,75	1,16	3,23	5,26
<i>2-metil-1-pentanol</i>	4,29	1,17	3,67	5,21
<i>Etileno glicol</i>	1,06	1,21	0,876	5,04
<i>2-etil-1-butanol</i>	4,61	1,24	3,72	4,92
<i>Acetato de n-butila</i>	34,4	1,28	26,9	4,77
<i>Acetato de n-pentila</i>	32,2	1,33	24,2	4,59
<i>2-hexanol</i>	5,24	1,36	3,85	4,49
<i>Diclorometano</i>	286	1,86	154	3,28
<i>Tricloroetileno</i>	802	14,5	55,3	0,421
<i>Benzeno</i>	2990	22,0	136	0,277
<i>Tolueno</i>	3770	33,4	113	0,183
<i>Etil-benzeno</i>	4320	44,0	98,2	0,139
<i>Tetracloroeto de carbono</i>	17400	169,0	103	0,0361
<i>n-hexano</i>	41100	653	63	0,00934
<i>n-octano</i>	35200	661	53,2	0,00923
<i>n-heptano</i>	37900	661	57,3	0,00923
<i>Ciclohexano</i>	51800	743	69,7	0,00821

Fonte: Base de dados COSMO-SAC VT 2005

Tabela 9: Coeficientes de partição e seletividade do ácido levulínico - 170 °C.

Solvente	$\gamma_{\text{água}}^{\infty, II}$	$\gamma_{\text{ac.lev}}^{\infty, II}$	S^{∞}	k_d
<i>2-tert-butilfenol</i>	0,785	0,584	1,34	10,8
<i>1-butanol</i>	2,65	0,795	3,33	7,92
<i>Metil-isobutil-cetona (MIBC)</i>	8,20	0,848	9,67	7,43
<i>1-pentanol</i>	2,99	0,922	3,24	6,83
<i>2-heptanona</i>	8,15	0,944	8,63	6,67
<i>2-butanol</i>	3,77	0,966	3,90	6,52
<i>Acetato de etila</i>	11,6	0,977	11,9	6,45
<i>1-heptanol</i>	3,48	1,08	3,22	5,83
<i>Acetato de isopropila</i>	12,4	1,10	11,3	5,73
<i>Éter Diisopropílico</i>	9,78	1,11	8,81	5,68
<i>2-metil-1-pentanol</i>	3,94	1,12	3,52	5,63
<i>1-octanol</i>	3,64	1,13	3,22	5,58
<i>2-etil-1-butanol</i>	4,15	1,16	3,58	5,43
<i>Metil-n-butil-éter</i>	11,4	1,18	9,66	5,34
<i>2-hexanol</i>	4,48	1,23	3,64	5,12
<i>Etil-propil-éter</i>	12,1	1,26	9,60	5,00
<i>Etileno glicol</i>	1,12	1,28	0,875	4,92
<i>Acetato de isobutila</i>	13,6	1,30	10,5	4,85
<i>Acetato de n-butila</i>	14,6	1,38	10,6	4,57
<i>Metil-n-pentil-éter</i>	12,9	1,42	9,08	4,44
<i>Acetato de n-pentila</i>	14,3	1,45	9,86	4,34
<i>Diclorometano</i>	48,5	1,82	26,6	3,46
<i>Benzeno</i>	151	6,14	24,6	1,03
<i>Tricloroetileno</i>	113	7,18	15,7	0,877
<i>Tolueno</i>	168	7,93	21,2	0,794
<i>Etil-benzeno</i>	176	9,30	18,9	0,677
<i>Tetracloroeto de carbono</i>	398	19,5	20,4	0,323
<i>n-octano</i>	466	35,7	13,0	0,176
<i>n-hexano</i>	552	36,1	15,3	0,175
<i>n-heptano</i>	506	36,1	14,0	0,175
<i>Ciclohexano</i>	1540	38,3	40,2	0,164

