

Contribuição ao estudo do equilíbrio de fases do ternário ácido salicílico/água/butanol nas temperaturas de 333K e 353K

doi.org/10.35819/scientiatec.v9i1.4158

Larissa Reis da Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM)
(silva.larissareis@gmail.com)

Daniela de Melo Guimarães

Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM)
(daniela.meloguimaraes@gmail.com)

Sandra Cristina Dantas

Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM)
(sandraenq@gmail.com)

Ricardo Francisco Pires

Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM)
(ricardo.pires@uftm.edu.br)

Resumo: A falta de dados de solubilidade dos mais variados solutos em solventes limita diversos estudos acadêmicos, bem como melhorias e projetos nas indústrias químicas. Tendo a importância do enriquecimento destes dados na literatura como norte, é que surge esse projeto com o objetivo de estudar o equilíbrio líquido-líquido do ternário ácido salicílico/butanol/água avaliando o efeito da temperatura em 333K e 353K e concentração do ácido no equilíbrio, compreendendo os limites do estudo deste equilíbrio até o ponto de ocorrência de uma reação química. Foram determinadas a curva binodal e linhas de amarração em ambas as temperaturas estudadas. Nos diagramas obtidos, se identificou um comportamento das curvas binodais correspondente a um diagrama ternário do tipo III. Notou-se um aumento da densidade e alteração de turbidez da mistura ternária no sistema na composição de 60% (massa/massa) de ácido em butanol que, por sua vez, são indícios da ocorrência da reação de esterificação para formação de ésteres salicílicos e, para melhor avaliação, determinou-se o espectro de infravermelho em ambas as fases deste sistema. Analisando o espectro de infravermelho tem-se o indício da formação de um éster salicílico. Em relação aos cálculos dos coeficientes de partição, pode-se inferir que a afinidade do ácido é maior pela fase rica em butanol. Concluiu-se que não é possível estudar o equilíbrio desta mistura ternária em altas concentrações de ácido e altas temperaturas, devido a ocorrência da reação de esterificação.

Palavras-chave: equilíbrio líquido-líquido; misturas de solventes; solubilidade.

Contribution to the study of the equilibrium of phases of the ternary salicylic acid/water/butanol at temperatures of 333K and 353K

Abstract: The lack of solubility data of the most varied solutes in solvents limits several academic studies, as well as improvements and projects in chemical industries. The importance of the enrichment of these data in the literature is having as north, is that this project arises with the objective of studying the liquid-liquid equilibrium of the salicylic acid/butanol/water ternary evaluating the temperature's effect in 333K and 353K and acid concentration in the equilibrium, comprehending this equilibrium study's limits to the point of occurrence of a chemical reaction. The binodal curve and tie-lines were determined at both studied temperatures. In both diagrams the binodal curves corresponded to a type III ternary diagram. An increase in density and turbidity alteration of the ternary mixture is shown in the system of 60% (mass/mass) of acid in butanol that indicate the occurrence of the esterification reaction and form salicylic esters and, for a better evaluation, the infrared spectrum was determined in both phases of this system. By analyzing the infrared spectrum, we have the indication of the formation of a salicylic ester.

By the calculation of the distribution coefficient, it can be inferred that the acid affinity is higher by butanol-rich phase. It was concluded that it is not possible to study the equilibrium of this ternary mixture at high acid concentrations and high temperatures due to the occurrence of the esterification reaction.

Keywords: liquid-liquid equilibrium; solubility; solvents' mixture.

INTRODUÇÃO

A cada dia, novos produtos surgem no mercado e outros começam a ser idealizados no intuito de solucionar problemas ou atender demandas. A Termodinâmica de Equilíbrio de Fases tem um papel importante neste contexto, não sendo poucas as exigências que recaem sobre ela. “O conhecimento de equilíbrio de fases é fundamental para o projeto e a operação de sistemas de separação e purificação de produtos” (PEREIRA; AZNAR, 2001, p.1).

