



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

PARTIÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS EM SISTEMA BIFÁSICO CONSTITUÍDO DE N-PROPANOL + NaOH + ÁGUA EM DIFERENTES TEMPERATURAS

VIEIRA, F. M.¹, LIMA A.S.² e SANTANA, M. H. A.¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos

² Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa - ITP
E-mail para contato: fabianemvieira@hotmail.com

RESUMO – *O objetivo desse trabalho foi verificar a capacidade de partição dos ácidos húmicos por extração líquido-líquido em um sistema formado a partir de n-propanol, NaOH e água, e a influência da temperatura no processo de separação. A construção da curva binodal pela metodologia proposta por Merchuk, permitiu escolher concentrações para a formação do sistema bifásico. O menor coeficiente de partição obtido foi de 0,013 e a maior recuperação de 99,282%.*

1. INTRODUÇÃO

As substâncias húmicas (SH) são complexantes de origem natural resultantes da decomposição da matéria orgânica presente no solo mediante ação de intempéries físicos, químicos e biológicos. Tais substâncias são classificadas em três grupos com base na solubilidade: ácidos fúlvicos (AFs), solúveis em meio ácido e alcalino, ácidos húmicos (AHs) solúveis em meio alcalino, parcialmente solúveis em água e insolúveis em meio ácido e huminas, insolúveis em qualquer faixa de pH (Cooper, 1999).

AHs são moléculas anfífilas com grande quantidade de grupos funcionais fenólicos e carboxílicos, que compõem as suas porções hidrofílica e hidrofóbica (Terashima *et al.*, 2004). Esses grupos são responsáveis por várias propriedades farmacológicas tais como antifúngica, antioxidante, anti-inflamatória, dentre outras, que tornam os AHs de grande interesse para aplicações farmacêuticas (Junek *et al.*, 2009).

Atualmente os AHs comerciais são extraídos principalmente de fontes não renováveis de carbono, como a turfa e o carvão mineral. A obtenção de AH a partir de fontes renováveis de carbono foi estudada por Motta e Santana (2014) a partir da fermentação submersa ou em estado sólido utilizando linhagens de *Trichoderma reesei* ou *viridiae*, e o fruto vazio da palma, um resíduo agroindustrial abundante no Brasil e em países produtores do óleo de palma, como substrato.

A recuperação dos AHs das várias fontes é normalmente feita por extração, que utiliza diferenças de pH e reagentes químicos que podem alterar a sua estrutura e consequentemente a sua funcionalidade nas aplicações (Saito e Seckler, 2014).



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

Neste contexto, a busca por processos menos agressivos de extração torna-se interessante principalmente para as aplicações farmacêuticas. A extração líquido-líquido consiste em um método clássico de extração utilizada em diferentes aplicações industriais. Pode-se combinar reagentes menos agressivos que sirvam para a extração de biomoléculas, destacando-se os sistemas formados de álcoois hidrofílicos e sais, devido à sua baixa viscosidade e custo (Han, 2003).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O n-propanol e o hidróxido de sódio utilizados foram obtidos da Merck e Êxodo Científica, respectivamente. Todos os reagentes utilizados apresentavam grau de pureza de, no mínimo, 98%. Os AHs utilizados provenientes de turfa foram obtidos da Sigma-Aldrich®. Água destilada foi utilizada para a formação dos sistemas bifásicos (SBs).

2.2. Construção do Diagrama de Fases

O diagrama de fases do SB, composto de n-propanol + NaOH + água, foi construído a partir de dados experimentais obtidos por gravimetria, conforme o método proposto por Merchuk *et al.* (1998). A variação máxima da balança foi $\pm 1,0 \times 10^{-4}$ g. Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente. Soluções aquosas de NaOH (30%) e n-propanol (80%) foram previamente preparadas. Em seguida adicionou-se gota a gota a solução de NaOH à solução de n-propanol até que fosse possível detectar visualmente o ponto de turvação da mistura, que corresponde à região bifásica. Em seguida adicionou-se água até que a solução se tornasse límpida, sendo possível observar a região monofásica. Repetiu-se o protocolo de turvação e desturvação da mistura até que fossem obtidos pontos suficientes para a construção da curva binodal.