Fonte: Base de dados COSMO-SAC VT 2005

Pela Tabela 7 observa-se um incremento no valor do coeficiente de atividade a temperaturas mais elevadas. Seguindo a Equação 14, este incremento favorece a permanência do ácido na fase *I* (rica em água). A tendência também é observada nos dados apresentados nas Tabela 8 e Tabela 9 para os solventes avaliados a 25 e 170 °C, respectivamente. Comparando os resultados nas duas temperaturas analisadas é possível verificar que, embora haja uma variação do valor absoluto do coeficiente de partição em função da temperatura, a ordem dos solventes de maior potencial, analisando os valores de k_d , se manteve. O alquilfenol 2-tert-butilfenol apresentou o maior coeficiente de partição do ácido levulínico para a fase *II* a 25 °C dentre todos os solventes avaliados (aproximadamente 3 vezes maior que a MIBC). Em menor magnitude, também apresentou o melhor resultado a 170 °C. Os resultados estão em concordância com os resultados obtidos por Gürbüz, Wettstein e Dumesic (2012). Observa-se, entretanto, a baixa seletividade nas duas temperaturas do solvente em relação ao ácido, o que pode demandar uma maior quantidade de solvente para o processo de extração. Adicionalmente, a 170 °C observa-se o decaimento de aproximadamente 2/3 no valor inicial do k_d em comparação com o valor a 25 °C, ou seja, o particionamento é favorecido em temperaturas mais baixas. Já a MIBC apresentou altos valores para seletividade e partição nas duas temperaturas, podendo ser considerado um potencial solvente para extração do ácido levulínico. A 170 °C 1-butanol e 1-pentanol aparecem com valores mais elevados de k_d , próximos aos da MIBC podendo também ser considerados como potenciais solventes. Porém, a 2-heptanona que aparece em seguida e apresentou resultados também próximos aos da MIBC, mas com valores mais elevados de seletividade em relação aos álcoois, tornando-a mais promissora para o processo de extração.

A Figura 12 correlaciona o logaritmo dos coeficientes de partição do ácido levulínico obtidos pelo modelo COSMO-SAC para os diferentes solventes analisados à 25 e 170 °C conforme ordem apresentada na Tabela 3. Dessa forma foi possível verificar a sensibilidade do coeficiente de partição do ácido levulínico às variações de temperatura.

Figura 12: Sensibilidade do coeficiente de partição do ácido levulínico a variação de temperatura

Observa-se que solventes que apresentam cadeias apolares como hidrocarbonetos e haletos orgânicos apresentam menor sensibilidade no k_d a variações de temperatura quando comparados aos que possuem grupos funcionais polares em suas estruturas. Confirmando a análise anterior, 2-tert-butilfenol foi o solvente que apresentou a maior sensibilidade a temperatura. Cetonas e álcoois também apresentaram variações nos valores de k_d quando comparados com haletos e alcanos. Com base nesta análise concluiu-se que no intervalo de temperatura analisado para cada molécula de solvente, a temperatura não exerceu influência na extração visto que a ordem dos solventes se manteve nas duas temperaturas analisadas. Para os procedimentos experimentais foram considerados os valores obtidos a 25°C. Neste caso, 2-tert-butilfenol, MIBC e a 2-heptanona se mostraram os mais promissores para o processo de extração.

5.2. Determinação da concentração do ácido levulínico na amostra

A partir das curvas de titulação do ácido levulínico e as respectivas curvas de primeira e segunda derivadas (Figura 13 a Figura 15), aplicou-se o método dos mínimos quadrados para obtenção do ponto de equivalência conforme descrito na seção 4.

Figura 13: Curva titulométrica para quantificação do ácido levulínico com solução padrão de NaOH 0,2 mol·L⁻¹

Figura 14: 1ª Derivada – curva da Figura 13

Figura 15: 2ª Derivada – curva da Figura 13

Para determinação da concentração do ácido levulínico na fase *I* foram realizados ensaios em duplicata obtendo na média um valor de $0,0598 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ou seja, bem próximo do valor desejado de $0,06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (desvio de -0,4%). Os resultados obtidos para os três solventes analisados estão apresentados na Tabela 10. As curvas titulométricas obtidas para os solventes 2-*tert*-butilfenol, MIBC e 2-heptanona estão

Tabela 10: Dados experimentais para os coeficientes de partição do ácido levulínico nos três solventes em duas temperaturas.

Temperatura	25 °C			40 °C		
	MIBC	2-t-Buf	2-Hpta	MIBC	2-t-Buf	2-Hpta
Média $K_{d,exp}$	0,49	2,20	0,47	0,49	2,00	0,45
Desvio Padrão	$\pm 0,05$	$\pm 0,11$	$\pm 0,03$	$\pm 0,01$	$\pm 0,07$	$\pm 0,03$

apresentadas no Apêndice B deste trabalho.

