

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Equilíbrio Líquido-Líquido
em Sistemas Nicotina + Água + Extratante**

Autora: Raquel Moreira Maduro

Orientador: Prof. Dr. Martín Aznar

Dissertação de mestrado apresentada
à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Setembro de 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M267e Maduro, Raquel Moreira
Equilíbrio líquido-líquido em sistemas nicotina + água +
extratante / Raquel Moreira Maduro.--Campinas, SP: [s.n.],
2005.

Orientador: Martín Aznar
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Análise fatorial. 3.
Termodinâmica. I. Aznar, Martín. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
III. Título.

Titulo em Inglês: Liquid-liquid equilibrium in nicotine + water + extractant
systems

Palavras-chave em Inglês: Liquid-liquid equilibrium, Nicotine, NRTL,
UNIQUAC, Factorial planning

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Cíntia Bernardo Gonçalves e Eduardo Caldas Batista

Data da defesa: 28/09/2005

Dissertação de Mestrado defendida por Raquel Moreira Maduro e aprovada em 28 de setembro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos Professores Doutores:

Prof. Dr. Martín Aznar

FEQ - UNICAMP

Prof. Dra. Cíntia Bernardo Gonçalves

FZEA- USP/Pirassununga

Prof. Dr. Eduardo Caldas Batista

FEA - UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Raquel Moreira Maduro e aprovada pela Comissão Julgadora em 28 de setembro de 2005.

Prof. Dr. Martín Aznar (Orientador)

Dedico esta dissertação com muito amor:
A Deus;
Aos meus pais, José Maduro e Carmita Moreira;
Ao meu irmão, Ralph Maduro;
Ao meu namorado, Luciano Carvalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Martín Aznar, pela valorosa orientação, compreensão e apoio dado ao desenvolvimento deste trabalho;

A Deus e a Maria por estarem ao meu lado em todos os momentos, de ter dado a oportunidade de estudar e a sabedoria nas escolhas;

Aos meus pais e ao meu irmão pelas palavras de força, amor, amizade, incentivo e apoio constante em todos os sentidos;

Ao meu namorado pelo amor, amizade e paciência, além de ser meu grande incentivador;

A “minha irmã” Cristiane Guedes por estar sempre ao meu lado e ao amor verdadeiro;

A minha tia Helena pela preocupação e amor;

Aos meus amigos pelo apoio direto e indireto para a conclusão deste trabalho;

Aos meus colegas do LEF, Luciane Santos, Rogério Sé e Victor Alvarez, em especial a: Rílvia Santiago, Pedro Arce e Geormenny Santos por estarem sempre dispostos a ajudarem e pelo companheirismo;

A Kelly Gandra pela ajuda no programa STATISTICA 5.0;

Ao Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles pela orientação dada na qualificação e pela autorização de utilizar o LASEFI II durante um período;

A Kelly Palma e Ana Flávia, pela ajuda laboratorial;

A CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
NOMENCLATURA.....	vii
LETRAS GREGAS.....	viii
SOBRESCRITO.....	ix
SUBSCRITO.....	ix
ABREVIATURAS.....	ix
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
2.1 EQUILÍBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO.....	7
2.2 EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO.....	11
2.3 DIAGRAMA TERNÁRIO.....	14
2.4 MODELOS MOLECULARES DO COEFICIENTE ATIVIDADE.....	18
NRTL.....	19
UNIQUAC.....	20
2.5 ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS.....	23
2.6 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	24
2.7 ESPECTROFOTOMETRIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	26
2.8 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE KARL FISCHER.....	27
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	31
3.1 REAGENTES.....	31
3.2 EQUIPAMENTOS.....	32
3.2.1 CÉLULA DE EQUILÍBRIO.....	32
3.2.2 BALANÇA ANALÍTICA, AGITADOR MAGNÉTICO E BANHO TERMOSTÁTICO.....	33
3.2.3 ESPECTROFOTÔMETRO DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	34
3.2.4 TITULADOR POTENCIOMÉTRICO KARL FISCHER.....	35
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.3.1 FORMAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO.....	35

3.3.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO NA ESPECTROFOTOMETRIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	37
3.3.3 ANÁLISES DAS FASES AQUOSA E ORGÂNICA.....	38
3.3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	42
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	45
4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	50
4.3 REPRODUÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	60
4.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	62
Sistema ternário nicotina + água + ciclohexano.....	62
Sistema ternário nicotina + água + 1-butanol.....	67
Coeficiente de Distribuição e Seletividade.....	71
4.5 MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	77
Estimativa de parâmetros dos dados de ELL.....	81
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
APÊNDICE A	89
APÊNDICE B.....	95
APÊNDICE C.....	99

RESUMO

A principal fonte do alcalóide nicotina ($C_{10}H_{14}N_2$) é o tabaco (*Nicotiana Tabacum*), matéria-prima fundamental na indústria do fumo para a fabricação de cigarros. Este processo produz como resíduo uma solução aquosa extremamente rica em nicotina e altamente tóxica, que pode ser tratada por meio da extração líquida da nicotina usando um agente extratante. Sendo assim, o principal objetivo desta dissertação foi determinar dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários do tipo nicotina + água + extratante. Os extratantes utilizados foram ciclohexano e 1-butanol, e os dados foram coletados a três temperaturas, 25, 30 e 40 °C. Os experimentos foram realizados em células de equilíbrio, feitas de vidro, mantendo a temperatura do sistema constante. A nicotina foi analisada por espectrofotometria de ultravioleta-visível a 259 nm, a água por titulação potenciométrica de Karl Fischer, e o extratante por diferença. Primeiramente, através do planejamento fatorial 2^2 , foi determinado o tempo ótimo de agitação (2:36 h) e de repouso (20 h), na faixa experimental estudada, para atingir o equilíbrio. Estes tempos foram utilizados para validação da metodologia e para determinação de novos dados para os sistemas em estudo. A validação da metodologia foi realizada reproduzindo seis linhas de amarração do sistema ternário nicotina + água + extratante reportados por García et al. (2000); os resultados indicaram que os dados reportados por estes autores não constituíam um verdadeiro equilíbrio termodinâmico. Analisando os novos dados, observou-se um aumento da região de miscibilidade parcial do 1-butanol para o ciclohexano, mostrando que este último era um melhor extratante. Além disso, pôde-se comprovar que, no caso do ciclohexano, à medida que aumenta a temperatura, a região bifásica também aumenta. Posteriormente, os dados experimentais foram correlacionados através dos modelos moleculares NRTL e UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade, com estimativa de novos parâmetros de interação energética. Os resultados foram considerados satisfatórios, observando-se que o modelo NRTL foi capaz de representar melhor os dados de equilíbrio dos sistemas estudados.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-líquido, Nicotina, NRTL, UNIQUAC e Planejamento Fatorial.

ABSTRACT

The main source of alkaloid nicotine ($C_{10}H_{14}N_2$) is the tobacco (*Nicotiana Tabacum*), basic raw material in tobacco industry for cigarette manufacture. This process yields, as a residue, an aqueous solution extremely rich in nicotine and highly toxic that can be treated by liquid extraction using an extratante. Therefore, the main objective of this work was to determine liquid-liquid equilibrium data for ternary systems of the type nicotine + water + solvents. The solvents were cyclohexane and 1-butanol, and the data were collected at three temperatures, 25, 30 and 40 °C. The experiments were carried out in glass equilibrium cells, at constant temperature. The nicotine was analyzed by UV-VIS spectrophotometry at 259 nm, the water by Karl Fischer titration, and the solvents by difference. Firstly, through factorial design 2^2 , the optimum agitation time (2:36 h) and rest (20 h) were determined, in the experimental range studied, to reach the equilibrium. These times were used for validation of the methodology and determination of new data for the systems in study. The validation of the methodology was carried out reproducing six tie-lines of the ternary system nicotine + water + solvent, reported for García et al. (2000); the results indicate that the data reported for these authors do not constitute a true thermodynamic equilibrium. Analyzing the new data, an increasing of the region of partial miscibilidad from 1-butanol to cyclohexane was observed, showing that latter is a better solvent. Moreover, it can be proven that, in the case of cyclohexane, as the temperature increases, the two-phase region also increases. Later, the experimental data were correlated through molecular models NRTL and UNIQUAC for the calculation of the activity coefficient, with estimation of new parameters of interaction energy. The results were considered satisfactory, observing that NRTL was capable to represent better the equilibrium data of the studied systems.

Key-words: Liquid-Liquid Equilibrium, Nicotine, NRTL, UNIQUAC, Factorial Planning

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema nicotina + água + tolueno a 30 °C (García et al., 2000), em fração molar.....	4
Tabela 2. Matriz do planejamento de um fatorial 2 ² completo.....	25
Tabela 3. Características físico-químicas dos reagentes utilizados para testar a metodologia experimental e os que foram estudados.....	32
Tabela 4. Transformação da fração molar para porcentagem em massa.....	40
Tabela 5. Transformação da resposta de cada componente para porcentagem.....	41
Tabela 6. Transformação da porcentagem de cada componente para fração molar.....	42
Tabela 7. Absorbância da solução aquosa de nicotina para a curva de calibração.....	49
Tabela 8. Faixa de valores estudados do planejamento experimental 2 ² para a determinação do equilíbrio de fases.....	50
Tabela 9. Resultados do planejamento fatorial.....	51
Tabela 10. Análise dos efeitos principais e da interação das variáveis do planejamento experimental 2 ² de primeira ordem, utilizando o Erro Puro.....	52
Tabela 11. Análise de regressão dos coeficientes das variáveis do planejamento experimental 2 ² de primeira ordem, utilizando o Erro Puro.....	52
Tabela 12. Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo $Resposta = 29,79143 - 2,56750TR + 1,24750TATR$ aos dados do planejamento fatorial de primeira ordem.....	54
Tabela 13. Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo da Equação 5.3.....	56
Tabela 14. Resultados do planejamento fatorial 2 ² reduzido.....	57
Tabela 15. Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo da Equação 4.4.....	58
Tabela 16. Fração molar do sistema ternário nicotina + água + tolueno a 30 °C.....	60
Tabela 17. Dados experimentais, em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a 25 °C.....	62
Tabela 18. Dados experimentais, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a 30 °C.....	63
Tabela 19. Dados experimentais, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a 40 °C.....	65
Tabela 20. Dados experimentais, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a 25 °C.....	67

Tabela 21. Dados experimentais, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a 30 °C.....	67
Tabela 22. Dados experimentais, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a 40 °C.....	67
Tabela 23. Valores de r_i , q_i e q' dos compostos utilizados para o cálculo dos parâmetros de interação energética do modelo molecular UNIQUAC.....	77
Tabela 24. Parâmetros estimados para o modelo molecular NRTL.....	81
Tabela 25. Parâmetros estimados para o modelo molecular UNIQUAC.....	81
Tabela 26. Desvio rms.....	82
Tabela B.1. Dados experimentais e calculados, em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a 25 °C.....	95
Tabela B.2. Dados experimentais e calculados, em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a 30 °C.....	95
Tabela B.3. Dados experimentais e calculados, em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a 40 °C.....	96
Tabela B.4. Dados experimentais e calculados, em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a 25 °C.....	96
Tabela B.5. Dados experimentais e calculados, em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a 30 °C.....	97
Tabela B.6. Dados experimentais e calculados, em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a 40 °C.....	97
Tabela C.1. Dados do coeficiente de distribuição e da seletividade para o sistema nicotina + água + ciclohexano a 25, 30 e 40 °C.....	99
Tabela C.1. Dados do coeficiente de distribuição e da seletividade para o sistema nicotina + água + 1-butanol a 25, 30 e 40 °C.....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Nicotina.....	1
Figura 2. Imidacloprid.....	2
Figura 3. Diagrama ternário.....	15
Figura 4. Sistema Ternário: (a) Tipo 0, (b) Tipo 1, (c) e (d) Tipo 2 e (e) Tipo 3.....	16
Figura 5. Sistema Ternário Tipo 1.....	17
Figura 6. Planejamento fatorial 2^2 em estrela.....	25
Figura 7. Célula de equilíbrio: vista lateral, vista superior e corte longitudinal da célula, dimensões em mm.....	34
Figura 8. Varredura da amostra de nicotina pura.....	45
Figura 9. Varredura da amostra de tolueno puro.....	46
Figura 10. Varredura da amostra de nicotina a $5,57 \times 10^{-6} \text{ g.ml}^{-1}$	47
Figura 11. Varredura da amostra de nicotina a $5,45 \times 10^{-5} \text{ g.ml}^{-1}$	47
Figura 12. Varredura da amostra de tolueno $6,98 \times 10^{-6} \text{ g.ml}^{-1}$	48
Figura 13. Gráfico de calibração para a nicotina: absorbância vs. concentração.....	49
Figura 14. Superfície de resposta descrita pela Equação 4.2.....	54
Figura 15. Superfície de resposta descrita pela Equação 5.3.....	56
Figura 16. Superfície de resposta descrita pela Equação 5.4.....	59
Figura 17. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + tolueno a 30 °C: (—○—) García et al. 2000, (—■—) Este trabalho.....	61
Figura 18. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a 25 °C.....	63
Figura 19. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a 30 °C.....	64
Figura 20. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a 40 °C.....	65
Figura 21. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a: (—■—) 25 °C, (—▲—) 30 °C e (—○—) 40 °C.....	66
Figura 22. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a 25 °C.....	68
Figura 23. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a 30 °C.....	68
Figura 24. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a 40 °C.....	69
Figura 25. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a: (—■—) 25 °C, (—▲—) 30 °C e (—○—) 40 °C.....	70

Figura 26. Coeficiente de distribuição experimental de nicotina a 25 °C para o ciclohexano (■) e 1-butanol (□).....	72
Figura 27. Coeficiente de distribuição experimental de nicotina a 30 °C para o ciclohexano (■) e 1-butanol (□).....	72
Figura 28. Coeficiente de distribuição experimental de nicotina a 40 °C para o ciclohexano (■) e 1-butanol (□).....	73
Figura 29. Coeficiente de distribuição experimental de nicotina tendo nicotina + água + ciclohexano a: (■) 25 °C, (▲) 30 °C e (○) 40 °C	74
Figura 30. Coeficiente de distribuição experimental de nicotina tendo nicotina + água + 1-butanol a: (■) 25 °C, (▲) 30 °C e (○) 40 °C	74
Figura 31. Diagrama de seletividade para o sistema nicotina + água + ciclohexano referente à nicotina: (■) 25 °C, (▲) 30 °C e (○) 40 °C	76
Figura 32. Diagrama de seletividade para o sistema nicotina + água + 1-butanol referente à nicotina: (■) 25 °C, (▲) 30 °C e (○) 40 °C	76
Figura 33. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a 25 °C: (—▲—) NRTL, (—○—) UNIQUAC e (—■—) Experimental.....	78
Figura 34. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a 30 °C: (—▲—) NRTL, (—○—) UNIQUAC e (—■—) Experimental.....	78
Figura 35. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a 40 °C: (—▲—) NRTL, (—○—) UNIQUAC e (—■—) Experimental.....	79
Figura 36. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a 25 °C: (—▲—) NRTL, (—○—) UNIQUAC e (—■—) Experimental.....	79
Figura 37. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a 30 °C: (—▲—) NRTL, (—○—) UNIQUAC e (—■—) Experimental.....	80
Figura 38. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a 40 °C: (—▲—) NRTL, (—○—) UNIQUAC e (—■—) Experimental.....	80

NOMENCLATURA

Abs.	Absorbância
c_{n1}	Concentração de nicotina na amostra diluída
c_{n2}	Concentração de nicotina na amostra concentrada
C_k	Número de componentes no conjunto de dados k
f_i	Coefficiente de fugacidade do componente i puro
$\hat{f}_i$	Coefficiente de fugacidade do componente i em solução
G^E	Energia livre de Gibbs excedente
G^t	Energia total de Gibbs
$\bar{G}_i$	Energia livre de Gibbs parcial molar do componente i em solução
$\bar{G}_i^{id}$	Energia livre de Gibbs parcial molar ideal do componente i em solução
$\bar{G}_i^E$	Energia livre de Gibbs parcial molar excedente
G_{ij}	Termo no modelo NRTL
$\Delta g_{ij}, \Delta g_{ji}$	Parâmetro ajustável para o par binário ij do modelo NRTL
h	Hora
K	Coefficiente de distribuição
m_n	Massa em gramas de nicotina
m_a	Massa em gramas de água
m_e	Massa em gramas do extratante
m_t	Massa em gramas total
M	Peso molecular
N	Número de fases em equilíbrio
N_K	Número de medidas experimentais do conjunto k
p_n	Porcentagem em massa de nicotina
p_a	Porcentagem em massa de água
p_e	Porcentagem em massa do extratante
P	Pressão
q_i	Área superficial de van der Waals normalizada da molécula i

q'	Área superficial modificada de van der Waals para o componente i
R	Constante universal dos gases ideais
r_i	Volume de van der Waals normalizado da molécula i
S	Função objetivo
T	Temperatura
$\Delta u_{ij}, \Delta u_{ji}$	Parâmetros de interação para o par binário ij do modelo UNIQUAC
Δx	Comparações entre as composições experimentais e calculadas das duas fases do sistema
x_i	Fração molar na fase líquida do componente i
x_{ij}	Fração molar do componente i na fase rica do componente j
x_n	Fração molar da nicotina
x_a	Fração molar da água
x_e	Fração molar do extratante
w_n	Fração mássica de nicotina
w_a	Fração mássica de água
w_e	Fração mássica do extratante
z	Número de coordenação

Letras gregas

α, β	Duas fases conjugadas de um determinado sistema
α_{ij}	Parâmetro de não aleatoriedade modelo NRTL
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
μ	Potencial químico
ρ	Densidade
τ_{ji}	Parâmetro de interação no modelo NRTL
θ_i	Coefficiente de fugacidade do componente i
θ'	Frações de área
Φ_i^*	Frações de segmento

Sobrescrito

<i>E</i>	Propriedade termodinâmica excedente
<i>id</i>	Valor para uma solução ideal
<i>res</i>	Termo residual

Subscritos

<i>exp</i>	Valor experimental
<i>calc</i>	Valor calculado
<i>i</i>	Componente i
<i>j</i>	Componente j

Abreviaturas

FA	Fase aquosa
FO	Fase orgânica
K.F.	Karl Fischer
TR	Tempo de repouso
TA	Tempo de agitação
VE	Valor experimental
VP	Valor predito

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A nicotina é um alcalóide, presente principalmente na planta do tabaco (*Nicotiana Tabacum*). Alcalóides são geralmente definidos como compostos orgânicos de ocorrência natural que possuem um átomo de nitrogênio incorporado à cadeia heterocíclica. A nicotina, por sua vez, é um composto químico bicíclico com um anel de piridina e um anel de pirano, cuja molécula contém um carbono assimétrico com compostos enantioméricos. Na natureza, a nicotina existe apenas na forma S, que é dextrógena, representada pela Figura 1.

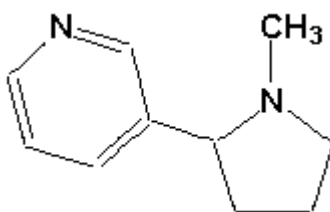


Figura 1. Nicotina.

A nicotina é um inseticida botânico, mas mesmo assim é considerada nociva, devido a sua semelhança na configuração e distribuição de cargas com a acetilcolina, o que a torna extremamente tóxica a muitas espécies de insetos e aos mamíferos, sendo usada para este fim no século XVIII. Ainda na década de 30 do século XX era usada como inseticida na forma de uma solução com 40% em peso de nicotina, como sulfato de nicotina, Black Leaf 40, (Tso, 1966), mas seu uso começou a ser substituído pelos seus efeitos colaterais. Em pequenas doses, a nicotina estimula especialmente o sistema nervoso vegetativo, favorecendo a liberação de adrenalina; em grandes doses, paralisa o sistema nervoso autônomo, provocando convulsões que podem levar à morte.

Tendo em vista este fato e o seu pequeno espectro de aplicação, criou-se um grande interesse em produzir inseticidas sintéticos similares à nicotina, por causarem poucos efeitos colaterais.

De acordo com Palumbo et al. (2001), foram sintetizados inseticidas análogos à nicotina, tendo o imidacloprid como um exemplo, representado pela Figura 2. Este nicotinóide foi pesquisado primeiramente em 1990.

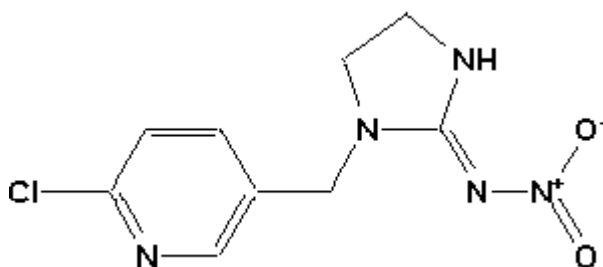


Figura 2. Imidacloprid.

Um derivado da nicotina é o ácido nicotínico, mais conhecido como vitamina niacina ou B3, que se produz comercialmente ao tratar a nicotina com ácido nítrico. Esta vitamina é essencial para a síntese dos hormônios sexuais e do sistema nervoso central, além de atuar como desintoxicante, eliminando do corpo toxinas, poluentes e drogas.

A nicotina é dependente do pH: se o meio em que ela se encontra for básico, é facilmente solúvel, tanto em água como em lipídios. Em meio ácido, a nicotina fica na forma ionizada. Por isso, nos estados alcalinos, nos quais a nicotina é menos ionizável, aumenta a biodisponibilidade.

A principal aplicação do tabaco é na indústria do fumo, na fabricação dos cigarros, a qual produz como resíduo uma solução aquosa extremamente rica em nicotina e altamente tóxica, não podendo ser descartada diretamente no meio ambiente.

De acordo com a Souza Cruz (2005), as folhas de tabaco são levadas para um cilindro. Em seguida, as folhas recebem água e vapor com temperatura e umidade controladas, sendo que há uma grande transferência de nicotina para a água. Portanto, este processo gera uma solução aquosa extremamente rica em nicotina e altamente tóxica. Não foi possível obter pela empresa a vazão de efluente descartado ao meio ambiente. Também não foi possível averiguar a faixa de concentração de nicotina neste efluente.

Tendo em vista a alta periculosidade da nicotina, é necessário tratar o resíduo do processo de produção do fumo. Uma das formas pode ser através da transferência da nicotina do seio da fase aquosa para uma fase orgânica. Uma vez recuperada, a nicotina pode ser comercializada para uso no processo de produção de vitamina B3.

Um meio factível de conseguir esta recuperação é o uso de um solvente, que implica na formação de um sistema ternário com duas fases líquidas (García et al., 2000). Este processo define-se como extração líquido-líquido.

Dados de equilíbrio termodinâmico deste tipo são imprescindíveis para o projeto e para a simulação de processos de extração. É extremamente importante notar que, apesar de existirem vários solventes para extrair nicotina de soluções aquosas, citados por Badgett (1950), existem poucos dados na literatura para o equilíbrio de fases ternário em sistemas envolvendo nicotina. Por exemplo, Reilly et al. (1941) estudaram o equilíbrio líquido-líquido do sistema água + nicotina + tricloroetileno a 17 °C; Campbell et al. (1958) determinaram dados para o sistema água + nicotina + metil-etil cetona a -11,4; 5; 25; 50; 65; 67,5; 70; 85; 115; 140; e 143 °C; García et al. (2000) estudaram o sistema nicotina + água + tolueno a 22, 30 e 40 °C. Portanto, os resultados obtidos vêm preencher uma lacuna no que se refere ao comportamento de fases deste tipo de sistema.

Os objetivos do presente trabalho dividem-se em:

1) Otimizar um tempo de agitação e de repouso a partir de um ponto do sistema ternário nicotina + água + tolueno reportado por García et al. (2000) a 30 °C. O tempo de agitação e de repouso encontrado será expandido para os sistemas em estudo.