Os dados da curva binodal foram ajustados pelo programa SigmaPlot a partir da equação de Merchuk *et al.* (1998). Foram construídas 3 linhas de amarração nas seguintes concentrações de n-propanol/ NaOH: 30% / 4,5%, 35% / 5% e 35% / 6%. Os sistemas foram deixados em repouso por 3 horas até que houvesse separação completa das fases. Após esse procedimento as fases de topo e fundo foram pesadas e seu volume medido, calculando-se posteriormente suas composições com auxílio do programa MATLAB.

2.3. Partição do Ácido Húmico no Sistema

Foram selecionados três pontos de mistura na região bifásica n-propanol/ NaOH: 30/5% m/m%, 35/5% m/m% e 35/6% m/m%. O SB foi preparado em tubos de centrífuga de 15 mL, tendo sido pesada em cada tubo a quantidade adequada de cada componente do sistema, incluindo os AHs provenientes de solução alcalina previamente preparada. Após pesagem do sistema os tubos foram vigorosamente agitados e deixados por 3h à 15, 25 e 35 °C para que os AHs se partissem entre as fases. Em seguida as fases foram cuidadosamente separadas com o auxílio de uma seringa com agulha e seu volume foi determinado.

As concentrações dos AHs fases de topo e fundo foram determinadas mediante leitura da absorbância a 350nm utilizando um espectrofotômetro (Thermo Electron Corporation -

Genesys 6) e utilização de curva de calibração previamente preparada.

O coeficiente de partição dos AHs (K_{AH}) foi determinado a partir da relação entre as suas concentrações nas fases de topo (C_T) e fundo (C_F). A porcentagem de recuperação foi determinada utilizando a Equação (2).

$$K_{AH} = C_T / C_F \quad (1)$$

$$R_{AH} = 100 / \left[1 + \left[1 / \left(V_T / V_F \times K_{AH} \right) \right] \right] \quad (2)$$

Onde V é o volume de cada fase e R_{AH} é a recuperação de AHs na fase de fundo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados experimentais obtidos foram utilizados para a para construção da curva binodal apresentada na Figura 1. A curva binodal, construída à 25 °C aproximadamente. Pode-se observar que, acima da curva tem-se a região bifásica e abaixo tem-se a região monofásica.