5.3. Comparação com o modelo COSMO-SAC

A vantagem dos métodos computacionais para a predição das propriedades termodinâmicas é a possibilidade de minimizar a quantidade de experimentos necessários para o estudo de uma grande quantidade de solventes diferentes. Deste modo, a validação dos resultados foi realizada com um número reduzido de ensaios em razão da avaliação prévia dos valores obtidos pelo modelo COSMO-SAC. Foram

considerados apenas aqueles solventes que apresentaram os maiores coeficientes de partição para a fase orgânica: 2-tert-butilfenol, MIBC e 2-heptanona conforme demonstrado anteriormente. Adicionalmente, de forma a verificar experimentalmente a influência da temperatura nos resultados de partição, foram realizados experimentos a 25 e 40 °C. Os resultados estão apresentados na Figura 16:

Figura 16: Dados experimentais para o coeficiente de partição do ácido levulínico a 25 e 40 °C

Conforme predito pelo modelo COSMO-SAC, os valores para o coeficiente de partição do ácido levulínico nos três solventes ficaram na mesma ordem de grandeza quando comparados nas duas temperaturas investigadas. Os resultados estão em concordância com a literatura, principalmente em relação à MIBC e ao 2-tert-butilfenol. Não foram encontradas referências utilizando a 2-heptanona, porém como apresentam grupos semelhantes aos da MIBC, são esperados resultados similares na Figura 16. O coeficiente de partição do 2-tert-butilfenol foi cerca de 4 vezes maior em comparação aos resultados da MIBC e 2-heptanona.

As Figura 17 e Figura 18 mostram uma comparação entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo COSMO-SAC a 25°C e 40°C, respectivamente.

Figura 18: Coeficientes de partição experimentais comparados com o modelo COSMO-SAC à 25 °C.

Figura 17: Coeficientes de partição experimentais comparados com o modelo COSMO-SAC à 40 °C.

Como pode ser verificado, o modelo superestimou os valores para o coeficiente de atividade do ácido no meio aquoso quando comparados aos dados experimentais. Os valores foram da ordem 20 vezes maior para a MIBC e 2-heptanona e em 12,5 vezes para o 2-tert-butilfenol. Os desvios observados entre os valores experimentais e os calculados podem ter origem na inacuracidade do modelo na predição dos coeficientes de atividade em diluição infinita, onde não é levado em consideração a

miscibilidade mútua entre as fases água e solvente. Assumindo esta hipótese, a atividade do soluto no meio seria alterada em função do surgimento de um equilíbrio ternário água-solvente-soluto, onde a presença de um terceiro componente dentro de uma fase específica pode alterar os valores obtidos para os coeficientes de atividade. Borghi (2014) obteve desvios acima de 27% nos valores obtidos para o coeficiente de atividade de produtos gerados na estereificação de óleos graxos para a produção do biodiesel, como éster metílico/etílico de ácidos graxos em uma mistura binária de metanol e glicerol, mas não há conclusão das causas destes desvios encontrados. Segundo Xiong et al., (2015), previsões menos acuradas também podem ocorrer em razão das fortes ligações de hidrogênio e a possibilidade de dissociação parcial do ácido os quais não são previstos pelo modelo.

Para verificação destas hipóteses foram feitas análises do efeito do valor de pH e da composição, no equilíbrio, de cada fase conforme descrito a seguir:

5.4. Efeito do pH do meio.

Considerando o valor de pKa de 4,59 para o ácido, a concentração dos íons em suas formas dissociadas pode ser obtida conforme abaixo:

Pela definição de Ka, tem-se

$$K_a = \frac{[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3]} \quad (40)$$

$$\frac{[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3^-] \cdot [10^{-\text{pH}}]}{[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3]} = 10^{-\text{pK}_a} \quad (41)$$

Reescrevendo a Equação 38 tem-se:

$$\frac{[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3^-]}{[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3]} = 10^{-(\text{pK}_a - \text{pH})} \quad (42)$$

$$[C_5H_7O_3^-] = [C_5H_8O_3] \cdot 10^{-(pKa-pH)} \quad (43)$$

Pela definição de k_d (Equação 14), tem-se:

$$k_d^{exp} = \frac{[C_5H_8O_3]^I}{[C_5H_8O_3]^{II} + [C_5H_7O_3^-]^{II}} \quad (44)$$

Substituindo a Equação 43 na Equação 44, tem-se:

$$k_d^{exp} = \frac{[C_5H_8O_3]^I}{[C_5H_8O_3]^{II} + [C_5H_8O_3] \cdot 10^{-(pKa-pH)}^{II}} \quad (45)$$

$$k_d^{exp} = \frac{[C_5H_8O_3]^I}{[C_5H_8O_3]^{II} \cdot (1 + 10^{-(pKa-pH)}^{II})} \quad (46)$$