Pode-se citar a importância também em projetos de equipamentos industriais de separação como colunas, extratores, evaporadores e absorvedores nos quais é fundamental o estudo de solubilidade de compostos químicos em água. Ran et al. (2002) citam a importância da solubilidade aquosa de compostos orgânicos para diversos ramos de indústria como as farmacêuticas, químicas, alimentícias e ambientais. Corroborando com a idéia, em unidades de processo de extração, por exemplo, visando desenvolvimento de novos equipamentos, controle ou otimização dos mesmos, “o conhecimento do comportamento termodinâmico da mistura é ideal” , p.2).

A falta de dados experimentais de solubilidade dos mais variados solutos em solventes limita estudos de desenvolvimento de modelos preditivos como mencionam Bernardes et al (2004). Ademais, dados do equilíbrio de fases dos componentes envolvidos em um processo, supre informações essenciais para o estudo e desenvolvimento deste. Conforme Malagoni; Júnior (2006), a qualidade dos dados experimentais utilizados em projetos de equipamentos industriais está diretamente interligada com a precisão obtida nos parâmetros de equações e demais projetos subsequentes.

Diante da lacuna entre dados de equilíbrio e solubilidade existentes, o longo tempo para obtê-los e a grande importância na indústria química em processos de separação fidedignos à Engenharia Química, surge a motivação deste trabalho cujo objetivo principal foi contribuir positivamente ao estudo do equilíbrio Líquido-Líquido do

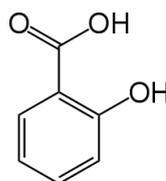
ternário não ideal ácido salicílico/butanol/água e como objetivos específicos avaliou-se o efeito da temperatura e concentração do ácido no equilíbrio, calcularam-se também os coeficientes de partição para avaliar a afinidade do ácido entre os componentes compreendendo os limites do estudo deste equilíbrio até a formação de um novo composto por meio de reação de esterificação.

REFERENCIAL TEÓRICO

Ácido salicílico

O ácido salicílico é um sólido cristalino, incolor a branco, com um pH aproximado de 2,4 (solução aquosa 2g/100mL), levemente solúvel em água (2g/mL a 293K). Na Figura 1 é apresentada a fórmula estrutural do ácido salicílico.

Figura 1. Ácido salicílico



Fonte: 3Dchem, 2014.

Este ácido possui propriedades queratoplásticas, ou seja, intensifica a queratinização dos epitélios, sendo assim é altamente utilizado para tratamento de caspas, dermatite e acnes. Ele também possui propriedades bacteriostáticas e fungicidas.

“O ácido salicílico foi isolado pela primeira vez no século XIX da casca do salgueiro” (LOPES, 2011, p. 7), sendo possível também ser obtido através da biossintetização do amino ácido fenilalanina. Algumas substâncias importantes como o ácido acetilsalicílico (princípio ativo da Aspirina®), são provenientes de reações através do ácido salicílico.

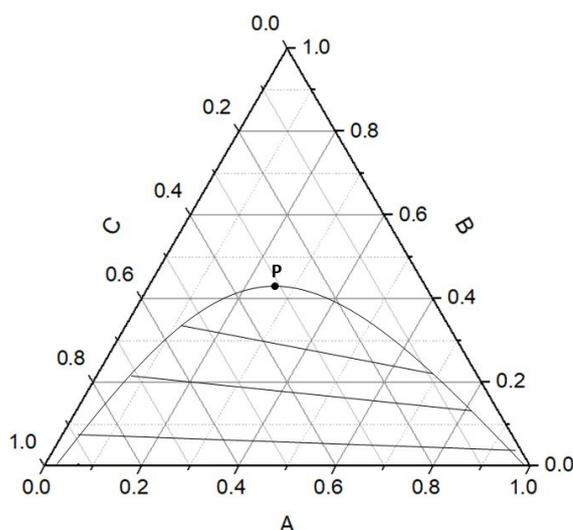
Equilíbrio líquido-líquido

O equilíbrio líquido-líquido é caracterizado por duas fases líquidas parcialmente

miscíveis que ocorrem pela diminuição da energia de Gibbs total do sistema. São comumente representados em coordenadas triangulares, diagramas ternários, em que é possível identificar a interação entre três componentes que são interpretados pela sua curva binodal e linhas de amarração.

