



Estudo da partição de ácido propanóico e ácido láctico em sistemas bifásicos baseados em solvente eutético profundo hidrofóbico (HDES): efeito da cadeia carbônica do ácido e dos formadores do HDES

Ronaldo T. Godoy (PG)*, Lohayne L. B. S. Nascimento (PQ), Dhenife I. Martins (PG), Gabriel M. D. Ferreira (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto, MG, Brasil.

* ronaldo.godoy@aluno.ufop.edu.br

RESUMO

A química verde busca desenvolver produtos e processos capazes de reduzir ou eliminar substâncias nocivas à saúde e ao meio ambiente, promovendo, entre outras estratégias, a substituição de solventes orgânicos convencionais, frequentemente tóxicos, por alternativas mais seguras, como os solventes eutéticos profundos. Neste estudo, sistemas bifásicos formados por solventes eutéticos profundos hidrofóbicos (HDES) e água foram estudados a fim de investigar o comportamento de distribuição de ácido propanoico ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH})$) e ácido láctico ($(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH})$). Os HDES foram obtidos pelas misturas equimolares (1:1) de mentol + ácido decanoico ou timol + ácido decanoico, sendo possível investigar, além do efeito da cadeia carbônica do ácido particionado, o efeito dos constituintes do HDES sobre o comportamento de distribuição. O estudo deste tipo de sistema é importante no contexto de desenvolver novas alternativas promissoras, versáteis e ambientalmente seguras para aplicações em processos de separação sustentáveis.

Palavras-chave: Química verde, Solvente eutético profundo hidrofóbico, sistema bifásico, extração.

Introdução

A química verde tem como principal objetivo desenvolver produtos e processos que minimizem ou eliminem o uso e a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente. Alinhados a esses princípios, os solventes eutéticos profundos (DES) e suas variantes hidrofóbicas (HDES) têm se destacado como alternativas mais sustentáveis em relação aos solventes orgânicos convencionais. Isso se deve à baixa toxicidade, menor custo, boa estabilidade e ampla aplicabilidade em processos de extração, catálise e separação de compostos, demonstrando versatilidade em áreas como química ambiental, farmacêutica e recuperação de metais (1,2). Uma característica marcante dos DES é a expressiva redução do ponto de fusão da mistura em comparação aos seus componentes puros, viabilizando seu uso em temperatura ambiente. Ao serem combinados com água, os HDES levam à formação de sistemas bifásicos, com elevado potencial para uso em processos de separação e extração de solutos (3). Além da ampla gama de HDES disponíveis, a versatilidade de sistemas bifásicos baseados nesses solventes pode ser ampliada pela presença de coadjuvantes. Neste estudo, sistemas bifásicos formados por HDES e água foram estudados para investigar o comportamento de distribuição dos ácidos propanoico e láctico, os quais podem atuar como coadjuvantes em processos de extração e separação de analitos específicos.

Metodologia

Os HDES mentol + ácido decanoico e timol + ácido decanoico foram preparados a partir de misturas equimolares de seus componentes puros, sob agitação a 50 °C. Em seguida, 1,0 g de HDES foi misturado com 1,0 g de uma solução aquosa de ácido propanoico ou ácido láctico, em diferentes concentrações, levando à formação de um sistema bifásico. A mistura obtida foi agitada em vórtex e, em seguida, levada a um banho termostatzado a 25 °C, onde permaneceu por 24 horas, a fim de garantir o equilíbrio entre as fases. Após esse período, coletou-se a fase inferior, correspondente à fase aquosa, a qual foi titulada com uma solução padronizada de hidróxido de sódio para determinar a concentração de equilíbrio do ácido nessa fase. Por balanço de massa, determinou-se a concentração do ácido na fase HDES. O coeficiente de distribuição (D) do ácido no sistema bifásico foi obtido pela razão entre a concentração de ácido na fase HDES e na fase aquosa.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os valores de coeficiente de distribuição dos ácidos estudados em função da concentração inicial de ácido na fase aquosa.

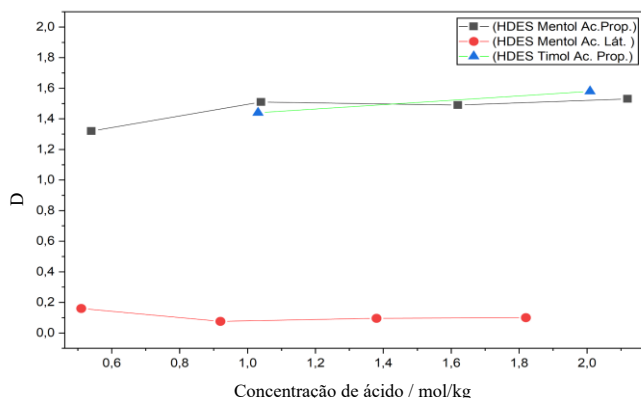


Figura 1: Coeficientes de distribuição dos ácidos propanoico e láctico em sistemas bifásicos baseados em HDES, em função da concentração inicial de ácido na fase aquosa.