A Equação 46 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$k_d^{exp} = k_d^{calc} \left\{ \frac{1}{1 + 10^{-(pKa-pH)}^{II}} \right\} \quad (47)$$

A Equação 47 fornece o valor real do coeficiente de distribuição em diluição infinita considerando a dissociação parcial do ácido levulínico no meio aquoso. O pH inicial da solução aquosa do ácido levulínico foi de 3,0 (ver Figura 13), o valor do coeficiente de partição seria ajustado por um fator de 0,025, ou seja, somente 2,5% do ácido estaria na sua forma dissociada. Com este valor relativamente baixo a dissociação do ácido teria um efeito pouco significativo na alteração da atividade do ácido nas fases *I* e *II*.

5.5. Efeito da Composição:

Para avaliação do efeito da composição da fase *I* no coeficiente de atividade variou-se a concentração do solvente na fase *I*. Para isso foi utilizado o pacote termodinâmico ADF COSMO desenvolvido pela empresa holandesa *Scientific Computing & Modeling* para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido e obtenção dos IDACs a 25 °C (Figura 19):

Figura 19: Efeito da miscibilidade do solvente na fase *I* á 25 °C.

Onde x_i representa a fração molar do solvente i na fase *I*. Observa-se que o incremento da concentração do solvente, mesmo que em baixos valores, tem como consequência um decaimento no valor do coeficiente de atividade do ácido levulínico na fase aquosa. A miscibilidade entre as fases de fato altera o equilíbrio do ácido na fase *I*. A presença de um equilíbrio ternários tem efeito significativo no coeficiente de atividade em diluição infinita gerando desvios entre os valores preditos e os valores calculados pelo modelo COSMO-SAC. Deste modo, embora o modelo COSMO-SAC seja capaz de estimar os coeficientes de atividades para moléculas em diferentes meios de solvatação, este necessita ser ajustado com parâmetros que simulem outros fenômenos que ocorrem durante o processo de extração de modo que se possa calcular o coeficiente de atividade de forma mais acurada.

5.6. Análise dos perfis σ

Para gerar os perfis das distribuições de densidade de carga na superfície de cada molécula (perfis σ), a base quântica do modelo COSMO cria uma cavidade em torno da molécula no meio contínuo. *Softwares* para cálculos quânticos que utilizam DFT podem ser utilizados para a criação destas cavidades. Neste trabalho foi utilizado o pacote ADF COSMO. A cavidade obtida para o ácido levulínico pode ser visualizada na Figura 20. Posteriormente foi possível obter os perfis sigma de todos os solventes.

Figura 20: Superfície da molécula de ácido levulínico obtido pelo COSMO-SAC

Fonte: ADF COSMO

Os perfis σ foram gerados a partir do banco de dados VT-2005 para a água, ácido levulínico e os 31 solventes avaliados neste trabalho. No perfil σ , o eixo das abscissas mostra diferentes valores de densidade de carga, os quais podem variar entre $-0,025$ e $+0,025$ e/Å². No eixo das ordenadas tem-se a probabilidade de encontrar um elemento com densidade de carga σ em uma substância pura i multiplicada pela área superficial total da cavidade.

De acordo com Salleh et al., (2017), uma molécula é considerada suficientemente polar a ponto de induzir ligações de hidrogênio quando a densidade de carga exceder o intervalo entre $\pm 0,0084 \text{ e}/\text{\AA}^2$. Analisando o perfil σ para a molécula de água (Figura 21), verifica-se uma larga distribuição de densidades de carga onde o valor de $p(\sigma)$ é quase zero no centro da distribuição. Conforme esperado, estes valores superaram o intervalo de $\pm 0,0084 \text{ e}/\text{\AA}^2$, caracterizando-os como um composto polar. O pico perto de $-0,015 \text{ e}/\text{\AA}^2$ tem origem nos dois átomos de hidrogênios muito polares enquanto que o pico observado em torno $+0,015 \text{ e}/\text{\AA}^2$ é resultado dos pares eletrônicos do átomo de oxigênio. Isso reflete a excelente habilidade da água de atuar como doadora ou aceptora de ligações de hidrogênio. Adicionalmente, o perfil simétrico da distribuição indica uma forte interação eletrostática entre as próprias moléculas de água, resultando em seu alto ponto de ebulição e tensão superficial. Já o perfil σ do ácido também mostrado na Figura 21 apresenta uma pequena simetria indicando boa interação entre si o que explica seu elevado ponto de ebulição (246°C). Os picos observados no lado positivo da distribuição próximos ao valor de $\sigma +0,011 \text{ e}/\text{\AA}^2$ tem origem no oxigênio da carbonila e mostram a capacidade de formação de ligações de hidrogênio. Isso indica potencial para interação com água e outras moléculas polares embora grande parte da distribuição esteja situada na região de fracas interações por ligações de hidrogênio. Logo, o solvente ideal deverá possuir grupos capazes de interagir com as carbonilas presentes na molécula de ácido levulínico de forma que sua interação seja mais forte que a água. Ou seja, o solvente deve apresentar densidades de carga ao lado esquerdo da distribuição.

