

## DISEÑO DE SOLVENTES CON ASOCIACION

Scilipoti, J.A. <sup>(1)</sup>, Cismondi, M. <sup>(1)</sup>, Andreatta, A.E. <sup>(1,2)</sup>, Brignole, E.A. <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> IDTQ- Grupo Vinculado PLAPIQUI – CONICET- FCEFYN – Universidad Nacional de Córdoba, X5016GCA, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina.

<sup>(2)</sup> UTN, Fac. Reg. San Fco. Av. de la Universidad 501, 2400, San Francisco, Córdoba, Argentina.

<sup>(3)</sup> PLAPIQUI - Universidad Nacional del Sur - CONICET, Bahía Blanca, Argentina

E-mail: ebrignole@plapiqui.edu.ar

### INTRODUCCIÓN

En este trabajo, el programa para el diseño molecular de solventes ECOFAC presentado por Cismondi y Brignole (2004) es actualizado para hacer frente a la separación de los compuestos orgánicos presentes en el hidrolizado del material lignocelulósico que son tóxicos para el proceso de fermentación. Para este propósito, las predicciones realizadas por ECOFAC son complementadas a fin de obtener resultados más confiables en mezclas con compuestos asociativos a través del modelo A-UNIFAC (Mengarelli *et al.*, 1999), y se extiende el algoritmo de síntesis de estructuras moleculares a la generación de compuestos aromáticos complejos, que son aquellas estructuras que suelen ser encontradas en los derivados del material lignocelulósico, muchas de ellas inhibidoras del proceso fermentativo.

Se presentan, además, nuevas predicciones realizadas por ECOFAC relacionadas con propiedades medioambientales, entre otras: coeficientes de partición octanol-agua y la solubilidad en agua de compuestos orgánicos.

### MÉTODOS

El principal inconveniente en la implementación del modelo A-UNIFAC en un algoritmo de diseño de estructuras a partir de grupos funcionales, es la identificación automática del tipo de interacción (asociación) que existirá entre los grupos presentes en la solución. Estas interacciones dependerán esencialmente del tipo de sitio y grupo asociativo considerado.

#### Caracterización de los sitios asociativos

En el modelo A-UNIFAC requiere de la definición y especificación de los sitios de asociación presentes en una molécula o grupo funcional, y la determinación de la fuerza de asociación entre estos sitios. A partir de algunas simplificaciones hechas en el modelo de asociación, Ferreira *et al.* (2005) definieron cuatro tipos de grupos asociativos, con sus respectivos sitios de asociación, con la

intención de poder utilizar el modelo en mezclas que contienen alcoholes, agua, ácidos carboxílicos, ésteres, hidrocarburos aromáticos y alcanos: grupo ácido (COOH), grupo hidróxilo (OH), grupo éster (COO) y grupo anillo aromático (Aring).

Con el objetivo de implementar las definiciones anteriores en el contexto del diseño molecular de solventes, se identificaron y caracterizaron tres tipos distintos de sitios de asociación:

I. Positivo/Negativo (+/-): característico del grupo COOH. Este sitio es capaz de asociarse con los otros dos tipos de sitios, II y III, y posee autoasociación.

II. Negativo (-): no autoasocia. Puede asociarse con los otros dos tipos de sitios; I y III.

III. Positivo (+): no autoasocia. Puede asociarse con los otros dos tipos de sitios; I y II

#### Algoritmo para el cálculo de la contribución asociativa al coeficiente de actividad

Examinando las ecuaciones del modelo A-UNIFAC, vemos que la principal dificultad para la automatización del cálculo radica en la confección de la matriz de fuerzas de asociación para la cual es necesario confeccionar las matrices de parámetros de energía y volumen de asociación. Para conseguirlo, el algoritmo encargado de esta tarea deberá examinar todas las interacciones posibles y determina, en base a las siguientes tres condiciones, si existe o no interacción (y, en consecuencia, parámetros de interacción) entre el sitio A del grupo k y el sitio B del grupo j:

- Si el sitio A es del tipo I o el sitio B es del tipo I,  $\neq 0$  y  $\neq 0$

- Si el sitio A y el sitio B son de distinto tipo,  $\neq 0$  y  $\neq 0$

- Si el sitio A es del mismo tipo que el sitio B y ese tipo no es el I,  $= 0$  y  $= 0$

Puesto que el sitio de asociación del tipo I puede tanto autoasociar como asociar con cualquiera de los otros dos tipos de sitios, los parámetros de asociación cuando esté presente un sitio de este tipo serán siempre distintos de cero. También puede verse que, según la caracterización de

sitios y sus capacidades para asociar, sitios de distinto tipo siempre podrán asociarse y, por lo tanto, sus parámetros de asociación serán distintos de cero. Solo en el caso en que se consideren dos sitios idénticos (con excepción del sitio tipo I), los parámetros de asociación serán iguales a cero.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Entre las estructuras seleccionadas por ECOFAS en el problema de extracción de vainillina, uno de los compuestos tóxicos, encontramos las siguientes: 1-Butanol, Valeraldehído, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Hexanal, 1-Heptanol, 1-Octanol, Butirato de metilo y Acetato de etilo.

**Tabla 1. MOLDES Invertido en la evaluación del rendimiento del etil acetato y el 1-pentanol como solventes para la detoxificación. Comparación de sus coeficientes de distribución.**

Grupos que participan en la síntesis:				
(CH <sub>2</sub> ), (CH=CH), (CH <sub>2</sub> CO), (CH <sub>2</sub> COO), (CH <sub>2</sub> O), (FCH <sub>2</sub> O), (CH <sub>3</sub> ), (OH), (COOH), (CHO), (ACH), (AC), (ACOH)				
Solutos	UNIFAC		A-UNIFAC	
	Acetato de etilo (6.48)*	1-Pentanol (3.88)*	Acetato de etilo (6.22)*	1-Pentanol (2.34)*
Ácido acético	0.33	0.81	0.22	0.39
Ácido p-hidroxibenzóico	1.97	4.93	6.34	2.48
Vainillina	1.15	1.98	13.43	2.13
Ácido 3,4-dihidroxibenzóico	0.12	0.73	0.92	0.15
Ácido ferúlico	10.81	10.34	29.92	28.21
Ácido metilpropanedióico	0.09	0.43	0.05	0.095
Fenol	24.51	24.52	101.93	29.34

\*Pérdida de solvente

Existe, en la serie de los n-alcoholes, una compensación entre el coeficiente de distribución en el tipo de compuestos a separar y la pérdida de solvente; a medida que crece el tamaño de la cadena parafínica, disminuyen el valor de pérdida de solvente como así también el coeficiente de distribución. Entonces, se puede pensar que un solvente razonable para el problema de detoxificación es el n-pentanol debido, además de lo expuesto anteriormente, a su bajo punto de ebullición (410-412 K) y a que puede ser

extraído fácilmente del refinado acuoso. Otro potencial candidato es el acetato de etilo. Se ha reportado (Wilson *et al.*, 1989) que el acetato de etilo es un buen solvente para la detoxificación debido a la remoción en un 56% del ácido acético y a la completa extracción del furfural, vainillina y del ácido 4-hidroxibenzóico, además de encontrarse una gran cantidad de compuestos fenólicos de bajo peso molecular en el extracto. En base a estas consideraciones, elegimos al n-pentanol y al acetato de etilo para evaluar su rendimiento según el enfoque de MOLDES Invertido, enfoque que consiste en evaluar el rendimiento de un solvente en particular en la remoción de todos los solutos que pueden ser derivados del conjunto de grupos característico de los compuestos presentes en el hidrolizado de biomasa lignocelulósica. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