2) Reproduzir experimentalmente dados do sistema ternário nicotina + água + tolueno reportados por García et al. (2000) a 30 °C, como forma de validar a metodologia experimental. Os dados para a reprodução aparecem na Tabela 1.

Tabela 1. Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema nicotina + água + tolueno a 30 °C (García et al., 2000), em fração molar.

Fase aquosa		Fase orgânica	
nicotina	água	nicotina	água
0,0020	0,9974	0,0925	0,0191
0,0059	0,9932	0,1416	0,0291
0,0087	0,9902	0,1791	0,0453
0,0142	0,9843	0,2229	0,0622
0,0174	0,9808	0,2600	0,0590
0,0233	0,9739	0,2943	0,1094

3) Determinar experimentalmente dados do equilíbrio líquido-líquido para os sistemas de interesse nicotina + água + ciclohexano e + nicotina + água + 1-butanol, todos a três temperaturas, 25, 30 e 40 °C.

4) Estimar parâmetros de interação energética para os modelos NRTL e UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade dos dados obtidos.

A determinação da nicotina foi feita por espectrofotometria de ultravioleta-vísivel, medindo-se a absorbância da nicotina. A determinação da água foi feita pelo tradicional método de Karl Fischer, usando um titulador automático. O terceiro componente, o extratante, foi determinado por diferença.

Este trabalho está dividido, em capítulos e apêndices da seguinte forma. No Capítulo 2 foram abordados os fundamentos teóricos da termodinâmica e do equilíbrio de fases; revisão dos modelos termodinâmicos para a predição dos dados de equilíbrio líquido-líquido; uma breve descrição do planejamento fatorial e das técnicas de espectrofotometria de ultravioleta-vísivel e de titulação potenciométrica de Karl Fischer; além disso, uma revisão bibliográfica de pesquisas envolvendo equilíbrio líquido-líquido de sistemas.

No Capítulo 3 foi feita uma descrição detalhada na metodologia para a determinação dos dados experimentais.

Os resultados e as discussões: para a execução da curva de calibração; para o planejamento fatorial 2^2 ; e para os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas ternários são apresentados no Capítulo 4. Além disso, é apresentada a correlação dos dados experimentais pelos modelos de coeficiente de atividade NRTL e UNIQUAC. As conclusões deste trabalho e as sugestões para futuras pesquisas no assunto estão contidas no Capítulo 5.

No Apêndice A é apresentado o trabalho publicado no XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 2004. No Apêndice B encontram-se os dados experimentais e os calculados – através dos modelos moleculares NRTL e UNIQUAC – obtidos nesta pesquisa. Os valores dos coeficientes de distribuição e das seletividades experimentais dos sistemas ternários obtidos neste trabalho podem ser vistos no Apêndice C.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

As composições de equilíbrio de um sistema dependem da temperatura, pressão, natureza química e concentração inicial das substâncias na mistura. De acordo com Santos (1999), o estado de equilíbrio termodinâmico é buscado por todos os sistemas e é definido como uma condição estacionária, ou seja, nenhuma propriedade do sistema varia com o tempo no balanço macroscópico.

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, a energia livre de Gibbs total, G^t , em processos à temperatura e pressão constante atinge seu valor mínimo no equilíbrio:

$$\left(dG^t \right)_{T,P} \leq 0 \quad (2.1)$$

Ao misturar duas ou mais substâncias, define-se dG^t como a diferença entre a energia livre de Gibbs da solução e a dos compostos puros. Se $dG^t < 0$, forma-se uma solução monofásica estável; porém se $dG^t > 0$, a solução homogênea é instável e o sistema se vê “obrigado” a se dividir em duas ou mais fases, a fim de minimizar a energia livre de Gibbs.

Desta maneira se formam sistemas bifásicos ou até multifásicos. O fenômeno de separação de fases em sistemas aquosos, foi observado pela primeira vez em 1896 pelo microbiologista holandês Beijerinck, citado por Silva (1994).

Um sistema multifásico é heterogêneo fechado. Cada fase é considerada um sistema homogêneo aberto e as outras fases constituem a vizinhança.

Para estar em equilíbrio, o sistema tem que ser analisado por três processos: transferência de calor, deslocamento de fronteira e transferência de massa; estes processos acontecem por gradientes das propriedades intensivas: temperatura, pressão e potencial químico. Portanto, a condição de equilíbrio termodinâmico é atingida quando as expressões da equação (2.2) são satisfeitas:

$$\text{Equilíbrio Térmico } T^I = T^{II} = \dots = T^\pi$$

$$\text{Equilíbrio Mecânico } P^I = P^{II} = \dots = P^\pi \quad (2.2)$$

$$\text{Equilíbrio Químico } \mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi$$

onde: i representa os componentes; $I, II, \dots, \pi$ representam as fases em equilíbrio.

A equação do equilíbrio químico representa $N(\pi-1)$ equações dentro de $2 + \pi(N-1)$ variáveis, introduzindo, portanto o número de graus de liberdade, que é definido como a variância do sistema pela regra das fases, F :

$$F = 2 + \pi(N - 1) - N(\pi - 1)$$

$$F = 2 - \pi + N \quad (2.3)$$

onde π e N representam o número fases e de espécies químicas, respectivamente.

O potencial químico não tem equivalência no mundo físico real por ser uma quantidade não mensurável.

Portanto, no tratamento termodinâmico do equilíbrio de fases existem funções auxiliares, como o coeficiente de fugacidade e o coeficiente de atividade, que podem ser identificadas com a realidade física.

Do ponto de vista termodinâmico, as equações do equilíbrio em função do potencial químico e da fugacidade são iguais, podendo ser expressas através de:

$$d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (2.4)$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = 1 \quad (2.5)$$

$$\frac{\hat{f}_i}{\gamma_i P} = \hat{\phi}_i \quad (2.6)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.7)$$

A variação do potencial químico na equação (2.4) é válida para qualquer componente e sistema, desde que o processo seja em temperatura constante. A equação (2.7) descreve o critério de equilíbrio para um sistema de N espécies a T e P constantes no equilíbrio líquido-líquido.

Da definição de potencial químico, tem-se:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (2.8)$$

A energia livre de Gibbs parcial molar pode ser escrita da seguinte forma,

$$\bar{G}_i = RT \ln \hat{f}_i \quad (2.9)$$

Portanto para uma solução ideal, torna-se:

$$\overline{G}_i^{id} = RT \ln x_i f_i \quad (2.10)$$

Através da diferença entre as equações (2.9) e (2.10), obtém-se:

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (2.11)$$

O primeiro membro da equação (2.11) é a energia livre de Gibbs parcial molar em excesso, enquanto a razão adimensional $\hat{f}_i / x_i f_i^0$ presente no segundo membro da mesma equação é definida como o coeficiente de atividade da espécie i na solução (γ_i). Assim o coeficiente de atividade, por definição, é o fator multiplicativo que generaliza a equação de solução ideal para real. Por definição:

$$\hat{f}_i = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (2.12)$$

e

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.13)$$

A partir da introdução do coeficiente de atividade, a equação (2.13) juntamente com as restrições $\sum_i x_i^\alpha = 1$ e $\sum_i x_i^\beta = 1$, define-se o cálculo de equilíbrio líquido-líquido:

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.14)$$

Segundo Sandler (1993), a energia livre de Gibbs em excesso é uma função da temperatura, pressão e composição. No entanto, a influência da pressão sobre a energia livre de Gibbs em misturas líquidas pode ser desconsiderada, por ter um efeito relativamente baixo sobre o volume do sistema, exceto na região crítica. Em muitas aplicações, a dependência da composição e da temperatura é de interesse principal.

Sandler (1993) relata que a descrição quantitativa termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido é mais difícil que a descrição similar para o equilíbrio líquido-vapor, porque para este último a pressão de vapor do componente puro tem um papel dominante, ao contrário do equilíbrio líquido-líquido.

Para estimar o coeficiente de atividade no equilíbrio líquido-líquido, é necessário escolher uma expressão analítica termodinamicamente consistente, a qual relaciona o coeficiente de atividade à fração molar. Algumas dessas expressões serão mostradas na seção 2.4.

2.2 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração líquido-líquido é um processo de separação no qual os líquidos apresentam miscibilidade parcial. Os processos de separação podem ser mecânicos ou difusionais. O processo de separação mecânico recebe uma alimentação heterogênea no equipamento de separação, consistindo de mais de uma fase da matéria e somente serve para separar as fases entre si. O processo de separação difusional recebe uma alimentação homogênea no equipamento de separação, envolvendo uma transferência difusional de matéria a partir de uma corrente de alimentação para uma corrente de produto. Este processo é governado por taxas de transferência de massa e pelo equilíbrio termodinâmico.

O processo está baseado no princípio de que o soluto ou analito possa se distribuir entre dois solventes imiscíveis através do contato entre as fases.

Markus & Kerltes (1969) e, mais recentemente, Leygue Alba (1980), relatam que a escolha do solvente extrator para a extração líquido-líquido tem que ser avaliada por uma série de critérios, tais como estabilidade, viscosidade, volatilidade, seletividade, coeficiente de distribuição, miscibilidade em água, constante dielétrica, toxicidade, capacidade corrosiva e custo. Como são muitas as exigências, a escolha é feita priorizando uma ou duas propriedades que melhor satisfaçam o interesse. Além disso, segundo Monnerat (1995), o solvente deve possuir propriedades físicas como densidade, viscosidade, tensão superficial, pressão de vapor e reatividade química, adequados ao processo.

De acordo com Aquino (2000), extração líquido-líquido é um dos métodos analíticos mais importantes de separação e pré-concentração. A extração líquido-líquido é realizada através de três operações fundamentais:

- 1) A fase aquosa e a fase orgânica, sendo imiscíveis, devem ser dispersas em volumes definidos;
- 2) As fases devem entrar em contato da forma mais eficiente possível, para que possa haver a extração de todo ou da maior parte do analito;
- 3) As fases devem ser fisicamente separadas para detecção adequada do analito.

Dados experimentais na separação do analito entre as fases líquidas são normalmente relatados em termos de um coeficiente de distribuição K (Sandler, 1993). Definido como a razão da concentração do analito nas duas fases:

$$K = \frac{c_{org.}}{c_{aq.}} \quad (2.15)$$

onde: c_{org} é a concentração do analito na fase orgânica, $c_{aq.}$ é a concentração na fase aquosa; ambas em gramas por litro.

Valores iguais ou menores do que a unidade para o coeficiente de distribuição não é desejável, porque assim terá uma maior quantidade de nicotina na fase aquosa. Portanto quanto maior o valor do coeficiente de distribuição, melhor é a separação do analito para a fase orgânica e menor a quantidade de solvente utilizado.

O valor de K é um dos principais parâmetros utilizados para se estabelecer a razão mínima de solvente/alimentação que deve ser manipulada em um processo de extração. O coeficiente de distribuição para o soluto deve, preferencialmente, ser grande 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 (Perry & Green, 1984).

Os extratantes propostos para este trabalho são o ciclohexano e o 1-butanol. A escolha foi baseada no coeficiente de distribuição (K), citado por Badgett (1950). Este autor reporta que o ciclohexano tem o valor de 1/1,160 a 10 °C, 1/0,557 a 25 °C, 1/0,268 a 40 °C. O 1-butanol não é citado, mas outros álcoois tais como o undecanol, sim.

A eficiência da extração do analito (por exemplo, a nicotina) pelo solvente é dada pela seletividade (β). Sendo definida como:

$$\beta_{BA} = \frac{(x_{BC}/x_{BA})}{(x_{AC}/x_{AB})} = K_B/K_A \quad (2.16)$$

onde: K_i é o coeficiente de distribuição do componente i ;

A seletividade pode variar com a concentração total ou com a concentração do outro componente.

Quando a seletividade é maior que 1, isto significa que a extração é possível. Esta quantidade não é constante em toda a região de duas fases e depende da inclinação das linhas de amarração e da posição da curva binodal (De Fré & Verhoeve, 1976).

2.3 DIAGRAMA TERNÁRIO

Os dados das composições de equilíbrio obtidos através de experimentos em sistemas binários, ternários ou multicomponentes podem ser plotados em forma de diagramas de fases. Quando o sistema é ternário, freqüentemente os diagramas são representados por triângulos equiláteros.

Na Figura 3 os vértices do triângulo representam os componentes puros e os lados exibem as misturas binárias. O ponto P no interior do triângulo fornece as composições de uma mistura ternária, portanto, não necessariamente refere-se a uma fase homogênea, podendo exibir a composição global da mistura de mais de uma fase. Para o equilíbrio líquido-líquido, o interesse é na parte heterogênea da mistura, na qual o sistema é instável, ou seja, não é possível a coexistência dos três componentes numa única fase, ocorrendo à separação do sistema em duas fases.

Aplicando a regra das fases de Gibbs, $F = 2 - \pi + N$ para um sistema ternário ($N = 3$), tem-se que o valor de F será igual a $5 - \pi$. Considerando que a temperatura e a pressão são fixas, F terá um valor de $3 - \pi$. Mas há uma distinção entre os sistemas devido ao número de fases líquidas:

- Uma fase: $F = 2$, há uma região homogênea dentro do triângulo equilátero;
- Duas fases: $F = 1$, é necessário conhecer a composição de apenas um componente em uma determinada fase para conhecer a composição das fases conjugadas;
- Três fases: $F = 0$, a composição de três fases coexistentes é fixa, nenhuma mistura dentro desta região permite outra razão de quantidades nas três fases em equilíbrio.

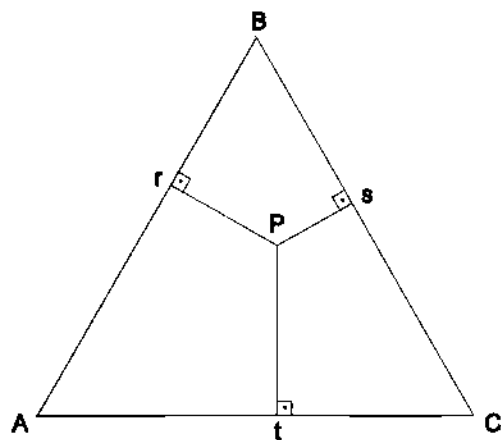


Figura 3. Diagrama ternário.

A curva que expressa as composições termodinamicamente estáveis é denominada curva binodal ou curva de solubilidade, separando a região heterogênea da região homogênea, podendo ser representada a temperatura e pressão constantes.

Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, que podem ser classificadas pelo número de pares parcialmente miscíveis.

De acordo com Treybal (1951, 1969) há quatro tipos de sistemas, embora existam vários subtipos. Os diagramas correspondentes para os sistemas dos tipos 0, 1, 2 e 3, respectivamente são mostrados na Figura 4.

- Tipo 0: nenhum par parcialmente miscível;
- Tipo 1: formação de um par parcialmente miscível;
- Tipo 2: formação de dois pares parcialmente miscíveis;
- Tipo 3: formação de três pares parcialmente miscíveis;

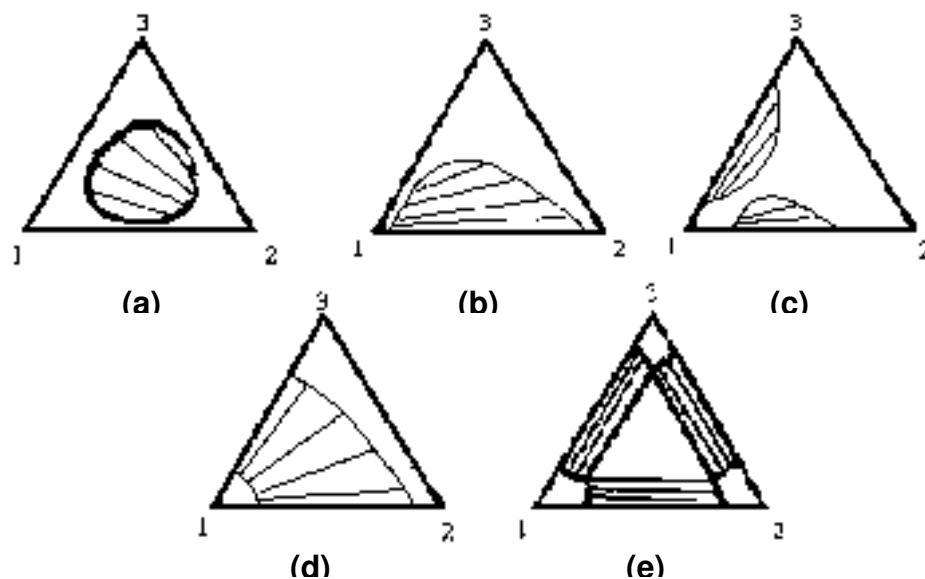


Figura 4. Sistema Ternário (a) Tipo 0, (b) Tipo1, (c) e (d)Tipo2 e (e)Tipo3.

O sistema Tipo 0 possui o diagrama em forma de ilha, já que nenhum par binário é parcialmente miscível. No sistema Tipo 2, pode-se notar que os pares 1-2 e 1-3 são parcialmente miscíveis, e que o componente 2 dissolve em alguma proporção no componente 3, na temperatura determinada no experimento. Este sistema não apresenta ponto crítico. No caso do sistema Tipo 3, o triângulo equilátero demonstra que os três pares dos componentes do sistema são parcialmente miscíveis. Quando a temperatura do sistema muda, as curvas binodais se separam, formando uma área.

No sistema Tipo 1, melhor representado na Figura 5, os pares AC e BC são miscíveis em todas as proporções na temperatura determinada, enquanto o par AB é parcialmente miscível; então, os pontos D e E representam a solução saturada no sistema binário. As curvas DP e PE representam duas fases conjugadas α e β , respectivamente.

A curva binodal é representada pela curva DNPLE; dentro da região delimitada há linhas que conectam as composições de equilíbrio de duas fases sendo denominadas linhas de amarração.

As linhas de amarração representam as composições globais das misturas de duas fases em equilíbrio representadas, por exemplo, pela linha LMN; elas não são paralelas mudando a inclinação de um modo suave, de acordo com a concentração. O ponto P é definido como o ponto crítico, ou seja, onde os dois segmentos da curva binodal se encontram.

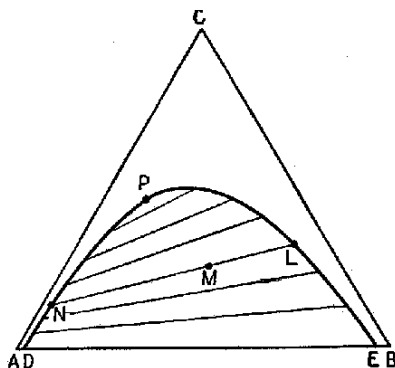


Figura 5. Sistema ternário Tipo 1.

No entanto, a variação da temperatura no sistema ternário faz com que a região heterogênea aumente ou diminua, e dependendo do sistema pode haver até uma mudança de um tipo para outro.

Gomis-Yagües et al. (1998) observaram através do sistema ternário 1-butanol + 1 propanol + água que a região heterogênea do diagrama diminuiu aproximadamente 50 % de tamanho na faixa de temperatura de 25 a 95 °C.

Campbell et al. (1958), numa faixa de -11,4 a 143 °C, demonstraram através do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + metil-etil cetona, que os diagramas podem passar do tipo 1 para o tipo 2, e retornar novamente para o tipo 1. Além disso, os autores observaram que a nicotina é melhor extraída em temperaturas mais elevadas, nas quais a porcentagem em peso na fase orgânica passa a ser maior do que na fase aquosa.

2.4 MODELOS MOLECULARES DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE

O coeficiente de atividade mede o grau de afastamento da solução do comportamento ideal, considerando tanto a disposição das moléculas na solução, quanto a formação ou quebra de ligações entre moléculas, ocorridas durante o processo de mistura de componentes puros.

Muitas equações têm sido propostas para o cálculo do coeficiente de atividade como Margules, Van Lar, Redlich-Kister citados por Prausnitz et al. (1986) e Wohl (1946), mas todos postulavam a mistura randômica. A primeira equação com base na composição local, não randômica, foi desenvolvida por Wilson (1964). Fundamentalmente o conceito de composição local estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma certa molécula não é igual à composição global ou 'bulk'.

No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não-aleatórias, que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (Smith et al., 2000).

Renon & Prausnitz (1968) e Abrams & Prausnitz (1975) desenvolveram os modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente, baseados na composição local.

Sandler (1993) relatou que as equações de Wilson, NRTL e UNIQUAC são muito utilizadas na engenharia química. Elas são empiricamente usadas para misturas líquidas não eletrolíticas, representando as propriedades de misturas fortemente não ideais melhor que as equações clássicas usando o mesmo número de parâmetros ajustáveis.

As expressões de Wilson, NRTL e UNIQUAC para G^E são facilmente estendidas para misturas multicomponentes, como, por exemplo, a mistura ternária, usando apenas parâmetros binários. Diferente da equação de Wilson, os modelos NRTL e UNIQUAC são aplicáveis tanto para o equilíbrio líquido-vapor quanto para o equilíbrio líquido-líquido. Por isso, dados de miscibilidade total ou parcial podem ser usados para determinar parâmetros NRTL ou UNIQUAC.

García et al. (2000) estudaram o sistema ternário nicotina + água + tolueno; além dos experimentos, os autores usaram os dados obtidos para a estimativa de parâmetros para os modelos NRTL e UNIQUAC. Concluíram que o tolueno é um bom extratante e que com o modelo UNIQUAC obtém-se uma melhor predição do comportamento das fases.

NRTL

O modelo termodinâmico molecular NRTL (non-random, two-liquid) está baseado no conceito de composição local, aplicável a sistemas de miscibilidade parcial.

As equações do modelo NRTL para o coeficiente de atividade são:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (2.17)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (2.18)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (2.19)$$

Este modelo apresenta cinco parâmetros ajustáveis para cada par binário (A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} e α_{ij}). Os parâmetros A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} e B_{ji} estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j . O parâmetro α está relacionado com a não randomicidade (não aleatoriedade) da mistura. Isto quer dizer que os componentes na mistura não se distribuem uniformemente seguindo a teoria da composição local.

Então o modelo NRTL possui dois parâmetros equivalentes aos de Wilson e mais um terceiro parâmetro (α) para quebrar o critério de estabilidade que impede a representação do equilíbrio líquido-líquido.

UNIQUAC

O modelo termodinâmico UNIQUAC, além de estar baseado no conceito de composição local, possui base na mecânica estatística. Abrams & Prausnitz (1975) desenvolveram uma equação que é uma extensão da teoria quase-química de Guggenheim (1952) para moléculas não-randômicas de misturas contendo componentes de diferentes tamanhos. Esta extensão foi chamada de Teoria Quase-Química Universal, ou, pelas siglas, UNIQUAC.

O UNIQUAC é matematicamente mais complexo que o NRTL, e possui três vantagens:

- 1) Possui somente dois parâmetros ajustáveis por binário;
- 2) Tem uma base teórica melhor, tendo os parâmetros uma menor dependência com a temperatura;
- 3) A concentração primária variável é a fração de área superficial; por isso, o UNIQUAC é aplicável para soluções contendo moléculas pequenas ou grandes, incluindo polímeros.

A equação UNIQUAC para G^E consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve predominantemente as contribuições entrópicas dos componentes, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte combinatorial depende da composição, do tamanho e forma das moléculas, necessitando apenas de dados do componente puro. No entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, necessitando dos dois parâmetros ajustáveis.