Figura 21: Perfis σ para o ácido levulínico e água obtidos pelo COSMO-SAC VT-2005

Os perfis sigma dos três solventes que apresentaram os melhores coeficientes de partição (2-tert-butilfenol, metil-isobutil-cetona e 2-heptanona) estão apresentados nas Figura 22 a Figura 24. Para os demais solventes, os $p^{X_i}(\sigma)$ podem ser verificados no Apêndice A.

Figura 22: Perfis σ para o ácido levulínico, água e o-tert-butil-fenol obtidos - COSMO-SAC VT-2005.

Figura 23: Perfis σ para o ácido levulínico, água e metil-etil-cetona obtidos pelo COSMO-SAC VT-2005

Figura 24: Perfis σ para o ácido levulínico, água e 2-heptanona obtidos pelo COSMO-SAC VT-2005

O perfil σ do o-tert-butil-fenol demonstra picos quase que complementares aos da molécula de ácido levulínico. A distribuição de densidades de carga (σ) indica uma forte interação eletrostática entre as duas moléculas. O mesmo não ocorre de forma tão pronunciada para a MIBC e para a 2-heptanona, onde não se observam densidades de cargas complementares, e assim a interação eletrostática entre as

moléculas é reduzida quando comparadas ao o-tert-butil-fenol. Isso pode ser visualizado nos valores do coeficiente de atividade calculados para cada solvente.

A análise qualitativa dos perfis σ pode fornecer dados para interpretação das interações entre diferentes compostos. Entretanto, devido a presença de um equilíbrio líquido-líquido estabelecido em cada uma das duas fases do sistema é necessário o estudo mais aprofundado do equilíbrio em cada fase do ponto de vista termodinâmico. Deste modo, pode-se alterar os parâmetros do modelo de forma que os valores para os γ^∞ sejam capazes de representar os fenômenos de transferência de massa entre duas fases imiscíveis.

5.7. Efeito *salting out*

A fim de aumentar o poder de extração de dos solventes analisados, experimentos foram realizados a fim de se identificar o efeito da adição de dois sais inorgânicos diferentes (NaCl e KCl) a fase aquosa de forma a favorecer a partição do ácido levulínico para a fase orgânica (Figura 25 e Figura 26). Considerando que os dois sais apresentam o ânion Cl^- , a diferenciação se dá pelo cátion. Os resultados demonstram efeito mais pronunciado utilizando NaCl acima do ponto de saturação (quando já apresentam cristais precipitados), onde o coeficiente de partição

Figura 25: Partição do ácido levulínico com a adição de NaCl à fase aquosa.

praticamente dobrou utilizando o 2-tert-butilfenol. Em menor grau, o coeficiente de partição também é alterado utilizando KCl.

Figura 26: Partição do ácido levulínico com adição de KCl à fase aquosa.

O sistema composto por 2-butanona e NaCl foi reportado por Román-Leshkov e Dumesic (2009) na partição do 5-HMF para a fase orgânica. O valor de k_d foi três vezes maior quando comparado ao sistema sem a modificação com sal. A 2-butanona é miscível em água, mas se torna imiscível a partir a adição de sal devido e elevação da temperatura crítica máxima de solubilidade.

Conforme exposto acima, embora o efeito *salting out* favoreça a transferência do ácido para a fase solvente, o processo de extração se torna mais complexo. No desenvolvimento de processo deverá ser considerado a separação do sal dos produtos extraídos e a interferência na catálise. Adicionalmente, deverá ser considerado também o dimensionamento e aceleração de processos de corrosão nos equipamentos, o que economicamente pode não ser viável.