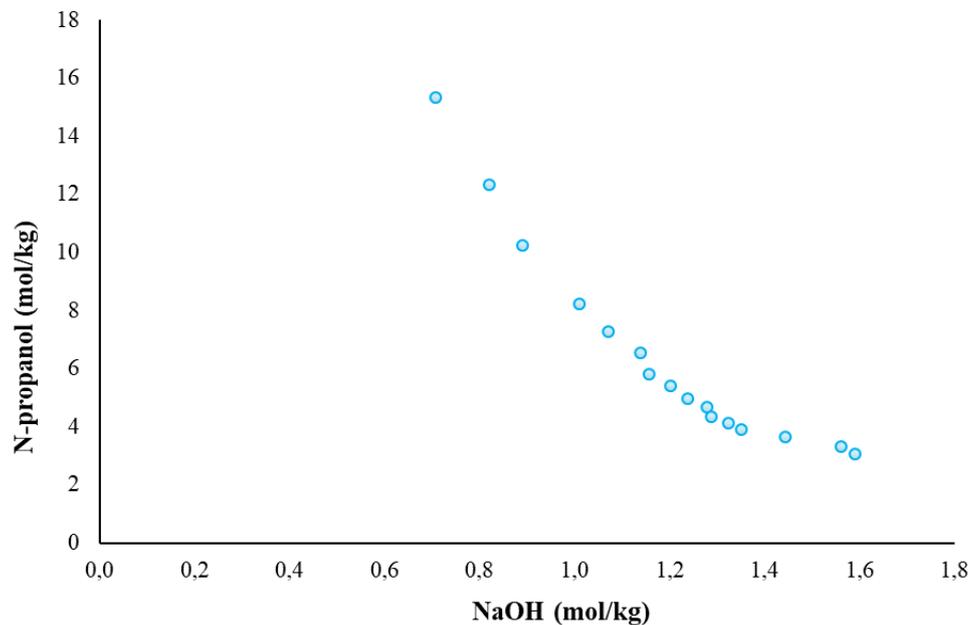


Figura 1 – Curva binodal do sistema constituído por NaOH, n-propanol e água.

A partir da curva binodal obtida, a influência da temperatura foi estudada nas concentrações dos sistemas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Partição do AH em função das concentrações e temperaturas dos sistemas.



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

Temperatura	Concentração n-propanol/NaOH	Coefficiente de partição (K)	Recuperação (R _{AH})
15°C	30% - 5%	0,105 ± 0,136	93,542
	35 % - 5%	0,008 ± 0,001	99,212
	35% - 6%	0,040 ± 0,045	96,260
25°C	30% - 5%	0,091 ± 0,121	94,600
	35 % - 5%	0,037 ± 0,001	97,531
	35% - 6%	0,016 ± 0,018	98,502
35°C	30% - 5%	0,013 ± 0,005	99,282
	35 % - 5%	0,031 ± 0,034	97,094
	35% - 6%	0,013 ± 0,004	98,770

Os resultados da Tabela 1 mostram que a recuperação não é drasticamente influenciada pela temperatura, sendo eficiente em todas elas. Observa-se que a recuperação em diferentes temperaturas e concentrações do sistema são altas, assim como o K é baixo, caracterizando uma boa partição dos AHs nos sistemas. Também foi possível observar com a variação da temperatura, que a recuperação varia com a concentração. Os AHs particionam-se, preferencialmente para a fase rica em NaOH, que consiste na fase de fundo do sistema formado. O menor coeficiente de partição (0,013) e a maior recuperação (99,282%) foram observados à temperatura de 35°C.

4. REFERÊNCIAS

- COOPER, R. J. Humic substances and their potential for improving turfgrass growth. *Soils*. p. 9 – 13, 1999.
- HAN, J.; WU, Y.; XIANG, Y.; WANG, Y.; MA, J; HU, Y. Liquid – liquid equilibria of hydrophilic alcohol + sodium hydroxide + water systems: Experimental and correlation. *Thermochimica Acta*. v. 566 p. 261 – 267, 2003.
- MERCHUK, J.C.; ANDREWS, B.A.; ASENJO, J.A. Aqueous two-phase systems for protein separation: studies on phase inversion, *J. Chromatogr. B*, v. 711, p. 285 – 293, 1998.
- MOTTA, F. L., SANTANA, M. H. A. Comparison of humic acids production by *Trichoderma viride* and *Trichoderma reesei* using the submerged fermentation of oil palm empty fruit bunch. *Journal of Microbiology and Biotechnology*. v. 13, p. 1067–1074, 2014.
- SAITO, B.; SECKLER, M. M. Alkaline extraction of humic substances from peat applied to organic-mineral fertilizer production. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 31, p. 675 – 682, 2014.
- TERASHIMA, M.; FUKUSHIMA, M.; TANAKA, S. Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects*. v. 247, p. 77-83, 2004.
- JUNEK, R.; MORROW, R.; SCHOENHERR, J.I.; SCHUBERT, R.; KALLMEYER, R.; PHULL, S.; KLÖCKING, R. Bimodal effect of humic acids on the LPS-induced TNF- α release from differentiated U937 cells. *Phytomedicine* 16. v. 54, p. 470–476, 2009.