Na Figura 2 está representado um exemplo de sistema ternário dos componentes A, B e C em temperatura e pressão constantes na qual os componentes A e C são parcialmente miscíveis entre si.

Figura 2. Diagrama ternário do tipo I.

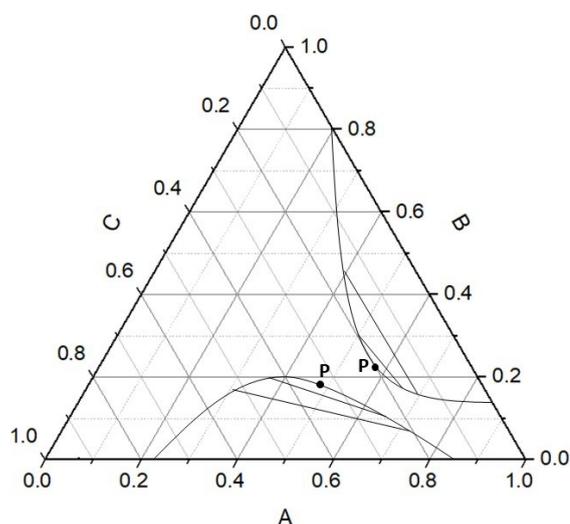


Fonte: Adaptado de Sandler, 2006.

A curva binodal é a curva que separa a região de uma e duas fases de um sistema (KORETSKY, 2012, p. 358). As retas internas à curva binodal representam as linhas de amarração ou *tie-lines* que caracterizam duas fases em equilíbrio. O ponto crítico P é uma linha de amarração em que a composição de ambas as fases em equilíbrio é igual.

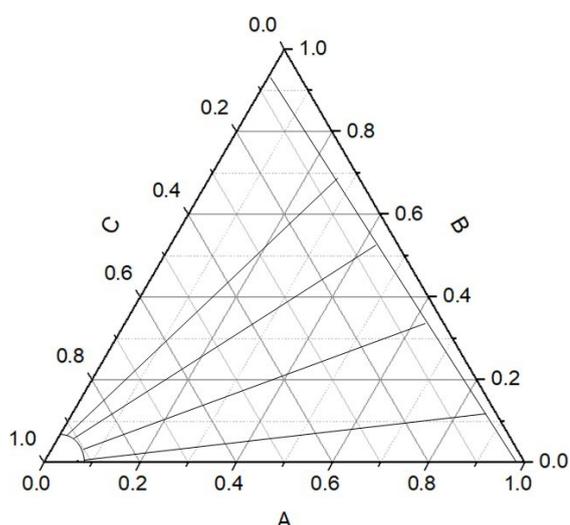
Existem três principais tipos de curvas binodais, geralmente caracterizados pelo número de pares miscíveis que a constituem. São eles: tipo I – um par parcialmente miscível (Figura 2); tipo II – dois pares parcialmente miscíveis (Figura 3) e tipo III – três pares parcialmente (Figura 4).

Figura 3. Diagrama ternário do tipo II



Fonte: Adaptado de Sandler, 2006.

Figura 4. Diagrama ternário do tipo III



Fonte: Adaptado de Sandler, 2006.

Coefficiente de partição

De acordo com Sandler (2006), quando um gás, líquido ou sólido é adicionado a dois solventes parcialmente miscíveis ou completamente imiscíveis, este irá dependendo da quantidade de soluto presente, partir-se ou dissolver-se desigualmente entre duas fases líquidas.

Assim sendo, o coeficiente de partição de um soluto entre duas fases líquidas coexistentes em dados experimentais pode ser usualmente calculado pela divisão da concentração do soluto nas duas fases como mostra a Equação 1:

$$K = \frac{C_{s,I}}{C_{s,II}} \quad (1)$$

sendo K o coeficiente de partição, $C_{s,I}$ a concentração do soluto na fase I (orgânica) e $C_{s,II}$ a concentração do soluto na fase II (aquosa).

Em posse dos valores de K pode-se avaliar que:

- se $K > 1$, há maior afinidade do soluto pela fase rica em orgânico;
- se $K < 1$, há maior afinidade do soluto pela fase rica em água;
- se $K = 1$, há afinidade por ambas as partes.