A equação tem a forma:

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{combinatorial} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{residual} \quad (2.20)$$

Para um sistema multicomponente, a equação UNIQUAC é a soma das duas parcelas:

$$\frac{G_{comb}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} \quad (2.21)$$

$$\frac{G_{res}^E}{RT} = - \sum_i q'_i x_i \ln \left(\sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) \quad (2.22)$$

onde as frações de segmento, Φ^* , e as frações de área, θ e θ' , estão dadas por:

$$\Phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.23)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.24)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j q'_j x_j} \quad (2.25)$$

Os parâmetros r , q e q' são parâmetros da estrutura molecular do componente puro, representando o volume, a área da superfície externa e a área da superfície modificada todos da molécula respectivamente. O número de coordenação, z , é fixado como 10, e, para qualquer componente i , o coeficiente de atividade é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j - q'_i \ln \left(\sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_j \frac{\theta'_j}{\sum_k \theta'_k \tau_{kj}} \quad (2.26)$$

onde:

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2.27)$$

Para cada mistura binária existem dois parâmetros ajustáveis, τ_{ij} e τ_{ji} , que, pela sua vez, são dados por:

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{\Delta u_{ij}}{RT} \right) \equiv \exp \left(- \frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (2.28)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{\Delta u_{ji}}{RT} \right) \equiv \exp \left(- \frac{a_{ji}}{T} \right) \quad (2.29)$$

Da mesma maneira que no modelo NRTL, os parâmetros Δu_{ij} e Δu_{ji} estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j , e são fracamente dependentes da temperatura.

2.5 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS

Os parâmetros ajustáveis dos modelos NRTL e UNIQUAC foram estimados a partir de dados experimentais, minimizando a função objetivo de composição, S (Sørensen & Arlt, 1979), através do método numérico de minimização Simplex modificado (Nelder & Mead, 1965), usando o programa Fortran TML-LLE 2.0, desenvolvido por Stragevitch (1997):

$$S = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ \left(x_{ijk}^{I, \text{exp}} - x_{ijk}^{I, \text{calc}} \right)^2 + \left(x_{ijk}^{II, \text{exp}} - x_{ijk}^{II, \text{calc}} \right)^2 \right\} \quad (2.30)$$

onde: D é o número dos grupos de dados; N e M são os números dos componentes e das linhas de amarração no grupo de dados k ; os subscritos I e II referem-se as duas fases em equilíbrio; os sobrescrito ‘exp’ e ‘calc’ são os valores experimentais e calculados nas concentrações na fase líquida.

Com os parâmetros ajustados, comparações entre as composições calculadas e as experimentais das duas fases do sistema foram feitas através do desvio rms (root mean square), dado por:

$$\Delta x = 100 \left(\frac{\sum_i^M \sum_j^{N-1} \left(x_{ij}^{I, \text{exp}} - x_{ij}^{I, \text{calc}} \right)^2 + \left(x_{ij}^{II, \text{exp}} - x_{ij}^{II, \text{calc}} \right)^2}{2MN} \right)^{1/2} \quad (2.31)$$

2.6 PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento experimental, de acordo com Barros Neto et al. (2003), tem a finalidade de ajudar na preparação e execução de experimentos e na análise dos resultados, seja na escala laboratorial ou industrial. Esta metodologia permite obter um grande número de informações com um número reduzido de experimentos, minimizando tempo e custos operacionais, além de se obter uma análise mais racional dos resultados, baseada nas probabilidades estatísticas.

Antes de qualquer coisa, em um planejamento fatorial é necessário especificar os níveis em que cada fator deve ser estudado, isto é, os valores dos fatores que serão utilizados para fazer os experimentos, e quais serão as respostas de interesse.

O planejamento fatorial 2^2 é o mais simples de todos, por estudar em apenas dois níveis a variação da resposta e por exigir poucos experimentos; sendo assim, pode-se montar uma matriz de planejamento definida pela lista de combinações entre as variáveis do sistema. Quando os valores reais dos níveis são colocados na matriz de planejamento são chamados valores decodificados. Mas para fins didáticos usa-se a notação dos valores codificados com sinais menos (-) para representar os níveis inferiores, e os mais (+) constituem os níveis superiores para as variáveis quantitativas. No momento em que o modelo aplicado não descreve satisfatoriamente a superfície de resposta, é necessário ampliar o planejamento.

A maneira mais comum é a construção do planejamento em estrela, calculando quais serão os novos valores ou pontos axiais determinados:

$$\alpha = (2^n)^{1/4} \quad (2.32)$$

onde: α é a distância dos pontos axiais e n é o número de variáveis.

Para o planejamento fatorial 2^2 , os pontos axiais serão $-1,41$ e $+1,41$, ficando o planejamento estendido a uma faixa maior, como mostra a Figura 6.

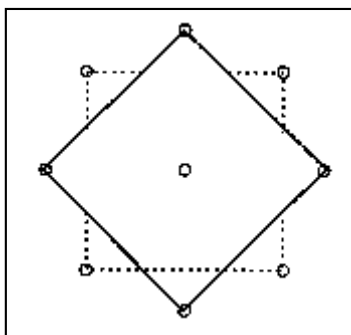


Figura 6. Planejamento fatorial 2^2 em estrela.

A Tabela 2 apresenta os valores codificados para um planejamento fatorial 2^2 completo.

Tabela 2. Matriz de planejamento de um fatorial 2^2 completo.

Ensaio	Variável 1	Variável 2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	-1,41	0
9	0	1,41
10	1,41	0
11	0	-1,41

O planejamento fatorial tem como objetivo otimizar o sistema de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que procuramos, maximizando ou minimizando a resposta. Mas pode ocorrer também o interesse em alguns critérios.

Para analisar todas as situações, a técnica conveniente no auxílio é a metodologia de superfície de resposta. A escolha da faixa de estudo é repetida quantas vezes forem necessárias até atingir a região ótima de interesse da superfície investigada.

Para investigar a superfície de resposta com os valores definidos no processo, é necessário acrescentar pontos centrais na matriz de planejamento do fatorial. Eles são de extrema importância por permitirem uma análise da reprodutibilidade do processo e também por mostrar o que ocorre dentro da faixa estudada. Sendo assim, os cálculos para definir a superfície de resposta são obtidos através do Erro Puro ao invés da Soma Quadrática Residual, por incluir o ponto central.

2.7 ESPECTROFOTOMETRIA DE ULTRAVIOLETA–VISÍVEL

A espectrofotometria de ultravioleta–visível é uma técnica relacionada com a interação da radiação eletromagnética e a matéria, dada pela absorção. Ocorre absorção quando a luz é absorvida por um átomo, íon ou molécula, atingindo estes um estado energético maior através de mudanças: eletrônica, vibracional ou rotacional. O interesse neste trabalho é a absorção eletrônica, a qual estuda as mudanças na distribuição de elétrons de átomos e moléculas, incluindo a radiação ultravioleta e visível.

A absorção de radiação ultravioleta ou visível é resultante da excitação de elétrons de ligação, obtendo a resposta em transmitância (T) ou absorbância (A) através de um caminho óptico (b), seguindo a lei de Lambert–Beer.

$$A = \varepsilon bc = -\log T \quad (2.33)$$

onde: ε representa a absortividade molar; c é a concentração.

A absorvância pode ser influenciada pela natureza do solvente, pH da solução, temperatura, concentração de eletrólitos e presença de substâncias interferentes.

Segundo Skoog (2002), há algumas características importantes do método espectrofotométrico:

- 1) Ampla aplicação a sistemas orgânicos e inorgânicos;
- 2) Seletividade moderada a alta;
- 3) Boa exatidão (incertezas relativas de 1 a 3 % são encontradas, embora os erros possam ser reduzidos a décimos de uma parte por cento tendo precauções);
- 4) Facilidade e conveniência de aquisição de dados.

A espectrofotometria de ultravioleta–visível é um método analítico, para saber a concentração do analito de interesse é necessário antes fazer uma curva de calibração, que relaciona a absorvância referente a cada concentração do analito conhecida.

2.8 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE KARL FISCHER

Em 1935, Karl Fischer, com base na reação de Bunsen entre o iodo e o óxido de enxofre IV, percebeu que esta reação podia ser modificada para ser usada na determinação de água.

O método introduzido por Karl Fischer é considerado extremamente simples, conveniente e preciso, por determinar a água em suas várias formas como adsorção, cristalização, oclusão, etc.

O reagente de Karl Fischer em sua forma original é composto por iodo, óxido de enxofre IV, piridina e metanol, sendo que o iodo e a água são consumidos na razão 1:1 como descrito por Kolthoff (1957). Hoje os reagentes mais modernos não contêm piridina devido ao seu alto grau de toxicidade.

Existem vários tipos de reagente de Karl Fischer, então é necessário saber os componentes e aproximadamente a quantidade de água da amostra para fazer uma seleção correta.

Independente do reagente utilizado, ele é considerado muito dessecante, logo o aparelho usado para colocar e liberar o reagente, bem como o frasco de titulação, foram desenvolvidos com o objetivo de proteger tanto o reagente como a amostra de um contato maior com o ar, sendo necessário a utilização de um agitador magnético para misturar o conteúdo do frasco durante a titulação.

Neste trabalho, a determinação de água é realizada pela titulação volumétrica, a qual possui uma maior sensibilidade e reprodutibilidade em relação à titulação colorimétrica, devido à quantidade de água prevista nas amostras.

A titulação volumétrica possui três passos importantes:

- 1) Liberação do reagente titulante de Karl Fischer contendo iodo dentro do frasco de titulação através de uma bureta com enchimento por pressão;
- 2) Detecção do ponto final da titulação usando um eletrodo de platina;
- 3) Cálculo do ponto final baseado no volume gasto de reagente de Karl Fischer.

A titulação pode ser influenciada pelo pH, umidade do ambiente, compostos com o carbono da ligação C=O ativo, compostos orgânicos com enxofre.

O aparelho de Karl Fischer utilizado fornece diretamente a porcentagem de água da amostra, sendo necessário fornecer a massa de amostra adicionada no frasco de titulação. Os cálculos realizados são:

$$A\%p / p = \frac{VF}{m * 10} \quad (2.34)$$

$$F = \frac{mg_{\text{água}}}{ml_{K.F}} \quad (2.35)$$

Capítulo 2: Fundamentos Teóricos

onde: V = ml da solução de K.F. gasto na titulação; F = o fator de correção da solução de K.F.; Este fator foi determinado por água deionizada; m = massa em gramas da amostra analisada; $mg_{\text{água}}$ = miligramas de água; $ml_{\text{K.F.}}$ = mililitros de solução de Karl Fischer.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Dados da literatura do sistema nicotina + água + tolueno a 30 °C reportados por García et al. (2000) foram utilizados primeiramente para otimizar um tempo de agitação e de repouso, os quais foram usados para os demais sistemas ternários em estudo, neste trabalho, por apresentar um comportamento semelhante. Em seguida, seis pontos do mesmo sistema de fases foram reproduzidos para validar a metodologia experimental, porque nos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido não há teste de consistência, tal como há para dados de equilíbrio líquido-vapor.

Após ter verificado e comprovado a eficácia da metodologia apresentada nesta dissertação os novos dados dos sistemas ternários podem ser determinados pois serão considerados de boa qualidade; sendo de extrema importância por não haver dados na literatura para comparação.

Nos experimentos foram medidas apenas a temperatura e as composições das fases, devido à pressão não apresentar influência no comportamento dos líquidos.

3.1 REAGENTES

A água utilizada nos experimentos foi destilada e deionizada com resina de troca iônica. Os demais reagentes são apresentados na Tabelas 3 com algumas características físico-químicas, e foram usados sem nenhuma purificação adicional.

Tabela 3. Características físico-químicas dos reagentes utilizados para testar a metodologia experimental e os que foram estudados.

Composto químico	Nicotina (C ₁₀ H ₁₄ N ₂)	Tolueno (C ₇ H ₈)	Ciclohexano (C ₆ H ₁₂)	1- butanol (C ₄ H ₉ OH)	Água (H ₂ O)
Fabricante	SIGMA-ALDRICH	MERCK	MERCK	MERCK	-
Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	162,24	92,14	84,16	74,12	18,02
Densidade (g.cm ⁻³)	1,01	0,87	0,78	0,81	1,00
Ponto de ebulição (°C)	247	110,6	80,7	117,7	100
Pureza (% em massa)	99	99,5	99,5	99,5	-

3.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados para a determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido foram basicamente: célula de equilíbrio, balança analítica, agitador magnético, banho termostático, espectrofotômetro de ultravioleta-vísivel e titulador potenciométrico Karl Fischer.

3.2.1 CÉLULA DE EQUILÍBRIO

A célula de equilíbrio líquido-líquido utilizada neste projeto foi projetada e desenvolvida por Stragevitch (1997); o desenho esquemático encontra-se na Figura 7.

Mas há uma diferença da célula original para a que foi empregada neste trabalho, que foi a diminuição do volume interno de aproximadamente 60 ml para 23 ml. Esta mudança foi possível por não prejudicar a eficiência da célula, além de ter usado menos reagentes.

A célula contém coletores laterais, cuja função é a coleta das fases aquosas e orgânicas através de seringas de vidro, com capacidade de 20 ml marca Arti Glass, sem abrir a célula para não perturbar o equilíbrio. Nestes coletores são colocados septos de borracha, que possibilitam a entrada da seringa, e não deixam os líquidos saírem de dentro da célula. Esta célula foi construída em vidro pyrex, de forma a permitir a visualização das duas fases imiscíveis. A temperatura é mantida constante através da água proveniente do banho termostático circulando pela camisa da célula.

3.2.2 BALANÇA ANALÍTICA, AGITADOR MAGNÉTICO E BANHO TERMOSTÁTICO

As quantidades de amostras requeridas pelo sistema foram preparadas pelo método gravimétrico através da balança analítica OHAUS AS 200, com precisão de $\pm 0,0001$ g.

O agitador magnético (Tecnal TE-085 contendo controlador de velocidade eletrônico, motor de indução, plataforma de alumínio fundido) tem a função de promover o contato entre as fases na célula de equilíbrio, ou seja, a homogeneização da mistura.

O banho termostático (Tecnal TE-184) foi utilizado com o objetivo de manter a temperatura do sistema constante, utilizando a água como um fluido passando pela camisa da célula, tanto em agitação quanto em repouso; o banho possui uma precisão de $\pm 0,1$ °C. A capacidade do banho é de 10 litros.

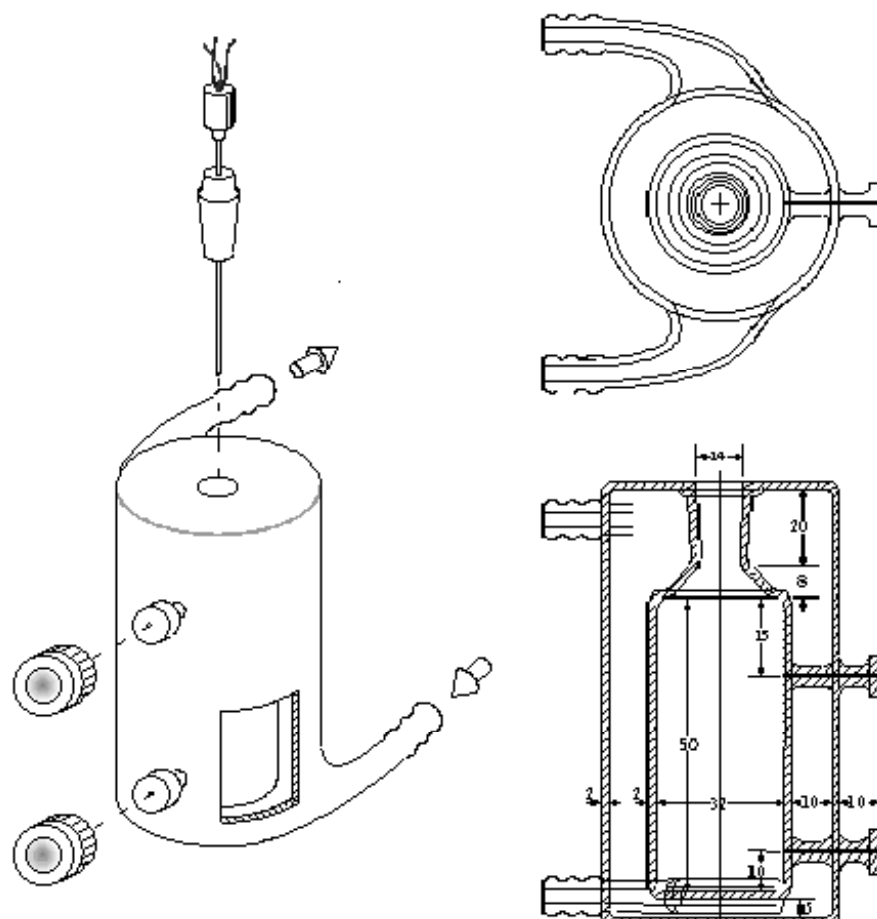


Figura 7. Célula de equilíbrio: vista lateral, vista superior e corte longitudinal da célula, dimensões em mm.

3.2.3 ESPECTROFOTÔMETRO DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Devido a sua facilidade e conveniência de adquirir os dados, a espectrofotometria destaca-se entre os métodos analíticos.

Os trabalhos experimentais foram realizados em dois espectrofotômetros de ultravioleta-visível. Os experimentos para a otimização do tempo de agitação e do tempo de repouso foram realizados no espectrofotômetro de feixe duplo Varian Carry 1G.

O restante dos experimentos no espectrofotômetro de feixe simples, UV Mini-1240 Shimadzu. Ambos com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A leitura das amostras foi analisada em triplicata.

Foi necessário diluir as amostras com água para a leitura no espectrofotômetro, para que as mesmas não desviassem da lei de Lambert-Beer. Com isso, uma certa quantidade de volume da amostra foi coletada através de uma pipeta e colocada em balões volumétricos, completando o restante do volume com água até o menisco. As diluições foram feitas de modo que as leituras, ou seja, as absorbâncias, tivessem valores dentro da curva de calibração.

3.2.4 TITULADOR POTENCIOMÉTRICO KARL FISCHER

Os trabalhos experimentais da parte de otimização do tempo de agitação e do tempo de repouso foram realizados no aparelho Metrohm 701 K.F. Titrino. Os demais experimentos foram realizados em outro aparelho, Metler Toledo DL31.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 FORMAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO

O sistema ternário foi formado em uma célula de equilíbrio de aproximadamente 23 ml. A quantidade de cada componente é estimada pelo sistema de equações 3.1 a 3.4 (Stragevitch, 1996). Estas equações fornecem valores para que a interface do sistema se localize aproximadamente no centro da célula.

$$V_1 = 11,5 \left[\frac{x_{1FA}M_1}{\left(\frac{x_{1FA}M_1}{\rho_1} + \frac{x_{2FA}M_2}{\rho_2} + \frac{x_{3FA}M_3}{\rho_3} \right)} + \frac{x_{1FO}M_1}{\left(\frac{x_{1FO}M_1}{\rho_1} + \frac{x_{2FO}M_2}{\rho_2} + \frac{x_{3FO}M_3}{\rho_3} \right)} \right] \quad (3.1)$$

$$V_2 = 11,5 \left[\frac{x_{2FA}M_2}{\left(\frac{x_{1FA}M_1}{\rho_1} + \frac{x_{2FA}M_2}{\rho_2} + \frac{x_{3FA}M_3}{\rho_3} \right)} + \frac{x_{2FO}M_2}{\left(\frac{x_{1FO}M_1}{\rho_1} + \frac{x_{2FO}M_2}{\rho_2} + \frac{x_{3FO}M_3}{\rho_3} \right)} \right] \quad (3.2)$$

$$V_3 = 11,5 \left[\frac{x_{3FA}M_3}{\left(\frac{x_{1FA}M_1}{\rho_1} + \frac{x_{2FA}M_2}{\rho_2} + \frac{x_{3FA}M_3}{\rho_3} \right)} + \frac{x_{3FO}M_3}{\left(\frac{x_{1FO}M_1}{\rho_1} + \frac{x_{2FO}M_2}{\rho_2} + \frac{x_{3FO}M_3}{\rho_3} \right)} \right] \quad (3.3)$$

$$V_1 + V_2 + V_3 = 23 \quad (3.4)$$

onde: V é o volume; x é a fração molar; FA é a fase aquosa; FO é a fase orgânica; M é a massa molecular.

A mistura adicionada dentro da célula deve ocupar todo o volume da mesma, para evitar a formação de vapores, e conseqüentemente um equilíbrio líquido-líquido-vapor indesejável.

Para uma maior precisão na preparação das células de equilíbrio, as quantidades dos compostos foram pesadas (método gravimétrico), por serem mais precisas ao método volumétrico. Além disso, é importante que a interface fique localizada aproximadamente no centro da célula para não perturbar o sistema em equilíbrio na retirada das amostras. Todos os componentes foram pesados diretamente na célula para evitar a perda dos mesmos.

Quando este processo foi concluído, a célula foi imediatamente fechada com um septo e conectada no banho termostático, mantendo a temperatura constante. Em seguida a mistura foi agitada por um determinado tempo. Após a agitação o sistema ficou em repouso até atingir o equilíbrio. Os tempos de agitação e repouso foram otimizados pela técnica do planejamento fatorial, como mostrado mais adiante, para posteriormente fazer o teste da metodologia e os novos dados propostos neste trabalho.

As amostras das fases aquosa e orgânica foram coletadas e injetadas em frascos vedados por uma tampa de pressão e uma de rosca (vials). Por fim, as amostras foram analisadas pelas técnicas descritas.

3.3.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO NA ESPECTROFOTOMETRIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Para fazer a curva de calibração na espectrofotometria, várias amostras com concentrações conhecidas do analito são preparadas e colocadas no espectrofotômetro para obter a absorbância. É necessário fazer o branco para que a resposta seja corrigida.

Os dados obtidos são plotados em um gráfico com a resposta do instrumento corrigida contra a concentração do analito. Geralmente utilizam-se gráficos lineares, por estarem menos sujeitos a erros do que os não-lineares. Com isso determina-se a equação da curva de calibração através da técnica de mínimos quadrados, de modo que as concentrações desconhecidas possam ser calculadas diretamente no intervalo definido pela reta.

É importante relatar que:

1) A cubeta deve ser colocada no instrumento na mesma direção do feixe de radiação para minimizar perdas de reflexão; o líquido nas cubetas deve estar bem acima do topo do feixe de luz para minimizar reflexão e/ou erros de luzes perdidas.

2) Na região ultravioleta (UV), a escolha de solventes deve ser feita para eliminar interferência de absorção de luz de solvente com o espectro da amostra; o analito deve ter uma boa solubilização no solvente.

Como a nicotina é analisada no espectrofotômetro de ultravioleta–visível, é necessário determinar um comprimento de onda (λ) onde a absorbância seja máxima. Embora encontra-se na literatura, citado por Swain et al. (1949), que a nicotina possui absorbância máxima no comprimento de onda (λ) de 259 nm, é necessário fazer uma varredura da amostra a ser analisada, para verificar o comprimento de onda relatado.

Os extratantes selecionados neste trabalho para obter dados de equilíbrio, foram analisados no mesmo comprimento de onda em que foi analisada a nicotina, para garantir que não absorvem no mesmo comprimento de onda. Isto tem que ser feito porque a absorbância é aditiva quando existe mais de uma estrutura absorvendo no mesmo comprimento de onda, resultando um valor de absorbância falso do analito de interesse.

3.3.3 ANÁLISE DAS FASES AQUOSA E ORGÂNICA

As fases aquosa e orgânica foram coletadas através de seringas e guardadas em vidros pyrex com duas tampas, uma de pressão e a outra de rosca. Em seguida foram levadas para análise.

A nicotina foi analisada no espectrofotômetro de ultravioleta-visível obtendo a resposta em absorbância. Com os valores das absorbâncias, calculou-se a porcentagem de nicotina em cada fase do equilíbrio líquido-líquido.

