

Joana Cardoso Azevedo

Distribuição dos Nitrofenóis no Sistema MNB-água

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Cristina Maria dos Santos Gaudêncio Baptista e pelo Doutor Alejandro França Gomes Ribeiro e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

setembro 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Joana Cardoso Azevedo

DISTRIBUIÇÃO DOS NITROFENÓIS NO SISTEMA MNB-ÁGUA

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professora Doutora Cristina Maria dos Santos Gaudêncio Baptista

Doutor Alejandro França Gomes Ribeiro

Instituições:

CUF-Químicos Industriais, S.A.

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação de mestrado concluí uma etapa muito importante na minha vida pessoal e profissional. Apesar de uma dissertação ser um trabalho individual, contou com importantes apoios e incentivos sem os quais não teria sido possível a sua conclusão. A todos os que direta e indiretamente estiveram presentes nesta etapa, estou profundamente grata.

Começo por fazer um agradecimento especial à Professora Doutora Cristina Gaudêncio, por ter confiado em mim para a realização deste projeto, pelos conselhos e ensinamentos transmitidos, pela paciência e motivação, e por ter sido incansável durante a realização desta dissertação.

Ao Doutor Alejandro Ribeiro pelo apoio incondicional no desenvolvimento das tarefas laboratoriais, pelos ensinamentos, críticas, incentivo, excelente orientação e pela ajuda na concretização da parte escrita.

À Doutora Dulce Silva pela disponibilidade, ideias, incentivos e ensinamentos transmitidos durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Marco Seabra, pela disponibilidade em responder a todas as dúvidas colocadas.

Agradeço à SAS[®], pela disponibilização da licença do *software* JMP[®] Pro, o qual foi uma muito útil para a realização deste trabalho. Em especial ao Jos Van Der Velden, representante da SAS[®] em Portugal, pela disponibilidade demonstrada no esclarecimento de todas as dúvidas.

Ao Sr. Valente e ao Sr. Mica, pelos conhecimentos transmitidos, pela disponibilidade demonstrada e pelo apoio no desenvolvimento laboratorial.

À família do Palacete: Clara Sá Couto, João Martins, Joana Sousa, Juliana Soares, João Silva, Tiago Couchinho, Anabela Nogueira, Sérgio Terras, Joana Duarte e Lourenço Coutinho, pelo fantástico acolhimento, amizade, boa disposição, incentivo, companheirismo, apoio, motivação, e pelos conselhos e ensinamentos transmitidos que levo comigo para a vida.

À minha família de Coimbra: Ana Rita Varelas, Joana Matos, Margarida Fernandes e Pedro Sobral, que apesar da distância física durante a realização deste projeto nunca me deixaram sozinha. Sem dúvida que foram os alicerces desta dissertação. “Os amigos são a família que nos permitiram escolher”.

Ao Daniel Marcos, parte da família de Coimbra, que sempre me deu forças ao longo de tudo o percurso académico e com quem partilhei de perto esta última etapa. Obrigada pelo incentivo, apoio, coragem, ânimo, por toda a amizade demonstrada e por me teres incentivado a embarcar neste estágio.

Aos meus amigos de sempre: Diana Silva, Mariana Sousa, Miguel Borges e Rodolfo Gomes, por estarem ao meu lado desde sempre e por terem sempre uma palavra de incentivo.

À Mónica Sofia Marques, ao Pedro Pereira e à Ana Patrícia Pereira, pela preocupação demonstrada, pelo apoio e amizade.

Aos meus “patrões”, Susana e ao Nicolau, agradeço a compreensão durante o decorrer deste projeto e todo o apoio, mesmo à distância.

Ao Engº Carlos e ao André, por terem acreditado em mim mesmo sabendo que ainda não tinha concluído esta dissertação.

À D. Clarice e ao Sr. Brandão, por mais uma vez me terem recebido na sua casa para iniciar esta nova etapa da minha vida e a torna-la ligeiramente menos sobressaltada.

Um agradecimento muito especial aos meus pais e à minha irmã, sem eles teria sido impossível chegar aqui. Obrigado por tudo, pelo apoio incondicional, pela ajuda, pelo incentivo, por terem feito de tudo para que nunca me faltasse nada, pelas dores de cabeça, pela compreensão, pela educação, pelo otimismo e por terem permitido sempre que voasse mais alto. “A família é a base da sociedade e o lugar onde as pessoas aprendem, pela primeira vez, os valores que os guiarão durante toda a vida.” Obrigada.

Por último, agradeço a Deus por estar sempre presente na minha vida e por me transmitir paz nos momentos mais sobressaltados.

“ O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário”

NOTA

Devido a motivos de sigilo industrial, as variáveis encontram-se normalizadas.

RESUMO

Uma das últimas etapas do processo industrial de produção mononitrobenzeno (MNB) consiste na extração dos subprodutos da reação, 2,4-dinitrofenol (DNF) e 2,4,6-trinitrofenol (TNF), para aumentar a pureza do MNB. O efluente aquoso da extração alcalina, contendo estes nitrofenóis (NFs) e seus sais, resultantes do processo de extração, é depois sujeito a um tratamento adequado. A informação disponível na literatura sobre a transferência destes nitrofenóis entre as duas fases do processo de extração é muito escassa ou mesmo inexistente. Assim, foi objetivo deste trabalho dar um primeiro contributo para a determinação das razões de distribuição destes compostos no sistema líquido-líquido MNB-água desmineralizada.

Uma primeira etapa consistiu no desenvolvimento e validação de um procedimento para adaptar a metodologia *shake-flask* à determinação da razão de distribuição dos NFs no sistema líquido MNB-água desmineralizada tornando-a mais expedita e eficiente. Concluiu-se que 2 minutos de agitação e 60 minutos de decantação são condições adequadas para os ensaios, ao invés dos longos períodos referidos na literatura para o referido método.

A realização do estudo da distribuição dos NFs no sistema MNB-água, recorreu a dois lotes de MNB com 99,96% e 99,99% de pureza. Os NFs foram dissolvidos na água em diferentes concentrações, isoladamente e em conjunto, para também avaliar a possibilidade de um dos solutos condicionar a razão de distribuição do outro. Foi estudada a influência da temperatura e o pH do meio.

A transferência do DNF da fase aquosa para a orgânica, quando isolado, mostrou ser claramente dependente da pureza do MNB e mais elevada no sistema com um maior grau de pureza. A razão de distribuição do DNF, D_{DNF} , no sistema MNB - água desmineralizada foi avaliada partindo de concentrações iniciais de DNF entre 0,06 e 2,5 e apresentou duas gamas de valores: 0,003 a 4, no caso do MNB de menor pureza, e 60 a 32 para o MNB de maior pureza. A variação de D_{DNF} com a concentração inicial não é linear e é muito significativa para concentrações iniciais superiores a 0,5. O efeito da pureza do MNB foi ainda mais acentuado quando os NFs foram introduzidos em conjunto no sistema. Na presença do TNF, a razão de distribuição D_{DNF} , aumentou muito significativamente. A partir de concentrações iniciais de DNF e TNF de 1, o DNF atinge concentrações residuais na fase aquosa, sendo transferido para a fase orgânica, o que corresponde a D_{DNF} muito

elevada. No caso do TNF não foram observadas discrepâncias significativas na distribuição do soluto em função da pureza do MNB utilizado.

O TNF apresentou menor afinidade com o MNB do que o DNF, o que se traduziu em valores da razão de distribuição muito inferiores aos obtidos para o DNF em sistemas análogos. A razão de distribuição do TNF, mostrou ser independente da pureza do MNB e da presença de DNF no sistema. A razão de distribuição aumenta gradualmente com a concentração inicial: é inferior a 1 para concentrações iniciais de TNF inferiores a 2,5, e não atinge valores superiores a 3. A gama de concentrações iniciais de TNF testadas atingiu as 13 unidades. Contudo, acima de 5, a transferência para a fase orgânica aumenta gradualmente e, de acordo com as gamas obtidas, a distribuição é mais significativa.

Os ensaios realizados a diferentes temperaturas permitiram concluir que a temperatura não é um fator relevante na distribuição dos NFs, não se verificando alterações significativas no comportamento dos solutos. Apenas foi observado um ténue aumento da razão de distribuição quando a concentração do TNF é superior a 5.

Para os sistemas MNB-água a diferentes valores de pH comprovou-se que a afinidade dos solutos para com a fase orgânica é de elevada ordem de magnitude a baixos valores de pH (meio ácido). A $\text{pH} \leq 2,5$ houve uma transferência praticamente total para o MNB, tanto do DNF como do TNF. Um aumento do pH favorece a afinidade dos NFs com a fase aquosa, obtendo-se valores da razão de distribuição reduzidos quando o pH é superior a 2,5. Esta influência do pH na distribuição dos solutos entre fases pode encontrar explicação no fato de estes serem compostos ionizáveis e um aumento do pH induzir a formação de sais, os nitrofenolatos, que apresentam uma maior afinidade com a fase aquosa do que com a fase orgânica. No caso do DNF, a níveis de pH mais baixos ($\leq 2,5$) a razão de distribuição varia entre 500 e 400; para o TNF apresenta valores significativamente inferiores, entre 60 e 115, também em meio de elevada acidez.

Este trabalho permitiu identificar diferenças na distribuição dos dois nitrofenóis no sistema MNB-água, contribuindo para um melhor conhecimento das condições de equilíbrio neste sistema função da concentração dos solutos, da temperatura e do pH.

Palavras-chave- Mononitrobenzeno, DNF, TNF, Água, Razão de distribuição, Concentração, Temperatura, pH, *shake-flask*.

ABSTRACT

One of the last steps of the manufacturing process for mononitrobenzene (MNB) consists in extracting the reaction byproducts, 2, 4-dinitrophenol (DNP) and 2,4,6-trinitrophenol (TNP) to increase the purity of MNB. The effluent from the alkaline extraction process, containing these nitrophenols (NPS) and their salts, undergoes an appropriate treatment. The information available in the literature on these nitrophenols mass transfer between the two phases is very scarce or nonexistent. Thus, it was the aim of this study to provide an initial contribution to the determination of the distribution ratio of these compounds in the liquid-liquid system MNB-demineralized water.

The first step of this work consisted in the development and validation of a procedure to adapt the shake-flask method. The objective was to use a more expeditious and efficient procedure to determine the distribution ratio of NPs in the water-MNB system. It was concluded that stirring for two minutes and settling for 60 minutes were suitable conditions for this system, greatly reducing the time referred to in the literature for the shake-flask method.

In this study two lots of MNB with 99.96 % and 99.99 % purity were used. DNP and TNP were dissolved in water at different concentrations, one nitrophenol or the two in the same solution, to also evaluate the effect of one solute upon the distribution of the other. The influence of temperature and pH were also assessed.

The mass transfer of DNP from water to organic phase, when alone, has proved to be clearly dependent on the purity of MNB and increasing with purity grade. The distribution ratio, D_{DNP} , in the MNB -water system was studied starting with initial concentrations of DNP in the range 0,06 to 2,5. The distribution ratios were in the range 0,003 to 4 in the case of MNB with lower purity, and 6 to 32 for MNB with higher purity. The dependence of D_{DNP} on the DNP initial concentration is not linear and is more significant for concentrations above 0,5. The effect of the purity of the MNB was even more pronounced when the NPS were introduced together into the system. In the presence of TNP, the D_{DNP} , increased very significantly. For initial concentrations of TNP and DNP of 1, the DNP reaches residual concentration in the aqueous phase, being transferred to the organic phase, corresponding to very high D_{DNP} . In the case of TNP, significant differences were observed in the distribution of the solute as a function of the purity of MNB used.

TNP showed a lower affinity for the MNB than DNP, which led to distribution ratios much lower than those obtained for the DNP in similar systems. The distribution ratio of TNP, D_{TNP} , was not dependent on the purity of MNB or the presence of DNP in the system. The distribution ratio gradually increases with the initial concentration: less than 1 for initial concentrations of TNP less than 25, and does not reach values higher than 3. The range of initial concentrations of TNP tested reached 13 units. However, above 5 the transfer to the organic phase increases gradually and in the range tested the distribution is improved.

Tests carried out at different temperatures showed that the temperature is not a relevant factor in the distribution of NPs between phases and there were no significant changes in the behavior of solutes. A slight increase was observed in the distribution ratio when the concentration of TNP is greater than 5.

The MNB-water systems at different pH demonstrated that the affinity of the solutes with the organic phase is big at low pH. At $\text{pH} \leq 2,5$ there was almost complete transfer to the MNB, of TNP as well as DNP. A pH increase promoted the NPS affinity with the aqueous phase, obtaining lower distribution ratio vales when the pH is higher than 2,5. This influence of pH on the distribution of solutes between phases can be explained by the fact that they are ionic compounds and an increase in pH induces the formation of salts, the nitrophenolates, which have a greater affinity with the aqueous phase than with the organic phase. For DNP, at lower pH ($\leq 2,5$) the distribution ratio, D_{DNP} ranged between 500 and 400; D_{TNP} distribution ratio exhibits significantly lower values in the range 60 to 115, also at low pH.

This work allowed us to identify differences in the distribution ratios of the two nitrophenols in the MNB-water system, contributing to a better understanding of equilibrium conditions in this system.

Keywords - mononitrobenzene, DNP, TNP, Water, distribution ratio, Concentration, temperature, pH, shake-flask.

Note: Due to confidentiality reasons, the variables were normalized.

ÍNDICE

	Página
AGRADECIMENTOS.....	I
NOTA	III
RESUMO	IV
ABSTRACT.....	VI
ÍNDICE	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABELAS	XII
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação para o estudo	1
1.2 Objetivos do Trabalho.....	3
2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	4
2.1 Fundamentos da Extração líquido-líquido.....	4
2.2 Equilíbrio Líquido-Líquido	5
2.2.1 Razão de distribuição e constante de distribuição	5
2.2.2 Termodinâmica do equilíbrio	6
2.2.3 Influência das condições operatórias	7
2.3 Métodos para a determinação da constante de distribuição.....	8
2.3.1 <i>Shake-flask</i>	9
2.3.2 Cromatografia Líquida em Contra Corrente (CCC).....	10
2.3.3 Eletroforese Capilar	11
3. ESTRATÉGIAS E METODOLOGIAS	13
3.1 Preparação das fases líquidas	13
3.1.1 Fase orgânica: MNB.....	13
3.1.2 Fase aquosa: água e nitrofenóis.....	15
3.1.3 Fases aquosas para o estudo da influência do pH.....	15
3.2 Procedimento experimental	16
3.3 Métodos de análise das fases líquidas	17
3.3.1 Análise da fase aquosa.....	17
3.3.2 Análise da fase orgânica.....	18
3.4 Estudo de Reprodutibilidade e Repetibilidade (R&R).....	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 Desenvolvimento e validação do procedimento experimental	23