METODOLOGIA

A construção da curva binodal foi realizada em duas etapas: uma etapa rica em butanol e outra rica em água, nas temperaturas de 333K e 353K. Primeiramente, conectou-se a célula de equilíbrio ao banho termostático regulado na temperatura desejada. Após atingir esta temperatura, seguiram-se dois caminhos distintos para a fase rica em butanol e a fase rica em água.

Para iniciar a fase rica em butanol, o ácido fora solubilizado neste em diversas concentrações, mantendo-se a mistura em agitação constante. Para atingir o equilíbrio, caracterizado pela aparição de coloração leitosa ao sistema, acrescentou-se uma massa conhecida de água até notar-se a mudança na turbidez da solução. Dessa forma, obteve-se um dos pontos da curva binodal. Para demais pontos, adicionou-se butanol para tornar a mistura novamente homogênea (sem coloração) e, em seguida, iniciou-se novamente o processo da adição de água até que a mistura se tornasse leitosa. O processo foi repetido até atingir-se a máxima concentração de ácido no sistema.

Para a fase rica em água, por sua vez, foi realizado o mesmo procedimento. Mantendo-se a agitação constante, solubilizou-se ácido em água e posteriormente foi adicionado butanol à solução com a finalidade de se obter coloração turva. Em seguida fora adicionada uma quantidade de água para o reaparecimento do coloração não turva. É importante ressaltar que todas as quantidades adicionadas de água e ácido foram avaliadas em massa e determinadas de acordo com a temperatura do experimento.

Com a finalidade de construir a linha de amarração foram utilizadas soluções de concentração de 10, 15, 25, 40 e 50% (massa/massa) de ácido em butanol, adicionando a mesma quantidade de água na temperatura de 333K e 353K.

A mistura permaneceu em agitação durante 40 minutos e, após este período, ficou em repouso por 3 horas. Passado esse tempo, foram retiradas alíquotas de 4 mL da parte inferior e superior da célula e realizou-se a titulação com NaOH (0,1 mol/L). O procedimento foi realizado em duplicata. Do valor encontrado da concentração de ácido na solução, foram calculados os pontos das linhas de amarração, que posteriormente foram utilizados para o cálculo dos coeficientes de partição.

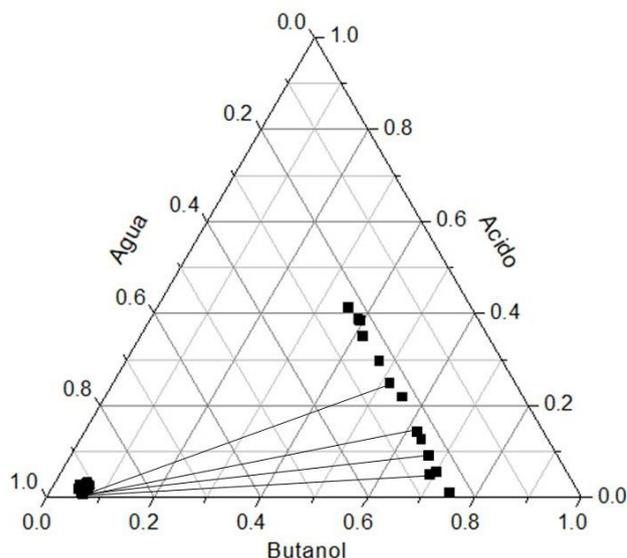
Devido a um indício de reação química que ocorrera na temperatura de 353K, necessitou-se uma melhor análise para compreensão do fenômeno que ali aconteceu. Para analisar a composição da mistura ternária, utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho. Uma mistura com 60% de ácido em butanol com posterior adição de água foi preparada da mesma maneira que nos experimentos de linha de amarração. Em seguida, procedeu-se à separação das fases formadas, assim como o processo de decantação descrito acima. A amostragem das fases fora realizada por meio de seringa e essas amostras foram analisadas no espectrômetro de infravermelho (marca BRUKER modelo ALPHA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diagrama Ternário