A água foi analisada pela titulação potenciométrica de Karl Fisher, pesando-se uma quantidade de massa da amostra original, ou seja, a amostra coletada da célula de equilíbrio. Antes de analisar as amostras, foi necessário fazer uma padronização com o solvente, o qual passou a fazer parte dos cálculos no fator de correção da solução de Karl Fisher.

A padronização foi realizada com água deionizada. A resposta obtida foi em porcentagem de água.

Existem alguns questionamentos sobre a eficácia da determinação de água pelo método de Karl Fisher para amostras com uma porcentagem alta de água. No entanto, o aparelho disponível tem a capacidade de realizar este tipo de análise. Além disso, alguns autores, como García et al. (2000) usaram esta técnica com sucesso em sistemas aquosos contendo nicotina. Então, para comprovar se a determinação de água em misturas com altos teores de água era possível, foram realizados testes de misturas com porcentagens de água conhecidas, chegando até 99 % e todas foram comprovadas. Portanto, a técnica foi validada.

O pH tem que ser acompanhado em todas as análises pelo fato de interferir na distribuição dos compostos químicos entre as fases. Mas o pH não foi regulado a um valor fixo para os diferentes solventes já que o objetivo principal é definir o melhor solvente para o equilíbrio líquido-líquido no seu pH correspondente. Sendo assim, o pH foi analisado no momento em que se fez a análise das amostras no espectrofotômetro e na titulação potenciométrica de Karl Fischer.

O terceiro componente, extratante, é obtido pela diferença da resposta de cada fase da porcentagem de nicotina e de água. Vale ressaltar que o erro é acumulativo. Deste modo, é necessário ter um cuidado extremo com as análises de nicotina e água para que não ocorra um erro elevado na determinação do extratante.

A Tabela 4 foi empregada para determinar a porcentagem em massa dos componentes do sistema ternário a 30 °C, dos dados experimentais de García et al. (2000). Estes dados foram posteriormente usados na otimização e na validação da metodologia empregada. Sendo que um ponto apenas deste sistema foi utilizado para otimização do tempo de agitação e tempo de repouso.

A resposta final de cada componente para as fases aquosa e orgânica no equilíbrio líquido-líquido é a fração molar.

Portanto, os cálculos da transformação das unidades são mostrados nas Tabelas 5 e 6; isto é necessário pois cada componente possui a resposta em unidade diferente. Os cálculos apresentados nas Tabelas 5 e 6 foram feitos para todas as células com suas respectivas fases.

Tabela 4. Transformação da fração molar para porcentagem em massa.

	Componente	Fase aquosa	Fase orgânica
Fração molar (x)	nicotina	FAx_n	FOx_n
	água	FAx_a	FOx_a
	extratante	FAx_e	FOx_e
Massa (g)	nicotina	$FAx_n \text{ vezes } PM_n = FAm_n$	$FOx_n \text{ vezes } PM_n = FOm_n$
	água	$FAx_a \text{ vezes } PM_a = FAm_a$	$FOx_a \text{ vezes } PM_a = FOm_a$
	extratante	$FAx_e \text{ vezes } PM_e = FAm_e$	$FOx_e \text{ vezes } PM_e = FOm_e$
	total	$FAm_n + FAm_a + FAm_e = FAm_t$	$FOm_n + FOm_a + FOm_e = FAm_t$
Fração mássica (w)	nicotina	$FAm_n / FAm_t = FAw_n$	$FOm_n / FOm_t = FOW_n$
	água	$FAm_a / FAm_t = FAw_a$	$FOm_a / FAm_t = FOW_a$
	extratante	$FAm_e / FAm_t = FAw_e$	$FOm_e / FOm_t = FOW_e$
Porcentagem em massa (%)	nicotina	$FAw_n \text{ vezes } 100 = FAp_n$	$FOW_n \text{ vezes } 100 = FOp_n$
	água	$FAw_a \text{ vezes } 100 = FAp_a$	$FOW_a \text{ vezes } 100 = FOp_a$
	extratante	$FAw_e \text{ vezes } 100 = FAp_e$	$FOW_e \text{ vezes } 100 = FOp_e$

Tabela 5. Transformação da resposta de cada componente para porcentagem.

	Fase aquosa	Fase orgânica
Absorbância da nicotina medida no UV-Visível (Abs.)	FAAbs.	FOAbs.
Concentração de nicotina na amostra diluída (g.ml⁻¹)*	$(FAAbs + 0,00586)/17936,50332 = FAc_{n1}$	$(FOAbs. + 0,00586)/17936,50332 = FOc_{n1}$
Concentração de nicotina na amostra concentrada (g.ml⁻¹)/(ρ_{água})	FAc_{n1} vezes o volume utilizado no balão para a leitura da nicotina no UV-Visível dividido pelo volume retirado da amostra concentrada = FAc_{n2}	FOc_{n1} vezes o volume utilizado no balão para a leitura da nicotina no UV-Visível dividido pelo volume retirado da amostra concentrada = FOc_{n2}
Porcentagem de nicotina na célula (%)	FAc_{n2} vezes 100 = FAP_n	FOc_{n2} vezes 100 = FOP_n
Porcentagem de água medida Karl Fisher (%)	FAP_a	FOP_a
Porcentagem de extratante (%)	$100 - (FAP_n + FAP_a) = FAP_e$	$100 - (FOP_n + FOP_a) = FOP_e$

*A Equação refere-se ao gráfico da curva de calibração encontrada no capítulo 4, na seção 4.1.

Tabela 6. Transformação da porcentagem de cada componente para fração molar.

	Componente	Fase aquosa	Fase orgânica
Porcentagem em massa (%)	Nicotina	FAp_n	FOp_n
	Água	FAp_a	FOp_a
	Extratante	FAp_e	FOp_e
Fração mássica (w)	Nicotina	$FAp_n/100 = FAw_n$	$FOp_n/100 = FOW_n$
	Água	$FAp_a/100 = FAw_a$	$FOp_a/100 = FOW_a$
	Extratante	$FAp_e/100 = FAw_e$	$FOp_e/100 = FOW_e$
Mol (n)	Nicotina	$FAw_n/PM_n = FAn_n$	$FOW_n/PM_n = FOn_n$
	Água	$FAw_a/PM_a = FAn_a$	$FOW_a/PM_a = FOn_a$
	Extratante	$FAw_e/PM_e = FAn_e$	$FOW_e/PM_e = FOn_e$
	Total	$FAn_n + FAn_a + FAn_e = FAn_t$	$FOn_n + FOn_a + FOn_e = FOn_t$
Fração molar (x)	Nicotina	$FAn_n/FAn_t = FAX_n$	$FOn_n/FOn_t = FOX_n$
	Água	$FAn_a/FAn_t = FAX_a$	$FOn_a/FOn_t = FOX_a$
	Extratante	$FAn_e/FAn_t = FAX_e$	$FOn_e/FOn_t = FOX_e$

3.3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL

Para testar a capacidade e a confiabilidade da metodologia experimental descrita no trabalho, foi necessário reproduzir dados encontrados na literatura. Para isso, foi escolhido o sistema ternário nicotina + água + tolueno a 30 °C, reportado por García et al. (2000).

Para otimizar as análises na determinação do equilíbrio de fases, foi realizado um planejamento experimental 2^2 tendo como objetivo verificar a influência do tempo de agitação e do tempo de repouso na composição das fases, comparativamente a um ponto da curva de equilíbrio a 30 °C, reportada por García et al. (2000).

Para a análise de todos os dados do planejamento fatorial, foi utilizado o programa computacional STATISTICA 5.0.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Antes de começar a análise das fases aquosas e orgânicas coletadas nas células de equilíbrio foram realizadas varreduras para a determinação do comprimento de onda na absorbância máxima da nicotina e dos extratantes (tolueno, ciclohexano e 1-butanol).

Partiu-se então de uma amostra contendo somente nicotina, e fez-se uma varredura no comprimento de onda de 780 a 190 nm, com intervalo de 5 nm de uma leitura para outra, com um pH na faixa de 5-7, em uma célula de quartzo com caminho óptico de 10 mm; o resultado é mostrado na Figura 8.

O mesmo foi feito para cada extratante, mas primeiramente para o tolueno pelo fato de ser utilizado para a otimização do processo e para validar a metodologia, apresentado na Figura 9.

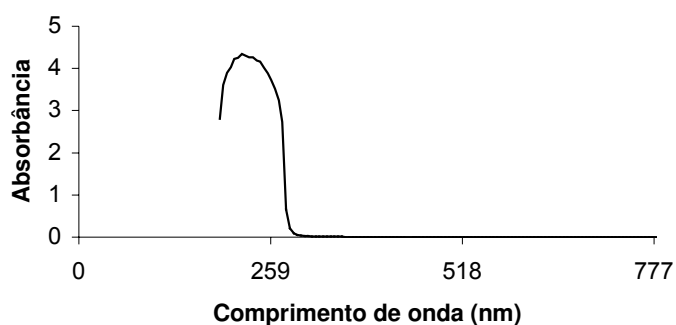


Figura 8. Varredura da amostra de nicotina pura.

Nota-se através das Figuras 8 e 9 que os componentes exibem uma variação grande de absorção em função do comprimento de onda, além da escala da absorbância ultrapassar a escala de valor 1; devido a estes fatores não é possível considerar as concentrações das amostras. Portanto, foram feitas diluições da nicotina e do tolueno separadamente em água, até que a absorbância apresentasse um pico máximo estreito, onde os desvios da lei de Lambert-Beer não sejam significativos, e que a escala de 0 a 1 da absorbância não fosse ultrapassada.

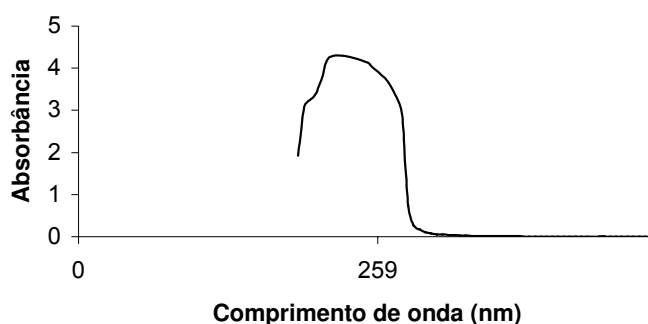


Figura 9. Varredura da amostra de tolueno puro.

Para a solução aquosa de nicotina o comprimento de onda, com valor de 259 nm, foi encontrado para a absorbância máxima, com o pH na faixa entre 5-7. A concentração mínima e máxima encontrada para não violar a lei de Lambert-Beer foram respectivamente $5,57 \times 10^{-6} \text{ g.ml}^{-1}$ e $5,45 \times 10^{-5} \text{ g.ml}^{-1}$ (Figuras 10 e 11).

As massas de nicotina pesadas foram solubilizadas separadamente em aproximadamente 10 g de água e em seguida diluída 500 vezes. Observa-se através das Figuras 10 e 11 que os picos são estreitos e não ultrapassam a escala da absorbância que é entre 0 e 1.

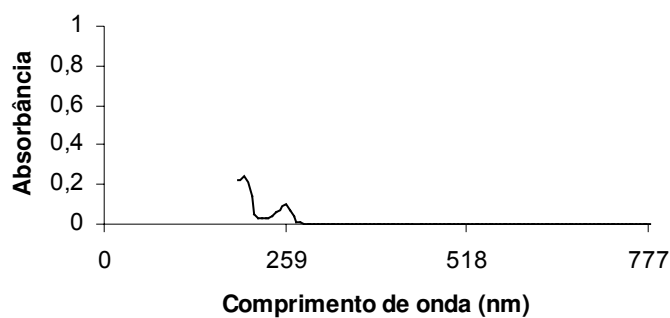


Figura 10. Varredura da amostra de nicotina a $5,57 \times 10^{-6} \text{ g.ml}^{-1}$.



Figura 11. Varredura da amostra de nicotina a $5,45 \times 10^{-5} \text{ g.ml}^{-1}$.

Para o tolueno, a concentração mínima utilizada foi $6,98 \times 10^{-6} \text{ g.ml}^{-1}$, sendo que a massa de tolueno foi de 0,0360 g, sendo adicionada em aproximadamente 10 g de água e diluída 500 vezes. Com isso observou-se que o tolueno não foi determinado, ou seja, ele não interfere na leitura da nicotina no comprimento de onda de 259 nm (Figura 12), na mesma faixa de pH 5-7.

Em seguida foi feita a varredura para os extratantes ciclohexano e 1-butanol concentrados, mas percebeu-se que eles não absorvem na faixa do ultravioleta. Isto já era esperado pelo fato deles não terem ligações duplas ou triplas em suas estruturas.

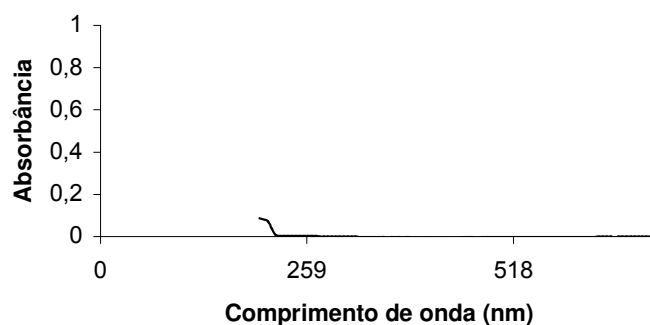


Figura 12. Varredura da amostra de tolueno $6,98 \times 10^{-6} \text{ g.ml}^{-1}$.

Com os valores determinados da concentração mínima e máxima da solução aquosa de nicotina e definindo que o tolueno, ciclohexano e 1-butanol não interferem na análise da nicotina no comprimento de onda de 259 nm, foi feita a curva de calibração da nicotina. A nicotina foi pesada dentro da faixa determinada, obedecendo à lei de Lambert-Beer.

Para fazer a curva de calibração da nicotina, a mesma foi solubilizada em aproximadamente 10 ml de água e 1 ml de cada amostra foi adicionada no balão volumétrico de 500 ml, para que a amostra ficasse diluída 500 vezes. As amostras foram lidas em replicatas no espectrofotômetro de ultravioleta no comprimento de onda de 259 nm, observando que o aparelho possui uma precisão na quarta casa decimal. A Tabela 7 mostra as massas e as absorbâncias das amostras.

A equação (4.1), obtida através do gráfico da absorbância em função da concentração, mostrada na Figura 13, possui uma boa regressão; portanto será usada para determinar a concentração das amostras retiradas das células de equilíbrio para todos os sistemas deste trabalho.

Vale ressaltar que é indispensável testar algum ponto da curva de calibração no momento que realiza alguma análise da célula de equilíbrio.

Tabela 7. Absorbância da solução aquosa de nicotina para a curva de calibração.

Massa de nicotina (g)	Volume de água (ml)	Concentração (g. 10ml ⁻¹)	Concentração (g. 500ml ⁻¹)	Absorbância *
0,0279	10,0223	0,002784	$5,56758 \times 10^{-6}$	0,0929
0,0514	10,0250	0,005127	$1,02533 \times 10^{-5}$	0,1779
0,0720	10,0024	0,007198	$1,43965 \times 10^{-5}$	0,2546
0,0954	10,0094	0,009531	$1,90621 \times 10^{-5}$	0,3355
0,1157	10,0093	0,011559	$2,31185 \times 10^{-5}$	0,4034
0,1277	10,0128	0,012554	$2,51079 \times 10^{-5}$	0,4565
0,1602	10,0228	0,015984	$3,19671 \times 10^{-5}$	0,5676
0,1810	10,0070	0,018087	$3,61747 \times 10^{-5}$	0,6440
0,2046	10,0082	0,020443	$4,08865 \times 10^{-5}$	0,7242
0,2274	10,0119	0,022713	$4,54259 \times 10^{-5}$	0,8257
0,2428	10,0089	0,024258	$4,85168 \times 10^{-5}$	0,8661

*Média das absorbâncias em triplicata

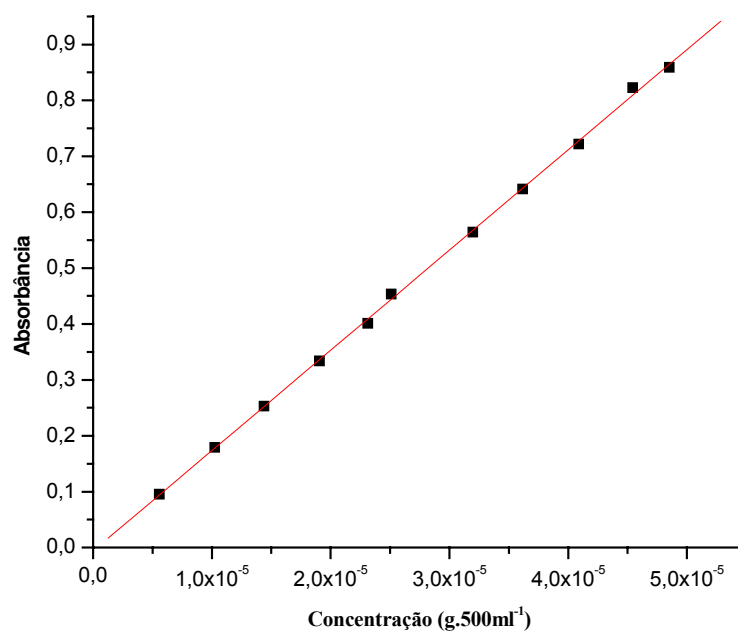


Figura 13. Gráfico de calibração para a nicotina: absorbância vs. concentração.

$$Abs = 17936,50332Conc - 0,00586 \quad (4.1)$$

$$R^2 = 0,99938$$

onde: *Abs* é a absorbância; *Conc* é a concentração; R^2 é o coeficiente de regressão.

4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL

Os valores reais (decodificados) do tempo de agitação (TA) e do tempo de repouso (TR) utilizados neste experimento estão apresentados na Tabela 8. A matriz de planejamento e a porcentagem de nicotina observada experimentalmente na fase orgânica, com seus respectivos níveis codificados estão na Tabela 9.

Para obter a porcentagem de nicotina na fase orgânica, as amostras foram coletadas e analisadas como descrito anteriormente na seção *curva de calibração*, além de utilizar os cálculos descritos nas Tabelas 5 e 6 na seção 3.3.3.

Tabela 8. Faixa de valores estudados do planejamento experimental 2^2 para a determinação do equilíbrio de fases.

Fatores	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Tempo de agitação (h)	2:36	3	4	5	5:25
Tempo de repouso (h)	14:22	16	20	24	25:39

*Os valores de níveis para o ponto central são calculados pelas equações: $TA = \frac{3+5}{2}$ e

$$TR = \frac{16+24}{2}.$$

Primeiramente analisou-se o planejamento fatorial 2^2 somente com pontos centrais, chamado planejamento fatorial 2^2 de primeira ordem; depois da análise da superfície de resposta houve a necessidade de realizar o planejamento completo, ou seja, o planejamento em estrela.

Tabela 9. Resultados do planejamento fatorial.

Ensaio	Tempo de agitação	Tempo de repouso	Porcentagem de nicotina na fase orgânica (%)
1	-1	-1	34,010
2	1	-1	31,190
3	-1	1	26,380
4	1	1	28,560
5	0	0	29,220
6	0	0	28,980
7	0	0	29,210
8	-1,41	0	27,240
9	0	1,41	29,630
10	1,41	0	28,450
11	0	-1,41	36,100

A Tabela 9 mostra a matriz de planejamento e a porcentagem de nicotina na fase orgânica observados experimentalmente em cada combinação de níveis. Para este planejamento de primeira ordem os ensaios vão do número 1 ao 7, sendo três deles repetições no ponto central. Admitindo-se que este modelo apresentará uma superfície de resposta linear em função dos fatores, na região investigada, os cálculos necessários foram realizados.

Inicialmente foi feita a análise dos efeitos principais e de interação das variáveis pelo Erro Puro, a resposta é apresentada na Tabela 10. Para dizer se a variável é significativa ou não, usam-se os parâmetros estatísticos t e p. O nível de confiança utilizado (teste de hipótese de que os valores dos efeitos em questão são iguais à zero) foi igual a 95 %, o que significa um valor de $p < 0,05$. O valor de t mostra o quão grande é o valor do efeito em relação ao seu desvio padrão.

Tabela 10. Análise dos efeitos principais e da interação das variáveis do planejamento experimental 2² de primeira ordem, utilizando o Erro Puro.

	Efeito	Desvio Padrão	t(2)	p	Limite de Confiança -95 %	Limite de Confiança +95 %
Média	29,79143*	0,166947	178,4480	0,000031	29,07311	30,50975
TA	-0,32500	0,441701	-0,7358	0,538450	-2,22549	1,57549
TR	-5,13500*	0,441701	-11,6255	0,007318	-7,03549	-3,23451
TA x TR	2,49500*	0,441701	5,6486	0,029941	0,59451	4,39549

* Efeitos estatisticamente significativos a 95 % de confiança ($p < 0,05$).

Desta forma, nota-se que, apesar da variável *tempo de agitação* não apresentar efeito significativo a 95 % de confiança, a interação dela com o tempo de repouso tornam-se significativa; portanto os efeitos têm que ser interpretados conjuntamente. Além disso, o tempo de repouso sozinho apresenta um efeito significativo.

Para obter uma resposta totalmente confiável é necessário analisar a resposta do experimento através da superfície de resposta, sendo preciso fazer a regressão dos coeficientes e a análise de variância (ANOVA), mostradas nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11. Análise de regressão dos coeficientes das variáveis do planejamento experimental 2² de primeira ordem, utilizando o Erro Puro.

	Efeito	Desvio Padrão	t(2)	p	Limite de Confiança -95 %	Limite de Confiança +95 %
Média	29,79143*	0,166947	178,4480	0,000031	29,07311	30,50975
TA	-0,16250	0,220851	-0,7358	0,538450	-1,11274	0,78774
TR	-2,56750*	0,220851	-11,6255	0,007318	3,51774	-1,61726
TA x TR	1,24750*	0,220851	5,6486	0,029941	0,29726	2,19774

* Efeitos estatisticamente significativos a 95 % de confiança ($p < 0,05$).

Com os valores dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos pode-se estimar a equação (4.2) que representa o modelo linear. Vale ressaltar que TR e TA nas equações representam os fatores codificados

$$Resposta = 29,79143 - 2,56750TR + 1,24750TATR \quad (4.2)$$

A validade do modelo foi verificada pela análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 12, e observa-se que o teste F calculado com valor de 62,7856 é maior que o valor tabelado $F(tab.)_{2,4} = 6,94$, portanto conclui-se que a equação do modelo linear é significativa no nível de 95 % por apresentar uma boa regressão. É importante ressaltar que a porcentagem da variação explicada não deve ser comparada com 100 %, devido à contribuição do erro puro. O modelo estudado não apresenta evidência de falta de ajuste, pois o teste F calculado com valor de 1,6608 é menor que o valor de tabelado $F(tab.)_{2,2} = 19,00$. A superfície de resposta deste modelo pode ser visualizada na Figura 14.

Apesar do modelo referente ao planejamento fatorial 2^2 de primeira ordem, na região investigada, ter uma boa porcentagem de variação explicada mostrada na Tabela 12 e a superfície de resposta da Figura 14 definir satisfatoriamente o plano descrito pela equação (4.2), há uma necessidade de realizar experimentos num maior número de níveis. Este procedimento é necessário porque o planejamento fatorial 2^2 de primeira ordem é apenas uma etapa inicial na investigação.

Tabela 12. Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo $Resposta = 29,79143 - 2,56750TR + 1,24750TATR$ aos dados do planejamento fatorial de primeira ordem.