4.1.1	Efeito do tempo de agitação no método <i>shake-flask</i> ($t_{\text{decantação}}=120$ min).....	23
4.1.2	Efeito do tempo de decantação no método <i>shake-flask</i> ($t_{\text{agitação}}=2$ min)	24
4.1.3	Ensaio preliminar	26
4.1.5	Validação do balanço mássico à fase orgânica.....	28
4.1.6	Validação do sistema de medição – Estudo R&R.....	29
4.2	Influência da concentração e temperatura na razão de distribuição do DNF e TNF isolados no sistema MNB-água desmineralizada.....	32
4.2.1	Razão de distribuição do DNF	32
4.2.2	Razão de distribuição de TNF.....	34
4.3	Efeito da concentração e temperatura na razão de distribuição dos NFs em conjunto no sistema MNB-água desmineralizada	36
4.3.1	Influência da presença do TNF sobre o DNF.....	36
4.3.2	Influência da presença de DNF sobre o TNF	39
4.4	Efeito do pH na razão de distribuição dos NFs isolados	41
4.4.1	Razão de distribuição do DNF	41
4.4.2	Razão de distribuição do TNF.....	42
4.5	Efeito do pH na razão de distribuição dos NFs em conjunto	43
4.5.1	Razão de distribuição do DNF na presença de TNF	44
4.5.2	44
4.5.3	Razão de distribuição do TNF na presença de DNF	44
4.6	Efeito da presença de CHONA no MNB	45
5.	CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO.....	47
5.1	Conclusões.....	47
5.2	Trabalho futuro.....	49
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
	APÊNDICE A – INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA DOS NITROFENÓIS.....	55
	APÊNDICE B – PONTO DE EBULIÇÃO DOS COMPOSTOS PRESENTES NO MNB.....	56
	APÊNDICE C – SOLUÇÕES AQUOSAS DE NITROFENÓIS	58
	APÊNDICE D – CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA - HPLC.....	59
	D.1 - Preparação das soluções padrão e retas de calibração	60
	APÊNDICE E - SUMÁRIO DOS ENSAIOS REALIZADO	61
	APÊNDICE F – BALANÇO MÁSSICO AO SISTEMA MNB-ÁGUA.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 1.1- Reações de formação dos nitrofenolatos de amónio. [Adaptado de Cardoso (2013)]	2
Figura 2.1 – Representação esquemática do processo de extração: A – Solute, B- Solvente, C-Diluyente. [Adaptado de Muller et al. (2012)].	4
Figura 2.2 – Variação da razão de distribuição, D, de compostos ionizáveis monopróticos para diferentes constantes de ionização (Berthod and Carda-Broch, 2004).	8
Figura 2.3 - Representação esquemática do método shake-flask. A – Introdução dos líquidos imiscíveis no tubo de ensaio; B – Agitação do sistema; C – Separação das fases por gravidade; D- Análise de uma ou ambas as fases. [Adaptado de Bamberger et al.(1985)].	10
Figura 3.1 - Montagem laboratorial da destilação do MNB: 1 – Primeira fração de MNB obtida que é rejeitada; 2- Balão de destilação; 3- Recolha do MNB destilado.	13
Figura 3.2 – Cromatograma do MNB destilado: a) MNB I; b) MNB II.	14
Figura 3.3 – Banho de ultrassons da VWR utilizado na dissolução dos NFs.	15
Figura 4.1 – Efeito do tempo de agitação no método shake-flask: a) Concentração final dos NFs na fase aquosa no MNB I, ensaio A; b) Concentração final dos NFs na fase aquosa no MNB II, ensaio B.	24
Figura 4.2 – Efeito do tempo de decantação no método shake-flask: a) Concentração final dos NFs na fase aquosa no MNB I, ensaio C; b) Concentração final dos NFs na fase aquosa no MNB II, ensaio D.	25
Figura 4.3 – Cartas de controlo do estudo R&R: a) Carta de controlo das médias; b) Carta de controlo de amplitudes.	31
Figura 4.4 - Análise razão de distribuição do DNF em função da concentração inicial na fase aquosa e da temperatura, com o MNB I, no ensaio H e I: a) Concentração final de DNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do DNF	33
Figura 4.5 - Análise da razão distribuição do DNF em função da concentração inicial na fase aquosa, com o MNB II à temperatura de 6, no ensaio J: a) Concentração final de DNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do DNF.	33
Figura 4.6 - Análise da razão de distribuição do TNF em função da concentração inicial na fase aquosa e temperatura, com o MNB I, no ensaio L e M: a) Concentração final de TNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do TNF.	35
Figura 4.7 Análise da razão de distribuição do TNF em função da concentração inicial da fase aquosa à temperatura de 6, com o MNB II no Ensaio N: a) Concentração final de TNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do TNF.	35
Figura 4.8 – Distribuição do DNF no sistema MNB I-água em função da temperatura e da concentração inicial, estando presente TNF em igual concentração: a) Concentração final de DNF na fase aquosa no ensaio O e P; b) Razão de distribuição do DNF no ensaio O e P.	37
Figura 4.9 - – Distribuição do DNF no sistema MNB I-água em função da temperatura e da concentração inicial, com concentração inicial de DNF de 2,5, e concentração inicial de TNF entre 5 e	

12,5 : a) Concentração final de DNF na fase aquosa no ensaio O e P; b) Razão de distribuição do DNF no ensaio O e P.39

Figura 4.10 – Distribuição do DNF no sistema MNB II-água em função da temperatura e da concentração inicial, estando presente TNF em igual concentração: a) Concentração final de DNF na fase aquosa no ensaio Q, R e S; b) Razão de distribuição do DNF no ensaio Q, R e S.....39

Figura 4.11– Análise da distribuição do TNF no sistema MNB I-água em função da concentração inicial da fase aquosa e temperatura na presença de DNF, no ensaio L e M: a) Concentração final de TNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do TNF.....40

Figura 4.12 – Análise da distribuição do TNF no sistema MNB II-água em função da concentração inicial e temperatura na presença de DNF, no ensaio N, O e P: a) Concentração final de TNF na fase aquosa no ensaio; b) Razão de distribuição do TNF.....40

Figura 4.13 – Análise da distribuição do DNF em função da variação do pH, na presença de TNF, no ensaio Q e R: a) Concentração final de DNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do DNF..... 41

Figura 4.14 – Análise da distribuição do TNF em função da variação do pH, no ensaio V e X: a) Concentração de final de TNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do TNF.....43

Figura 4.15 – Análise da distribuição do DNF em função da variação do pH, na presença de TNF, no ensaio Z e AA: a) Concentração de final de TNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do DNF.....44

Figura 4.16 Análise da distribuição do TNF em função da variação do pH, na presença de DNF no ensaio Z e AA: a) Concentração final de TNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do TNF..... 45

ÍNDICE DE TABELAS

Página

Tabela 3.1 – Critérios para a avaliação do sistema de medição de acordo com o estudo R&R (SAS Institute Inc., 2012).....	20
Tabela 3.2 – Critérios para a avaliação do sistema de medição de acordo com a variância dos componentes (Minitab, 2015a).....	21
Tabela 4.1 – Avaliação do tempo de agitação ($t_{\text{decantação}} = 120 \text{ min}$).....	23
Tabela 4.2 – Avaliação do tempo de decantação ($t_{\text{agitação}} = 2 \text{ min}$)	25
Tabela 4.3 – Concentração final de soluto na fase aquosa e respetiva razão de distribuição. Soluções aquosas iniciais de DNF, TNF e DNF+TNF de aproximadamente 1	27
Tabela 4.4 – Resultados obtidos no estudo do efeito fase em que o soluto foi dissolvido (Ensaio F e G).....	28
Tabela 4.5 – Comparação entre a razão de distribuição do TNF calculada com valores experimentais e com o resultado do balanço mássico.....	29
Tabela 4.6 – Resultados do estudo R&R com o <i>software</i> JMP®.....	30
Tabela 4.7 – Análise da variância com o JMP®.....	31
Tabela 4.8 – Caraterização da fase resultante do estudo realizado com MNB II aditivado com CHONA.....	46

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Lista de Abreviaturas

2 – MNF	2 – mononitrofenol
CCC	Cromatografia Líquida em Contra Corrente
CG	Cromatografia Gasosa
CHA	Ciclohexilamina
CHOL	Ciclohexanol
CHONA	Ciclohexanona
CUF-QI	CUF- Químicos Industriais, S.A.
D	Razão de distribuição
DNB	Dinitrobenzeno
DNF	2,4 – dinitrofenol
EPA	Environmental Protection Agency
FIA	Flow Injection Analysis
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
K_D	Constante de distribuição ou razão de partição
LCL	Limite de controlo inferior
MNB	Mononitrobenzeno
NFs	Nitrofenóis
TLC	Cromatografia em Camada Fina
TNF	2,4,6- trinitrofenol
UCL	Limite de controlo superior

Lista de Símbolos

NO_2^+	Ião nitrónio
\bar{x}	Média

σ

Desvio Padrão

R&R

Reprodutibilidade e Repetibilidade

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação para o estudo

Os nitrofenóis (NFs), nomeadamente o 2,4-dinitrofenol (DNF) e o 2,4,6-trinitrofenol (TNF) são ácidos orgânicos (Figura 1.1) formados em reações secundárias no processo de produção industrial de mononitrobenzeno (MNB). A percentagem destes subprodutos situa-se na gama dos 0,1 a 0,5% da massa total de MNB produzido. Apesar de esta percentagem ser relativamente baixa, em 2011 a produção mundial de MNB ascendeu aos 6,4 milhões de toneladas, o que representa uma produção significativa destes compostos que detêm um elevado nível de toxicidade (Apêndice A) (Quadros et al., 2004; Nexant, 2011).

Com a crescente preocupação com o meio ambiente, a Environmental Protection Agency (EPA) elaborou uma lista de 130 poluentes prioritários¹ na qual estão incluídos os NFs. A concentração máxima do DNF e do TNF nos efluentes aquosos é limitado a 20 ppb (Apolinário et al., 2008), o que implica o tratamento dos efluentes industriais antes da descarga no meio ambiente.

A presença de NFs em efluentes aquosos é uma forte motivação para se proceder a uma análise detalhada da sua afinidade para com a água. Por outro lado, na produção de MNB os NFs presentes neste produto pode afetar negativamente os processos reacionais a jusante, nomeadamente na produção de anilina, bem como nas reações químicas nas quais o MNB é utilizado para as mais diversas aplicações, sendo extremamente crucial proceder à sua remoção (Berreta, 2011; Ribeiro et al., 2015).

No processo de produção de MNB na CUF-QI, após etapa reacional de nitração o MNB é submetido a uma sequência de processos de purificação a fim de remover os vestígios de ácidos minerais utilizados na etapa reacional (ácido nítrico e ácido sulfúrico), bem como os subprodutos (NFs) resultantes das reações secundárias. A primeira etapa é uma extração líquido-líquido ácida, realizada a valores de pH bastante reduzidos, promovendo a remoção de ácidos minerais; nesta etapa também uma determinada quantidade de NFs é extraída conjuntamente com os ácidos minerais no efluente aquoso ácido resultante, que é dependente do pH do meio. Numa segunda etapa o MNB, isento de ácidos minerais mas com uma elevada concentração dos ácidos orgânicos de NFs, é submetido a um processo de extração líquido-líquido em vários estágios em condições alcalina, frequentemente denominada de lavagem

¹Os poluentes prioritários é um conjunto de poluentes tóxicos assim considerados prioritários pelo “Safe Drinking Water Act” (“Lei da Água Segura”), que define os padrões para a qualidade da água potável nos Estados Unidos da América (United States Environmental Protection Agency, 2015).

alcalina. Adicionalmente, o processo de purificação do MNB termina com uma extração líquido-líquido em condições praticamente neutras.

O processo de remoção dos compostos nitrofenólicos do MNB através da extração líquido-líquido alcalina é um processo que envolve o contato do MNB com uma solução aquosa alcalina, promovendo-se uma reação entre os NFs e a solução alcalina (extração alcalina reativa). Normalmente, os agentes alcalinos utilizados são a amónia, o hidróxido de sódio ou o carbonato de sódio. Apesar da eficiência de remoção das soluções com base no sódio ser mais elevada, na CUF-QI recorre-se à amónia. Esta decisão prende-se com o tratamento dos efluentes aquosos obtidos no processo por incineração, possível quando se utiliza amónia mas tecnicamente impraticável na presença de sódio no efluente. (Ribeiro et al., 2015).

A referida extração líquido-líquido alcalina reativa, é um processo de separação que se baseia na distribuição de um ou mais solutos entre dois líquidos imiscíveis em contacto (Rydberg et al., 2004). No caso em análise, os NFs estão inicialmente dissolvidos na fase orgânica, constituída maioritariamente por MNB e por benzeno que não reagiu. No contacto desta solução orgânica com a amónia os NFs são neutralizados e convertidos em sais, os nitrofenolatos de amónio, que têm mais afinidade com a fase aquosa do que com a fase orgânica, mas que se distribuem nas duas fases líquidas (Toseland et al., 1986; Cardoso, 2013). As reações principais que ocorrem no processo de extração alcalina encontram-se descritas na Figura 1.1. A eficiência da extração depende dos fatores que afetam a transferência de massa do soluto da fase orgânica para a fase aquosa, nomeadamente a concentração, temperatura, pH e o contacto entre as duas fases líquidas (Muller et al., 2012).

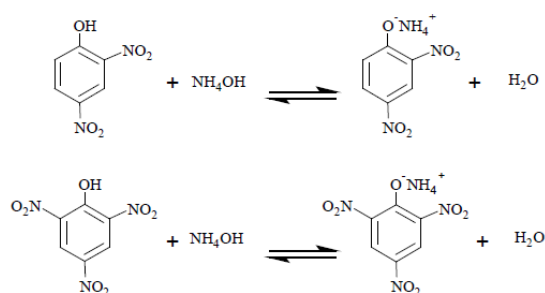


Figura 1.1- Reações de formação dos nitrofenolatos de amónio. [Adaptado de Cardoso (2013)]

O conhecimento da distribuição dos NFs no sistema MNB-água revela-se assim crucial para perceber o seu comportamento em função da natureza ácida, básica ou neutra do meio, sendo uma motivação muito relevante de forma a controlar o seu teor em efluentes aquosos, bem como otimizar as condições de purificação por extração líquido-líquido.

1.2 Objetivos do Trabalho

O MNB é um composto com uma vasta gama de aplicações que requerem um teor de especificado de compostos nitrofenólicos inferior a 50 ppm (CUF-QI, 2014). Por outro lado, a indústria de MNB gera efluentes contendo estes poluentes. O processo de remoção de NFs do MNB é uma das etapas cruciais no processo de produção do MNB, bem como o controlo destas espécies nos efluentes obtidos, sendo fundamental conhecer o comportamento de distribuição destes compostos nos sistemas MNB-água.

O conhecimento da termodinâmica do processo é essencial para compreender o processo de lavagem do MNB e proceder à sua otimização, bem como controlar de forma adequada os efluentes aquosos obtidos no processo de produção. A presença de NFs nos efluentes aquosos é um fator extremamente crítico para os seres vivos e o meio ambiente, sendo fundamental conhecer a afinidade destes subprodutos com a água.

Apesar de a produção de MNB a nível mundial ser elevada, não existe disponível na literatura informação sobre a razão de distribuição (D) dos NFs no sistema de líquidos imiscíveis utilizados no processo de extração. O MNB proveniente do processo de extração líquido-líquido acídica é encaminhado para a extração líquido-líquido alcalina. Além dos NFs (DNF e TNF) presentes numa proporção mais elevada, contêm ainda impurezas como benzeno, ácido sulfúrico, ácido nítrico e água. A presença destes compostos afeta a razão de distribuição dos NFs entre as duas fases líquidas na extração reativa. Contudo este estudo tem como objetivo determinar a razão de distribuição dos NFs em sistemas mais simples, de forma a efetuar uma primeira contribuição para o conhecimento da razão de distribuição dos NFs no processo. Neste contexto, no presente trabalho pretende-se determinar experimentalmente a razão de distribuição dos NFs no sistema MNB-água, submetendo o sistema a diferentes condições: concentração de solutos, temperatura e pH.

2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

2.1 Fundamentos da Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido, também designada por extração por solvente é uma técnica de separação que é baseada na distribuição desigual de um soluto entre dois líquidos em contato, parcialmente ou totalmente imiscíveis (Muller et al., 2012). A técnica de separação referida é uma das mais utilizadas na indústria, devido à sua simplicidade, rapidez e vasta gama de aplicações (Kislik, 2012).

O fundamento da extração líquido-líquido é a diferença da solubilidade dos solutos em diferentes solventes, que ocorre devido às diferentes interações. A alimentação do processo, que contém o soluto a extrair é designada de diluente. Esta é misturada com um solvente (parcialmente ou totalmente imiscível no diluente) com o qual o soluto tem maior afinidade, promovendo-se a sua transferência de massa do diluente para o solvente. No final do processo, a alimentação designa-se por resíduo e o solvente por extrato (contém o soluto extraído). A Figura 2.1 é uma representação esquemática do processo de extração a operar em contracorrente (IUPAC, 1993; Kislik, 2012; Muller et al., 2012).



Figura 2.1 – Representação esquemática do processo de extração: A – Solute, B- Solvente, C-Diluente. [Adaptado de Muller et al. (2012)]

A seleção do solvente é uma decisão que influencia a eficiência e a economia do processo. Deve garantir que os líquidos são imiscíveis (ou parcialmente imiscíveis) e que o soluto apresenta maior afinidade com o solvente do que com o diluente (Muller et al., 2012). Segundo Muller et al. (2012) existem métodos que permitem determinar o solvente adequado, e atualmente os métodos empíricos estão a ser substituídos pela investigação recorrendo aos bancos de dados. Os métodos baseados na contribuição de grupos, bem como os métodos químicos quânticos, como por exemplo o UNIFAC e o COSMO-RS, permitem estimar as propriedades termodinâmicas das misturas incluindo a miscibilidade e a razão de distribuição. A propriedade mais importante é a seletividade, que indica a capacidade do solvente dissolver melhor o soluto do que a solução original, esta propriedade é fortemente dependente da concentração (Thakore e Bhatt, 2007; Muller et al., 2012). No processo de seleção também é

possível caracterizar a miscibilidade dos líquidos e o comportamento dos solutos através do conceito da polaridade: quanto maior for a diferença da polaridade dos líquidos, maior é a probabilidade de serem imiscíveis. Por outro lado, o soluto apresenta maior afinidade com o composto cuja polaridade seja mais semelhante à sua. (Muller et al., 2012).