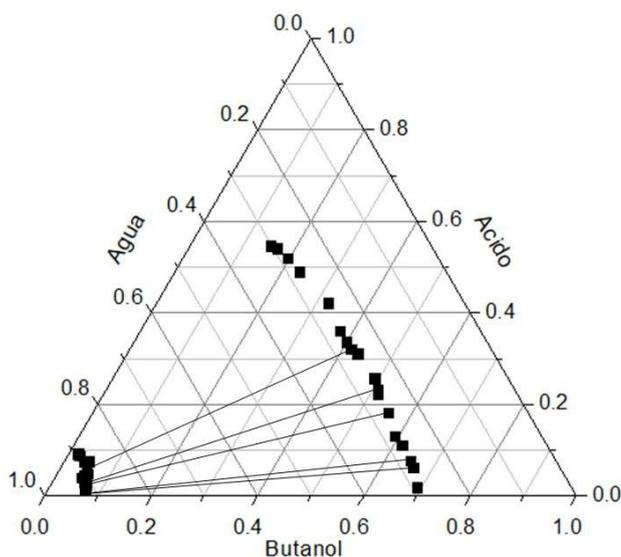
Para o estudo inicial do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário de ácido salicílico, butanol e água, foram construídos os diagramas ternários de acordo com o método apresentado de construção da curva binodal e das linhas de amarração. Estes diagramas estão representados nas Figuras 5 e 6 para a temperatura de 333K e 353K respectivamente.

Figura 5. Diagrama ternário a 333K



Fonte: Dos autores, 2019.

Figura 6. Diagrama ternário a 353K



Fonte: Dos autores, 2019.

Em ambos os diagramas foi identificado um comportamento das curvas binodais correspondente a um diagrama ternário do tipo III (como exemplificado na Figura 4). Dessa forma, essa mistura ternária contém três pares parcialmente miscíveis. Este mesmo padrão de diagrama para um sistema semelhante foi observado por ZHU et al. (2012).

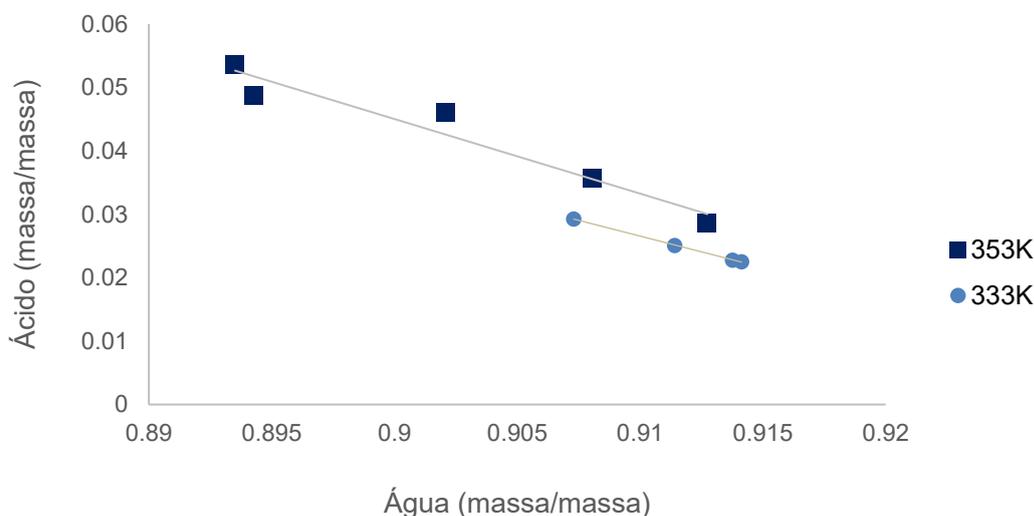
Pode-se notar pelas Figuras 5 e 6 que a curva binodal não foi possível de ser concluída. Este fato ocorreu devido a limitação da reação química de esterificação do

ácido salicílico que foi distinta em cada temperatura: para 333K em aproximadamente 45% de ácido e para 353K, por volta de 60%.

Solubilidade

Para avaliar a influência da água na solubilidade da mistura, selecionou-se os dados de fração mássica de butanol constante para plotar a fração mássica do ácido com a fração mássica da água. Dessa forma, obteve-se o gráfico apresentado na Figura 7 para as duas temperaturas estudadas.