Fonte de variação	Soma quadrática	Número de graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
Regressão	32,59325	2	16,296625	62,7856 ¹
Resíduos	1,03824	4	0,25956	1,6608 ²
Falta de ajuste	0,64804	2	0,32402	
Erro Puro	0,39020	2	0,1951	
Total	33,63149	6		
% de variação explicada (R^2)	96,91			
% máxima de variação explicável	98,84			

1: Teste F calculado para verificar a regressão do modelo

2: Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

$F(tab.)_{2,4} = 6,94$ no nível de 95 % para a regressão

$F(tab.)_{2,2} = 19,00$ no nível de 95 % para a falta de ajuste

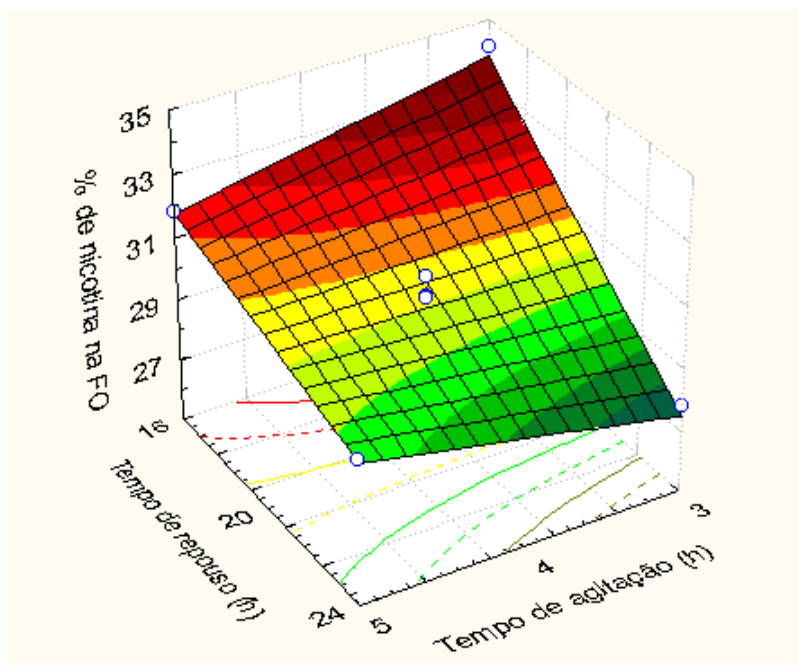


Figura 14. Superfície de resposta descrita pela Equação 4.2.

A ampliação do modelo realizada neste trabalho será pela construção do planejamento estrela. A resposta da porcentagem de nicotina na fase orgânica para planejamento fatorial 2^2 completo está mostrada na Tabela 9, compreendendo todos os ensaios, sendo que as coordenadas dos pontos em estrela são dadas nas quatro ultimas linhas da mesma tabela.

Com a variação da resposta do planejamento foram realizadas análise dos efeitos principais e de interação das variáveis do planejamento experimental 2^2 completo, e da análise da regressão dos coeficientes das variáveis do planejamento experimental 2^2 completo, ambas utilizando o Erro Puro.

Pode-se perceber que a novidade trazida pela análise dos efeitos do planejamento fatorial 2^2 completo é o efeito das variáveis quadráticas.

A equação do modelo ajustado com os termos significativos é:

$$Resposta = 29,47129 - 0,899982TA^2 + 2,4300TR + 1,62520TR^2 + 1,25TATR \quad (4.3)$$

Para verificar se o modelo é valido ou não, usa-se a análise da ANOVA mostrada na Tabela 13. A melhoria e a preferência do modelo pode ser comprovada numericamente pelos valores da análise da variância. A comparação do valor do teste F calculado e tabelado para a regressão sobe sete vezes em comparação com o modelo linear, enquanto que a falta de ajuste reduz apenas 0,13, um valor não significativo. A superfície de resposta correspondente ao modelo quadrático é mostrada na Figura 15.

Tabela 13: Análise de variância para o ajuste do modelo da Equação 4.3.

Fonte de variação	Soma quadrática	Número de graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
Regressão	79,69291	4	19,9232275	75,6048 ¹
Resíduos	1,58111	6	0,263518	1,5260 ²
Falta de ajuste	1,19091	4	0,2977275	
Erro Puro	0,39020	2	0,1951	
Total	81,27402	10	8,217402	
% de variação explicada (R^2)	98,05			
% máxima de variação explicável	99,52			

1: Teste F calculado para verificar a regressão do modelo

2: Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

$F(tab.)_{4,6} = 4,53$ no nível de 95 % para a regressão;

$F(tab.)_{4,2} = 19,25$ no nível de 95 % para a falta de ajuste

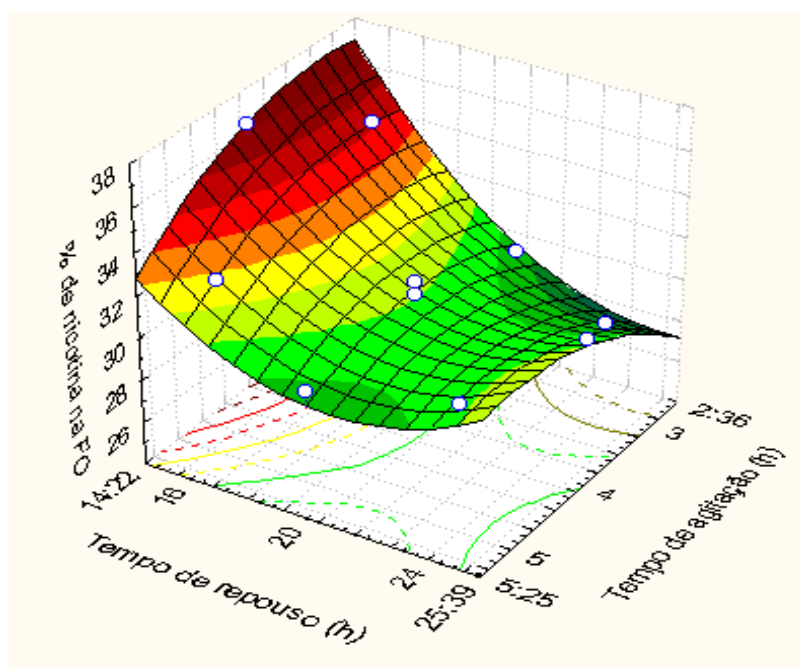


Figura 15. Superfície de resposta descrita pela Equação 4.3.

Como somente há interesse na parte que não há variação significativa no intervalo de 95 % de confiança na resposta, a teoria do planejamento experimental, como citado por Barros Neto et al. (2003) permite retirar as respostas significativas; representadas pelos ensaios 1, 2 e 11 da Tabela 9, portanto o modelo será reduzido. O novo planejamento é mostrado na Tabela 14.

Os cálculos necessários são realizados para verificar se realmente os ensaios de 3 a 10 não são estatisticamente significativos a 95 % de confiança, e se a superfície de resposta gerada é realmente um plano ou um vale.

Os efeitos e os coeficientes do modelo foram calculados como de costume. Sendo assim, os efeitos principais e suas interações não foram estatisticamente significativos a 95% de confiança. A interpretação é simples: quando o tempo de agitação e o tempo de repouso são aumentados de 2:36 h para 5:25 h e 20 h para 25:36 h respectivamente, não ocorreu um aumento significativo na porcentagem de nicotina na fase orgânica. Não há também evidência de que as interações das variáveis sejam significativas, na faixa experimental investigada.

Tabela 14. Resultados do planejamento fatorial 2^2 reduzido.

Ensaio	Tempo de agitação	Tempo de repouso	Porcentagem de nicotina na fase orgânica (%)
3	-1	1	26,380
4	1	1	28,560
5	0	0	29,220
6	0	0	28,980
7	0	0	29,210
8	-1,41	0	27,240
9	0	1,41	29,630
10	1,41	0	28,450

O modelo reduzido para a regressão dos coeficientes e as interações resulta na equação:

$$Resposta = 29,79143 + 0,429078TA - 0,29681TR + 0,660922TATR \quad (4.4)$$

Em seguida foi obtida a Tabela 15 (ANOVA) para analisar se é possível construir a superfície de resposta. Os parâmetros da equação (4.4) não são significativos, exceto a média.

Tabela 15. Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo da Equação 4.4.

Fonte de variação	Soma quadrática	Número de graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
Regressão	3,331718	3	1,11057	0,62 ¹
Resíduos	7,190072	4	1,797518	17,43 ²
Falta de ajuste	6,80052	2	3,40026	
Erro Puro	0,3902	2	0,1951	
Total	10,52179	7	1,503113	
% de variação explicada (R^2)	31,66			
% máxima de variação explicável	96,29			

1: Teste F calculado para verificar a regressão do modelo

2: Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

$F(tab.)_{3,4} = 6,59$ no nível de 95 % para a regressão

$F(tab.)_{2,2} = 19,00$ no nível de 95 % para a falta de ajuste

Observa-se que o F calculado é menor que o tabelado $F(tab.)_{3,4} = 6,59$, portanto conclui-se que o modelo não é significativo no nível de 95 %.

O modelo também não apresenta falta de ajuste, pois o valor F calculado é menor que o tabelado $F(tab.)_{2,2} = 19,00$. Portanto é possível obter a superfície de resposta (Figura 16).

A forma da superfície de resposta gerada pela equação (4.4) é mostrada na Figura 16. Observa-se que se trata de um vale.

Se o objetivo é obter valores não significativos a 95% de confiança para a porcentagem de nicotina na fase orgânica, todos os resultados estão situados dentro deste “vale”. Para diminuir os custos e o tempo de trabalho iremos utilizar para o tempo de agitação 2:36 h e para o tempo de repouso 20 h para validar a metodologia.

Embora o planejamento tenha permitido descrever adequadamente a superfície de resposta na região estudada, o correto seria fazer outro experimento com outras faixas mais promissoras para determinar realmente o ponto ótimo do sistema para a célula de equilíbrio. Neste caso, poderíamos ter os tempos das variáveis drasticamente modificados e possivelmente não seria factível realizar os experimentos, devido ao tempo de trabalho no laboratório.

Mas as considerações realizadas não desmerecem o estudo realizado. Portanto conclui-se que, nesta faixa, o sistema ternário, no qual se analisou somente o composto de maior interesse, que é a nicotina, está em equilíbrio líquido-líquido. Isto quer dizer que a porcentagem da nicotina varia sem afetar significativamente a resposta no intervalo de 95 % de confiança.

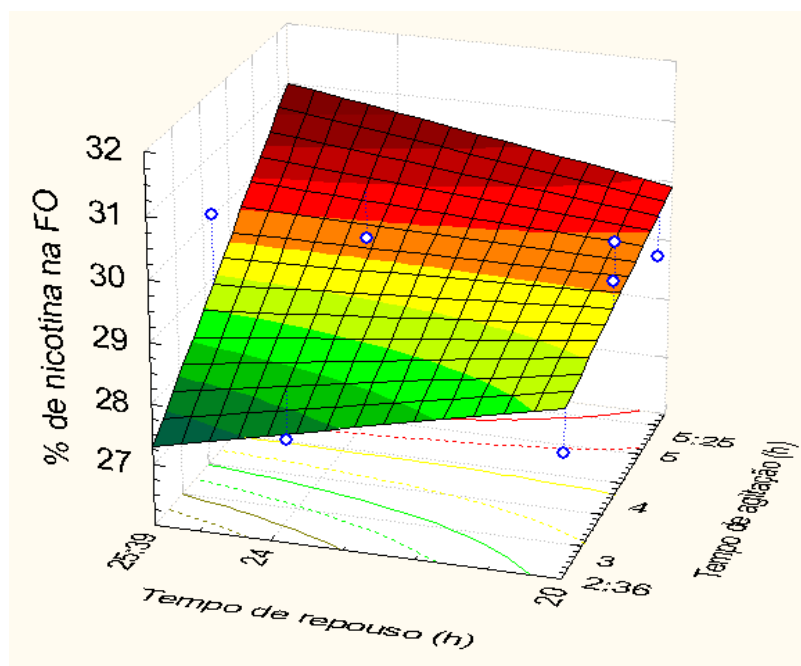


Figura 16. Superfície de resposta descrita pela Equação 4.4.

4.3 REPRODUÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Depois de determinados os tempos de agitação e repouso pela técnica do planejamento fatorial, foi avaliada a qualidade dos dados reportados por Garcia et al. (2000) a 30 °C mostrados na Tabela 1 do capítulo 1. Os dados experimentais do sistema ternário nicotina + água + tolueno obtidos foram comparados com os deste autor. Os resultados estão na Tabela 16 e podem ser visualizados na Figura 17.

Tabela 16. Fração molar do sistema ternário nicotina + água + tolueno a 30 °C.

Fase aquosa					
água		nicotina		tolueno	
García et al. (2000)	Este trabalho	García et al. (2000)	Este trabalho	García et al. (2000)	Este trabalho
0,9974	0,9790	0,0020	0,0023	0,0006	0,0187
0,9932	0,9754	0,0059	0,0044	0,0009	0,0202
0,9902	0,9727	0,0087	0,0061	0,0011	0,0212
0,9843	0,9676	0,0142	0,0100	0,0015	0,0224
0,9808	0,9638	0,0174	0,0136	0,0018	0,0226
0,9739	0,9576	0,0233	0,0195	0,0028	0,0228
Fase orgânica					
água		nicotina		tolueno	
García et al. (2000)	Este trabalho	García et al. (2000)	Este trabalho	García et al. (2000)	Este trabalho
0,0191	0,0484	0,0925	0,1046	0,8884	0,8470
0,0291	0,0693	0,1416	0,1514	0,8293	0,7793
0,0453	0,0782	0,1791	0,2147	0,7756	0,7071
0,0622	0,0986	0,2229	0,3084	0,7149	0,5930
0,0590	0,1324	0,2600	0,3251	0,6810	0,5425
0,1094	0,1678	0,2943	0,3301	0,5963	0,5021

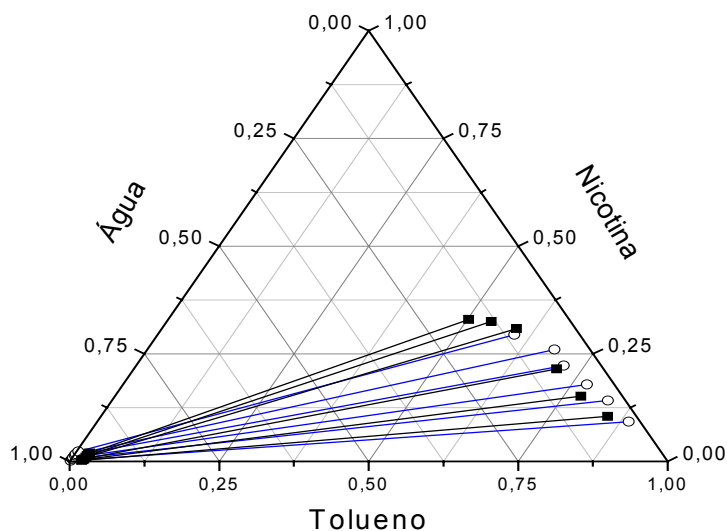


Figura 17. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + tolueno a 30 °C:

(—○—) García et al. 2000, (—■—) Este trabalho.

Da Figura 17 observa-se que há discrepância entre as linhas de amarração obtidas neste trabalho e aquelas obtidas por García et al. (2000). Em todos os pontos, os dados deste trabalho mostram uma maior transferência de nicotina de fase aquosa para a fase orgânica.

Para ter certeza, as linhas de amarração foram repetidas várias vezes, com os mesmos resultados. Após eliminar cuidadosamente todos as possíveis fontes de erros sistemáticos, sem modificação nos resultados, conclui-se que os dados obtidos por García et al. (2000) não representam um verdadeiro equilíbrio termodinâmico. Provavelmente isto se deve ao fato que os tempos de agitação e repouso utilizados por estes autores (2 e 5 h, respectivamente) não foram suficientes para atingir o equilíbrio.

Portanto, considera-se a metodologia validada, não pela reprodução dos dados da literatura e sim pela repetibilidade dos experimentos realizados neste trabalho.

O andamento dos ensaios proposto foi de 2:36 para o tempo de agitação e 20 h para o tempo de repouso.

4.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais dos novos sistemas ternários em estudo neste trabalho, todos a três temperaturas, são mostrados nesta seção.

Vale lembrar que os valores de pH medidos nas fases aquosa e orgânica em estudo de cada solvente, no momento da análise, ficam constantes, independentes da temperatura e da massa de nicotina na célula de equilíbrio.

O pH para as análises das amostras por espectrofotometria com os solventes ciclohexano e 1-butanol teve um valor entre 5-7 para as fases aquosa e orgânica.

Para a análise da titulação de Karl Fischer, o pH das amostras contendo ciclohexano teve um valor entre 9-10 para a fase aquosa, e 5-7 para a fase orgânica. Já nas amostras contendo 1-butanol, a faixa do pH foi a mesma para as duas fases, 9-10.

Sistema ternário nicotina + água + ciclohexano

As Tabelas 17, 18 e 19 e as Figuras 18, 19 e 20 mostram os valores experimentais para o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a três temperaturas 25, 30 e 40 °C.

Tabela 17. Dados experimentais, em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a 25 °C.

Fase aquosa			Fase orgânica		
água	nicotina	ciclohexano	água	nicotina	ciclohexano
0,9844	0,0096	0,0060	0,0307	0,0549	0,9144
0,9706	0,0263	0,0031	0,0242	0,0855	0,8903
0,9010	0,0963	0,0027	0,0459	0,1250	0,8291
0,8362	0,1476	0,0162	0,0406	0,1292	0,8302
0,7693	0,2178	0,0129	0,0400	0,1382	0,8218

Tabela 18. Dados experimentais em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a 30 °C.

Fase aquosa			Fase orgânica		
água	nicotina	ciclohexano	água	nicotina	ciclohexano
0,9854	0,0083	0,0063	0,0089	0,0682	0,9229
0,9701	0,0232	0,0067	0,0101	0,0949	0,895
0,9557	0,0339	0,0104	0,0107	0,1092	0,8801
0,9001	0,0903	0,0096	0,0329	0,1378	0,8293
0,8179	0,1686	0,0135	0,0490	0,1812	0,7698
0,7813	0,2026	0,01610	0,0596	0,2119	0,7285

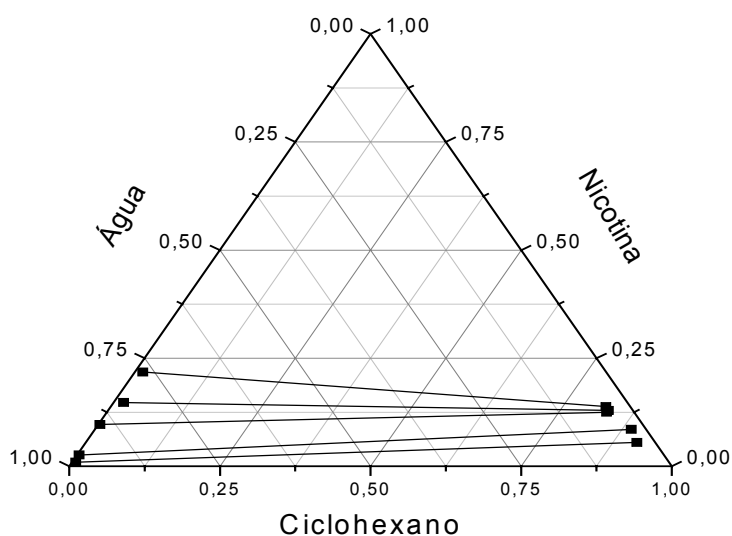


Figura 18. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a 25 °C.

Observa-se nas Figuras 18 e 19 que as linhas de amarração passam por um processo de inversão. Para a temperatura de 25 °C a base do sistema ternário passa a linha de inclinação positiva diretamente para negativa; em contrapartida, a 30 °C, as linhas do sistema possuem uma inclinação positiva e à medida que vão subindo elas apresentam uma inclinação nula. Estes sistemas são denominados solutrópicos.

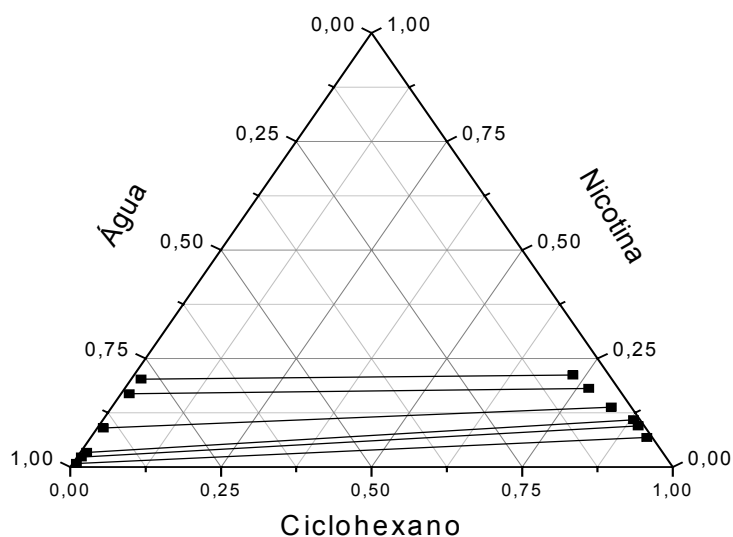


Figura 19. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a 30 °C.

Entende-se por solutropismo, segundo Santos (1999), a inversão da seletividade do solvente com o aumento da concentração do soluto. A inversão da inclinação pode ser de positiva para negativa ou vice-versa, a inclinação nula é chamada de solutrópica.

Para os sistemas nicotina + água + ciclohexano, nas três temperaturas tentou-se obter o maior número possível de linhas de amarração para conseguir fechar a curva binodal, mas isto não foi possível, já que, acima de 19,08 % de nicotina global, não se conseguiu uma boa homogeneização da mistura contida na célula, já que o sistema ficou muito viscoso, impossibilitando na mistura completa dentro da mesma.

Tabela 19. Dados experimentais, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a 40 °C.

Fase aquosa			Fase orgânica		
água	nicotina	ciclohexano	água	nicotina	ciclohexano
0,9869	0,0055	0,0076	0,0313	0,0791	0,8896
0,9805	0,0138	0,0057	0,0410	0,1407	0,8183
0,9720	0,0218	0,0062	0,0576	0,1675	0,7749
0,9235	0,0725	0,0040	0,0652	0,2101	0,7247
0,8720	0,1249	0,0031	0,0910	0,2727	0,6363
0,8359	0,1594	0,0047	0,1128	0,2889	0,5983

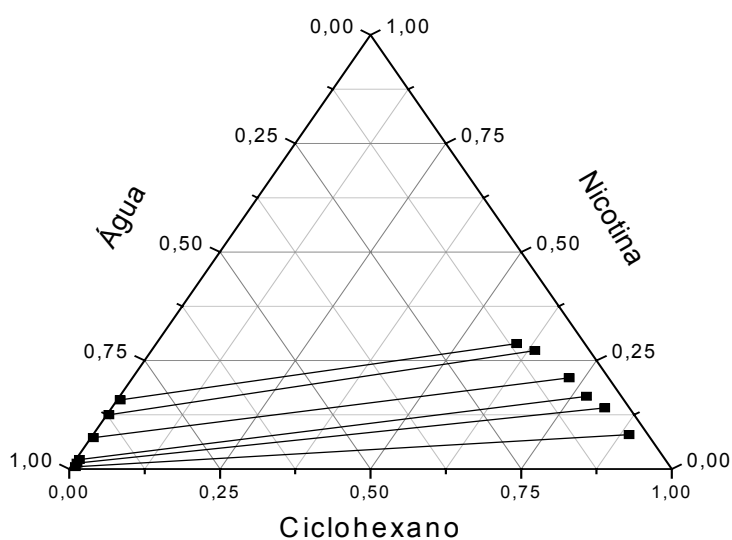


Figura 20. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a 40 °C.