5. CONCLUSÕES

A partir dos coeficientes de atividade em diluição infinita obtidos pelo modelo COMO-SAC foi possível pré-selecionar e avaliar alguns solventes para extração do ácido levulínico do meio aquoso. Os maiores valores para o coeficiente de partição foram obtidos para os solventes 2-tert-butil-fenol, MIBC e 2-heptanona, respectivamente. Entretanto o modelo superestimou os para o coeficiente de partição em relação aos dados experimentais. Foram avaliadas duas hipóteses para explicar esse desvio. A primeira hipótese foi a de que o modelo não leva em consideração a dissociação parcial do ácido no meio. Foi demonstrado que a dissociação do ácido representou apenas 2,5% do total não sendo considerado significativo. A segunda hipótese foi a de que a miscibilidade mútua entre as fases influencia o coeficiente de atividade, principalmente na fase aquosa. Neste caso, foi observado que o coeficiente de partição do ácido decresce com o aumento da concentração da fase *II* na fase *I*. Um pequeno aumento na concentração altera a atividade do ácido no meio, alterando assim o coeficiente de partição final. Este fenômeno não é levado em consideração pelo modelo COSMO-SAC. Embora o coeficiente de atividade seja função da temperatura, esta não foi capaz de alterar de forma significativa a ordem dos solventes para extração do ácido levulínico, assim pode-se considerar a mesma ordem em ambas as temperaturas. A adição de um sal inorgânico como NaCl ou KCl por exemplo, é capaz de favorecer o particionamento para a fase solvente aumentando a eficiência de extração. Contudo, do ponto de vista de projeto e operação industrial, a adição destes compostos traz alguns desafios com relação a manutenção dos equipamentos e separação do sal.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 6.1. Melhorar os parâmetros do COSMO-SAC para a predição do coeficiente de atividade considerando a miscibilidade mutua entre os solventes e a presença do equilíbrio ternário.
- 6.2. Realizar *screening* com um universo maior de solventes incluindo líquidos iônicos por exemplo e solventes considerados verdes.
- 6.3. Estudar a seletividade de cada solvente considerando os outros produtos provenientes da degradação da biomassa como o 5-HMF, ácido fórmico, glicose, compostos insolúveis e do próprio catalisador.
- 6.4. Avaliar o processo de extração em termos de condições de processo, número de pratos, razão solvente/alimentação de forma a se obter os melhores rendimentos.
- 6.5. Avaliar os solventes propostos no que diz respeito ao potencial toxicológico e impacto ambiental.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, L. A. et al. Characterization of acid functional groups of carbon dots by nonlinear regression data fitting of potentiometric titration curves. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 486–495, 2016.

BERTHOD, A.; CARDA-BROCH, S. Determination of liquid-liquid partition coefficients by separation methods. **Journal of Chromatography A**, v. 1037, n. 1–2, p. 3–14, 2004.

BIRAJDAR, S. D.; PADMANABHAN, S.; RAJAGOPALAN, S. Rapid solvent screening using thermodynamic models for recovery of 2,3-butanediol from fermentation by liquid-liquid extraction. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 59, n. 8, p. 2456–2463, 2014.

BLUMENTHAL, L. C. et al. Systematic Identification of Solvents Optimal for the Extraction of 5-Hydroxymethylfurfural from Aqueous Reactive Solutions. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, p. 228–235, 2016.

BROUWER, T. et al. Reactive extraction and recovery of levulinic acid, formic acid and furfural from aqueous solutions containing sulphuric acid. **Separation and Purification Technology**, v. 185, p. 186–195, 2017.

CHANG, C.; MA, X.; CEN, P. Kinetics of Levulinic Acid Formation from Glucose Decomposition at High Temperature. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 2005, p. 708–712, 2006.

CHANG, C.; MA, X.; CEN, P. Kinetic Studies on Wheat Straw Hydrolysis to Levulinic Acid. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 5, p. 835–839, 2009.

CHEN, Y. et al. Screening solvents to extract phenol from aqueous solutions by the COSMO-SAC model and extraction process simulation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 451, p. 12–24, 2017.

CHHEDA, J. N.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides. **Green Chemistry**, v. 9, p. 342, 2007.

CORMA CANOS, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2411–2502, 2007.

DAPSENS, P. Y.; MONDELLI, C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Biobased chemicals from conception toward industrial reality: Lessons learned and to be learned. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 7, p. 1487–1499, 2012.

DAUTZENBERG, G.; GERHARDT, M.; KAMM, B. Bio based fuels and fuel additives from lignocellulose feedstock via the production of levulinic acid and furfural. **Holzforschung**, v. 65, p. 439–451, 2011.