Figura 7. Influência da água na solubilidade a 333K e 353K.



Fonte: Dos autores, 2019.

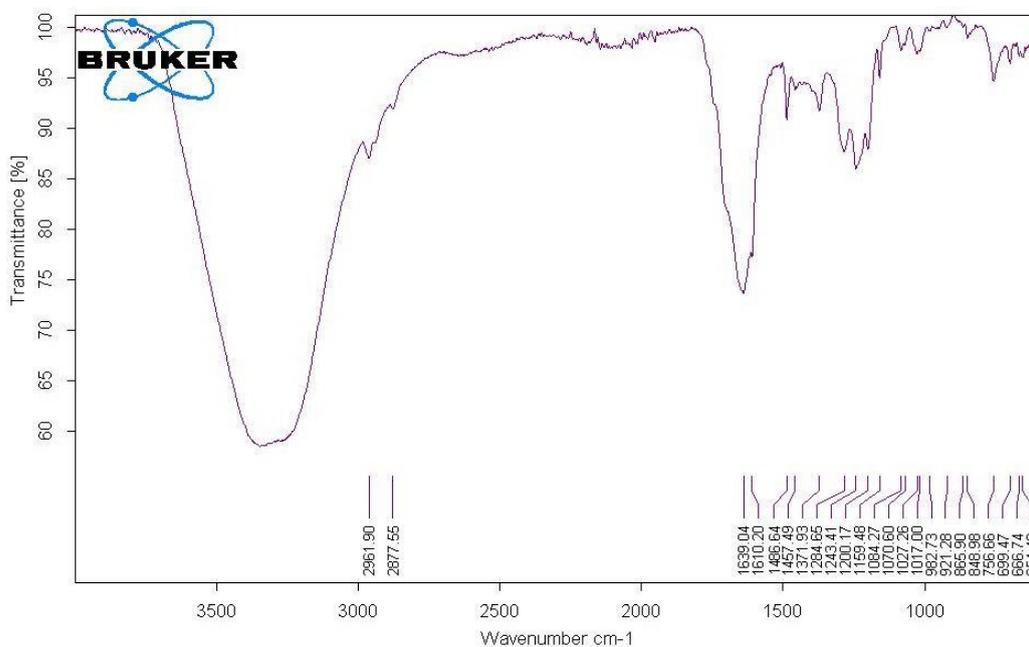
Em ambas as temperaturas pode-se notar um comportamento semelhante. À medida que se aumenta a fração de ácido no sistema, uma menor quantidade de água é requerida para alcançar o equilíbrio, comportamento análogo ao observado por Coelho (2018) trabalhando com ácido salicílico. Ainda trabalhando com um sistema similar, empregando ácido acético, Silva et al. (2017) observaram o mesmo comportamento. Esse comportamento é evidenciado para os dados com uma baixa concentração de ácido, que foram os dados obtidos para a curva binodal do diagrama ternário

Em altas concentrações de ácido, notou-se um aumento da densidade da

mistura ternária e uma leve turbidez em uma das fases (verificado nos experimentos da linha de amarração) que são indícios da ocorrência da reação de esterificação para formação de ésteres salicílicos. Os resultados sugerem que uma concentração alta de ácido e butanol em temperaturas elevadas seria uma condição que possibilita a ocorrência desta reação. Tal fato explicaria, por exemplo, a diferença de comportamento para concentrações acima de 50% de ácido em butanol, impossibilitando estudar os pontos do equilíbrio na curva binodal nessas condições.