De forma geral, observa-se que, independentemente do ácido particionado e do tipo de HDES utilizado na obtenção do sistema bifásico, os valores de D permaneceram constantes com a quantidade de ácido particionada no sistema, indicando que as interações intermoleculares que dominaram o processo de distribuição foram puramente entre os componentes das fases e os analitos particionados, sem efeitos de interações analito-analito.

A fim de investigar o efeito da cadeia carbônica do ácido sobre seu comportamento de distribuição no sistema, a partição dos ácidos propanoico e láctico foi avaliada no sistema baseado no HDES mentol + ácido decanoico. Como é observado, enquanto o ácido láctico apresentou valores de D menores que 1, concentrando-se preferencialmente na fase aquosa, o ácido propanoico apresentou valores de D maiores que 1, concentrando-se preferencialmente na fase HDES. Os ácidos propanoico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) e láctico ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) diferem entre si pela presença de uma hidroxila no carbono 2 do ácido láctico, o que confere a este uma maior hidrofiliabilidade e favorece sua solvatação por moléculas de água. Ao mesmo tempo, interações hidrofóbicas entre os componentes do HDES e a cadeia carbônica do ácido propanoico devem ser a principal força motriz para a concentração preferencial desse ácido na fase HDES.

A fim de investigar o efeito da natureza dos formadores do HDES sobre a partição dos ácidos, a partição do ácido propanoico foi investigada também no sistema bifásico formado pelo HDES timol + ácido decanoico. Nota-se que a substituição do mentol pelo timol não alterou o comportamento de distribuição desse ácido, indicando que a aromaticidade do anel (Figura 2) não afeta significativamente as interações intermoleculares entre o timol (ou mentol) e o ácido propanoico. Ou seja, a partição não deve ser regida por uma interação específica do ácido propanoico com o anel do mentol/timol.

A fim de melhor compreender a dinâmica das interações intermoleculares envolvidas na partição de ácidos orgânicos nos sistemas bifásicos de interesse, estudos com novos ácidos serão realizados, assim como análises do teor de água presente na fase HDES serão conduzidas. Essas informações serão essenciais para subsidiar melhorias na formulação de novos sistemas bifásicos baseados em HDES que tenham ácidos de cadeia curta como coadjuvantes e que possam atuar na modulação de partição de analitos de interesse tecnológico.

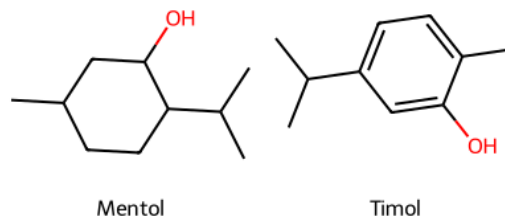


Figura 2: Estruturas químicas do mentol e do timol.

Conclusões

Nossos resultados demonstraram que a substituição de timol por mentol na formação do HDES usado para obter o sistema bifásico influenciou pouco a partição do ácido propanoico, ao passo que o aumento da hidrofiliabilidade do ácido, pela presença adicional de um grupo hidroxila em sua cadeia carbônica, afetou significativamente essa partição, resultando na inversão do comportamento de distribuição do ácido entre as fases. Estudos dessa natureza são estratégicos para compreender as principais interações intermoleculares envolvidas no processo de partição. Em um contexto prático, o estudo de tais sistemas oferece subsídios para a obtenção de novos sistemas bifásicos com potencial para futuras aplicações em separações sustentáveis e em processos industriais voltados à redução do impacto ambiental.

Agradecimentos

CNPq, UFOP, CAPES, FAPEMIG.

Referências

- Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (3), 1232-1285.
- Zainal-Abidin, M. H.; Hayyan, M.; Wong, W. F. Hydrophobic deep eutectic solvents: Current progress and future directions. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *97*, 142-162.
- Cao, J.; Chen, L.; Li, M.; Cao, F.; Zhao, L.; Su, E. Two-Phase Systems Developed with Hydrophilic and Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Simultaneously Extracting Various Bioactive Compounds with Different Polarities. *Green Chem.* **2018**, *20* (8), 1879-1886.