En la literatura, hasta el momento, existen escasos datos de equilibrio para los compuestos encontrados en la mezcla proveniente del hidrolizado de biomasa lignocelulósica. De los compuestos presentados en la Tabla 1 se encontraron datos del equilibrio solo para los sistemas agua/ácido acético/acetato de etilo (Colombo *et al.*, 1999), agua/ácido acético/1-pentanol (Fahim *et al.*, 1996) y agua/fenol/acetato de etilo (Alvarez Gonzalez *et al.*, 1986). Los coeficientes de distribución basados en estos datos son 1.73, 3.56 y 170.75, respectivamente. Las predicciones de ECOFAS se basan en relaciones de los coeficientes de actividad a dilución infinita del soluto en el solvente y en el agua, mientras que los datos experimentales se miden a concentraciones de soluto diluidas, pero finitas. Es importante destacar, además, que los coeficientes de distribución de solutos que presentan efectos de asociación varían significativamente con la concentración en la región diluida.

Si bien las predicciones deberían ser confirmadas por datos experimentales, teniendo en cuenta lo mencionado en el párrafo anterior, podemos concluir que, según los resultados obtenidos con A-UNIFAC, el acetato de etilo muestra mejores condiciones solventes para la remoción líquida de estos compuestos tóxicos que el 1-pentanol. En concordancia con estas predicciones, la extracción líquida con acetato de etilo ha demostrado mejorar el rendimiento de la fermentación por *P. stipitis* (Wilson *et al.*, 1989) debido a la extracción en un 56% de ácido acético y a la completa remoción de furfural, ácido vanilínico y al ácido 4-hidroxibenzóico. También se ha reportado que la extracción con acetato de etilo incrementa, con un factor de 12, la velocidad de consumo de glucosa del hidrolizado proveniente de pino (Clark *et al.*, 1984). El 84% de los compuestos fenólicos fueron removidos del hidrolizado de madera de Eucalyptus luego de la extracción líquida con acetato de etilo (Cruz *et al.*, 1999).

## REFERENCIAS

Alvarez Gonzalez, J. R.; Macedo, E. A.; Soares, M. E.; Medina, A. G. *Liquid-Liquid Equilibria for Ternary*



- Systems of Water-Phenol and Solvents: Data and Representation with Models.* Fluid Phase Equilib.1986, 26, 289.
- Clark, T. A.; Mackie, K. L. Fermentation Inhibitors in Wood Hydrolysates Derived from the Softwood Pinus Radiata. J. Chem. Technol. Biotechnol. Biotechnol.1984, 34, 101.
- Colombo, A.; Battilana, P.; Ragaini, V.; Bianchi, C. L.; Carvoli, G. *Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary Systems Water+ Acetic Acid+ Ethyl Acetate and Water+ Acetic Acid+ Isophorone (3, 5, 5-Trimethyl-2-Cyclohexen-1-One).* J. Chem. Eng. Data1999, 44, 35.
- Cruz, J. M.; Domínguez, J. M.; Domínguez, H.; Parajó, J. C. Solvent Extraction of Hemicellulosic Wood Hydrolysates: A Procedure Useful for Obtaining Both Detoxified Fermentation Media and Polyphenols with Antioxidant Activity. Food Chem.1999, 67, 147.
- Fahim, M. A.; Al-Muhtaseb, S. A.; Al-Nashef, I. M. *Phase Equilibria of the Ternary System Water+ Acetic Acid+ 1-Pentanol.* J. Chem. Eng. Data1996, 41, 562.
- Ferreira, O.; Macedo, E. A.; Bottini, S. B. *Extension of the A-UNIFAC Model to Mixtures of Cross-and Self-Associating Compounds.* Fluid Phase Equilib.2005, 227, 165.
- Mengarelli, A. C.; Brignole, E. a.; Bottini, S. B. *Activity Coefficients of Associating Mixtures by Group Contribution.* Fluid Phase Equilib.1999, 163, 195.
- Wilson, J. J.; Deschatelets, L.; Nishikawa, N. K. *Comparative Fermentability of Enzymatic and Acid Hydrolysates of Steam-Pretreated Aspenwood Hemicellulose by Pichia Stipitis CBS 5776.* Appl. Microbiol. Biotechnol. 1989, 31, 592.