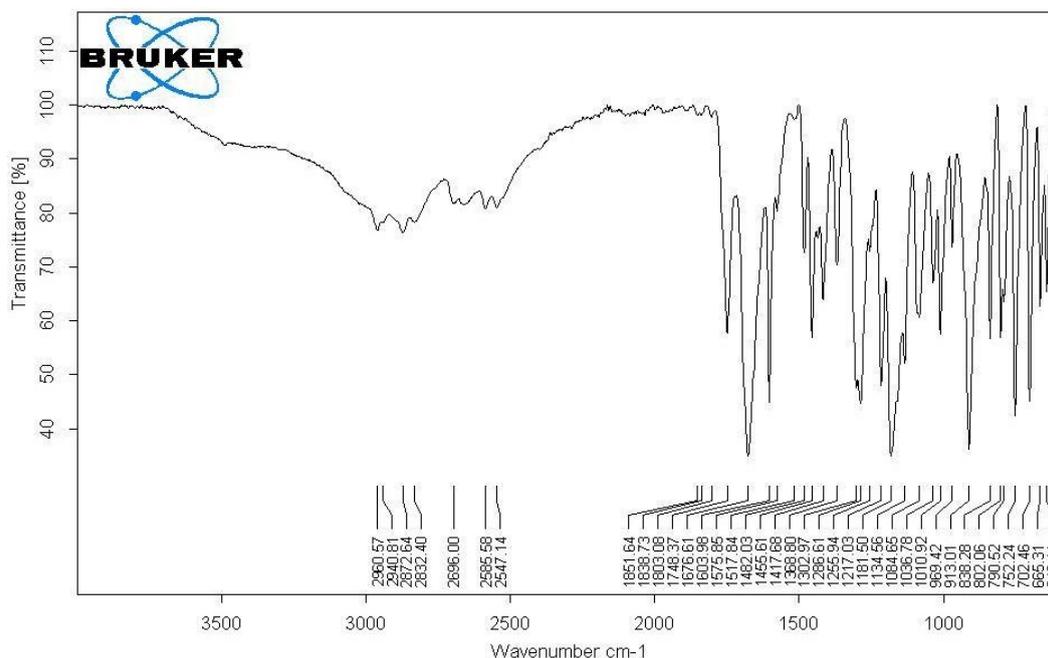
Para verificar uma possível formação de um éster salicílico, foi realizado uma análise por infravermelho do teste de 60% de butanol na temperatura de 353K, onde foram obtidas duas fases. As fases superior e inferior foram coletadas com auxílio de uma seringa e, após análise, obteve-se os espectros das Figuras 8 e 9.

Figura 8. Espectro da fase superior



Fonte: Dos autores, 2019

Figura 9. Espectro da fase inferior



Fonte: Dos autores, 2019.

De acordo com Pavia (2009), as bandas entre 2961 e 2877 cm^{-1} , presentes no espectro da Figura 9, representam o grupo O-H, que indica a presença do butanol na mistura que era esperado visto que a fase superior é rica do composto menos denso.

Na Figura 10 pode-se notar picos fortes na banda de aproximadamente 1750 cm^{-1} que, também, segundo Pavia (2009), representa o grupo C=O e picos na banda entre 1300 e 1000 cm^{-1} respectivo ao grupo C-O presente em ésteres, confirmando o indício da formação de um éster salicílico através da reação de esterificação. Acredita-se que é referente ao salicilato de butila, pelas substâncias presentes, sabendo que o espectro dos ésteres salicílicos é semelhante.

Coeficiente de Partição

Em adição, calculou-se o coeficiente de partição de acordo com a Equação 1. Seus valores estão representados na Tabela 1.

Tabela 1. Coeficiente de partição

Temperatura (K)	Ácido/butanol (%)	Ácido (%)	Coeficiente de Partição	Desvio Padrão
333	10	5	11,283	0,143
	15	8	13,166	0,518
	25	14	8,340	0,796
	40	25	13,220	0,275
	50	-	-	-
353	10	5	5,547	0,420
	15	8	3,031	0,555
	25	14	3,263	0,160
	40	25	6,841	0,034
	50	33	5,145	0,044

Fonte: Dos autores, 2019.

De acordo com os cálculos realizados verifica-se que os valores obtidos para o coeficiente de partição são significativamente maiores do que 1, sendo assim infere-se que a afinidade do ácido é maior pela fase orgânica (neste experimento representado pela fase rica em butanol). Tal fato é condizente com o encontrado na Figura 7 que relata que o comportamento do ácido com a água é inversamente proporcional, evidenciado pela reta decrescente, ou seja, ao passo que se eleva a fração mássica de ácido salicílico no sistema, uma menor quantidade de água é demandada no equilíbrio.