Independente do valor da temperatura utilizada neste trabalho para o ciclohexano, ele é considerado um bom solvente, por apresentar uma região heterogênea larga e alta.

Analisando o gráfico representado na Figura 21 observa-se que, elevando a temperatura do sistema nicotina + água + ciclohexano, a região da curva binodal aumenta.

Isto está de acordo com Badgett (1950), que observou que a eficiência de dezessete extratantes aumenta com a temperatura. Dentre eles está incluído o ciclohexano.

Nas temperaturas de 25 e 30 °C, pode-se notar que há uma maior concentração de nicotina na fase aquosa; na temperatura de 40 °C, acontece o inverso, tendo mais nicotina na fase orgânica do que na fase aquosa, o que leva ao aumento da região de miscibilidade parcial. Portanto, o ciclohexano, como constatado pro Badgett (1950), é mais eficiente à temperatura mais elevada.

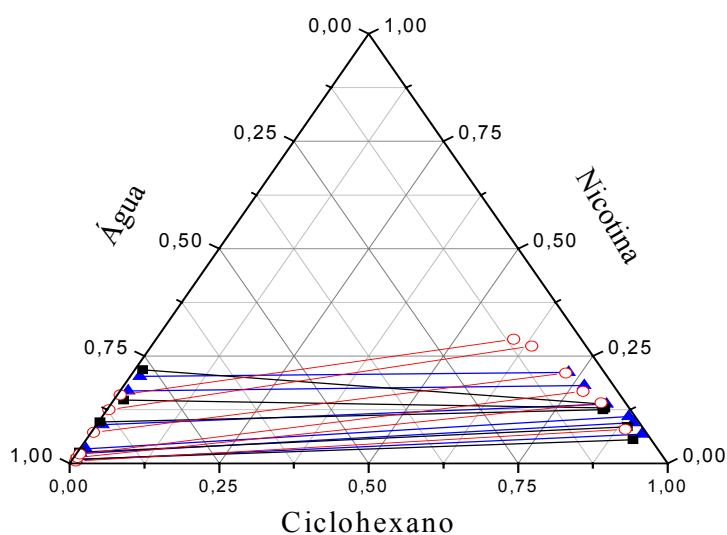


Figura 21. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a:

(—■—) 25 °C, (—▲—) 30 °C e (—○—) 40 °C.

Sistema ternário nicotina + água + 1-butanol

As Tabelas 20, 21 e 22 e as Figuras 22, 23 e 24 mostram os valores experimentais para o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a três temperaturas, 25, 30 e 40 °C.

Tabela 20. Dados experimentais, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a 25 °C.

Fase aquosa			Fase orgânica		
água	nicotina	1-butanol	água	nicotina	1-butanol
0,9776	0,0014	0,0210	0,5607	0,0473	0,392
0,9920	0,0024	0,0056	0,6160	0,062	0,322
0,9730	0,0039	0,0231	0,6189	0,0746	0,3065
0,9741	0,0056	0,0203	0,6484	0,0862	0,2654
0,9908	0,0082	0,0010	0,7357	0,0923	0,172
0,9883	0,0107	0,0010	0,7622	0,0934	0,1444

Tabela 21. Dados experimentais, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a 30 °C.

Fase aquosa			Fase orgânica		
água	nicotina	1-butanol	água	nicotina	1-butanol
0,9725	0,0015	0,0260	0,5821	0,0462	0,3717
0,9919	0,0023	0,0058	0,5918	0,0657	0,3425
0,9671	0,0037	0,0292	0,6252	0,0794	0,2954
0,9525	0,0057	0,0418	0,6678	0,0956	0,2366
0,9910	0,0074	0,0016	0,7226	0,1077	0,1697
0,9892	0,0086	0,0022	0,7488	0,1113	0,1399

Tabela 22. Dados experimentais, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a 40 °C.

Fase aquosa			Fase orgânica		
água	nicotina	1-butanol	água	nicotina	1-butanol
0,9908	0,0011	0,0081	0,5786	0,0448	0,3766
0,9901	0,0018	0,0081	0,6002	0,0688	0,3310
0,9918	0,0025	0,0057	0,6188	0,0789	0,3023
0,9928	0,0036	0,0036	0,6472	0,0936	0,2592
0,9936	0,0055	9×10^{-4}	0,6828	0,1133	0,2039
0,9929	0,0067	4×10^{-4}	0,7010	0,1090	0,1900

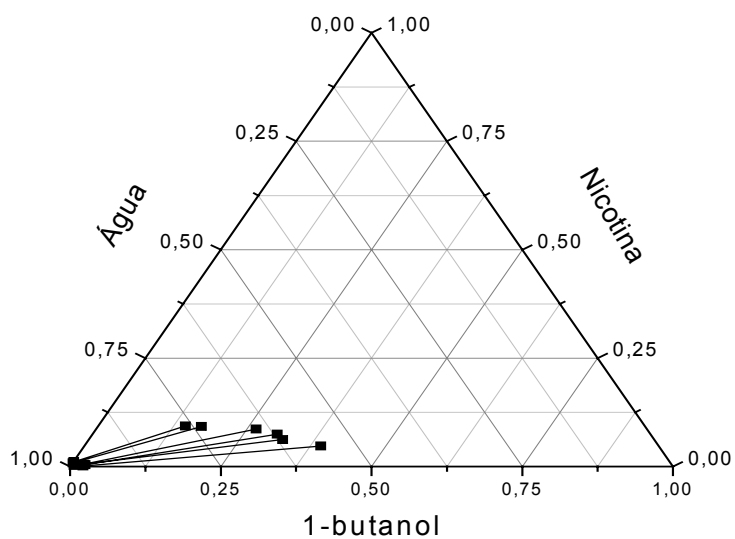


Figura 22. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a 25 °C.

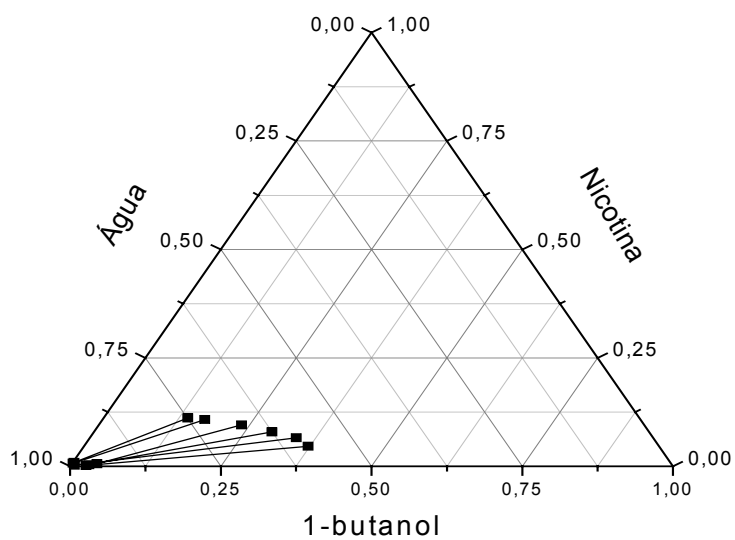


Figura 23. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a 30 °C.

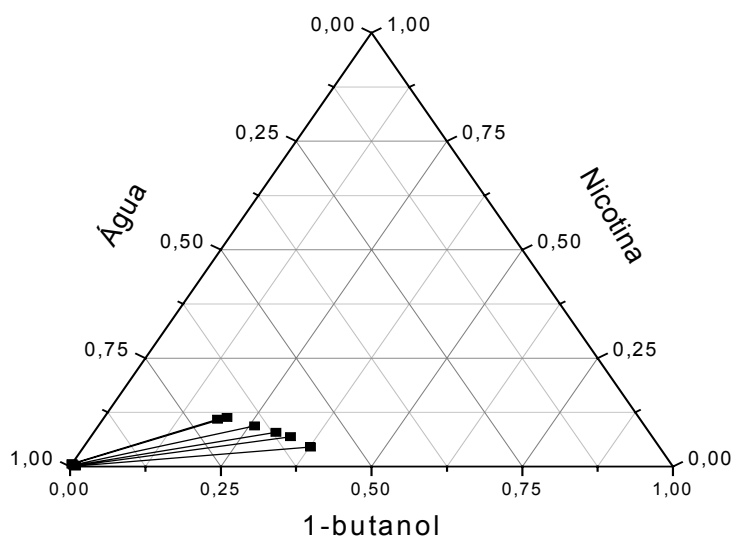


Figura 24. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a 40 °C.

É fácil ver das figuras que o 1-butanol não é um bom extratante, independente da temperatura utilizada, por apresentar uma pequena região bifásica, ou seja, uma área muito restrita de miscibilidade parcial. No entanto, a inclinação nas linhas de amarração diz que a extração é possível.

A Figura 25 mostra que o tamanho da região bifásica e a inclinação das linhas de amarração não mudam significativamente com a temperatura, no caso do 1-butanol.

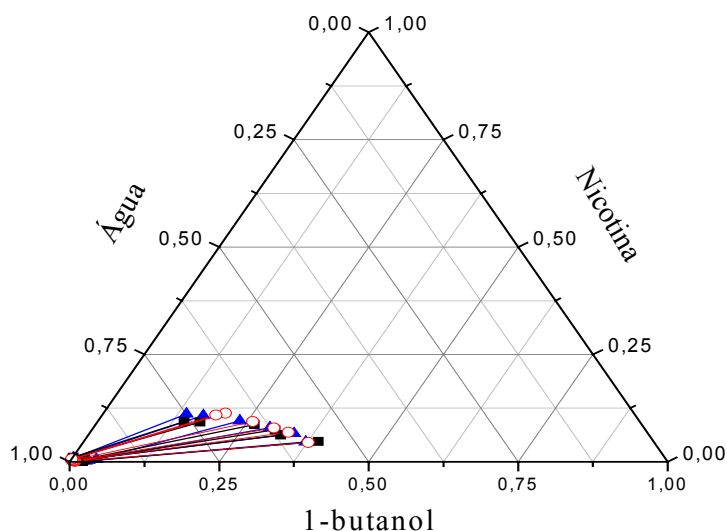


Figura 25. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a:

(—■—) 25 °C, (—▲—) 30 °C e (—○—) 40 °C.

Comparando o ciclohexano com 1-butanol fica claro que o primeiro é mais eficaz que o segundo, já que o ciclohexano proporciona uma região bifásica muito maior, como pode ser visto comparando as Figuras 21 e 25. Além disso, pensando em uma separação posterior do extratante e a nicotina, o 1-butanol possui uma temperatura de ebulição maior de que o ciclohexano, aumentando os custos para a separação. Ocorrerá também uma fase aquosa mais rica em 1-butanol do que em ciclohexano porque a solubilidade do álcool é de 7,9 g/100 g de água e o aromático é 0,015 g/100 g de água a 28,3 °C, o que traria mais problemas no tratamento posterior de resíduos.

Coeficiente de Distribuição e Seletividade

Os dados experimentais do coeficiente de distribuição e da seletividade encontram-se nas Tabelas C.1 e C.2 no Apêndice C.

De modo a analisar o efeito da nicotina, foi plotado gráficos do coeficiente de distribuição versus a fração molar de nicotina na fase orgânica para todos os sistemas de estudo nesta dissertação com suas respectivas temperaturas. O coeficiente de distribuição (K), como mencionado no capítulo 2 é dado pela equação:

$$K_n = \frac{X_{n \text{ fase orgânica}}}{X_{n \text{ fase aquosa}}} \quad (4.5)$$

na qual o índice n representa a nicotina.

Os valores experimentais do coeficiente de distribuição de nicotina, para os sistemas nicotina + água + ciclohexano, nicotina + água + 1-butanol a 25, 30 e 40 °C estão mostrados respectivamente nas Figuras 26, 27 e 28. Observa-se, portanto, uma grande diferença no valor de K para os extratantes ciclohexano e 1-butanol, nas três temperaturas. Tendo um maior valor do coeficiente de distribuição, em todas as situações estudadas, para o 1-butanol.

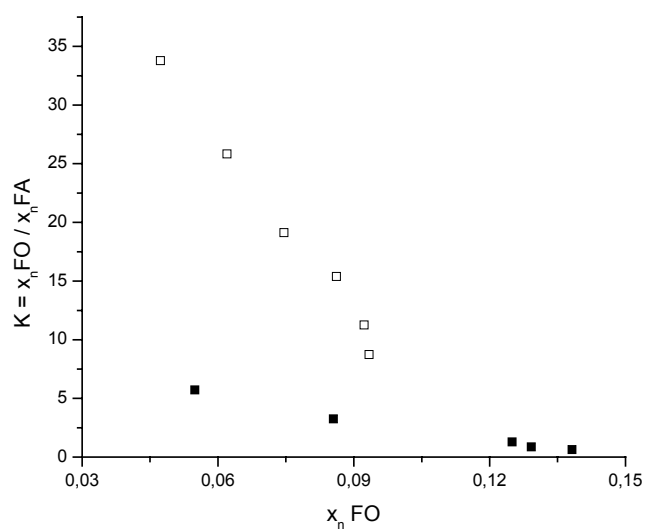


Figura 26. Coeficiente de distribuição experimental de nicotina a 25 °C para o ciclohexano (■) e 1-butanol (□).

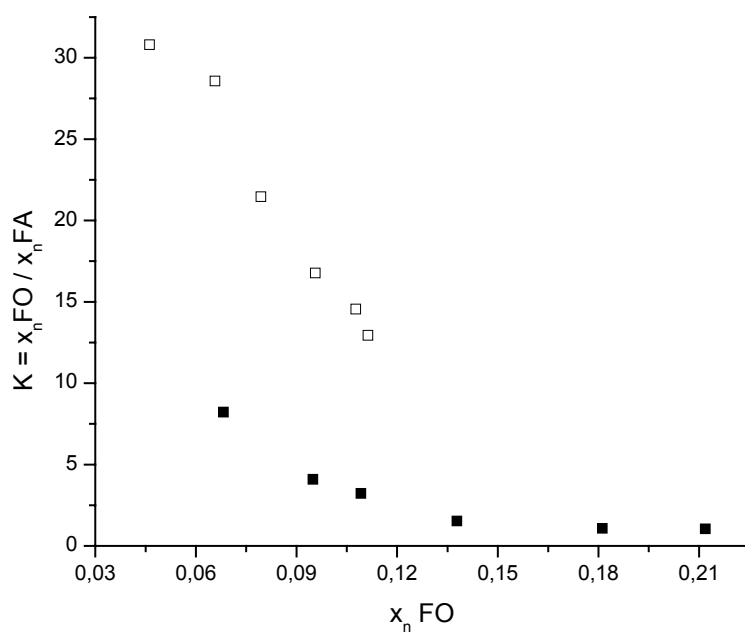


Figura 27. Coeficiente de distribuição experimental de nicotina a 30 °C para o ciclohexano (■) e 1-butanol (□).

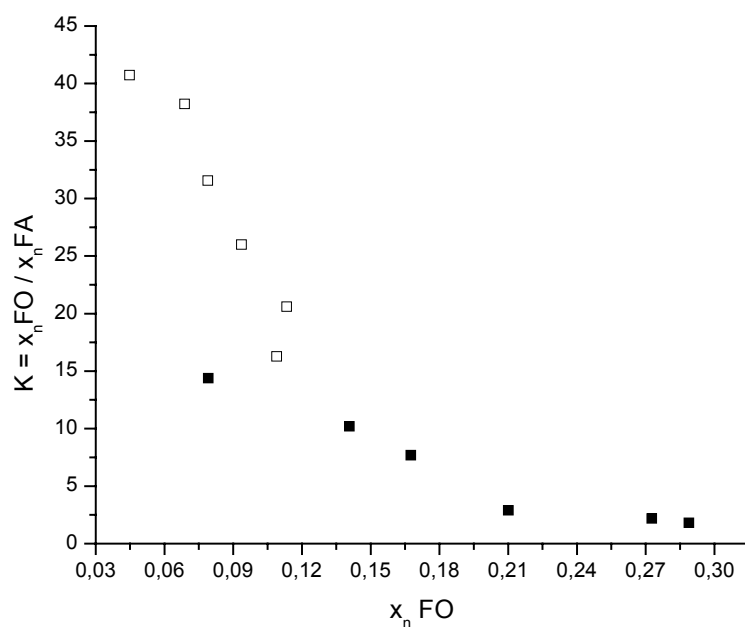


Figura 28. Coeficiente de distribuição experimental de nicotina a 40 °C para o ciclohexano ($\blacksquare$) e 1-butanol ($\square$).

Para verificar a influência da temperatura de cada extratante, os dados dos coeficientes de distribuição foram plotados nas Figuras 29 e 30. Pode-se ver que o efeito da temperatura é maior para o ciclohexano. Além disso, foi possível notar que os sistemas com temperaturas mais elevadas parecem fornecer valores maiores de K.

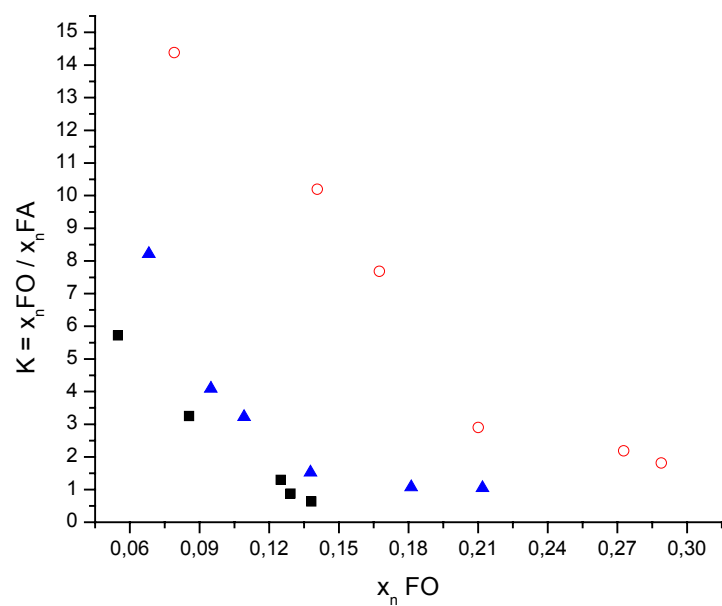


Figura 29. Coeficiente de distribuição experimental de nicotina tendo nicotina + água + ciclohexano a: (■) 25 °C, (▲) 30 °C e (○) 40 °C.

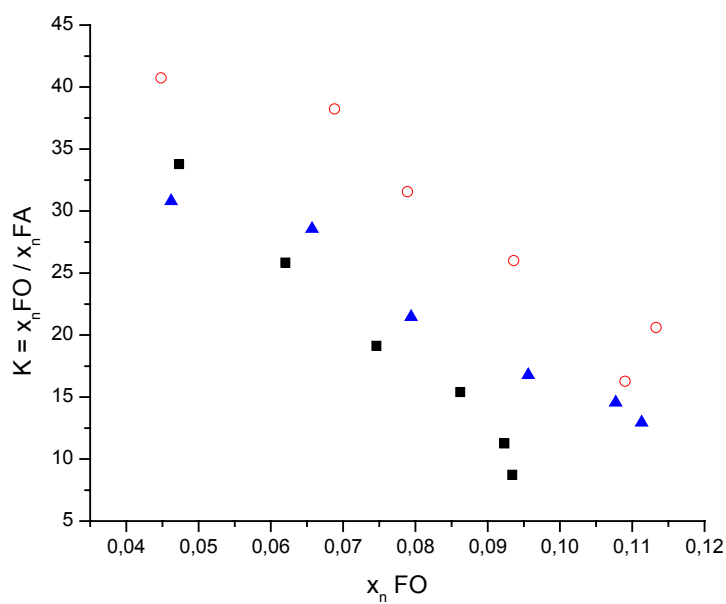


Figura 30. Coeficiente de distribuição experimental de nicotina tendo nicotina + água + 1-butanol a: (■) 25 °C, (▲) 30 °C e (○) 40 °C.

A equação (2.16) dada pela seletividade (β), mostrada no capítulo 2, mede a capacidade do ciclohexano e do 1-butanol transferir a nicotina da fase aquosa para a fase orgânica.

$$\beta = \frac{\left(\frac{x_n}{x_a}\right)_{FO}}{\left(\frac{x_n}{x_a}\right)_{FA}} \quad (4.6)$$

Os valores dos coeficientes de distribuição e da seletividade encontram-se no Apêndice C.

Pela Figura 31, pode-se observar, através da variação da temperatura, que os valores de seletividade são muito diferentes; há resultados aproximadamente de 12 como também valores próximos de 950.

Para a Figura 32, à medida que a temperatura do sistema aumenta, os dados da seletividade possuem uma tendência em aumentar também. Além disso, todos os valores são maiores do que 1.

Como foi comprovado que a extração da nicotina para estes sistemas é possível, pode-se utilizar o ciclohexano e o 1-butanol. Mas ficou comprovado também que a nicotina é mais seletiva ao ciclohexano do que ao 1-butanol. Isto é devido à solubilidade do extratante em água. Outra informação importante é que a seletividade diminui à medida que a fração molar de nicotina na fase orgânica aumenta.

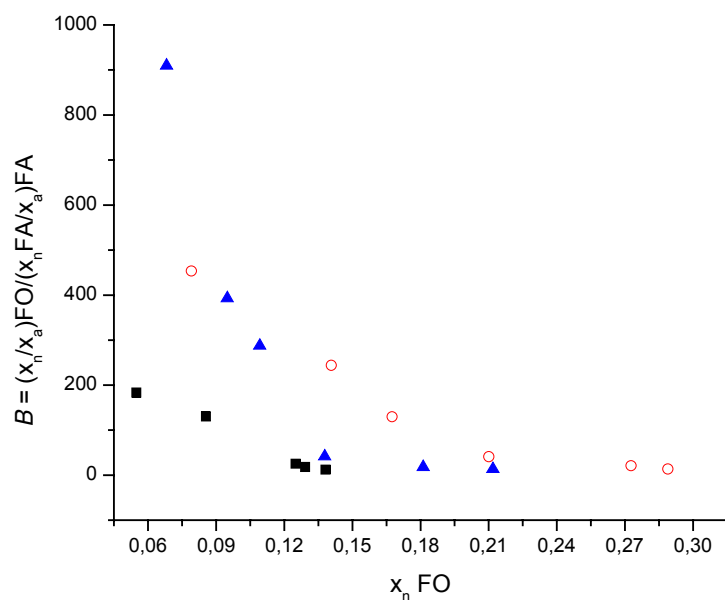


Figura 31. Diagrama de seletividade para o sistema nicotina + água + ciclohexano referente à nicotina: (■) 25 °C, (▲) 30 °C e (○) 40 °C.

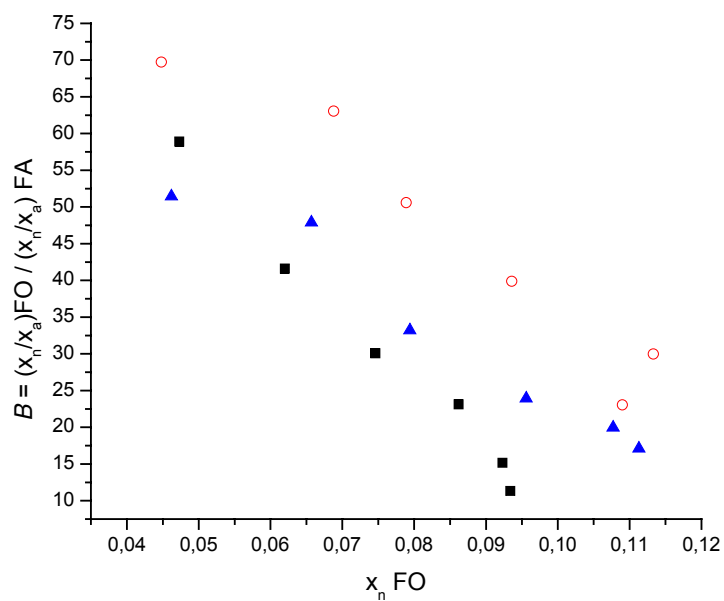


Figura 32. Diagrama de seletividade para o sistema nicotina + água + 1-butanol referente à nicotina: (■) 25 °C, (▲) 30 °C e (○) 40 °C.