DELIDOVICH, I.; LEONHARD, K.; PALKOVITS, R. Cellulose and hemicellulose valorisation: an integrated challenge of catalysis and reaction engineering. **Energy &**

Environmental Science, v. 7, p. 2803, 2014.

DUSSAN, K. et al. Kinetics of levulinic acid and furfural production from *Miscanthusxgiganteus*. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 216–224, 2013.

ECKERT, F.; KLAMT, A. Fast Solvent Screening via Quantum Chemistry: COSMO-RS Approach. **AIChE Journal**, v. 48, n. 2, p. 369–385, 2002.

EKEN-SARAÇOĞLU, N. et al. A comparative kinetic study of acidic hemicellulose hydrolysis in corn cob and sunflower seed hull. **Bioresource Technology**, v. 65, p. 29–33, 1998.

FRANK, T. C. et al. Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, n. 11, p. 15-1-15–47, 2008.

GERBER, R. P.; SOARES, R. DE P. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 1159–11171, 2013a.

GERBER, R. P.; SOARES, R. P. Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 1, p. 1–11, 2013b.

GIRISUTA, B. et al. A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 61–70, 2013.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid. **Green Chemistry**, v. 8, p. 701, 2006a.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 84, n. May, p. 339–349, 2006b.

GROTEWOLD, E.; JONES PRATHER, K. L.; PETERS, K. U.S. DOE. 2015. Lignocellulosic Biomass for Advanced Biofuels and Bioproducts: Workshop Report. n. February, 2015.

GÜRBÜZ, E. I.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid using biphasic reactors with alkylphenol solvents. **ChemSusChem**, v. 5, p. 383–387, 2012.

HASSEINE, A.; MENIAI, A. H.; KORICHI, M. Salting-out effect of single salts NaCl and KCl on the LLE of the systems (water + toluene + acetone), (water + cyclohexane + 2-propanol) and (water + xylene + methanol). **Desalination**, v. 242, n. 1–3, p. 264–276, 2009.

HORVAT, J. et al. Mechanism of Levulinic Acid Formation. **Tetrahedron Lett.**, v. 26, p. 2111–2114, 1985.

HSIEH, C. M.; SANDLER, S. I.; LIN, S. T. Improvements of COSMO-SAC for vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium predictions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 297, n. 1, p.

90–97, 2010.

KAISA LAMMINPÄÄ; AHOLA, J.; TANSKANEN, J. Kinetics of xylose dehydration into furfural in acetic acid. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 6297–6303, 2012.

KE, J. et al. Determination of pKa values of alendronate sodium in aqueous solution by piecewise linear regression based on acid-base potentiometric titration. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 6, n. 6, p. 404–409, 2016.

KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995.

KLAMT, A.; ECKERT, F. COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 172, n. 1, p. 43–72, 2000.

KUPIAINEN, L.; AHOLA, J.; TANSKANEN, J. Kinetics of glucose decomposition in formic acid. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 12, p. 2706–2713, 2011.

LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. Infinite dilution activity coefficients from ab initio solvation calculations. **AIChE Journal**, v. 45, n. 12, p. 2606–2618, 1999.

LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.

LIU, F.; SIVOTHTHAMAN, S.; TAN, Z. Solvent extraction of 5-HMF from simulated hydrothermal conversion product. **Sustain. Environ. Res**, v. 24, n. 2, p. 149–157, 2014.

MCKIBBINS, S. W. et al. Kinetics of the Acid Catalyzed Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethyl-2-Furadehyde and Levulinic Acid. **Forest Product Journal**, p. 17–23, 1962.

MORONE, A.; APTE, M.; PANDEY, R. A. Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 548–565, 2015.

MOSIER, N. S.; LADISCH, C. M.; LADISCH, M. R. Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 79, p. 610–618, 2002.

MUKHERJEE, A.; DUMONT, M.-J. EE; RAGHAVAN, V. Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid : Challenges and opportunities. **Biomass & Bioenergy**, p. 1–41, 2014.

MULLINS, E. et al. Sigma-profile database for using COSMO-based thermodynamic methods. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 12, p. 4389–4415, 2006.

NHIEN, L. C. et al. Design and Assessment of Hybrid Purification Processes through a Systematic Solvent Screening for the Production of Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 18, p. 5180–5189, 2016.

ORDOMSKY, V. V. et al. Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in a biphasic system over solid acid foams. **ChemSusChem**, v. 6, p. 1697–1707, 2013.

PATIL, S. K. R.; LUND, C. R. F. Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and.pdf. p. 4745–4755, 2011.