Os processos de extração líquido-líquido podem ter diferentes configurações de acordo com os objetivos e as características dos compostos envolvidos. Contudo, um processo típico envolve as seguintes etapas (Richardson et al., 2002; Gavhane, 2008):

- Promover o contacto entre o diluente e o solvente, de modo a exponenciar a transferência de massa entre as fases;
- Separação das fases resultantes, mediante processos físicos (geralmente o processo de separação utilizado é a decantação);
- Recuperação do solvente em cada fase e reutilização.

Na maioria dos processos de extração se o solvente reagir com o soluto o processo designa-se de extração reativa (Rydberg et al., 2004; Muller et al., 2012).

2.2 Equilíbrio Líquido-Líquido

2.2.1 Razão de distribuição e constante de distribuição

O equilíbrio de fases na extração líquido-líquido pode ser caracterizado através da distribuição desigual do soluto entre os líquidos imiscíveis (Kislik, 2012).

Na literatura, existe alguma confusão relativamente aos termos mais adequados para determinar a distribuição dos solutos. Segundo a IUPAC (1993) o termo “*distribuição*” deve ser utilizado quando se refere à concentração total da espécie, independentemente da espécie química (átomos, moléculas, iões). Por outro lado o termo “*partição*” é referente a uma determinada espécie em concreto.

Para caracterizar a distribuição do soluto nas duas fases líquidas, determina-se a razão entre a concentração total do soluto no extrato e a concentração total no solvente. Esta razão é comumente designada de coeficiente de distribuição, contudo um coeficiente é uma medida numérica de um parâmetro físico ou de uma propriedade. Segundo a IUPAC (1993) coeficiente de distribuição não é a designação adequada, sendo recomendado o termo razão de distribuição (*D*). A razão de distribuição de um soluto é um valor que varia com as condições experimentais (reação química, precipitação, ionização). Quando a razão é aplicada a um sistema que envolve uma fase orgânica e uma fase aquosa, por convenção o numerador é referente à fase orgânica e

o denominador à fase aquosa (IUPAC, 1993; Berthod e Carda-Broch, 2004; Berthod e Mekaoui, 2011).

A constante de distribuição (K_D) ou razão de partição é a razão entre a concentração de uma determinada espécie numa forma química definida no extrato e a concentração da mesma espécie no solvente. A constante de distribuição implica um estado de equilíbrio entre as fases líquidas e para um sistema aquoso/orgânico, é definida por (IUPAC, 1993; Berthod e Mekaoui, 2011):

$$K_D = \frac{C_{i,orgânica}}{C_{i,aquosa}} \quad (1)$$

A constante de distribuição não é alterada pela concentração, contudo depende do estado padrão definido e principalmente da temperatura. (IUPAC, 1993). No caso de um soluto ionizável, como por exemplo o caso genérico do soluto AH, o sistema dispõe de duas constantes de distribuição, K_D^0 e K_D^- , que corresponde às forma molecular (AH) e ionizada (A^-), respetivamente. Segundo a IUPAC (1993), o termo coeficiente de partição não deve ser utilizado como sinónimo da constante de partição, razão de partição ou razão de distribuição.

2.2.2 Termodinâmica do equilíbrio

Na natureza todos os sistemas tendem para um estado de equilíbrio no qual a energia é mínima. Num sistema ternário líquido-líquido, a concentração do soluto nas duas fases é ajustada através da transferência de massa até se atingir um estado de equilíbrio, no qual o potencial químico do soluto é igual em ambas as fases (Rydberg et al., 2004).

O potencial químico é um conceito abstrato uma vez que não é possível medi-lo diretamente. No entanto é necessário aplicar este conceito para analisar a transferência de massa entre duas fases líquidas. Quando se colocam em contacto duas fases líquidas imiscíveis e é adicionado um soluto, A, o potencial químico do soluto em cada uma das fases líquidas é diferente, ocorrendo transferência da fase líquida com o potencial químico mais elevado para a de menor potencial, até se alcançar um estado de equilíbrio entre as fases (Koretsky, 2013). Na extração líquido-líquido a diferença do potencial químico do soluto em cada fase é a *driving-force* para que ocorra a transferência de massa (Rydberg et al., 2004).

Num sistema ternário, constituído por dois líquidos parcialmente imiscíveis, 1 e 2, e um soluto, A, o potencial químico de A em cada uma das fases líquidas, i , (considerando misturas ideais) é dado por:

$$\mu_{i,A} = \mu_{i,A}^0 + RT \ln x_{i,A} \quad (2)$$

Em que, $\mu_{i,A}^0$ é o potencial químico de A a diluição infinita na fase líquida i , $x_{i,A}$ a fração molar do soluto na fase líquida i .

Como já foi anteriormente referido a concentração do soluto em ambas as fases, sob a forma de fração molar, é alterada de forma a igualar o potencial químico.

$$\mu_{1,A}^0 + RT \ln x_{1,A} = \mu_{2,A}^0 + RT \ln x_{2,A} \quad (3)$$

$$\mu_{1,A}^0 - \mu_{2,A}^0 = RT \ln \left(\frac{x_{2,A}}{x_{1,A}} \right) \quad (4)$$

Relacionado a equação (1) com a equação (4) vem:

$$e^{\left(\frac{\mu_{1,A}^0 - \mu_{2,A}^0}{RT} \right)} = K_D = \frac{x_{2,A}}{x_{1,A}} \quad (5)$$

Para misturas não ideais, as frações molares são substituídas pela atividade (concentração termodinâmica), $a = xf$, em que f é o coeficiente de atividade.

A transferência de massa entre as duas fases líquidas é intimamente dependente da solubilidade do soluto em ambas as fases. A solubilidade é definida como a quantidade máxima de soluto que é possível dissolver numa determinada quantidade de solvente a uma temperatura específica e, em geral, aumenta linearmente com a temperatura. A polaridade do composto, também afeta a sua solubilidade, uma vez que apresenta maior afinidade com os solventes com polaridade mais próxima. Comumente, é usada a expressão “*like dissolves like*” (Chang, 2010).

2.2.3 Influência das condições operatórias

A constante de distribuição pode ser determinada recorrendo à Equação 5, e é apenas sensível às variações de temperatura. A solubilidade dos líquidos é mutualmente dependente da temperatura, existindo uma temperatura crítica no qual um sistema bifásico passa a ser monofásico. Contudo, para sistemas pouco miscíveis nos quais a variação de temperatura do sistema não provoca grandes alterações na solubilidade dos líquidos envolvidos, pode considerar-se que o efeito da temperatura é desprezável (Berthod e Carda-Broch, 2004).

Quando o soluto é ionizável ou sofre uma transformação química, a concentração de uma espécie é alterada, o que provoca uma variação na razão de distribuição, sem que haja variação na constante de distribuição. Quando o soluto não sofre qualquer alteração, a constante de distribuição é igual à razão de distribuição (Berthod e Carda-Broch, 2004; Berthod e Mekaoui, 2011).

A razão de distribuição dos solutos ionizáveis é largamente afetada pelas variações de pH do sistema. Uma pequena variação do pH pode induzir uma elevada variação na concentração do soluto em cada uma das fases (Berthod et al., 1999). Os compostos ionizáveis podem ser classificados em diferentes categorias, a primeira corresponde aos ácidos monoproticos e é descrita pela equação:



Os NFs, ácidos orgânicos envolvidos no processo de produção do MNB, são compostos ionizáveis pertencentes a esta categoria, uma vez possuem apenas um protão. À medida que o pH aumenta, a forma molecular é ionizada dando origem ao anião (Berthod et al., 1999; Chang, 2010).

A capacidade de ionização de um ácido é definida através da sua constante de ionização, K_a , tanto maior quanto mais forte é o ácido, o que se traduz numa maior concentração de iões H_3O^+ em equilíbrio. Na literatura, a constante de ionização é normalmente apresentada sobre a forma de logaritmo, a qual é designada por pK_a ($pK_a = -\log K_a$) e a relação entre o valor de pK_a e a força do ácido é inversa (Chang, 2010).

Segundo Berthod et al. (1999), a hidrofobicidade é muito dependente dos estados de ionização, sendo aceite que os iões são hidrofílicos. No caso de um sistema aquoso/orgânico os iões tendem a migrar para a fase aquosa com o aumento do pH, devido à sua maior afinidade com a água (Figura 2.2) (Berthod e Carda-Broch, 2004).

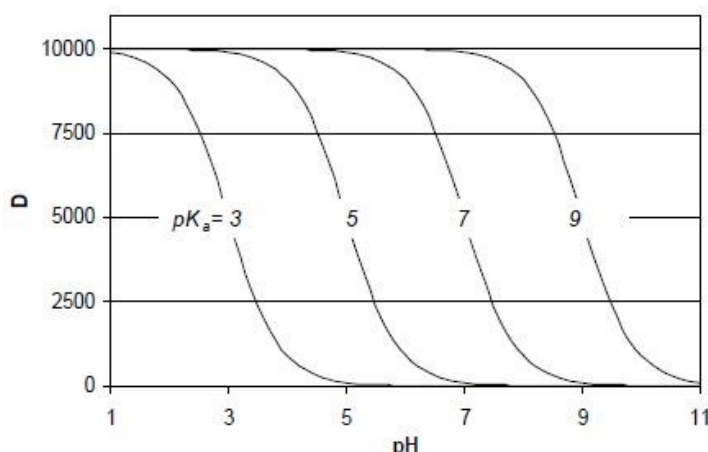


Figura 2.2 – Variação da razão de distribuição, D , de compostos ionizáveis monoproticos para diferentes constantes de ionização (Berthod e Carda-Broch, 2004).

2.3 Métodos para a determinação da constante de distribuição

Na literatura são descritas várias metodologias de determinação das constantes de distribuição. Berthod e Carda-Broch (2004) ilustram esta avaliação apresentando as

metodologias mais utilizadas para o sistema octanol-água. Contudo, estes procedimentos podem ser extrapolados para outros sistemas de líquidos imiscíveis.

2.3.1 *Shake-flask*

Segundo Leo et al. (1971), a metodologia mais simples para a determinação da razão de distribuição de um soluto designa-se de *shake-flask* e está ilustrada na Figura 2.3. O procedimento consiste na dissolução de uma determinada quantidade de soluto na fase aquosa ou na fase orgânica. Esta é colocada num tubo de ensaio juntando a outra fase e procede-se à agitação a uma determinada temperatura e por tempo definido, de forma a estabelecer contato entre os dois líquidos promovendo a distribuição do soluto. Em geral, a agitação durante um longo período de tempo é indesejável uma vez que o sistema tende a formar emulsões. Após a agitação, a separação das fases ocorre normalmente por ação da gravidade. Atingido o equilíbrio, o sistema é submetido a uma centrifugação de modo a separar as gotículas de menores dimensões. A concentração do soluto em cada fase líquida é determinada através de diferentes técnicas analíticas, como por exemplo: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Cromatografia Gasosa (CG), Cromatografia em Camada Fina (TLC), entre outras (Sangster, 1989; Berthod e Carda-Broch, 2004; Glomme et al., 2005).

A vantagem desta metodologia, é a medição direta da constante de distribuição do soluto no sistema bifásico. A gama de medição depende da composição das fases e concentração prevista. Quando a concentração se situa abaixo dos limites de deteção da maioria dos métodos analíticos, é necessário recorrer a métodos radioquímicos, que não são simples de utilizar num ambiente laboratorial (Berthod e Carda-Broch, 2004). O inconveniente desta metodologia, *shake-flask*, é o fato de necessitar de muito tempo para a sua execução (Sangster, 1989), devido aos longos períodos de agitação e decantação das fases empregues, para promover a transferência de massa e a clarificação das fases.

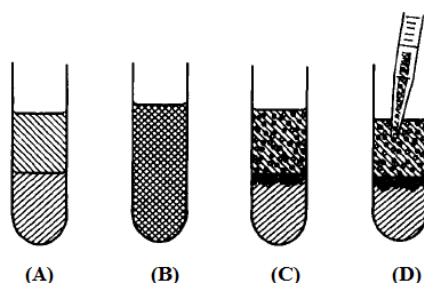


Figura 2.3 - Representação esquemática do método *shake-flask*. A – Introdução dos líquidos imiscíveis no tubo de ensaio; B – Agitação do sistema; C – Separação das fases por gravidade; D- Análise de uma ou ambas as fases. [Adaptado de Bamberger et al.(1985)]

Atualmente existem algumas variações à metodologia acima referida. Um dos processos funciona em contínuo recorrendo à análise por “injeção de fluxo”, vulgarmente designada de FIA (Flow Injection Analysis), é frequentemente utilizada para determinar a constante de distribuição de sistemas orgânicos e aquosos. Utilizam-se três bombas para injetar cada um dos intervenientes: fase aquosa, fase orgânica e uma outra para o soluto que pode ser dissolvido em qualquer uma das fases. As fases líquidas são injetadas alternadamente em “slugs” para aumentar a área de transferência e promover a distribuição do soluto entre as fases. A absorvância da fase aquosa é monitorizada em contínuo através de um detetor espectrofotométrico. A área do pico do soluto nesta fase permite calcular o valor de K_D . A metodologia FIA, permite usar diferentes caudais ou volumes de cada fase. Pode ainda ser acoplado ao sistema um tubo de diálise que permite separar as fases para a análise pretendida (Berthod e Carda-Broch, 2004).

2.3.2 Cromatografia Líquida em Contra Corrente (CCC)

A cromatografia líquida em contracorrente (CCC) recorre a duas fases líquidas imiscíveis (fase móvel e estacionária), não existindo um suporte sólido para a fase estacionária. As fases são mantidas em contato através de campos centrífugos permitindo a migração do soluto de acordo com a afinidade com a fase estacionária, uma vez que a partição líquido-líquido é o único fenómeno responsável pela retenção do soluto no sistema bifásico.

O volume de retenção do soluto está diretamente relacionado com a razão de distribuição do soluto, no sistema de líquidos utilizados na CCC, e é dada por:

$$D = \frac{C_{i,\text{fase estacionária}}}{C_{i,\text{fase móvel}}} = \frac{V_R - V_M}{V_C - V_M} \quad (7)$$

Em que, V_R é o volume de retenção do soluto², V_M é o volume da fase móvel e V_C é o volume da coluna. Como já foi referido na secção 2.2.1, se o soluto não sofrer qualquer alteração química (reação, ionização ou complexação) a razão de distribuição é igual à constante de distribuição ($D = K_D$).

A CCC é referenciada como um excelente método para a determinação de constantes de distribuição, uma vez que os mesmos líquidos utilizados no *shake-flask* também são utilizados neste tipo cromatógrafo, contudo os cromatógrafos adequados são específicos e nem sempre estão disponíveis, o que é uma limitação (Berthod, 2002; Berthod e Carda-Broch, 2004). No caso particular do sistema em estudo, a utilização desta metodologia seria impraticável uma vez

² O volume de retenção do soluto é o volume da fase móvel necessário para eluir o soluto através da coluna (Harris, 2007)

que o MNB é um solvente orgânico muito agressivo para o equipamento, provocando a sua degradação.

2.3.3 Eletroforese Capilar

A eletroforese é uma técnica de separação baseada na velocidade de migração de solutos eletricamente carregados por um campo elétrico numa solução aquosa tampão. A velocidade de migração do soluto depende da sua carga e peso molecular, mas pode ser modificada mediante interações químicas ou físicas entre o soluto e o meio eletroforético (Kuhn e Hoffster-Kuhn, 1993). A Cromatografia Eletrocínética Micelar (MECC) é uma técnica híbrida entre a cromatografia e a eletroforese, que permite a separação de solutos neutros através da introdução de surfactantes eletricamente carregados, num nível de concentração que permita a formação de micelas na solução aquosa tampão (Khaledi, 2012). A solução aquosa move-se rapidamente em relação às micelas que se deslocam lentamente. Quando é introduzida uma amostra no sistema os seus componentes distribuem-se entre a fase aquosa e o interior das micelas de acordo com as diferentes afinidades (Skoog et al., 2007). As micelas promovem interações do soluto com o meio em que está inserido, semelhantes às estabelecidas na cromatografia de partição líquido-líquido (Yu et al., 2012), uma vez que a separação dos componentes da amostra depende das suas constantes de distribuição entre a fase móvel e a fase constituída pelas micelas, que é designada de fase pseudoestacionária. (Terabe, 2008). A seletividade do soluto é determinada devido à sua distribuição entre o meio micela-fase aquosa, a qual fornece informações sobre o mecanismo de distribuição do soluto, permitindo calcular a constante de distribuição (Chen et al., 1994), uma vez que o tempo de migração do soluto é proporcional à sua constante de distribuição (Terabe, 2008).