4.5 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários nicotina + água + ciclohexano e nicotina + água + 1-butanol foram usados para calcular os parâmetros de interação energética dos modelos NRTL e UNIQUAC. O programa TML-LLE 2.0 (Stragevitch, 1997) calcula as frações molares referentes a cada modelo, e esses valores são usados para plotar as linhas de amarração. Estes resultados são comparados com os dados experimentais através do desvio rms.

Para o cálculo dos parâmetros do modelo UNIQUAC são necessários: o volume de van der Waals normalizado da molécula i (r_i); a área superficial de van der Waals normalizado da molécula i (q_i); e a área superficial modificada de van der Waals para o componente i (q_i'). Estes valores podem ser visualizados na Tabela 23.

Com os valores calculados das frações molares para os modelos NRTL e UNIQUAC, do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários nicotina + água + ciclohexano e nicotina + água + 1-butanol, foi feita uma comparação destes resultados com os dados experimentais obtidos neste trabalho.

Os resultados encontram-se nas Tabelas B.1 a B.6 no Apêndice B., mas podem ser visualizadas nas Figuras 33 a 38.

Tabela 23. Valores de r_i , q_i e q_i' dos compostos utilizados para o cálculo dos parâmetros de interação energética do modelo molecular UNIQUAC.

Composto químico	r_i^*	q_i^*	$q_i'^*$
nicotina	5,9202	4,2000	4,2000
água	0,9200	1,4000	1,4000
ciclohexano	4,0464	3,2400	3,2400
1-butanol	3,4543	3,0529	3,0529

*Dados extraídos de Sørensen & Arlt (1980)

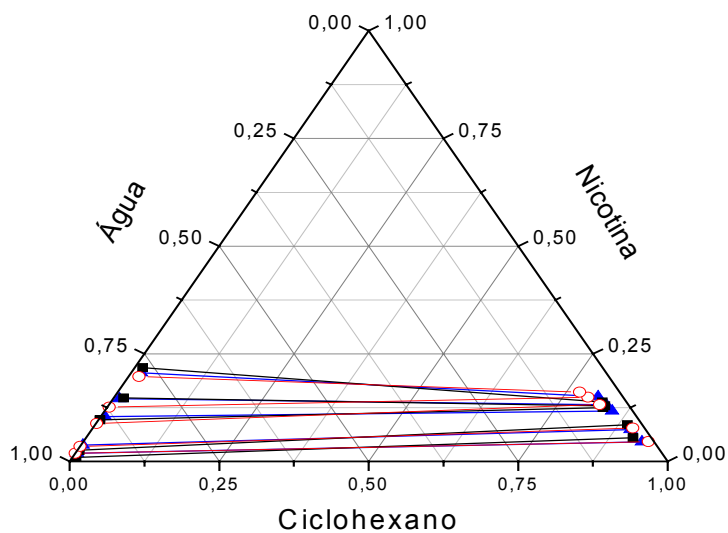


Figura 33. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a 25 °C:

(—▲—) NRTL, (—○—) UNIQUAC e (—■—) Experimental.

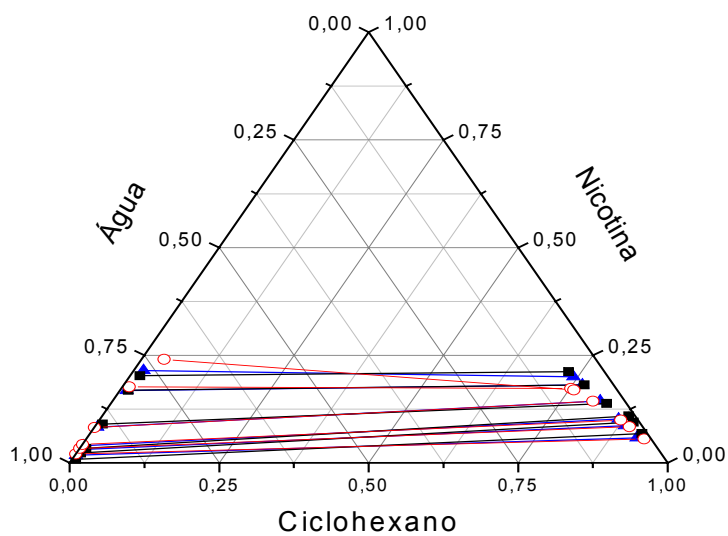


Figura 34. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a 30 °C:

(—▲—) NRTL, (—○—) UNIQUAC e (—■—) Experimental.

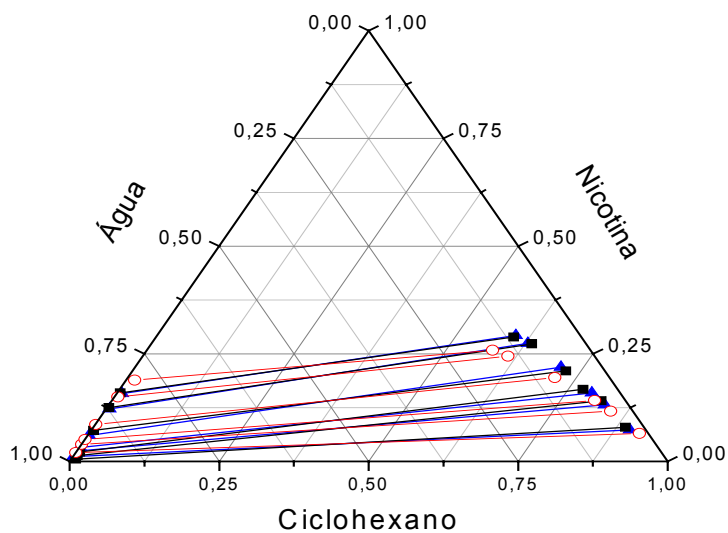


Figura 35. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + ciclohexano a 40 °C:
(—▲—) NRTL, (—○—) UNIQUAC e (—■—) Experimental.

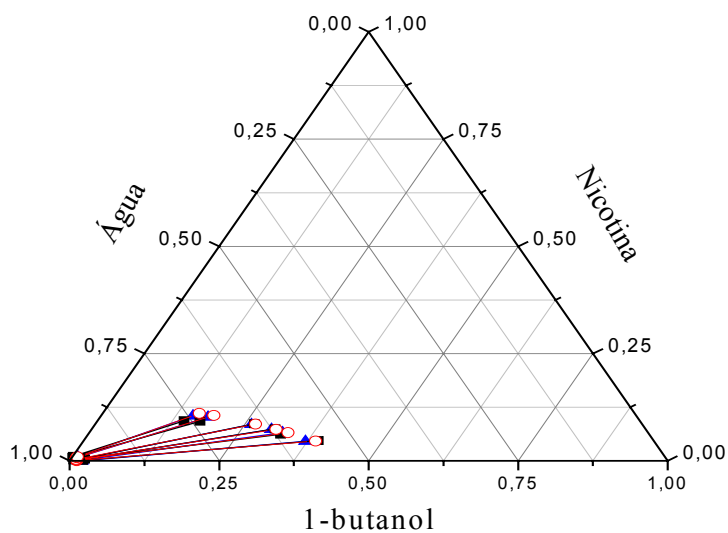


Figura 36. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a 25 °C:
(—▲—) NRTL, (—○—) UNIQUAC e (—■—) Experimental.

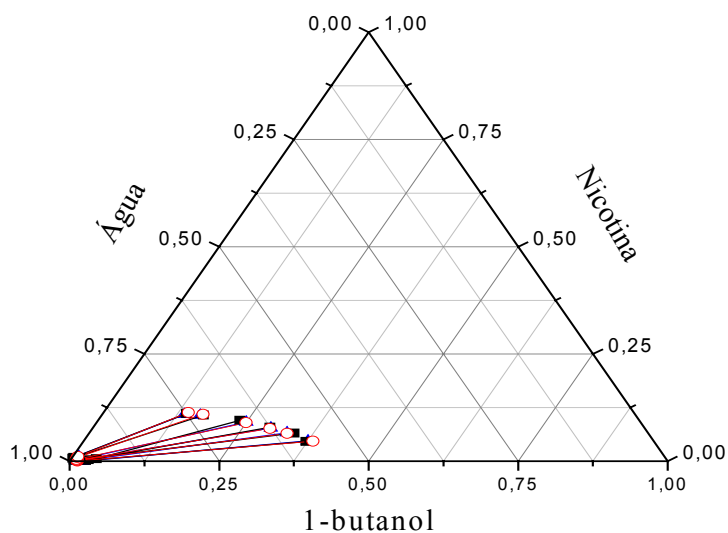


Figura 37. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a 30 °C:
(—▲—) NRTL, (—○—) UNIQUAC e (—■—) Experimental.

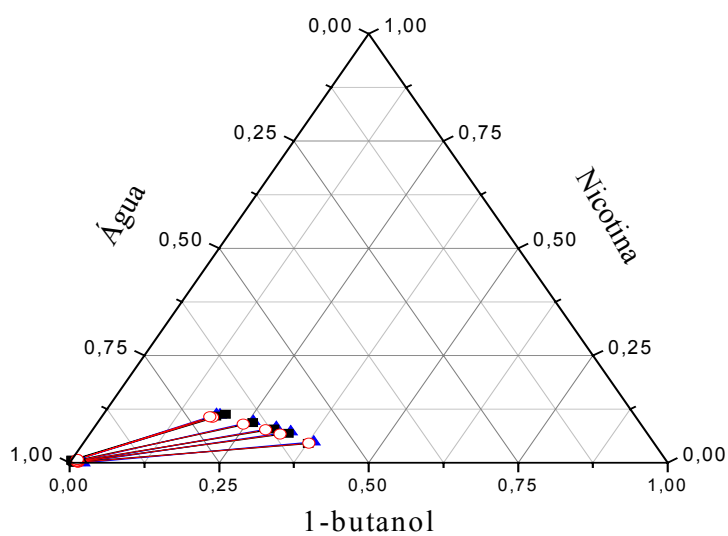


Figura 38. Equilíbrio líquido-líquido nicotina + água + 1-butanol a 40 °C:
(—▲—) NRTL, (—○—) UNIQUAC e (—■—) Experimental.

Pode-se observar através das Figuras 33 a 38, referentes aos sistemas ternários estudados neste trabalho, que existe uma boa concordância entre os pontos experimentais e os calculados. Ambos os modelos são capazes de representar os sistemas estudados, mas o NRTL é superior ao UNIQUAC. Isto pode ser visto com mais clareza nos desvios apresentados na seção seguinte.

Estimativa de parâmetros dos dados de ELL

O programa TML-LLE 2.0 desenvolvido por Stragevitch (1997) para estimar parâmetros de interação binária para os pares moleculares minimiza a função objetivo de composição, como explicado na seção 2.5.

Para os modelos NRTL e UNIQUAC estes parâmetros aparecem nas Tabelas 24 e 25, respectivamente. Os desvios rms entre as composições experimentais e calculadas são mostrados na Tabela 26, de acordo com a equação (2.31).

Tabela 24. Parâmetros estimados para o modelo molecular NRTL.

i	j	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	α_{ij}
água	nicotina	2,4023	-0,37625	97,826	-65,401	0,47000
água	1-butanol	0,19146	39,013	942,01	-2400,8	0,35987
água	ciclohexano	24,0740	1,4072	-5763,1	342,06	0,20002
nicotina	1-butanol	-3,3437	-21,443	113,96	6910,30	0,46853
nicotina	ciclohexano	16,635	-24,585	-4620,2	7368,10	0,31669

Tabela 25. Parâmetros estimados para o modelo molecular UNIQUAC.

i	j	A_{ij}	A_{ji}
água	nicotina	132,30	-196,04
água	1-butanol	297,70	-18,158
água	ciclohexano	9885,4	5408,40
nicotina	1-butanol	-297,00	275,47
nicotina	ciclohexano	-105,24	229,45

Tabela 26. Desvio rms.

Sistema	NRTL Δx (%)	UNIQUAC Δx (%)
água + nicotina + ciclohexano a 25 °C	0,95	1,88
água + nicotina + ciclohexano a 30 °C	0,90	1,88
água + nicotina + ciclohexano a 40 °C	0,76	2,41
água + nicotina + 1- butanol a 25 °C	0,93	1,13
água + nicotina + 1-butanol a 30 °C	1,07	1,13
água + nicotina + 1-butanol a 40 °C	0,60	0,93
Global (35 linhas de amarração)	0,88	1,64

Como pode ser observado, os valores dos desvios para o NRTL e UNIQUAC são muito satisfatórios, e sempre estão abaixo de 2,5 %. O desvio rms global do NRTL é de 0,88 % e para o UNIQUAC é 1,64 %.

Deste modo, o modelo NRTL mostrou representar os dados melhor do que o UNIQUAC.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foram determinados experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários nicotina + água + extratante a 25, 30 e 40 °C. As análises foram feitas utilizando as técnicas de espectrofotometria de ultravioleta-visível e titulação potenciométrica de Karl Fischer. A teoria do planejamento fatorial foi aplicada para determinar um tempo de agitação e de repouso ótimos para atingir o equilíbrio líquido-líquido.

O tempo de agitação de 2:36 h e tempo de repouso de 20 h, determinados estatisticamente pelo planejamento fatorial 2² reduzido para o sistema ternário nicotina + água + tolueno comprovaram que a metodologia utilizada é eficaz; portanto, os demais sistemas escolhidos nesta dissertação seguiram o mesmo processo pelo fato de apresentarem comportamentos semelhantes.

Para validar a técnica experimental, dados referentes ao sistema nicotina + água + tolueno a 30 °C (García et al. 2000) foram reproduzidos. Os resultados obtidos mostram uma maior concentração de nicotina na fase orgânica do que aquela reportada pelos autores. Portanto, depois de exaustivos testes e repetições, conclui-se que os dados publicados por García et al. (2000) não constituem o verdadeiro equilíbrio termodinâmico. Isto é devido aos tempos de agitação e repouso utilizados por estes autores terem sido insuficiente. Assim, a técnica foi validada não pela reprodução dos dados da literatura e sim pela repetibilidade das análises.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas nicotina + água + ciclohexano e + nicotina + água + 1-butanol foram determinados todos a três temperaturas, 25, 30 e 40 °C. A resposta final de cada sistema foi mostrada graficamente através do diagrama ternário e possui em média seis linhas de amarração.

O aumento da temperatura no sistema nicotina + água + ciclohexano originou um aumento na região das duas fases, além de ter ocorrido solutropismo a 25 e 30 °C. A 40 °C a inclinação das linhas de amarração mostra uma maior concentração de nicotina na fase orgânica em relação às outras temperaturas de estudo (25 e 30 °C). Deste modo a temperatura de 40 °C mostra uma melhor condição para o processo de extração.

Para o sistema nicotina + água + 1-butanol, o aumento da temperatura não teve um efeito significativo no aumento da região bifásica, além da mesma ser pequena.

Com os dados do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários estudados, estimaram-se os parâmetros de interação molecular para os modelos NRTL e UNIQUAC. Estes novos parâmetros foram usados para correlacionar os dados experimentais. As composições experimentais e calculadas das duas fases do sistema em equilíbrio foram comparadas, sendo os resultados expressos em desvio rms e foram considerados satisfatórios. O desvio global para o NRTL foi 0,88 % e 1,64 % para o UNIQUAC com 35 linhas de amarração.

Os desvios foram comparados, chegando-se à conclusão que a correlação do equilíbrio líquido-líquido pelo modelo NRTL, para os sistemas em estudo, é mais precisa em relação ao modelo UNIQUAC.

Para comprovar a qualidades das análises neste trabalho propõe-se que, em trabalhos futuros, sejam usadas soluções reais de dejetos industrias contendo nicotina, já que neste trabalho a solução de nicotina foi simulada pela mistura de água e nicotina. Além disso, outros extratantes e outras temperaturas de trabalho poderiam ser tratados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abrams, D.S., Prausnitz, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Substances. **AIChE J.**, 21 (1975), 116-128.

Aquino, E.V. **Equilíbrio líquido-líquido em sistema de análise em fluxo monossegmentado: investigação sobre o efeito da composição da fase orgânica e do ligante extrator.** Tese de Mestrado, IQ/UNICAMP, Campinas (2000).

Badgett, C.O. Solvents for Extracting Nicotine from Aqueous Solutions. **Ind. Eng. Chem.**, (1950), 2531-2531.

Barros Neto, B., Scarminio, I.S., Bruns, R.E. **Como Fazer Experimentos Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** UNICAMP (2003).

Campbell, A.N., Kartzmark, E.M. Falconer, W.E. The System: Nicotine-Methylethyl Ketone-Water. **Can. J. Chem.**, 36, (1958), 1475-1486.

De Fré, R., Verhoeve, L. A. Phase equilibria in systems composed of an aliphatic and an aromatic hydrocarbon and sulfolano. **J. Appl. Chem. Biotechnology**, 26 (1976), 469-487.

García, M.A., Lucas, A.; Valverde, J.L., Rodríguez, J.F. Liquid-Liquid Equilibria of Nicotine + Water + Toluene at Various Temperatures. **J. Chem. Eng. Data**, 45 (2000), 540-543.

Gomis-Yagües, V., Ruiz-Bévia, F., Ramos-Nofuentes, M., Fernández-Torres, M.J. The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibrium of the ternary system 1-butanol/1-propanol/water. **Fluid Phase Equilibria**, 149 (1998), 139-145.

Kolthoff, I.M. **Volumetric Analysis.** New York: Interscience, 1957.

Leygue Alba, R.S.A. **Extração líquido líquido por fase única: estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água-etanol-álcool amílico.** Tese de Mestrado, IQ/UNICAMP, Campinas (1980).

Maduro, R.M., Aznar, M. Thermodynamic Modeling of Liquid-Liquid Equilibria in Ternary Systems Containing Nicotine. **COBEQ (2004)**.

Markus, Y., Kerltes, A.S. **Ion exchange and solvent extraction of metal complex**, London, Wiley-Interscience, 1969, apud Leygue Alba, R.S.A. **Extração líquido líquido por fase única: estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água-etanol-álcool amílico**. Tese de Mestrado, IQ/UNICAMP, Campinas (1980).

Monnerat, S.M. **Desacidificação de Óleos Vegetais por Meio de Extração Líquido-Líquido: Determinação de dados de Equilíbrio**. Tese de Mestrado, FEA/UNICAMP, Campinas (1995).

Nelder, J.A., Mead, R. A Simplex Method for Function Minimization. **Computer J.**, 7 (1965), 308-313.

Palumbo, J.C., Horowitz, A.R., Prabhaker, N. Insecticidal control and resistance management for *Bemisia tabaci*. **Crop Protection**, 20 (2001), 739-765.

Perry, R. H, Green, D. **Perrys Chemical Engineering Handbook**. Sixth edition, 1984.

Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Azevedo, E.G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs (NJ), 1986.

Reilly, J., Kelly, D.F., O'Connor, M. **The Distribution of Nicotine between Trichloroethylene and water**, (1941), 275-278.

Renon, H, Prausnitz, J.M. Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE J.**, 14 (1968), 135-144.

Sandler, S.I. **Models for thermodynamic and phase equilibria calculations**. New York: M. Dekker, 1993.

Santos, G.R. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Eletrolíticos Aquosos**. Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas (1999).

Silva, L.H.M. da, **Equilíbrio de Fases em Sistemas Aquosos PEG/Fosfato de potássio**. Tese de Mestrado, FEA/UNICAMP, Campinas (1994).

Referências Bibliográficas

Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**, 5^a ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, RJ, 2000.

Souza Cruz. www.souzacruz.com.br (2005).

Skoog, A.D., Holler, F.J., Nieman, T.A. **Principles of Instrumental Analysis**, 5⁰ edition, 2002.

Sørensen, J. M., Arlt, W. **Liquid-liquid equilibrium data collection**. Frankfurt: Dechema, 1980, c1979.

Stragevitch, L. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Não Eletrolíticos**. Tese D.Sc., FEQ/UNICAMP, Campinas (1997).

Stragevitch, L. **Comunicação Pessoal**, (1996).

Swain, M.L., Eisner, A., Woodward, C.F., Brice, B.A. Ultraviolet absorption spectra of nicotine, nornicotine and some of their derivatives. **J.Am.Chem.Soc.**, 71 (1949), 1341-1345.

Treybal, R.E. **Líquid Extraction**. New York: Mc. Graw-Hill, 1951.

Treybal, R.E. **Líquid Extraction**. New York: Mc. Graw-Hill, 1969.

Tso, T.C. Tobacco. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 2^a ed., Wiley Interscience, New York (1966).

Wilson, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium XI: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Mixing. **J. Am. Chem. Soc.**, 86 (1964), 127-130.

Wohl, K. Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems. **Trans.AIChe.**, 42(5), 215-249. (1946)

APÊNDICE A

Este apêndice contém um artigo publicado no XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 2004, titulado: Thermodynamic Modeling of Liquid-Liquid Equilibria in Ternary Systems Containing Nicotine.

O artigo apresentado foi obtido no início do desenvolvimento do trabalho de dissertação, contendo resultados de parâmetros de interação energética do modelo molecular NRTL.

O código Fortran TML-LLE 2.0 foi utilizado para estimar parâmetros de interação energética para o modelo NRTL, usando dados experimentais da literatura para os sistemas ternários de água + nicotina + extratante. Os extratantes utilizados foram tricloroetileno a 17 °C (Reilly et al., 1941), tetraclorometano a 25 °C (Fowler & Noble, 1954); 2-butanona a 5; 25; 50; 65; 67,5 e 70°C (Campbell et al., 1958); e tolueno a 22, 30 e 40 °C (Garcia et al., 2000).

Com os parâmetros estimados obtiveram-se os desvios rms global de 2,40 %, com um total de 80 linhas de amarração. O trabalho completo encontra-se a seguir.

THERMODYNAMIC MODELING OF LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA IN TERNARY SYSTEMS CONTAINING NICOTINE

R. M. Maduro, M. Aznar

School of Chemical Engineering, State University of Campinas, UNICAMP
P.O. Box 6066, 13081-970, Campinas – SP, Brasil E-mail: maznar@feq.unicamp.br

RESUMO – A nicotina ($C_{10}H_{14}N_2$) é um alcalóide presente em várias plantas, mas a maior fonte é o tabaco (*Nicotiana Tabacum*). O pó de tabaco é um subproduto da fabricação de cigarros, rico em nicotina e altamente tóxico. Uma forma de descartar este rejeito é recuperar a nicotina neste pó através de uma solução aquosa, já que a nicotina é extremamente solúvel em água. Uma segunda etapa deve incluir a separação da nicotina desta solução aquosa. A extração por solvente tem se mostrado efetiva na recuperação de nicotina, usando querosene, tolueno e outros compostos orgânicos como solventes. Neste trabalho, dados experimentais da literatura para os sistemas ternários água + nicotina + tolueno e água + nicotina + 2-butanona foram correlacionados através do modelo NRTL para o coeficiente de atividade. Foram estimados novos parâmetros de interação pelo método Simplex. Os resultados mostram uma boa concordância entre as composições calculadas e experimentais, com desvio médio global menor que 4%.