PETERS, M.; GREINER, L. Illustrating Computational Solvent Screening: Prediction of Standard Gibbs Energies of Reaction in Solution. **AIChE Journal**, v. 54, p. 2729–2734, 2008.

RACKEMANN, D. W.; DOHERTY, W. O. S. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, p. 198–214, 2011.

RODRÍGUEZ-CHONG, A. et al. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: A kinetic assessment. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 143–152, 2004.

ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 3, p. 297–303, 2009.

SAEMAN, J. F. Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, n. 9, p. 43–52, 1945.

SAHA, B.; ABU-OMAR, M. M. Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents. p. 24–38, 2014.

SALLEH, Z. et al. Efficient removal of benzene from cyclohexane-benzene mixtures using deep eutectic solvents - COSMO-RS screening and experimental validation. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 104, p. 33–44, 2017.

SMITH, P. C.; GRETHLEIN, H. E.; CONVERSE, A. O. Glucose decomposition at high temperature, mild acid, and short residence times. **Solar Energy**, v. 28, n. 1, p. 41–48, 1982.

TARABANKO, V. E. et al. KINETICS OF LEVULINIC ACID FORMATION FROM CARBOHYDRATES AT MODERATE TEMPERATURES. v. 75, n. 1, p. 117–126, 2002.

TIMOKHIN, B.; BARANSKY, V.; ELISEEVA, G. Levulinic acid in organic synthesis. **Russ. Chem. Rev.**, v. 68, n. April 1997, p. 73–84, 1999.

USLU, H.; ISMAIL KIRBAŞLAR, S. Investigation of levulinic acid distribution from aqueous phase to organic phase with TOA extractant. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 4598–4606, 2008a.

USLU, H.; ISMAIL KIRBAŞLAR, S. , Equilibrium studies of extraction of levulinic acid

by (trioctylamine (TOA) + ester) solvents. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 7, p. 1557–1563, 2008b.

USLU, H.; KIRBAŞLAR, Ş. İ.; WASEWAR, K. L. Reactive extraction of levulinic acid by amberlite LA-2 extractant. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, p. 712–718, 2009.

VAN PUTTEN, R. J. et al. Dehydration of different ketoses and aldoses to 5-hydroxymethylfurfural. **ChemSusChem**, v. 6, p. 1681–1687, 2013.

WARDELL, J.; KING, C. Solvent equilibriums for extraction of carboxylic acids from water. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 23, n. 2, p. 144–148, 1978.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and y^∞ . **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, p. 1372–1381, 1987.

WEINGARTEN, R. et al. Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating. **Green Chemistry**, v. 12, p. 1423, 2010.

WEINGARTEN, R. et al. Kinetics and reaction engineering of levulinic acid production from aqueous glucose solutions. **ChemSusChem**, v. 5, p. 1280–1290, 2012.

WETTSTEIN, S. G. et al. A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, p. 218–224, 2012a.

WETTSTEIN, S. G. et al. Production of levulinic acid and gamma-valerolactone (GVL) from cellulose using GVL as a solvent in biphasic systems. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 8199–8203, 2012b.

WYMAN, C. E.; SHEN, J. Hydrochloric Acid-Catalyzed Levulinic Acid Formation from Cellulose: Data and Kinetic Model to Maximize Yields. **AIChE Journal**, v. 58, n. 1, p. 236–246, 2012.

YAN, K. et al. Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 986–997, 2015.

APENDICE A - Perfis σ obtidos pelo COSMO-SAC para os demais solventes

APENDICE B - Curvas de titulação sistema

a) 25 °C

Figura 27: Curva titulométrica fase solvente - sistema MIBC

Figura 28: Curva titulométrica fase aquosa - sistema MIBC

Figura 29: Curva titulométrica fase solvente - sistema 2-t-butilfenol

Figura 30: Curva titulométrica fase acuosa - sistema 2-t-butilfenol

Figura 31: Curva titulométrica fase solvente - sistema 2-heptanona

Figura 32: Curva titulométrica fase aquosa - sistema 2-heptanona

b) 40 °C

Figura 33: Curva titulométrica fase solvente - sistema MIBC

Figura 34: Curva titulométrica fase aquosa - sistema MIBC

Figura 36: Curva titulométrica fase solvente - sistema 2-t-butilfenol

Figura 35: Curva titulométrica fase aquosa - sistema 2-t-butilfenol

Figura 37: Curva titulométrica fase solvente - sistema 2-heptanona

Figura 38: Curva titulométrica fase aquosa - sistema 2-heptanona