O fator de capacidade, k' , permite determinar a migração/retenção de um composto neutro, e é dado por:

$$k' = \frac{\text{número de moles do soluto na micela}}{\text{número de moles do soluto na fase aquosa}} \quad (8)$$

Experimentalmente, o fator de capacidade é determinado através do tempo de migração do soluto no sistema:

$$k' = \frac{t_r - t_0}{t_0 \left(1 - \frac{t_r}{t_{mic}}\right)} \quad (9)$$

Em que t_r , t_0 , e t_{mic} são os tempos de migração do soluto, do “fluxo do *bulk*” e da micela, respetivamente. O “fluxo do *bulk*” é equivalente ao tempo de migração do soluto no qual não há interação com a micela. Inversamente o tempo de migração da micela é referente ao tempo de migração no qual o soluto está completamente associado à micela (o soluto não se distribui fora da micela) (Herbert e Dorsey, 1995). Segundo Terabe et al. (1993) a razão entre o volume das micelas e da fase aquosa (V_{mic}/V_{aq}), pode ser determinada através de:

$$\frac{V_{mic}}{V_{aq}} = \frac{v(C_{surf}-cmc)}{1-v(C_{surf}-cmc)} \quad (10)$$

Na qual v é o volume específico parcial das micelas, C_{surf} é a concentração de surfatante introduzida e cmc é a concentração crítica micelar (concentração acima da qual as moléculas de surfatante começam a formar micelas).

De acordo com as equações (9) e (10), a constante de distribuição do soluto pode ser calculada através de seguinte equação (Terabe et al., 1993):

$$k' = K \frac{V_{mic}}{V_{aq}} \quad (11)$$

A Cromatografia Eletrocinética Micelar permite analisar a distribuição dos solutos na gama completa de pH, recorrendo a quantidades de amostra reduzidas e é uma técnica automatizada com resultados num curto período de tempo de forma precisa e exata (Huie, 2006; Wan et al., 2009).

3. ESTRATÉGIAS E METODOLOGIAS

Este estudo experimental centra-se na avaliação da razão de distribuição do 2,4-dinitrofenol e do 2,4,6-trinitrofenol entre as duas fases líquidas do sistema MNB-água.

3.1 Preparação das fases líquidas

3.1.1 Fase orgânica: MNB

A determinação experimental da razão de distribuição de um soluto entre diferentes fases implica um elevado nível de pureza dos compostos utilizados, de modo a evitar interações indesejáveis. As especificações do MNB à saída da fábrica referem uma pureza superior a 99,96%, pois ainda contém benzeno, NFs e água (CUF-QI, 2014). Contudo, por vezes é efetuada uma recirculação de uma corrente de efluente aquoso proveniente da fábrica que analina, arrastando compostos provenientes desse processo, nomeadamente ciclohexilamina, ciclohexanona, e ciclohexanol e vestígios de anilina. Além destas impurezas também estão presentes nitrotoluenos presentes nas matérias-primas de produção MNB. De acordo com as afirmações acima enunciadas, procedeu-se à purificação de MNB proveniente da fábrica para ser utilizado neste estudo.

A purificação do MNB a usar neste estudo foi efetuada através de uma destilação, uma vez que os pontos de ebulição dos compostos a remover são distintos, à exceção dos nitrotoluenos que não podem ser separados por esta técnica. Os pontos de ebulição dos compostos presentes no MNB utilizado na destilação encontram-se na Tabela B.1. A montagem laboratorial da destilação do MNB encontra-se ilustrada na Figura 3.1.

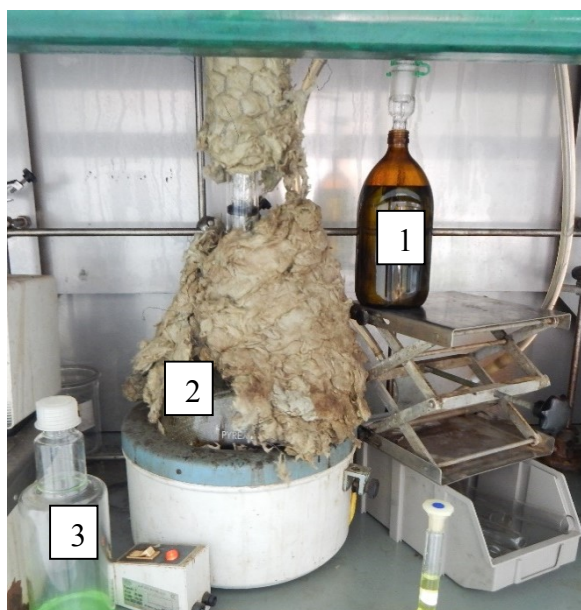


Figura 3.1 - Montagem laboratorial da destilação do MNB: 1 – Recolha do MNB destilado; 2- Balão de destilação; 3-Primeira fração de MNB obtida que é rejeitada.

Devido à quantidade de MNB destilado numa primeira fase do trabalho ter sido insuficiente para a realização dos ensaios inicialmente estipulados, foi necessário recorrer a um segundo lote de MNB. O primeiro lote de MNB foi destilado no dia 17/03/2015 e o segundo lote a 18/05/2015, ao longo do trabalho serão designados de MNB I e MNB II, respetivamente.

De modo a aferir a pureza do MNB obtido, efetuou-se uma análise cromatográfica do MNB destilado, recorrendo a um Cromatógrafo Gasoso 6890 da *Agilent* utilizando um detetor *FID* (*Flame Ionization Detector*). Os cromatogramas encontram-se representados na Figura 3.2.

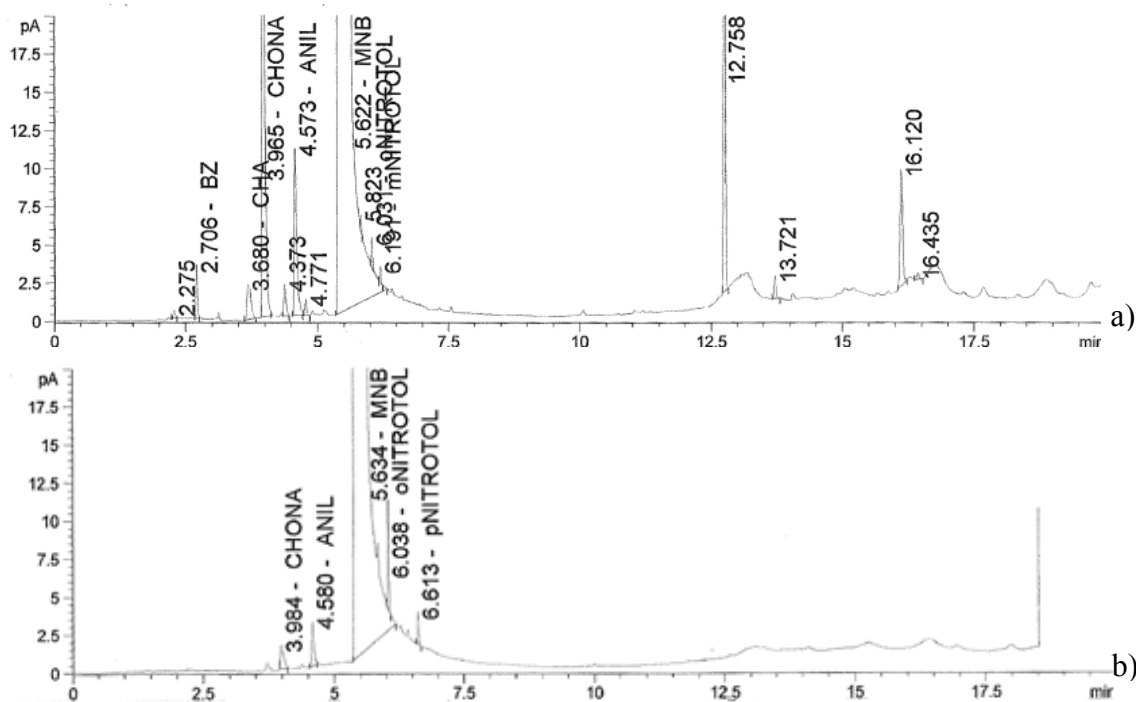


Figura 3.2 – Cromatograma do MNB destilado: a) MNB I; b) MNB II.

A análise cromatográfica realizada indica que o MNB I possui uma pureza de 99,962%, enquanto o MNB II se situa nos 99,995%. Fato que é corroborado pela análise direta da Figura 3.2, na qual se verifica que o MNB II possui menos impurezas devido à menor quantidade de picos e áreas mais reduzidas. É de salientar que na Figura 3.2 a) não foi objetivo do trabalho identificar os compostos cujo tempo de retenção é de 12,76 e 16,12 minutos, que estão presentes no MNB I. A composição detalhada do MNB I e MNB II encontra-se na Tabela B.2.

3.1.2 Fase aquosa: água e nitrofenóis

Como referido anteriormente, pretende-se estudar a distribuição dos NFs no sistema MNB-água. A introdução dos solutos no sistema em estudo é efetuada através da sua dissolução na fase aquosa.

Os NFs utilizados nos ensaios foram:

- 2,4 – Dinitrofenol, da Aldrich, cuja pureza é 97%;
- 2,4,6 – Trinitrofenol (designado de Ácido Picríco), da BDH Laboratory Supplies, cuja pureza é de 99%.

Devido às características explosivas do TNF, o TNF comercial contém 50% (m/m) de água de forma a cumprir os requisitos de segurança. Como tal, para a sua utilização é necessário proceder à evaporação. Neste estudo, a evaporação da água do TNF decorreu durante aproximadamente 8 horas.

A preparação da fase aquosa implica a dissolução de uma determinada quantidade de soluto em água desmineralizada. As pesagens foram efetuadas numa balança da marca Kern & Sohn GmbH, com 4 casas decimais. Devido à baixa solubilidade dos NFs em água, foi necessário recorrer a um banho de ultrassons da VWR, com regulador de temperatura (Figura 3.3) para garantir a completa solubilização dos NFs.



Figura 3.3 – Banho de ultrassons da VWR utilizado na dissolução dos NFs.

Foram preparadas soluções aquosas base de concentração 2,5 e 12,5 DNF TNF, respetivamente, e a partir destas as soluções de menor concentração foram obtidas por diluições sucessivas. É de referir que a preparação das soluções aquosas compostas pelos dois solutos envolveram a dissolução de DNF nas soluções aquosas de TNF previamente preparadas. No Apêndice C é apresentada uma compilação das soluções utilizadas.

3.1.3 Fases aquosas para o estudo da influência do pH

A preparação das fases aquosas para o estudo da influência da variação do pH, implicou a adição de um ácido para diminuir o pH e de uma base para promover um posterior aumento. Os compostos utilizados foram:

- Ácido Sulfúrico da Merck, de pureza na gama 95 - 97%;
- Solução aquosa de amónia a 25 m/m% da VWR Chemicals.

A amónia foi previamente diluída de forma ser obtida uma solução aquosa de amónia a 2,5% m/m, com a finalidade de controlar melhor a variação do pH induzida pela base.

O estudo de variação do pH foi efetuado para soluções aquosas de DNF, TNF e de ambos os solutos, com concentrações aproximadas de 2,5. O Procedimento A efetuado seguiu os seguintes passos:

PROCEDIMENTO A

1. Tarar um frasco de aproximadamente 50 mL na balança analítica;
2. Pesar aproximadamente 25g de solução aquosa;
3. Tarar a balança após a pesagem;
4. Com o auxílio de uma seringa, adicionar gotas de ácido sulfúrico ou amónia, consoante o objetivo, e registar a massa adicionada;
5. Medir o pH da solução obtida através do medidor de pH 728 Stirrer da Metrohm;
6. Caso o pH da solução não seja o valor desejado, devem repetir-se os passos 3 a 5.

O Procedimento A foi repetido entre 10 a 12 vezes, de forma a preparar soluções que abrangessem a gama de pH desejada.

3.2 Procedimento experimental

No presente trabalho recorreu-se à metodologia *shake-flask*, descrito na secção 2.3.1, uma vez que é um método simples e provou-se ser expedito. De salientar que este método não é restritivo face às espécies químicas que se pretende analisar (Sangster, 1989), uma vez que os NFs são compostos ionizáveis. A análise das fases resultantes é efetuada através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). É também importante referir que, devido à natureza dos solutos, será determinada a razão de distribuição e não a constante de distribuição, uma vez que é considerada a concentração total independentemente da espécie química.

A execução de cada experiência, segundo o Procedimento B compreendeu os seguintes passos:

PROCEDIMENTO B

1. Preparação das fases líquidas no tubo de ensaio:

A preparação das fases líquidas inclui uma pesagem rigorosa das fases líquidas adicionadas, pretendendo-se uma razão mássica de 2,5:2, (fase aquosa: fase orgânica).

Previamente à adição de cada uma das fases, introduziu-se a tara na balança

- Introdução da fase aquosa com a concentração de NFs pretendida e pesagem;

- Cálculo da massa de fase orgânica a adicionar;
 - Introdução da fase orgânica (MNB) no tubo de ensaio e pesagem da mesma;
2. Repete-se o passo 1, utilizando uma outra solução aquosa com uma concentração de NFs diferentes. O número de tubos preparados depende do ensaio realizado;
 3. Colocam-se os tubos no banho termostático F25 da Julabo, à temperatura definida para o ensaio, até se atingir o equilíbrio térmico;
 4. Agitação manual dos tubos durante um período de tempo definido;
 5. Decantação das fases líquidas, com os tubos imersos no banho termostático à temperatura do ensaio, durante um período de tempo definido;
 6. Centrifugação das amostras nos tubos, durante 1 minuto a uma velocidade de 1200 rpm com recurso a uma centrífuga Rotanta 460 da Hettich;
 7. Reintrodução das amostras no banho termostático durante um período de 10 minutos de forma a restabelecer o equilíbrio térmico.

A determinação do tempo de agitação e decantação encontra-se descrita na seção 4.1.

3.3 Métodos de análise das fases líquidas

A determinação da razão de distribuição implica a determinação da concentração dos NFs, nomeadamente o DNF e TNF. A determinação da concentração é realizada através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

O equipamento de HPLC utilizado é da marca Hitachi, cujo modelo é o Elite LaChrom, e opera com uma coluna de fase reversa “LICHROART 125-4 PUROSPHER STAR RP-18” com empacotamento de sílica (18,5 μm , 250 mm x 4 mm). A análise realiza-se a 30°C com um caudal de eluente de 1mL/min. O eluente utilizado é composto por uma mistura de 30% (v/v) de acetonitrilo da VWR Chemicals com uma pureza de 99,9%, e 70% (v/v) de dihidrogenofosfato de potássio da Merck de pureza superior a 99,5%, sendo o volume de amostra injetado de 10 μL (Costa et al., 2013).

O princípio de operação do HPLC, bem como as curvas de calibração obtidas para a quantificação dos NFs encontram-se no Apêndice D.

3.3.1 Análise da fase aquosa

Após a decantação e centrifugação da amostra e estabelecido o equilíbrio térmico da mistura líquido-líquido, a preparação da fase aquosa para análise no HPLC compreende os seguintes passos, designado de Procedimento C:

PROCEDIMENTO C

1. Remoção cuidadosa de parte da fase aquosa com uma pipeta de Pasteur de 2mL;
2. Introdução da fase aquosa num tubo de ensaio, previamente tarado, e pesagem rigorosa da amostra;
3. Adição de 2 a 3 gotas de soda cáustica 1N;
4. Diluição da amostra com água desmineralizada, adicionando volume de acordo com a concentração pretendida, efetuando-se uma pesagem rigorosa da massa total de amostra obtida;
5. Agitação da mistura resultante;
6. Injeção da amostra no HPLC.

3.3.2 Análise da fase orgânica

Devido às características da técnica de HPLC, não é possível analisar diretamente a fase orgânica uma vez que a fase móvel tem que ser necessariamente polar e, como tal, a amostra injetada tem que ser aquosa. Neste sentido, de forma a determinar a concentração dos nitrofenóis na fase orgânica é necessário efetuar uma extração dos mesmos para uma solução aquosa alcalina. A soda cáustica apresenta uma elevada eficiência na extração dos NFs presentes no MNB, recorrendo-se a este agente para extrair o DNF e o TNF para uma matriz aquosa. O procedimento para a análise da fase orgânica compreende as seguintes etapas, denominado de Procedimento D:

PROCEDIMENTO D

1. Remoção cuidadosa de parte da fase orgânica com uma pipeta de Pasteur de 2 mL (após a remoção cuidadosa da pipeta deve limpar-se a pipeta com papel absorvente de forma a não contaminar a fase orgânica com fase aquosa);
2. Introdução da fase orgânica num tubo de ensaio, previamente pesado, e pesagem rigorosa da amostra;
3. Adição de soda cáustica 1N na proporção 1:5 em massa, procedendo-se à pesagem da massa de soda cáustica adicionada;
4. Agitação vigorosa do sistema;
5. Separação das duas fases fomentada pelo repouso do sistema por um período de 10 minutos seguindo-se uma centrifugação;
6. Remoção da fase aquosa com uma Pipeta de Pasteur de 2 mL;

7. Introdução da fase aquosa num tubo de ensaio, previamente pesado, e pesagem rigorosa da amostra;
8. Diluição da fase aquosa obtida com água desmineralizada de acordo com a concentração pretendida,
9. Injeção da amostra no HPLC.