PALAVRAS-CHAVE: equilíbrio líquido-líquido, extração, nicotina, NRTL

ABSTRACT – Nicotine ($C_{10}H_{14}N_2$) is an alkaloid present in several plants, but its major source is tobacco (*Nicotiana Tabacum*). Tobacco dust is a waste byproduct of cigarette manufacture, rich in nicotine and extremely toxic. A way to dispose of this waste is to recover the nicotine in this dust through an aqueous solution, since nicotine is very soluble in water. A second step must include the separation of nicotine from this aqueous solution. Solvent extraction has been found an effective mean to recover nicotine, using kerosene, toluene and other organic compounds as solvents. In this work, experimental data from literature on the liquid-liquid equilibria of ternary systems water + nicotine + toluene and water + nicotine + 2-butanone were correlated with the NRTL model for the activity coefficient. New interaction parameters have been estimated by using the Simplex method. The results show a good agreement between experimental and calculated liquid phase compositions, with a mean deviation less than 4%.

1. INTRODUCTION

Tobacco dust is a waste byproduct of cigarette manufacture, rich in nicotine and extremely toxic. A way to dispose of this waste is to recover the nicotine in this dust through an aqueous solution, since nicotine is very soluble in water. A second step must include the separation of nicotine from this aqueous solution. Solvent extraction has

traditionally been used for the recovery of nicotine from tobacco extracts, using solvents such as trichloroethylene, tetrachloromethane, 2-butanone, kerosene, hexane and toluene, (Reilly et al., 1941; Fowler and Noble, 1954; Campbell et al., 1958; Millen and Murphy, 1993, 1994; Garcia et al., 2000).

In this work, experimental data for the systems water + nicotine +

trichloroethylene at 17°C (Reilly et al, 1941); water + nicotine + tetrachloromethane at 25°C (Fowler and Noble, 1954); water + nicotine + 2-butanone at 5°C, 25°C, 50°C, 65°C, 67,5°C and 70°C (Campbell et al., 1958); and water + nicotine + toluene at 22°C, 30°C and 40°C (Garcia et al., 2000) were correlated by using the NRTL (non random, two liquid) model for the activity coefficient (Renon and Prausnitz, 1968).

2. THERMODYNAMIC MODEL

Phase equilibria between two phases α and β is characterized for the isofugacity criterion:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (1)$$

When both phases are liquid, fugacities are represented through the activity coefficient, γ :

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (2)$$

There are several thermodynamic models for the activity coefficient; some of them are simple, such as those by Margules or Van Laar (Prausnitz et al., 1986); other are based on the local composition concept, such as the Wilson (1964), NRTL (Renon and Prausnitz, 1968) or UNIQUAC (Abrams and Prausnitz, 1975); others use the group-contribution approach, such as ASOG (Derr and Deal, 1969; Kojima and Tochigi, 1979) and UNIFAC (Fredenslund et al., 1977).

The NRTL model is based on the local composition concept; this idea, first introduced by Wilson (1964), postulates that the global or 'bulk' composition is different of the local composition due the intermolecular forces. The NRTL model is applicable to strongly non-ideal binary and multicomponent mixtures of partial miscibility, requiring only binary interaction parameters. The equations for the NRTL model are:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (3)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (4)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (5)$$

This model presents three adjustable parameters for each binary pair (Δg_{ij} , Δg_{ji} and α_{ij}). Parameters Δg_{ij} e Δg_{ji} are related to the energies of interaction between molecules i and j , while parameter α_{ij} is related with the degree of order (or non randomness) of the mixture.

The adjustable parameters were determined with the FORTRAN code TML-LLE 2.0 (Stragevitch, 1997); the procedure is based on the modified Simplex method (Nelder and Mead, 1965) and consists in the minimization of the objective function, S .

$$S = \sum_k^D \sum_j^{N_k} \left\{ \left(\frac{T_{jk} - T_{jk}^m}{\sigma_{Tjk}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{C_k-1} \left[\left(\frac{x_{ijk}^\alpha - x_{ijk}^{\alpha,m}}{\sigma_{x^{\alpha}ijk}} \right)^2 + \left(\frac{x_{ijk}^\beta - x_{ijk}^{\beta,m}}{\sigma_{x^{\beta}ijk}} \right)^2 \right] \right\} \quad (6)$$

Here, D is the number of data sets, N_k and C_k are the number of data points and components in the data set k , and σ_{Tjk} , σ_{ijk}^α and σ_{ijk}^β are the standard deviations in the experimental values of the independent variables temperature and composition of phases α and β .

With the NRTL parameters estimated by the minimization of the objective function s , the experimental data can be correlated through liquid-liquid flash calculations; the calculated compositions can be compared with the experimental ones by the mean deviation, given by:

$$\Delta x = 100 \sqrt{\frac{\sum_i \left\{ \left(x_{\text{exp}}^{\alpha} - x_{\text{calc}}^{\alpha} \right)^2 + \left(x_{\text{exp}}^{\beta} - x_{\text{calc}}^{\beta} \right)^2 \right\}}{2N_k C_k}} \quad (7)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

Experimental data for the ternary systems water + nicotine + trichloroethylene at 17°C (Reilly et al, 1941); water + nicotine + tetrachloromethane at 25°C (Fowler and Noble, 1954); water + nicotine + 2-butanone at 5°C, 25°C, 50°C, 65°C, 67,5°C and 70°C (Campbell et al., 1958); and water + nicotine + toluene at 22°C, 30°C and 40°C (Garcia et al., 2000) were used for estimation of the NRTL energy interaction parameters, following the procedure above. These parameters are shown in Table 1.

Table 1 Estimated NRTL parameters

i/j	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	α_{ij}
1/2	1894.3	1068.7	0.8264	-1.8082	0.20
1/3	419.92	-679.28	0.0202	18.136	0.47
1/4	2566.8	471.21	-1.0903	0.4337	0.20
1/5	-3000.1	915.66	14.390	-1.5126	0.20
1/6	-1016.3	356.45	5.8968	0.0804	0.40
2/3	-676.17	-1139.0	4.4623	0.7433	0.21
3/4	412.14	181.46	-3.6487	0.1876	0.30
3/5	-3887.5	798.65	9.2926	-0.7412	0.22
3/6	1003.5	5704.8	-6.0450	-12.810	0.20

1 water, 2 toluene, 3 nicotine, 4 CCl₄, 5 C₂HCl₃, 6 2-butanone.

The mean deviations between experimental and calculated compositions, according to Eq. (7), are shown in Table 2.

Table 2. Mean deviations

System	Δx
water + nicotine + trichloroethylene at 17°C ¹	1.24
water + nicotine + tetrachloromethane at 25°C ²	0.96
water + nicotine + 2-butanone at 5°C ³	1.01
water + nicotine + 2-butanone at 25°C ³	2.80
water + nicotine + 2-butanone at 50°C ³	2.41
water + nicotine + 2-butanone at 65°C ³	2.21
water + nicotine + 2-butanone at 67,5°C ³	2.31
water + nicotine + 2-butanone at 70°C ³	3.84
water + nicotine + toluene at 22°C ⁴	3.08
water + nicotine + toluene at 30°C ⁴	1.63
water + nicotine + toluene at 40°C ⁴	2.70
global (80 tie-lines)	2.40

¹Reilly et al. (1941); ²Fowler and Noble, 1954; ³Campbell et al., 1958; ⁴García et al., 2000.

The results of the correlation are very satisfactory: the mean deviations between experimental and calculated compositions in both equilibrium phases is always below 4%.

Some results are shown in Figures 1-4. Figure 1 shows the correlation for water + nicotine + trichloroethylene at 17°C; Figure 2 shows the results for water + nicotine + tetrachloromethane at 25°C; Figure 3 presents the results for water + nicotine + 2-butanone at 50°C; finally, Figure 4 presents the correlation for water + nicotine + toluene at 30°C.

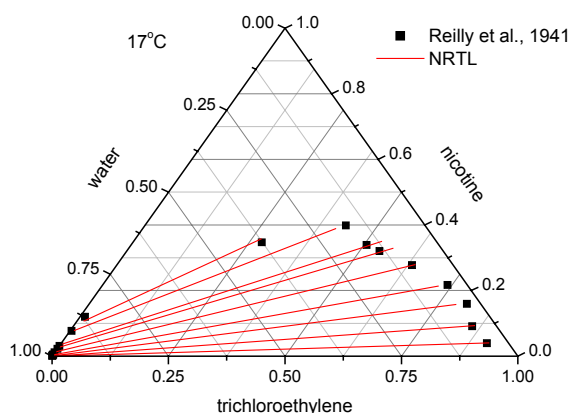


Figure 1. Water + nicotine + C_2HCl_3 at 17°C

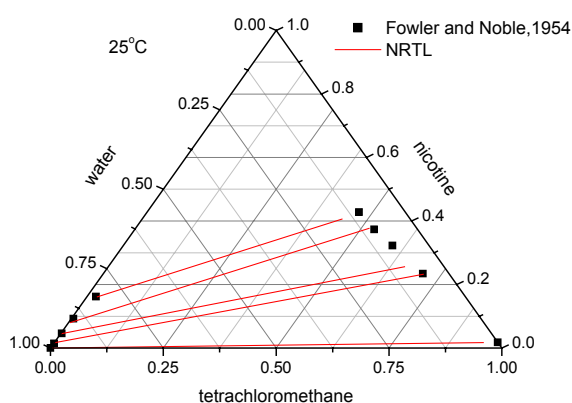


Figure 2. Water + nicotine + CCl_4 at 25°C

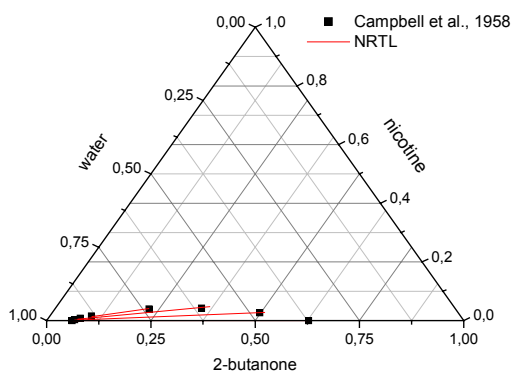


Figure 3. Water + nicotine + 2-butanone at 50°C

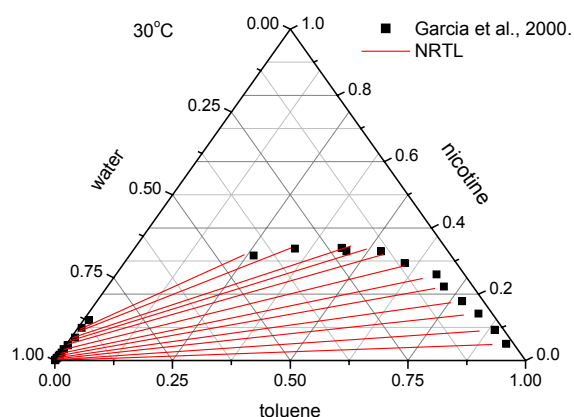


Figure 4. Water + nicotine + toluene at 30°C

From these figures, it is easy to see the good correlation between the experimental and calculated data. Similar figures can be plot for all the studied systems, with the same overall results.

4. CONCLUSION

Experimental liquid-liquid equilibrium data of ternary systems involving nicotine (water + nicotine + trichloroethylene, water + nicotine + tetrachloromethane, water + nicotine + 2-butanone and water + nicotine + toluene) were correlated by the NRTL model for the activity coefficients. New energy interaction parameters were estimated by the Simplex method, using the Fortran code TML-LLE 2.0. The results of the correlation are very satisfactory, with mean deviations between experimental and calculated compositions in both equilibrium phases below 4%.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support from CAPES is gratefully acknowledged.

6. REFERENCES

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid

- Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Substances, *AIChE J.*, v. 21, p. 116-128, 1975.
- CAMPBELL, A. N.; KARTZMARK E. M.; FALCONER, W. E. The System Nicotine – Methyl ethyl Ketone – Water, *Can. J. Chem.*, v. 36, p. 1475-1486, 1958.
- DERR, E. L.; DEAL, C. H. Analytical Solution of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, v. 32, p. 44-51, 1969.
- FOWLER R. T.; NOBLE R. A. S. Distribution Experiments and Liquid-Liquid Equilibrium in Systems containing Nicotine, *J. Appl. Chem.* v. 4, p. 546-548, 1954.
- FREDENSLUND, Aa.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapour-Liquid Equilibria using UNIFAC, Amsterdam: Elsevier, 1977.
- GARCÍA, M. A.; LUCAS, A.; VALVERDE, J. L.; RODRÍGUEZ, J. F. Liquid-Liquid Equilibria of Nicotine + Water + Toluene at Various Temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, v. 45, p. 540-543, 2000.
- KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method, Tokyo: Elsevier, 1979.
- MILLEN, D. L. C.; MURPHY, W. R. Countercurrent Extraction of Nicotine from Tobacco Juice, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 3056-3060, 1993.
- MILLEN, D. L. C.; MURPHY, W.R. Distribution Coefficients of Nicotine between Hexane and Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 33, p. 3238-3240, 1994.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization, *Computer J.*, v. 7, p. 308-313, 1965.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Englewood Cliffs (NJ): Prentice-Hall Inc., 1986.
- REILLY J.; KELLY, D. F.; O'CONNOR, M. The Distribution of Nicotine between Trichloroethylene and Water, *J. Chem. Soc.* p. 275-278, 1941.
- RENON, H; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE J.*, v. 14, p. 135-144, 1968.
- STRAGEVITCH, L. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Não Eletrolíticos, D.Sc. Thesis, Campinas: FEQ/UNICAMP, 1997.
- WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium XI: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Mixing, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, p. 127-130, 1964.

APÊNDICE B

Dados experimentais e calculados dos modelos moleculares NRTL e UNIQUAC, dos sistemas ternários nicotina + água + ciclohexano e nicotina + água + 1-butanol a 25, 30 e 40°C.

Tabela B.1. Dados experimentais e calculados, em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a 25 °C.

Fase aquosa								
água			Nicotina			ciclohexano		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0,9844	0,9783	0,9811	0,0096	0,0192	0,0189	0,0060	0,0025	0
0,9706	0,9587	0,9651	0,0263	0,0380	0,0349	0,0031	0,0033	0,00002
0,9010	0,8889	0,9109	0,0963	0,1042	0,0884	0,0027	0,0069	0,0007
0,8362	0,8441	0,8709	0,1476	0,1457	0,1261	0,0162	0,0102	0,003
0,7693	0,7774	0,7855	0,2178	0,2062	0,1971	0,0129	0,0164	0,0174

Fase orgânica								
água			Nicotina			ciclohexano		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0,0307	0,0204	0,0089	0,0549	0,0458	0,0464	0,9144	0,9338	0,9447
0,0242	0,0252	0,0197	0,0855	0,0742	0,0774	0,8903	0,9006	0,9029
0,0459	0,0339	0,0475	0,1250	0,1175	0,1323	0,8291	0,8486	0,8202
0,0406	0,0369	0,0585	0,1292	0,1312	0,1492	0,8302	0,8319	0,7923
0,0400	0,0413	0,0669	0,1382	0,1505	0,1610	0,8218	0,8082	0,7721

Tabela B.2. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a 30 °C.

Fase aquosa								
água			Nicotina			ciclohexano		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0,9854	0,9803	0,9791	0,0083	0,0178	0,0209	0,0063	0,0019	0
0,9701	0,9671	0,9661	0,0232	0,0306	0,0339	0,0067	0,0023	0,00002
0,9557	0,9576	0,9574	0,0339	0,0398	0,0426	0,0104	0,0026	0,00004
0,9001	0,9126	0,9174	0,0903	0,0828	0,0821	0,0096	0,0046	0,0005
0,8179	0,8205	0,8122	0,1686	0,1684	0,1767	0,0135	0,0111	0,0111
0,7813	0,7694	0,7221	0,2026	0,2142	0,2403	0,01610	0,0164	0,0376

Fase orgânica								
água			Nicotina			ciclohexano		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0,0089	0,0227	0,0116	0,0682	0,0583	0,0557	0,9229	0,9190	0,9327
0,0101	0,0278	0,022	0,0949	0,0866	0,0838	0,8950	0,8856	0,8942
0,0107	0,0310	0,029	0,1092	0,1019	0,0993	0,8801	0,8671	0,8717
0,0329	0,0410	0,0537	0,1378	0,1439	0,1433	0,8293	0,8151	0,8030
0,0490	0,0517	0,0754	0,1812	0,1813	0,1732	0,7698	0,7670	0,7514
0,0596	0,0574	0,0722	0,2119	0,2000	0,1691	0,7285	0,7426	0,7587

Tabela B.3. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + ciclohexano a 40 °C.

Fase aquosa								
água			nicotina			ciclohexano		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0,9869	0,9878	0,9795	0,0055	0,0112	0,0205	0,0076	0,0030	0
0,9805	0,9748	0,9603	0,0138	0,0240	0,0397	0,0057	0,0012	0,00003
0,9720	0,9663	0,9491	0,0218	0,0323	0,0509	0,0062	0,0014	0,00008
0,9235	0,9375	0,9138	0,0725	0,0602	0,0856	0,0040	0,0023	0,0006
0,8720	0,8720	0,8447	0,1249	0,1222	0,1497	0,0031	0,0058	0,0056
0,8359	0,8336	0,7970	0,1594	0,1574	0,1890	0,0047	0,0090	0,0140

Fase orgânica								
água			nicotina			ciclohexano		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0,0313	0,0264	0,0144	0,0791	0,0736	0,0653	0,8896	0,9000	0,9203
0,0410	0,0392	0,0369	0,1407	0,1314	0,1168	0,8183	0,8294	0,8463
0,0576	0,0470	0,0511	0,1675	0,1593	0,1414	0,7749	0,7937	0,8075
0,0652	0,0689	0,0915	0,2101	0,2192	0,1948	0,7247	0,7119	0,7137
0,0910	0,0968	0,1449	0,2727	0,2743	0,2443	0,6363	0,6289	0,6108
0,1128	0,1079	0,1638	0,2889	0,2923	0,2580	0,5983	0,5998	0,5782

Tabela B.4. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a 25 °C.

Fase aquosa								
água			nicotina			1-butanol		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0,9776	0,9793	0,9876	0,0014	0,0002	0,0007	0,0210	0,0205	0,0117
0,9920	0,9851	0,9879	0,0024	0,0008	0,0017	0,0056	0,0141	0,0104
0,9730	0,9865	0,9879	0,0039	0,0012	0,0022	0,0231	0,0123	0,0099
0,9741	0,9876	0,9874	0,0056	0,0023	0,0034	0,0203	0,0101	0,0092
0,9908	0,9846	0,9844	0,0082	0,0073	0,0075	0,0010	0,0081	0,0081
0,9883	0,9817	0,9825	0,0107	0,0103	0,0096	0,0010	0,0080	0,0079

Fase orgânica								
água			nicotina			1-butanol		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}
0,5607	0,5828	0,5654	0,0473	0,0458	0,0464	0,3920	0,3714	0,3882
0,6160	0,6111	0,6020	0,0620	0,0657	0,0657	0,3220	0,3232	0,3323
0,6189	0,6258	0,6183	0,0746	0,0732	0,0735	0,3065	0,3010	0,3082
0,6484	0,6537	0,6463	0,0862	0,0848	0,0856	0,2654	0,2615	0,2681
0,7357	0,7180	0,7062	0,0923	0,1016	0,1057	0,1720	0,1804	0,1881
0,7622	0,7415	0,7276	0,0934	0,1046	0,1105	0,1444	0,1539	0,1619

Tabela B.5. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a 30 °C.

Fase aquosa								
água			nicotina			1-butanol		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}
0,9725	0,9786	0,9868	0,0015	0,0002	0,0008	0,0260	0,0212	0,0124
0,9919	0,9847	0,9873	0,0023	0,0007	0,0017	0,0058	0,0146	0,0110
0,9671	0,9868	0,9872	0,0037	0,0013	0,0025	0,0292	0,0119	0,0103
0,9525	0,9877	0,9865	0,0057	0,0029	0,0041	0,0418	0,0094	0,0094
0,9910	0,9830	0,9828	0,0074	0,0092	0,0089	0,0016	0,0078	0,0083
0,9892	0,9790	0,9805	0,0086	0,0130	0,0115	0,0022	0,0080	0,0080

Fase orgânica								
água			nicotina			1-butanol		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}
0,5821	0,5777	0,5701	0,0462	0,0473	0,0467	0,3717	0,3750	0,3832
0,5918	0,6033	0,6041	0,0657	0,0666	0,0651	0,3425	0,3301	0,3308
0,6252	0,6246	0,6270	0,0794	0,0777	0,0761	0,2954	0,2977	0,2969
0,6678	0,6589	0,6600	0,0956	0,0913	0,0902	0,2366	0,2498	0,2498
0,7226	0,7278	0,7219	0,1077	0,1070	0,1096	0,1697	0,1652	0,1685
0,7488	0,7539	0,7448	0,1113	0,1091	0,1139	0,1399	0,1370	0,1413

Tabela B.6. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nicotina + água + 1-butanol a 40 °C.

Fase aquosa								
água			nicotina			1-butanol		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}
0,9908	0,9768	0,9853	0,0011	0,0002	0,0009	0,0081	0,0230	0,0138
0,9901	0,9848	0,9860	0,0018	0,0007	0,0019	0,0081	0,0145	0,0121
0,9918	0,9870	0,9860	0,0025	0,0012	0,0027	0,0057	0,0118	0,0113
0,9928	0,9883	0,9854	0,0036	0,0026	0,0043	0,0036	0,0091	0,0103
0,9936	0,9863	0,9833	0,0055	0,0064	0,0075	0,0009	0,0073	0,0092
0,9929	0,9859	0,9830	0,0067	0,0069	0,0079	0,0004	0,0072	0,0091

Fase orgânica								
água			nicotina			1-butanol		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0,5786	0,5674	0,5773	0,0448	0,0487	0,0458	0,3766	0,3839	0,3769
0,6002	0,5945	0,6147	0,0688	0,0720	0,0669	0,3310	0,3335	0,3184
0,6188	0,6130	0,6341	0,0789	0,0825	0,0767	0,3023	0,3045	0,2892
0,6472	0,6445	0,6644	0,0936	0,0966	0,0903	0,2592	0,2589	0,2453
0,6828	0,6933	0,7079	0,1133	0,1113	0,1060	0,2039	0,1954	0,1861
0,7010	0,6984	0,7122	0,1090	0,1123	0,1073	0,1900	0,1893	0,1805

APÊNDICE C

Valores experimentais dos coeficientes de distribuição (K_i) e seletividade (β_i) da nicotina nos sistemas ternários a 25, 30 e 40°C para cada linha de amarração.

Tabela C.1. Dados experimentais do coeficiente de distribuição e da seletividade para o sistema nicotina + água + ciclohexano a 25, 30 e 40 °C.

25 °C		30 °C		40 °C	
K	β	K	β	K	β
5,7188	183,373	8,2169	909,764	14,3818	453,4638
3,2510	130,387	4,0905	392,892	10,1957	243,8253
1,2980	25,4798	3,2212	287,714	7,6835	129,6588
0,8753	18,0285	1,5260	41,7499	2,8979	41,0466
0,6345	12,2035	1,0747	17,9393	2,1833	20,9217
		1,0459	13,7108	1,8124	13,4309

Tabela C.2. Dados experimentais do coeficiente de distribuição e da seletividade para o sistema nicotina + água + 1-butanol a 25, 30 e 40 °C.

25 °C		30 °C		40 °C	
K	β	K	β	K	β
33,7857	58,9065	30,8000	51,4568	40,7273	69,7418
25,8333	41,6017	28,5652	47,8774	38,2222	63,0520
19,1282	30,0723	21,4595	33,1949	31,5600	50,5837
15,3929	23,1249	16,7719	23,9222	26,0000	39,8838
11,2561	15,1591	14,5541	19,9599	20,6000	29,9768
8,7290	11,3183	12,9419	17,0968	16,2687	23,0430