Analisando, também, pelo quesito da polaridade no qual as moléculas tendem a serem atraídas pelas de mesma polaridade, pode-se dizer que este comportamento era esperado. O ácido e butanol podem ser considerados apolares devido a suas longas cadeias aromáticas e a água, por sua vez, é composto polar na mistura ternária o que gera por princípio a maior afinidade dos apolares (ácido e butanol).

CONCLUSÕES

Os dados obtidos serviram para enriquecer a literatura frente a processos industriais que necessitam conhecimento de dados de solubilidade e comportamento dos componentes na mistura ternária em questão.

Através desse trabalho foi possível compreender o comportamento da

solubilidade do ácido salicílico em equilíbrio com um solvente orgânico (butanol) e água em diversas concentrações.

Os resultados corroboram com a literatura (COELHO, 2018) no sentido de a solubilidade do ácido ter aumentado com o incremento da temperatura.

Observa-se também pelos resultados que não é possível estudar o equilíbrio desta mistura ternária em altas concentrações de ácido a altas temperaturas, devido a possível ocorrência da reação de esterificação. Tal fato pôde ser comprovado pelo teste do infravermelho realizado, com a possível formação de esteres salicílicos..

Pelo coeficiente de partição foi possível concluir a afinidade do ácido salicílico pela fase rica no composto orgânico, que neste estudo foi representado pelo butanol.

REFERÊNCIAS

- BERNARDES, E. A.; BRUNETTO, R. S.; FRANCO JÚNIOR, M. R. **Coeficientes de atividades a diluição infinita aplicados ao estudo da poluição aquática.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 15º, 2004, Curitiba. *Anais do XV COBEQ* Curitiba: UFPR, 2004. p. 1-8.
- COELHO, I. L. **Estudo da solubilidade do ácido salicílico em misturas de solventes em função da temperatura.** In: *JORNADA INTEGRADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO 4*, Uberaba, 2018.
- HACKBART, L. M.; JÚNIOR, L. F. L. L. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol/água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica.** 2007. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Térmicos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para engenharia química.** Rio de Janeiro (RJ): LTC, 2012. 502 p., il. Inclui índice. ISBN 9788521615309 (broch.).
- LOPES, R. **Aspirina: aspectos culturais, históricos e científicos.** 2011. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- MALAGONI, R. A.; JÚNIOR, M. R. F. **Determinação Experimental da Solubilidade de Orgânicos em Água** 2006. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- PAVIA, D.L et al. **Química Orgânica Experimental: Técnicas em escala pequena;** Porto Alegre; Ed. Bookman; 2a Edição, 2009; 738-769.

- PEREIRA, M. A. P.; AZNAR, M. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Aquosos Eletrolíticos com Álcoois Secundário e Terciário** 2001. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- RAN, Y.; HE, Y.; YANG, G.; JOHNSON, J. L. H.; YALKOWSKY, S. H. **Estimation of aqueous solubility of organic compounds by using the general solubility equation.** *Chemosphere*, v. 48, p. 487-509, 2002.
- SANDLER, S. I. **Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics.** 4th ed. Hoboken: J. Wiley, c2006. xiv, 945 p.
- SILVA, V.Q. et al. **Determinação de dados de equilíbrio líquido - líquido e volume molar das misturas envolvendo água, ácido acético, butanol, acetato de etila e etanol.** In: Anais do VI Seminário de Iniciação Científica do IFNMG. Anais Almenara(MG) IFNMG - Campus Almenara, 2017. Disponível em: <<https://www.even3.com.br/anais/sic/45738-DETERMINACAO-DE-DADOS-DE-EQUILIBRIO-LIQUIDO---LIQUIDO-E-VOLUME-MOLAR-DAS-MISTURAS-ENVOLVENDO-AGUA-ACIDO-ACETICO->>. Acesso em: 28/04/2021 17:26
- ZHU, Z., LIU, Y., WANG, Y. **Liquid-liquid equilibrium for the ternary system of 1-butanol+3-methyl-1-butanol+water at different temperatures.** *Fluid Phase Equilibria*, 335, 14–19, 2012. doi:10.1016/j.fluid.2012.08.012.