A diluição das amostras na preparação da fase aquosa e orgânica deve ser efetuada de modo a garantir que a concentração da amostra está na gama da reta de calibração do HPLC.

3.4 Estudo de Reprodutibilidade e Repetibilidade (R&R)

A realização de um trabalho de índole experimental, envolve procedimentos suscetíveis de acumular erros que podem afetar o resultado final.

O sistema de medição de um processo é constituído pelo conjunto de instrumentos, dispositivos, padrões, procedimentos, operadores e *software* que são utilizados para quantificar uma unidade de medida, resultando num valor final. Em suma, é o processo completo utilizado para se obter medições (A.I.A.G, 2010).

A análise de sistemas de medição consiste em qualificar o processo de medição, determinando a adequabilidade do sistema, identificando e estimando o erro inerente a cada etapa. Comumente recorre-se a estudos de reprodutibilidade e repetibilidade (R&R) para avaliar a variabilidade do processo (Borrór, 2009). A reprodutibilidade refere-se à precisão de um método efetuado em diferentes condições de ensaio, utilizando o mesmo método de ensaio, em diferentes condições de medição (diferentes laboratórios, operadores, equipamentos, e/ou períodos de tempo) e está associada à variabilidade induzida pelo operador. A repetibilidade representa a variabilidade existente nas medições efetuadas à mesma amostra em condições idênticas (mesmo laboratório, operador, equipamento) num curto período de tempo e está associada à variabilidade devida ao sistema de medição (RELACRE, 2000; Borrór, 2009; SAS Institute, 2013).

O estudo R&R permite determinar a variabilidade existente nas medições obtidas que pode ser atribuída ao sistema de medição, isolar as fontes de variação e verificar se o sistema utilizado é apropriado (Borrór, 2009). Deve ser efetuado para diferentes níveis de concentração de forma a abranger todo o domínio de aplicação do processo, efetuando uma série de medições sobre a mesma amostra (RELACRE, 2000).

De forma a determinar adequadamente a Reprodutibilidade e Repetibilidade é necessário estimar com precisão os componentes de variabilidade do processo. O método de análise da variância (ANOVA) é utilizado frequentemente em estudos R&R. Uma vez que os cálculos podem ser efetuados através de um *software* estatístico, este permite calcular os componentes da variância e recorrer a esses componentes para estimar a variação percentual do sistema de medição, avaliando a amostra, o operador, a interação entre ambos e o erro de repetibilidade associado ao instrumento de medição (Borrór, 2009; Minitab, 2015b). Em relação a outros métodos existentes, este permite avaliar qualquer sistema de medição, estimam as variâncias mais precisamente e possibilitam obter mais informações em relação aos dados experimentais obtidos (Moters), 2010).

Os critérios de avaliação do sistema de medição de acordo com o estudo R&R, e tendo em conta a variação total do sistema, encontram-se na Tabela 3.3 (SAS Institute Inc., 2012).

Tabela 3.1-Critérios para a avaliação do sistema de medição de acordo com o estudo R&R (SAS Institute Inc., 2012).

< 10 %	Excelente
11 % a 20 %	Adequado
21 % a 30 %	Marginalmente aceitável
> 30 %	Inaceitável

Quando a análise das amostras é efetuada apenas por um analista, como é o caso deste estudo. A percentagem de variação total correspondente ao componente R&R total, é igual à percentagem da variação total relativa à reprodutibilidade.

Associado ao estudo R&R, também se encontra o estudo da análise da variância, que permite estimar a variação percentual do sistema de medição de acordo com a repetibilidade, reprodutibilidade e a variabilidade nas medições de diferentes amostras. O estudo da variância permite analisar a variação produzida por cada fonte de erro do sistema de medição e a diferença induzida pelas diferenças entre as amostras que contribuem para a variação total. A variabilidade deve ser maioritariamente induzida pela variação entre as amostras, percentagem referente à reprodutibilidade e repetibilidade mínima (Minitab, 2015b). Na Tabela 3.4 encontram-se os critérios para analisar a variância dos componentes, para caracterizar o sistema de medição.

Tabela 3.2 – Critérios para a avaliação do sistema de medição de acordo com a variância dos componentes (Minitab, 2015a)

< 1 %	Sistema de medição aceitável
1 % a 9 %	Sistema de medição aceitável dependendo da aplicação
> 9 %	Sistema de medição inaceitável

As cartas de controlo são fundamentais num estudo R&R, sendo utilizadas as cartas de controlo de média e amplitude, \bar{X} e R .

As cartas de controlo baseadas na média, cartas \bar{X} , permitem comparar a variação entre as medições com o componente da repetibilidade, sendo composta por (Minitab, 2015b):

- Pontos que representam a medição média para cada amostra;
- Linha central que é traçada de acordo com a média geral de todas as medições de amostras;
- Limites de controlo (UCL e LCL), que são baseados no número de medições em cada média e na estimativa de repetibilidade.

Nas cartas de controlo acima referidas, quando aplicadas a um estudo R&R, é desejável que existam pontos acima dos limites de controlo uma vez que permite aferir a capacidade do instrumento de medição de distinguir diferentes amostras. Quando a maioria dos pontos estão dentro dos limites de controlo é difícil o instrumento de medição diferenciar as amostras (Borror, 2009).

As cartas de controlo de amplitudes, cartas R , analisam as amplitudes das medições e a consistência do operador, fornecendo informações sobre as possíveis causas na variação dos resultados, e são constituídas por (Minitab, 2015b):

- Pontos que representam a diferença entre a maior e menor medição para cada amostra;
- Linha central de acordo com a média global das amplitudes;
- Limites de controlo (UCL e LCL) para as amplitudes de cada subgrupo.

Nas cartas de controlo de amplitudes, a existência de um ponto acima do limite superior de controlo indica que o operador não está a efetuar as medições de forma consistente. É desejável que todos os pontos estejam situados entre os limites de controlo, o que conclui que existe consistência no sistema de medição (Borror, 2009; Minitab, 2015b).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no estudo da distribuição dos NFs no sistema MNB-água são apresentados no presente capítulo. Este trabalho centrou-se na determinação da razão de distribuição do DNF e do TNF, isoladamente, e quando ambos os solutos são introduzidos no sistema de líquidos imiscíveis em conjunto, submetendo os sistemas a diferentes fatores (concentração, temperatura e pH). Para a realização deste estudo foram utilizados dois lotes de MNB (MNB I e MNB II), com diferentes graus de pureza.

O presente estudo divide-se em duas partes. A primeira parte teve como objetivo proceder ao desenvolvimento e validação do procedimento experimental apresentado na Seção 3.2 para execução dos ensaios e determinação da razão de distribuição, D , tendo consistido em avaliar o tempo de agitação e decantação adequados. A validação do método incluiu uma análise da fase onde dissolver o soluto, bem como um estudo do erro associado ao balanço mássico para a determinação da composição da fase orgânica, e uma avaliação da reprodutibilidade e repetibilidade do sistema de medição.

A segunda parte do trabalho centra-se na determinação da razão de distribuição dos NFs, de acordo com o procedimento desenvolvido na primeira parte, no sistema em análise e divide-se em duas etapas. Numa primeira etapa é estudada a influência da concentração dos solutos e da temperatura na razão de distribuição (a influência destes dois parâmetros é analisada em simultâneo uma vez que o estudo da dependência da temperatura recorreu a diferentes níveis de concentração) e numa segunda etapa, o efeito na variação do pH. Os resultados obtidos para o MNB I e II são apresentados em paralelo de forma a comparar diretamente a relevância da pureza do MNB na razão de distribuição. A maioria dos ensaios foram realizados à temperatura de 6, à exceção daqueles em que se pretendeu avaliar a influência da temperatura. No Apêndice E é apresentada uma descrição sumária dos ensaios realizados, bem como a composição das fases aquosa e orgânica envolvidas.

No decurso dos ensaios foram observadas diferenças na razão de distribuição obtida com o MNB I e o MNB II. Este registo motivou a realização de um estudo de modo a despistar uma possível causa, com fundamento no tipo e teor de componentes presentes nos lotes (Secção 3.1.1).

A razão de distribuição, D , como foi enunciado na seção 2.2.1, é determinada através do quociente entre a concentração de soluto na fase orgânica e a concentração na fase aquosa, Equação 1. As concentrações na fase aquosa foram determinadas através da análise por HPLC

de acordo com o Procedimento C. A composição da fase orgânica foi calculada através de balanços mássicos como descrito, no Apêndice F.

4.1 Desenvolvimento e validação do procedimento experimental

O procedimento experimental, Procedimento B, foi desenvolvido de acordo com a metodologia *shake-flask*. Num primeiro passo foi explorado o efeito do tempo de agitação e de decantação, com o objetivo de reduzir drasticamente a duração de cada ensaio, que neste método é tradicionalmente elevada (Leo et al., 1971).

A determinação do tempo de agitação e de decantação das fases líquidas é um fator crucial, tal como foi referido na secção 2.3.1. Neste sentido, de forma a determinar os tempos mínimos de agitação e decantação das fases líquidas a implementar na metodologia *shake-flask*, recorreu-se ao Procedimento B enunciado na secção 3.2 empregando diferentes tempos de agitação e decantação. Procedeu-se à análise das fases de modo a selecionar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio.

4.1.1 Efeito do tempo de agitação no método *shake-flask*

Segundo Leo et al. (1971) muitos dos estudos referenciados na literatura utilizaram tempos de agitação das fases superiores a 60 minutos. Contudo, neste trabalho pretendeu-se averiguar se era possível reduzir o tempo de agitação de forma a tornar o método mais expedito, pois pretendia-se efetuar um elevado número de ensaios, variando as condições operatórias. Uma vez que se trabalhou com dois lotes de MNB diferentes, determinou-se o tempo de agitação para o MNB I e MNB II, de modo a garantir que a decisão seria correta. A Tabela 4.1 compila informação sobre a composição das fases líquidas empregues, bem como da variação do tempo de agitação, tendo sido seguido o Procedimento B.

Tabela 4.1 – Avaliação do tempo de agitação ($t_{\text{decantação}} = 120$ min).

Ensaio	Fase Orgânica	Fase Aquosa	Tempo de Agitação (min)
A	MNB I	$C_{\text{DNF,aq,inic}} = 0,49$	2 a 5
B	MNB II	$C_{\text{DNF,aq,inic}} = 0,67$ $C_{\text{TNF,aq,inic}} = 0,53$	2, 5, 10 e 15

A diferença nos tempos de agitação avaliados no Ensaio A e no Ensaio B, teve como motivação verificar se o comportamento da distribuição do soluto se mantinha num espectro de tempo mais alargada, Ensaio B. Nestes Ensaio A e B, o tempo de decantação foi fixado em 120 minutos.

Na Figura 4.1, referente ao efeito do tempo de agitação na razão de distribuição, verifica-se que um aumento do tempo de agitação da mistura líquido-líquido não promove alterações na concentração do soluto na fase aquosa, uma vez que as pequenas oscilações observadas estão dentro do erro do sistema de análise de HPLC (aproximadamente 10%). Assim, os resultados obtidos permitem indicar que 2 minutos de agitação foram suficientes para as duas fases estabelecerem contato e se registar a transferência dos solutos envolvidos no sistema até se atingir o equilíbrio. O tempo de agitação selecionado neste estudo é muito inferior aos 60 minutos referenciados na literatura, tornando o método significativamente mais expedito.

É de salientar que no Ensaio B, Figura 4.1 b), apesar de a solução aquosa inicial ser composta por DNF e TNF, na análise da fase aquosa final não foi detetado DNF, que terá migrado totalmente para a fase orgânica. Este resultado justifica a utilização da concentração de TNF na Figura 4.1 b).

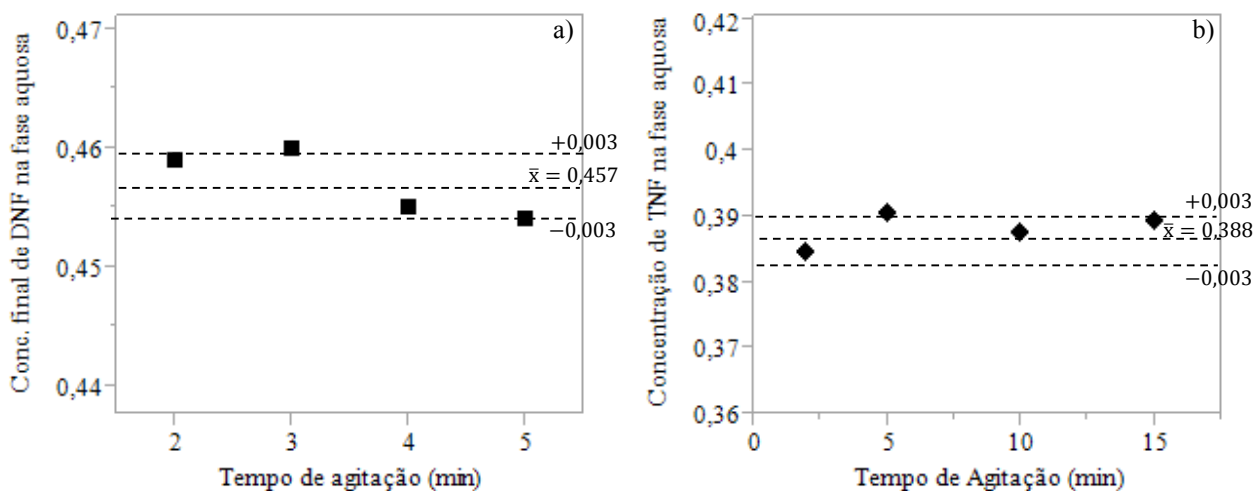


Figura 4.1 – Efeito do tempo de agitação no método *shake-flask*: a) Concentração final dos NFs na fase aquosa no MNB I, ensaio A; b) Concentração final dos NFs na fase aquosa no MNB II, ensaio B.

4.1.2 Efeito do tempo de decantação no método *shake-flask*

Após a seleção do tempo de agitação, procedeu-se ao estudo do tempo de decantação das fases líquidas. O tempo de decantação é igualmente um fator crucial para garantir uma total separação das fases. Analogamente ao estudo anterior, o tempo de decantação foi determinado utilizando MNB I e MNB II. A composição do sistema nos dois ensaios, bem como os diferentes

tempos de decantação analisados, encontram-se compilados na Tabela 4.2, tendo sido fixado o tempo de agitação em 2 minutos na sequência da conclusão na Seção 4.1.1.

Tabela 4.2 – Avaliação do tempo de decantação ($t_{\text{agitação}} = 2\text{min}$)

Ensaio	Fase Orgânica	Fase Aquosa	Tempo de Decantação (min)
C	MNB I	$C_{\text{DNF,aq,inic}} = 0,49$	10, 30, 60, 120 e 240
D	MNB II	$C_{\text{DNF,aq,inic}} = 0,67$ e $C_{\text{TNF,aq,inic}} = 0,53$	60, 120, 180, 240 e 1080

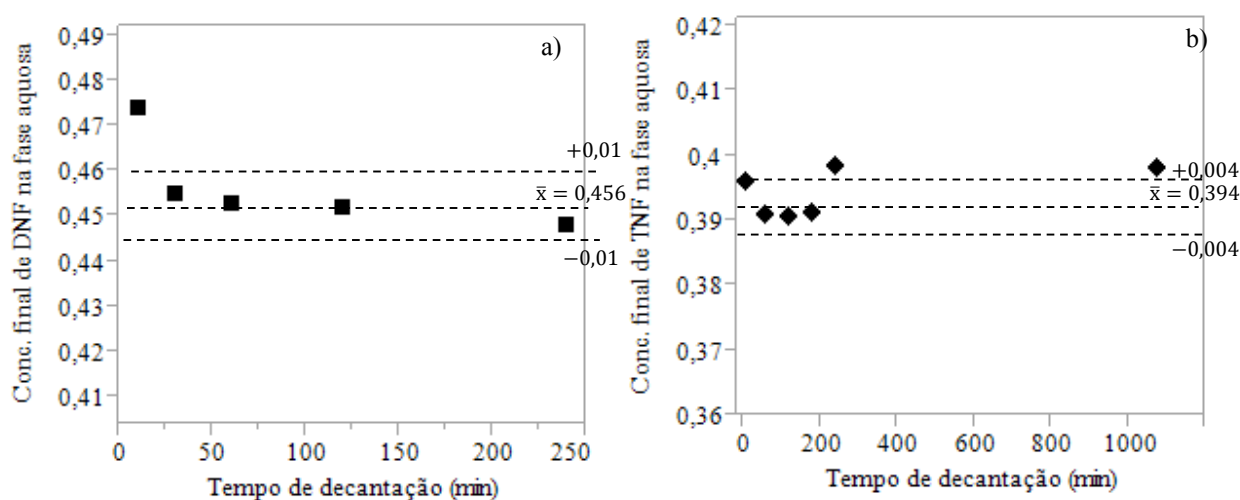


Figura 4.2 – Efeito do tempo de decantação no método *shake-flask*: a) Concentração final dos NFs na fase aquosa no MNB I, ensaio C ; b) Concentração final dos NFs na fase aquosa no MNB II, ensaio D.

Recorrendo aos valores de concentração final de DNF e TNF na fase aquosa, na Figura 4.2 são apresentados os resultados do estudo do efeito do tempo de decantação sobre a razão de distribuição dos solutos de acordo com os dois lotes de MNB utilizados. Verifica-se que para o MNB I, Figura 4.2 a), na passagem de 10 para 30 minutos de decantação houve um impacto significativo na distribuição, e a partir dos 30 minutos a concentração de DNF praticamente não sofre variação. De acordo com o conhecimento adquirido, optou-se por no ensaio D com MNB II não considerar tempos de decantação inferiores a 60 minutos. Contudo, alargou-se a gama de tempo de decantação analisado de forma a validar os resultados obtidos, recorrendo a um tempo de decantação muito superior aos restantes (1080 minutos). No MNB II, Figura 4.2 b), a distribuição é praticamente constante na gama estudada. As variações observadas na Figura 4.2, podem ser desprezadas uma vez que são inferiores ao erro analítico associado ao sistema de medição (HPLC). Adicionalmente verifica-se na Figura 4.2 b), que no ensaio realizado com um tempo de decantação de 1080 minutos, os resultados são sensivelmente iguais aos obtidos ao

fim de 60 minutos. Optou-se por estabelecer um tempo de decantação de 60 minutos, garantindo desta forma que o sistema atinge o equilíbrio. Assim, o tempo de separação de fases empregue é muito inferior ao referido na literatura, tornando o método mais expedito. Adicionalmente ao processo de decantação, procedeu-se posteriormente à centrifugação das fases líquidas, o que permitiu a separação de gotículas de dimensões mais reduzidas.

A metodologia *shake-flask*, apesar de ser simples, é muitas das vezes rejeitada para a determinação das constantes de distribuição (ou razões de distribuição) devido ao tempo total das experiências. O estudo aqui desenvolvido, demonstrou que é desnecessário estender estas etapas por períodos de tempo longos, como é referido na literatura. Concluiu-se que 2 minutos de agitação e 60 minutos de decantação são suficientes para o sistema atingir o equilíbrio de distribuição dos NFs na mistura líquido-líquido MNB-água, o que torna o método muito simples e expedito.

4.1.3 Ensaio preliminar

O ensaio preliminar, ensaio E, teve como objetivo, contactar com o procedimento experimental descrito na secção 3.2, melhorar o manuseamento das fases líquidas para análise, bem como averiguar a gama típica de resultados obtidos. Devido à inexistência de informação na literatura relativamente à distribuição dos NFs, é importante a realização de um estudo preliminar de modo a verificar a transferência de NFs para a fase orgânica e a adequação da diluição utilizada na preparação de amostras para HPLC.

O ensaio preliminar foi realizado com soluções aquosas de DNF, TNF e de ambos os NFs, num nível de concentração de aproximadamente 1 (Tabela C.1), recorrendo ao primeiro lote de MNB purificado (MNB I).

Na Tabela 4.3, encontram-se os resultados obtidos no ensaio preliminar, realizado em triplicado, à temperatura de 6. O ensaio foi realizado em triplicado de forma efetuar uma análise do procedimento experimental bem como do método analítico, permitindo uma avaliação preliminar da repetibilidade e fiabilidade dos resultados obtidos, além de que permitiu uma familiarização mais eficiente com o procedimento.

Na Tabela 4.3 nos ensaios em que se introduziu apenas um soluto, verifica-se que a razão de distribuição do DNF é cerca do dobro da razão de distribuição do TNF. Este resultado sugere que o TNF apresenta uma afinidade com a fase aquosa largamente superior ao DNF, para as mesmas condições do sistema.

Por outro lado, no ensaio em que a solução aquosa inicial continha os dois solutos em conjunto, DNF e TNF, Tabela 4.3, observa-se que o TNF apresenta um efeito significativo na distribuição do DNF, uma vez que a razão de distribuição do DNF duplicou face ao registado no ensaio isolado só com DNF. Em contrapartida, a razão de distribuição do TNF não sofre alteração significativa quando comparado com o ensaio isolado, apenas com TNF.

A realização deste ensaio preliminar permite perceber que o DNF tem uma afinidade com a fase orgânica muito superior ao TNF. Por outro lado o TNF afeta a distribuição do DNF, sendo possível afirmar que o TNF exponencia a migração do DNF para a fase aquosa.

Os fatores de diluição utilizados neste ensaio preliminar foram ajustados de modo a que a concentração a medir se encontrasse na gama das retas de calibração do HPLC, Apêndice D.1, permitindo desenhar os ensaios apresentados ao longo deste capítulo.

A Tabela 4.3 contempla ainda o cálculo da média (\bar{x}) e desvio padrão (σ) de cada uma das variáveis analisadas. Nos ensaios realizados apenas com um soluto, a razão de distribuição de DNF é de $487,33 \pm 8,47$, enquanto a do TNF é de $0,95 \pm 0,01$. Por outro lado, no caso da introdução simultânea de DNF e TNF no sistema, a razão de distribuição de DNF é de $897,51 \pm 57,72$ e a de TNF de $258,81 \pm 1,29$. Como é possível constatar, o desvio padrão dos resultados obtidos é um valor aceitável no contexto de um trabalho experimental.

Tabela 4.3 – Concentração final de soluto na fase aquosa e respetiva razão de distribuição resultantes do ensaio preliminar E. Soluções aquosas iniciais de DNF, TNF e DNF+TNF de aproximadamente 1.

	DNF ou TNF isoladamente				DNF + TNF em conjunto			
	DNF		TNF		DNF		TNF	
	$C_{\text{DNF,aq,final}}$	D_{DNF}	$C_{\text{TNF,aq,final}}$	D_{TNF}	$C_{\text{DNF,aq,final}}$	D_{DNF}	$C_{\text{TNF,aq,final}}$	D_{TNF}
	0,51	480,85	0,95	258,87	0,26	957,45	0,95	259,10
	0,50	484,23	0,96	257,17	0,28	842,30	0,93	257,40
	0,49	496,91	0,95	256,09	0,27	892,77	0,94	259,92
\bar{x}	0,50	487,33	0,95	257,38	0,27	897,51	0,94	258,81
σ	0,01	8,47	0,01	1,40	0,01	57,72	0,01	1,29

4.1.4 Influência da fase em que inicialmente se dissolve o soluto

A realização deste ensaio, ensaio F, teve como objetivo analisar o efeito da transferência do soluto quando é introduzido inicialmente na fase orgânica ao invés da sua dissolução em água, procedimento adotado nos ensaios A a D. O estudo foi essencialmente dividido em duas etapas e realizado em triplicado para validação. Numa primeira etapa dissolveu-se o TNF no MNB I obtendo-se uma concentração aproximada de 2,19, ensaio F. Na segunda etapa recorreu-se a uma fase aquosa com 2,57 de TNF, ensaio G.

Na Tabela 4.4, encontram-se descritos os resultados obtidos neste estudo e o valor da razão de distribuição para o TNF, D_{TNF} . A concentração final do soluto na fase aquosa é muito semelhante nos dois ensaios, concluindo-se que a concentração de equilíbrio do TNF entre as fases líquidas é independente da fase na qual é inicialmente dissolvido. No ensaio F, a razão de distribuição do TNF obtida foi $D_{\text{TNF}} = 0,37 \pm 0,04$, enquanto no ensaio G, $D_{\text{TNF}} = 0,40 \pm 0,05$, uma diferença pouco significativa.

Tabela 4.4 – Resultados obtidos no estudo do efeito fase em que o soluto foi dissolvido (Ensaio F e G)

	TNF dissolvido na fase orgânica (Ensaio F: $C_{\text{TNF,org,inic}} = 2,19$)		TNF dissolvido na fase aquosa (Ensaio G: $C_{\text{TNF,aq,inic}} = 2,57$)	
	$C_{\text{TNF,aq,final}}$	D_{TNF}	$C_{\text{TNF,aq,final}}$	D_{TNF}
	1,74	0,32	1,78	0,42
	1,76	0,40	1,77	0,43
	1,70	0,38	1,99	0,34
\bar{x}	1,73	0,37	1,85	0,40
σ	0,03	0,04	0,12	0,05

4.1.5 Validação do balanço mássico à fase orgânica

A validação do balanço mássico foi realizada recorrendo ao ensaio G (dissolução inicial do soluto na fase aquosa), efetuando-se em simultâneo uma análise das fases finais (aquosa e orgânica). O procedimento C foi aplicado na análise da fase aquosa e o Procedimento D para a análise da fase orgânica. Os resultados obtidos para a concentração de TNF nas duas fases permitiram calcular a razão de distribuição experimental ($D_{\text{experimental}}$). Por outro lado, a partir

da concentração de TNF na fase aquosa, efetuou-se um balanço mássico ao TNF no sistema (Apêndice F) para determinar a concentração de TNF na fase orgânica e, com este valor, calcular nova razão de distribuição, designada por $D_{\text{Balanço}}$.

Os resultados encontram-se compilados na Tabela 4.4, na qual o erro relativo enunciado foi determinado segundo a equação 12.

$$\text{Erro relativo (\%)} = \frac{D_{\text{Balanço}} - D_{\text{Experimental}}}{D_{\text{Experimental}}} \times 100 \quad (12)$$

Analisando a Tabela 4.5, o erro relativo médio entre as razões de distribuição experimental e a obtida por balanço mássico é de 11,2%, valor que pode ser considerado aceitável num trabalho experimental. Este resultado valida a aplicação do balanço mássico para conhecer a composição da fase orgânica.

Tabela 4.5 – Comparação entre a razão de distribuição do TNF calculada com valores experimentais e com o resultado do balanço mássico.

Amostra	$D_{\text{Experimental}}$	$D_{\text{Balanço}}$	Erro relativo (%)
1	0,42	0,46	9,4
2	0,43	0,49	13,6
3	0,39	0,43	10,6

4.1.6 Validação do sistema de medição – Estudo R&R

O estudo de reprodutibilidade e repetibilidade (R&R) foi realizado através da versão 11.2.1 do *software* JMP[®] Pro (SAS Institute Inc.), recorrendo às ferramentas de análise da qualidade do processo para um único operador (Measurement System Analysis). Seguindo o Procedimento B foram preparadas soluções aquosas com 5 concentrações de DNF e TNF iguais (0,06; 0,25; 0,5; 1 e 2). A realização do presente estudo recorreu ao MNB II, e foi desenvolvido em dias diferentes. Para cada nível de concentração foram preparadas 3 amostras, à exceção da concentração 0,06 para o qual foram preparadas 9 amostras, e apenas duas com 2, num total de 20 amostras. Para cada amostra foi repetido três vezes o procedimento C, obtendo-se para cada preparação, três amostras distintas para injeção no HPLC, num total de 60 análises. A análise no HPLC foi repetida efetuando-se uma medição em triplicado de cada uma das amostras.

O estudo R&R apenas contempla os resultados obtidos para o TNF, visto que nos níveis de concentração analisados, o DNF migra totalmente para a fase orgânica. Como foi referido na secção 3.4 o sistema de medição é constituído por todos os procedimentos realizados até se obter o valor final. O objetivo do trabalho é determinar a razão de distribuição dos solutos no sistema MNB-água, que envolve na maioria dos ensaios a medição da concentração na fase aquosa através do HPLC, e um balanço mássico ao sistema para determinar a concentração de soluto na fase orgânica, o que implica a inclusão de cálculos para obter o valor desejado. Os resultados do estudo R&R, considerando todos os cálculos realizados para a obtenção da razão de distribuição do TNF, estão apresentados na Tabela 4.6.

Analisado o sistema de medição, na íntegra, através do estudo R&R e considerando os critérios na Tabela 3.3, pode afirmar-se que o sistema é adequado uma vez que na Tabela 4.6 %R&R é inferior a 30%. Contudo, o sistema de medição necessita sofrer algumas alterações para melhoria uma vez que, de acordo com a %R&R, é classificado como marginalmente aceitável, sendo aconselhado obter uma %R&R inferior a 20%.

No sistema de medição poderá ser necessário uniformizar as diluições quando se pretende analisar a mesma amostra, o que permitirá aumentar a reprodutibilidade associada ao operador. Os componentes do equipamento devem igualmente ser cuidadosamente verificados de modo a diminuir possíveis causas de erro, como por exemplo a saturação da coluna cromatográfica, bem como as variáveis inerentes à análise cromatográfica como a temperatura, a pressão e o caudal. O equipamento está intimamente relacionado com a repetibilidade dos resultados obtidos.

Tabela 4.6 – Resultados do estudo R&R com o *software JMP*[®].

	TNF	
	Desvio Padrão	%Variação Total
Repetibilidade	$2,8 \times 10^{-2}$	14,1
Reprodutibilidade	$5,2 \times 10^{-2}$	25,8
Amostra-Amostra	0,2	95,6
Variação Total	0,2	100,0
%R&R		29,4

O estudo da análise da variância, foi igualmente efetuado com os mesmos dados recorrendo ainda à ferramenta do JMP[®] utilizada para realizar o estudo R&R. A percentagem de variância total encontra-se patente na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Análise da variância com o JMP[®].

TNF	
% Variação total	
%R&R	8,6
Reprodutibilidade	6,6
Repetibilidade	2,0
Amostra-Amostra	91,4

Os resultados obtidos permitem verificar que os componentes associados à repetibilidade e reprodutibilidade apresentam valores inferiores a 9%. De acordo com os critérios aplicados para a avaliação deste parâmetro é possível aferir que o sistema de medição é aceitável, uma vez que os custos associados ao equipamento e à sua manutenção são elevados (Minitab, 2015a). Por outro lado, a maior contribuição para a variabilidade é obtida através da componente amostra-amostra, o que é desejável num estudo experimental. Num estudo da análise da variância idealmente a variação total deveria ser apenas devida à variabilidade entre amostras, o que representaria uma % de variação total de 100%.

Como foi referido na Secção 3.4, as cartas de controlo são fundamentais para a caracterização de um sistema de medição. As cartas de controlo associadas ao estudo R&R encontram-se na Figura 4.3.

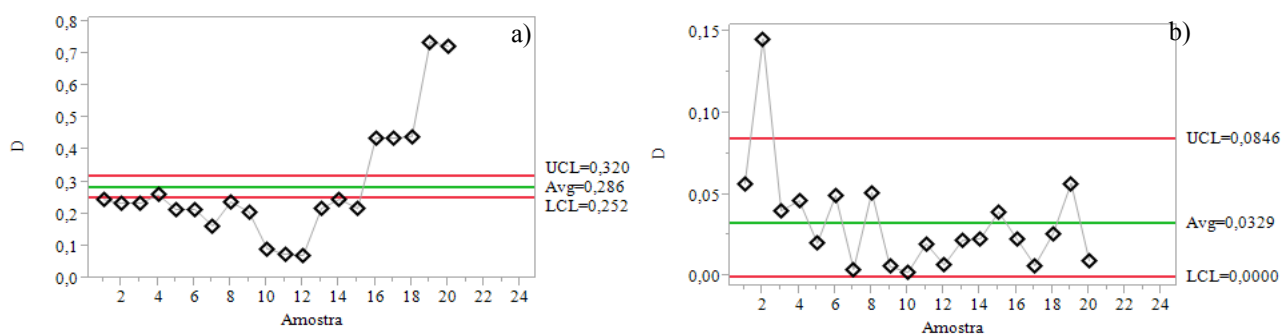


Figura 4.3 - Cartas de controlo do estudo R&R: a) Carta de controlo das médias; b) Carta de controlo de amplitudes.

A carta de controlo das médias, Figura 4.3 a), que visa comparar a variação entre medições, apresenta a maioria dos pontos fora dos limites de controlo (UCL e LCL). Contudo, segundo a definição inerente a este tipo de cartas de controlo (Borrór, 2009), quando estas estão associadas a estudos R&R é desejável que os pontos se situem fora dos limites. Pode assim concluir-se que o sistema de medição implementado tem capacidade para distinguir amostras diferentes, tal como foi referido na secção 3.4.

Na análise da Figura 4.3 b), referente à carta de amplitudes que analisa as amplitudes das medições e a consistência do operador, observa-se a existência de um ponto fora do controlo, que permite aferir que as medições não foram efetuadas de forma consistente, concluindo-se que a realização do ensaio teve alguns problemas de consistência associados ao operador, que devem ser melhorados.

4.2 Influência da concentração e temperatura na razão de distribuição do DNF e TNF isolados no sistema MNB-água desmineralizada

4.2.1 Razão de distribuição do DNF

O estudo da influência da concentração inicial e da temperatura sobre a razão de distribuição do DNF no sistema MNB-água, recorreu a soluções aquosas de DNF cuja concentração variou entre 0,06 e 2,5, soluções 1 a 9 apresentadas na Tabela C.2. A concentração máxima de DNF na solução aquosa de partida foi fixada em 2,5, tendo em conta que a solubilidade do soluto em água a 54,3°C é de 0,138g/100g (Budavari et al., 1996). A análise da distribuição do DNF no sistema foi efetuada com base em três ensaios: Ensaio H e I às temperaturas de 6 e 12, respetivamente, com o MNB I; o Ensaio J, à temperatura de 6, utilizou o MNB II.

Na Figura 4.4 a) encontra-se representado o efeito da concentração inicial e da temperatura na razão de distribuição do DNF no sistema MNB I- água. Observa-se que um aumento da concentração inicial de DNF na fase aquosa aumenta a sua transferência para a fase orgânica, na gama de temperatura testada.

A concentração iniciais inferiores ou igual a 0,5, Figura 4.4 a), são obtidos valores da razão de distribuição na gama de 0,003 a 0,3, registando-se um aumento notório na migração do soluto quando a concentração inicial é superior a 1, atingindo-se uma razão de distribuição que atinge 1000.

Comparando os resultados do ensaio H no nível de concentração de 1, com os resultados no ensaio preliminar referido na secção 4.1.3 (ensaio E), realizado nas mesmas condições,

verifica-se que a razão de distribuição obtida tem valores semelhantes, 1,2 e 1,3 respetivamente. A comparação destes resultados permite aferir a repetibilidade do estudo aumentando o grau de confiança nos resultados.

Na Figura 4.4, pode verificar-se que a alteração da temperatura na gama de concentração e temperatura analisadas não induz alterações nos resultados. A inexistência de variação com a temperatura poderá ser explicada pelo fato de a solubilidade do DNF nos líquidos envolvidos no sistema não sofrer alterações significativas.

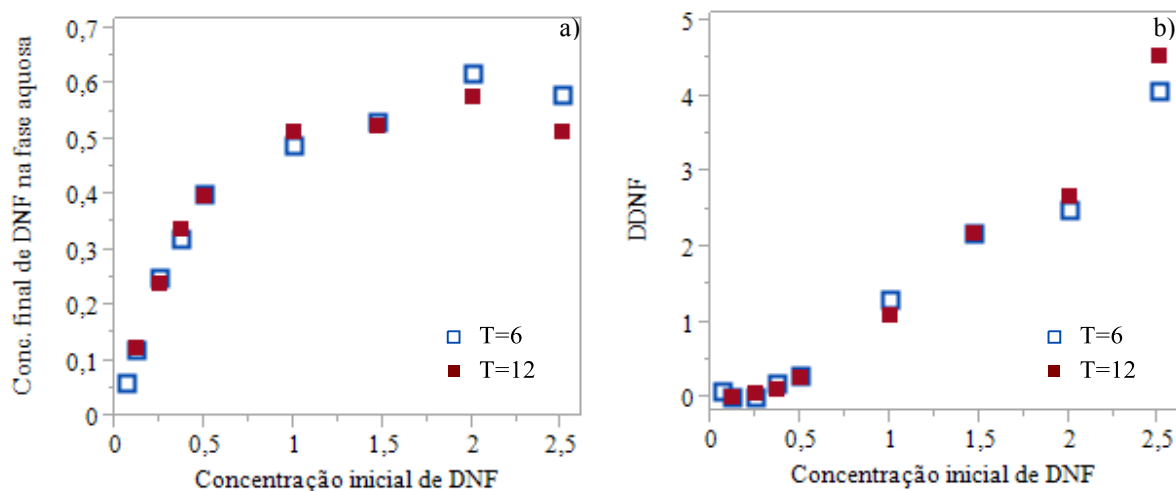


Figura 4.4 – Análise razão de distribuição do DNF em função da concentração inicial na fase aquosa e da temperatura, com o MNB I, no ensaio H e I: a) Concentração final de DNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do DNF.

Este estudo também foi realizado recorrendo ao MNB II como fase orgânica (ensaio J) e os resultados são apresentados na Figura 4.5. A análise permite concluir que o grau de pureza do MNB tem um elevado impacto na distribuição do DNF. Na Figura 4.5 observa-se que a concentração final de DNF na fase aquosa é cerca de 10 vezes inferiores à obtida no Ensaio H, com o MNB I. Este resultado reflete-se na razão de distribuição, a qual apresenta valores de magnitude muito superior, variando entre 6 e 32, enquanto no ensaio H a razão de distribuição, D_{DNF} , estava compreendida entre 0,003 e 4.

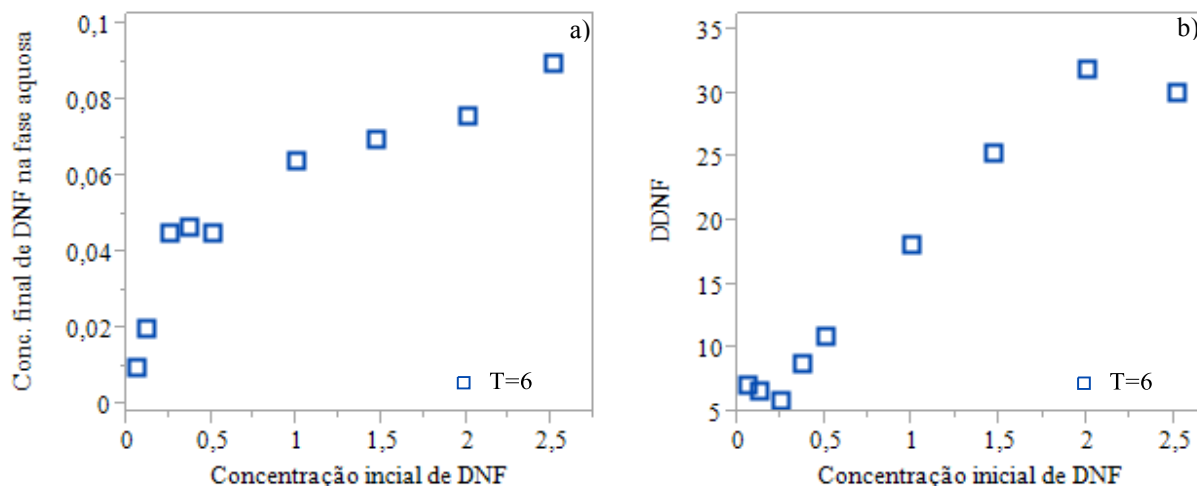


Figura 4.5 - Análise da razão distribuição do DNF em função da concentração inicial na fase aquosa, com o MNB II à temperatura de 6, no ensaio J: a) Concentração final de DNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do DNF. 33

4.2.2 Razão de distribuição de TNF

A determinação da razão de distribuição do TNF no sistema MNB-água recorreu a soluções aquosas de TNF de concentração entre 0,06 e 12,5, Tabela C.2 (soluções 1 a 13). A concentração das soluções aquosas iniciais utilizadas apresenta valores superiores às soluções aquosas iniciais de DNF, uma vez que a solubilidade de TNF em água (1,28g/100 g a 25°C (Budavari et al., 1996)) é mais elevada que a do DNF. Os ensaios realizados foram análogos aos descritos para o DNF, nomeadamente o Ensaio L e M à temperatura de 6 e 12 respetivamente, com o MNB I; e o Ensaio N à temperatura de 6, com o segundo lote de MNB: MNB II.

Na Figura 4.6, apresenta-se o efeito da concentração inicial do TNF na fase aquosa na sua distribuição na mistura MNB I-água, a duas temperaturas: 6 – ensaio L; 12 – ensaio M. Como pode notar-se a concentração de equilíbrio na fase aquosa diminui de forma praticamente linear com a concentração inicial, o que pode ser deduzido de acordo com o aumento da razão de distribuição. A temperatura apenas promove um efeito muito ténue sobre a transferência de massa quando a concentração inicial de TNF é superior a 5. Este registo pode ser explicado por uma variação da solubilidade do TNF com a temperatura muito semelhante, tanto na água como no MNB.

Comparando com os resultados para o DNF, Figura 4.4 e 4.5, a transferência do TNF da fase aquosa para a fase orgânica é muito inferior, quer pela diferença na concentração final medida na fase aquosa (face à concentração inicial), quer pela ordem de magnitude da razão de distribuição, Figura 4.5 b). Para níveis de concentração inicial de TNF abaixo de 2,5, a transferência entre as fases é relativamente baixa, sendo praticamente inexistente para concentrações inferiores a 0,38. A transferência de TNF da fase aquosa para a fase orgânica é mais elevada para níveis de concentração inicial acima de 5, o que permite aferir que o soluto em estudo apenas é transferido para a fase orgânica quando o nível de concentração na fase aquosa é relativamente elevado. Como foi acima referido, o TNF apresenta uma solubilidade em água superior ao DNF (cerca de 10 vezes) o que lhe confere maior afinidade com a fase aquosa, e explica e corrobora os resultados obtidos.

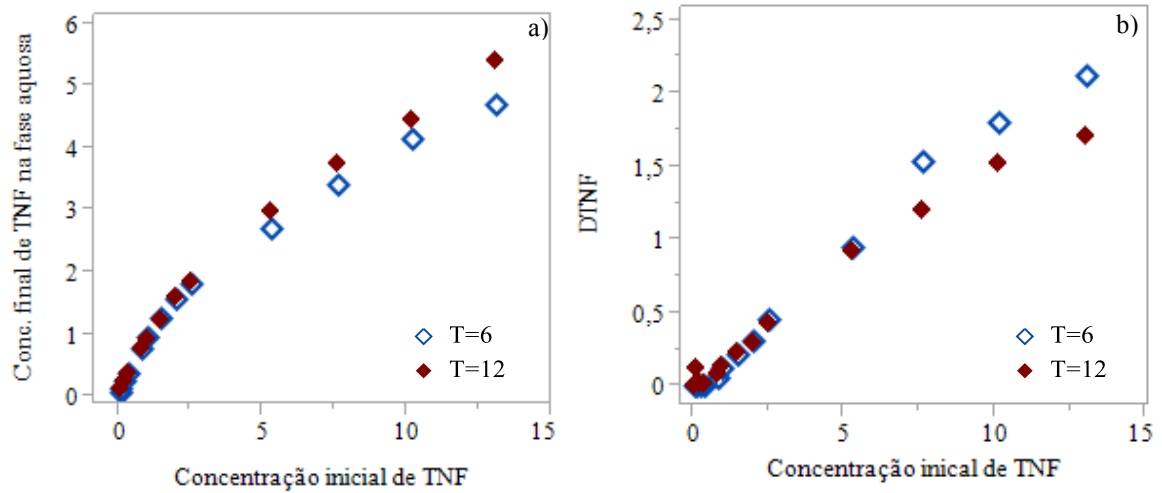


Figura 4.6 - Análise da razão de distribuição do TNF em função da concentração inicial na fase aquosa e temperatura, com o MNB I, no ensaio L e M: a) Concentração final de TNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do TNF.

A Figura 4.7 apresenta o efeito da concentração inicial de TNF no sistema de líquidos imiscíveis MNB II-água, ensaio M. Verifica-se um comportamento muito semelhante ao obtido com o MNB I (ensaio L), indicando que a diferença de pureza nos dois lotes de MNB estudados tem um impacto insignificante na distribuição do TNF isoladamente, ao contrário do efeito observado na distribuição do DNF, Figuras 4.4 e 4.5.

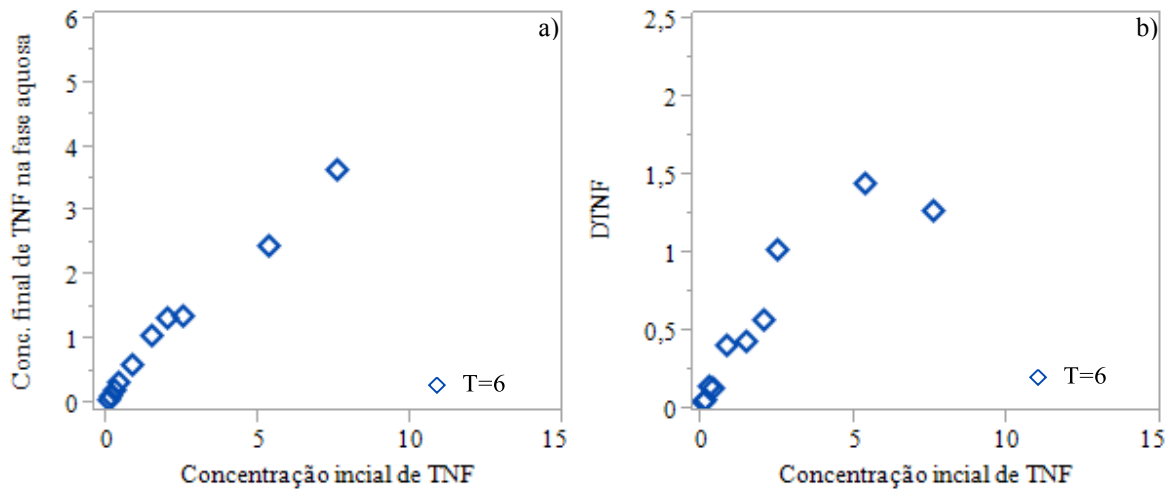


Figura 4.7 – Análise da razão de distribuição do TNF em função da concentração inicial da fase aquosa à temperatura de 6, com o MNB II no Ensaio N: a) Concentração final de TNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do TNF.

É importante referir que no Ensaio N, apenas foram ensaiados níveis de concentração inicial de TNF na gama de 0,06 a 7,5, contudo através da comparação da Figura 4.7 com a Figura 4.6, é possível deduzir que o comportamento da distribuição do TNF é análogo. Isto é, a razão de distribuição do TNF aumenta à medida que a concentração inicial da fase aquosa aumenta.

Os ensaios expostos demonstraram que o DNF e o TNF, quando são o único soluto presente no sistema MNB-água, apresentam comportamentos de distribuição distintos. Verificou-se que a razão de distribuição do DNF é aproximadamente 10 vezes superior que a do TNF, o que permite afirmar que este soluto tem maior afinidade com a água. Por outro lado, a distribuição do DNF no sistema MNB-água desmineralizada é muito sensível à pureza do MNB, o que se revelou pouco significativo para a distribuição do TNF, pelo menos para o tipo e teor de impurezas presentes no MNB I.

4.3 Efeito da concentração e temperatura na razão de distribuição dos NFs em conjunto no sistema MNB-água desmineralizada

Nesta secção avalia-se a distribuição dos NFs quando introduzidos em conjunto no sistema de líquidos imiscíveis, de modo a estudar a interação de um soluto na distribuição do outro. Esta avaliação é de extrema importância, uma vez que no caso particular do processo de produção de MNB, o DNF e o TNF encontram-se no sistema em simultâneo.

As soluções aquosas utilizadas neste estudo encontram-se descritas na Tabela C.2, salientando-se que para analisar a distribuição do TNF em níveis de concentração acima dos 5, se fixou a concentração de DNF em 2,5, evitando a ocorrência de precipitação de DNF. Os resultados obtidos serão apresentados faseadamente para cada um dos NFs, e compreenderam a realização do Ensaio O e P à temperatura de 6 e 12 respetivamente, com o MNB I; e o Ensaio Q, R e S à temperatura de 1, 6 e 16 respetivamente, com o MNB II.

4.3.1 Influência da presença do TNF sobre o DNF

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam o efeito da concentração inicial sobre a concentração de equilíbrio estando presentes DNF e TNF. Os resultados são divididos em duas figuras que se complementam em termos da concentração inicial. A figura 4.8 a) e b) representam os resultados correspondentes a iguais concentrações iniciais até 2,5. Na Figura 4.9 a) e b) a concentração inicial de DNF é constante e igual a 2,5, e uma gama em que é fixada a concentração de DNF em 2,5 e o TNF varia entre 5 e 12,5. Realizando o ensaio O à temperatura de 6 e o ensaio P à temperatura de 12, recorrendo ao MNB I.

A primeira observação a referir, é que na presença de TNF a distribuição do DNF é também insensível à temperatura, tal como verificado no sistema de DNF isolado.

Efetuada agora uma análise à transferência entre as fases na Figura 4.8 a) e b), é notório um comportamento bastante distinto do observado para o DNF isolado, Figura 4.4 a) e b). Quando isolado a distribuição do DNF aumentou gradualmente com a concentração inicial de

DNF. A Figura 4.8 a) mostra que a presença de TNF provoca um impacto muito significativo na migração do DNF da fase aquosa para a fase orgânica, expulsando-o completamente a partir dos 0,38 de concentração inicial.

É possível identificar nitidamente dois grupos de resultados: até à concentração inicial de 0,38 de NFs, a concentração final de DNF na fase aquosa aumenta, obtendo-se valores para D, variando entre 0,03 e 0,8, semelhantes aos calculados no estudo isolado. A partir de 0,38, a concentração final de DNF na fase aquosa diminui abruptamente, verificando-se que nas misturas iniciais a partir de 1 de NFs, a concentração final de DNF atinge níveis vestigiais. Estes resultados permitem afirmar que o TNF promove uma migração praticamente total do DNF da fase aquosa para a fase orgânica a partir de 0,38, transferência esta que é tanto mais marcante quanto maior a concentração. Este resultado revelou-se muito interessante, permitindo concluir que o TNF não só tem maior afinidade com a fase aquosa, como interage com o DNF, promovendo a sua transferência para a fase orgânica, ou seja bloqueando a sua migração da fase orgânica para a fase aquosa.

É de salientar que para níveis de concentração de DNF vestigiais, a respetiva razão de distribuição aumenta substancialmente obtendo-se valores na ordem das centenas, o que se pode observar na Figura 4.8 b), para níveis de concentração acima de 1.

Para gamas de concentração inicial de TNF superiores a 5 (entre 5 e 12,5), sendo a concentração de DNF na amostra fixada em 2,5, Figura 4.9 a) e b) observa-se que o DNF migra praticamente na totalidade para a fase orgânica. No estudo desenvolvido para as gamas de concentração acima referidas, a concentração de DNF na fase aquosa é inferior a 0,01, Figura 4.9 a).

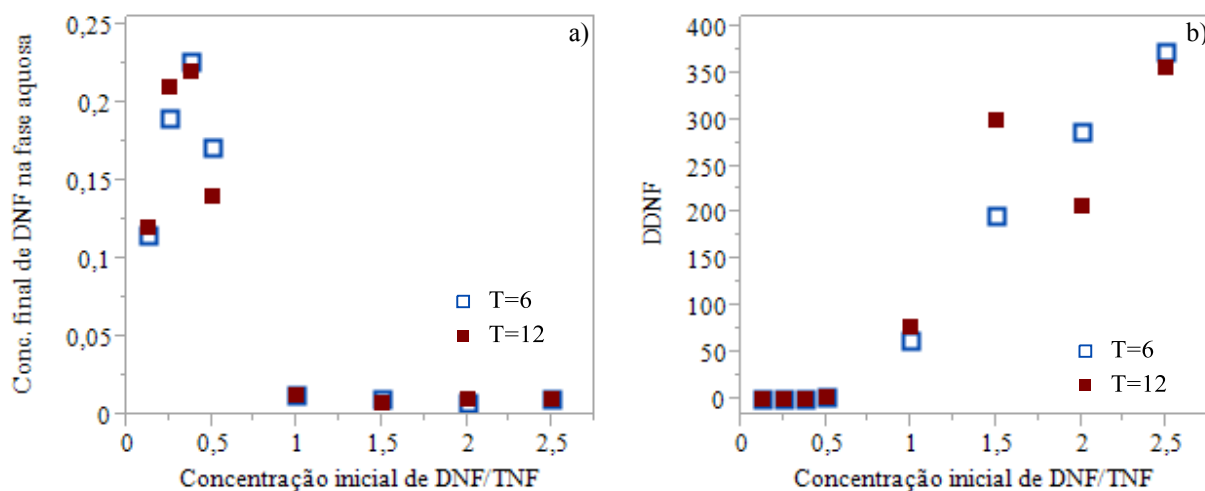


Figura 4.8 – Distribuição do DNF no sistema MNB I-água em função da temperatura e da concentração inicial, estando presente TNF em igual concentração: a) Concentração final de DNF na fase aquosa no ensaio O e P; b) Razão de distribuição do DNF no ensaio O e P.

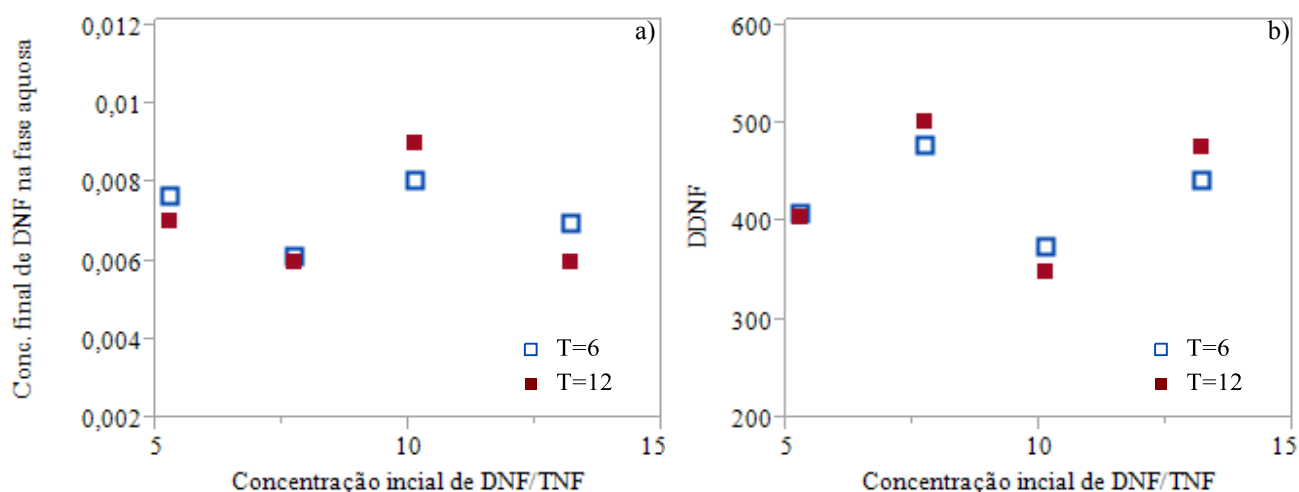


Figura 4.9 – Distribuição do DNF no sistema MNB I-água em função da temperatura e da concentração inicial, com concentração inicial de DNF de 2,5, e concentração inicial de TNF entre 5 e 12,5: a) Concentração final de DNF na fase aquosa no ensaio O e P; b) Razão de distribuição do DNF no ensaio O e P.

Na Figura 4.10, apresentam-se os resultados obtidos quando se realiza este estudo usando o MNB II. Mais uma vez constata-se que a temperatura não afeta a razão de distribuição do DNF quando na presença do TNF. É novamente observado que o MNB II, com teor de impurezas inferior, tem um impacto significativo na razão de distribuição do DNF, tal como registado na seção 4.2. No sistema MNB II-água, as concentrações de DNF medidas na fase aquosa são menores o que se pode explicar por uma maior afinidade do DNF com o MNB II, que já havia sido observada no estudo da distribuição do DNF isolado. O comportamento do DNF face ao MNB permite afirmar que, quanto mais puro o MNB, maior é afinidade do DNF com a fase orgânica, conduzindo a valores da razão de distribuição mais elevados.

Na gama de concentração inicial mais baixa ($< 0,25$), observa-se na Figura 4.10 b) o fenómeno patente no MNB I, um aumento da concentração inicial de NFs, promove um aumento da razão de distribuição do DNF, que neste caso é mais notório. No entanto, quando a concentração de NFs é superior a 0,25, no sistema MNB II- água não foi detetado DNF na fase aquosa, o nível de concentração é muito reduzido, abaixo do limite de quantificação do sistema de medição utilizado (HPLC).

O limite de quantificação associado a um sistema de medição é definido como a menor concentração que pode ser medida com um grau de precisão razoável, sendo determinado de acordo com um procedimento experimental preciso (Harris, 2007). Neste estudo não foi determinado este limite. Contudo no laboratório da qualidade da CUF-QI é considerado que o limite de quantificação do DNF e TNF através do HPLC é de 0,0005.

O cálculo da razão de distribuição para as amostras com concentração inicial de NFs a 0,25 conduz a valores extremamente elevados, uma vez que o denominador seria inferior ao limite de quantificação da medida (0,0005). A título de exemplo, usando este limite de quantificação para o ensaio a 0,38, a razão de distribuição teria um valor de 870 à temperatura de 6.

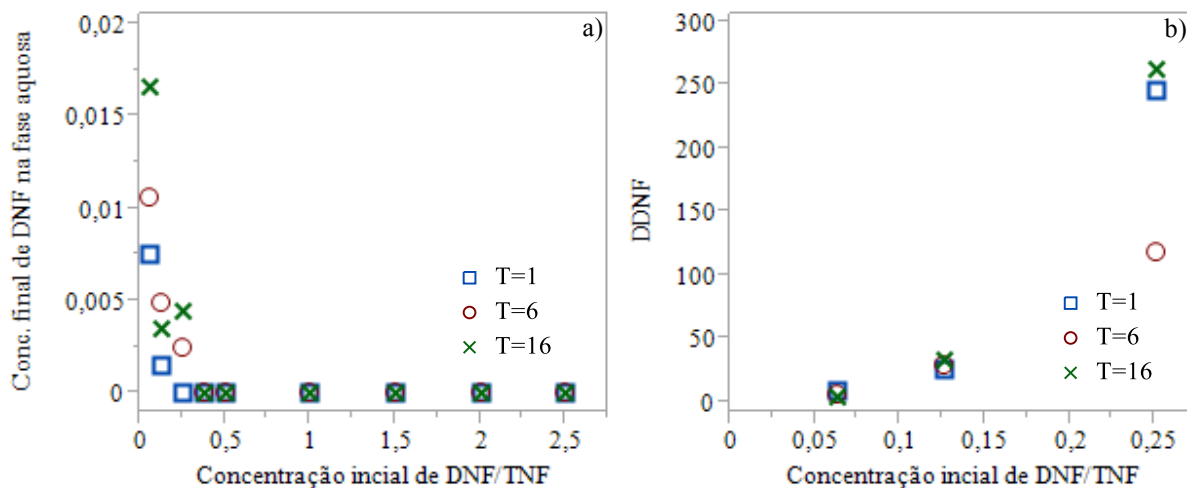


Figura 4.10 - Distribuição do DNF no sistema MNB II-água em função da temperatura e da concentração inicial, estando presente TNF em igual concentração: a) Concentração final de DNF na fase aquosa no ensaio Q, R e S; b) Razão de distribuição

4.3.2 Influência da presença de DNF sobre o TNF

Nesta secção adota-se a mesma metodologia da secção anterior para avaliar a influência da presença do DNF na transferência do TNF para a fase aquosa. O conjunto de ensaios utilizou o MNB I na fase orgânica e duas temperaturas: 6 e 12. A concentração inicial máxima de DNF foi 2,5 nas amostras onde a $C_{TNF} \geq 5$, as linhas a tracejado na Figura 4.11 e 4.12 assinalam esse limite. Observando a Figura 4.11 atesta-se que o TNF mantém a razão de distribuição na mesma gama da obtida na secção 4.1.2, Figura 4.6, quando era o único soluto no sistema, permitindo verificar que o DNF não altera o comportamento de distribuição do TNF entre fases. No sistema MNB I-água, verifica-se igualmente que a temperatura promove um ligeiro aumento na transferência do soluto mas apenas na gama de concentração mais elevada (≥ 5), tal como tinha sido observado no estudo da distribuição do TNF isolado.

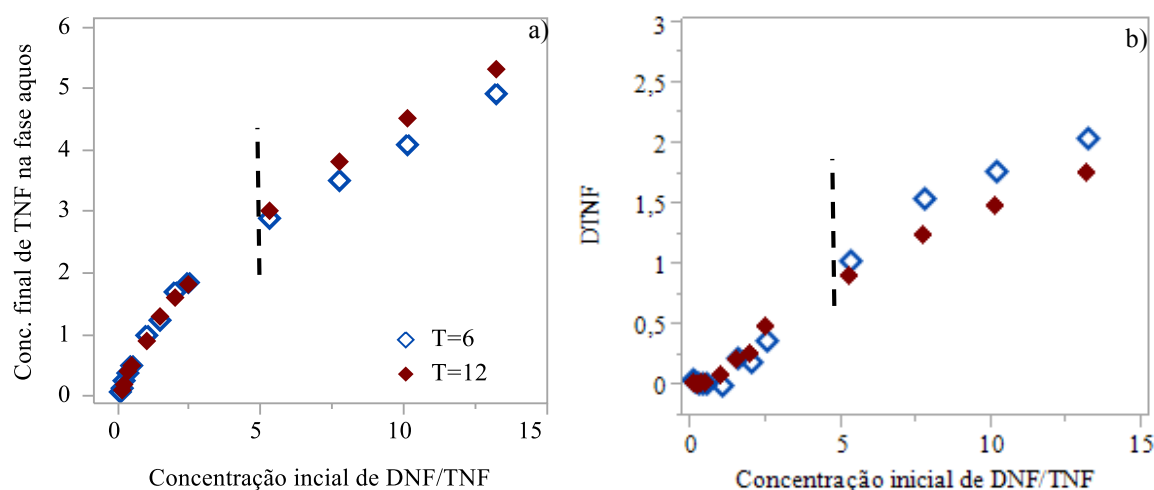


Figura 4.11 – Análise da distribuição do TNF no sistema MNB I-água em função da concentração inicial da fase aquosa e temperatura na presença de DNF, no ensaio L e M: a) Concentração final de TNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do TNF.

Recorrendo ao MNB II, os resultados foram semelhantes aos obtidos com o MNB I, não se verificando influência do DNF na razão de distribuição do TNF como pode ser observado na Figura 4.12 em toda a gama de concentrações estudada. A temperatura apresenta um efeito análogo ao observado nos ensaios anteriores em que se avaliou D_{TNF} e este composto foi introduzido quer isoladamente quer em conjunto com o DNF. Confirma-se novamente que a pureza do MNB não promove alterações na gama de condições consideradas no estudo.

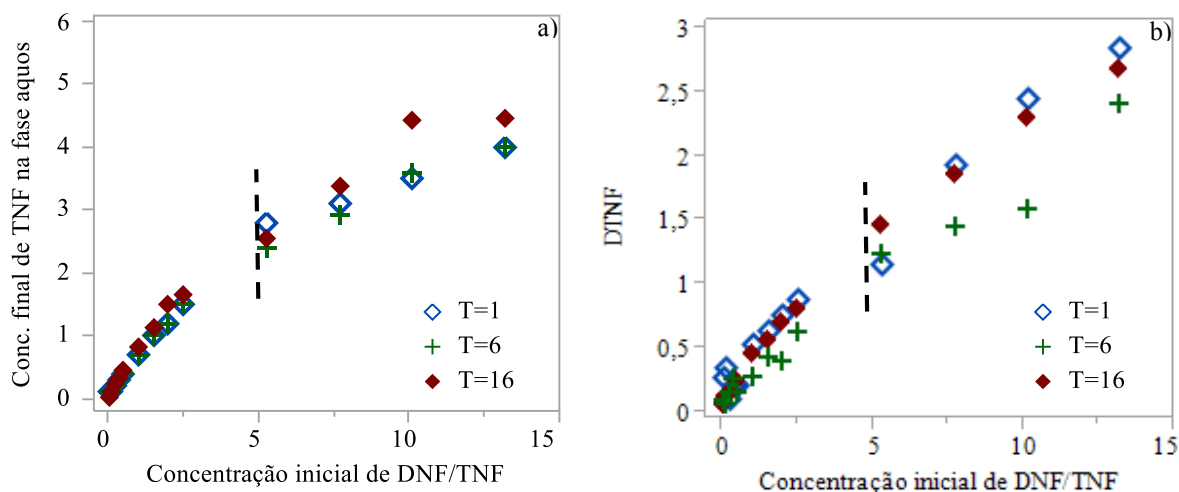


Figura 4.12 – Análise da distribuição do TNF no sistema MNB II-água em função da concentração inicial e temperatura na presença de DNF, no ensaio N, O e P: a) Concentração final de TNF na fase aquosa no ensaio; b) Razão de distribuição do D_{TNF}

Nos estudos apresentados anteriormente, verificou-se que a variação da temperatura não promove alterações significativas na distribuição do DNF e do TNF no sistema de líquidos imiscíveis. Contudo, segundo Fuentes (2014) a afinidade dos nitrofenóis com a fase aquosa é potenciada com uma diminuição da temperatura, que ocorre devido à diminuição da solubilidade da água no MNB. No entanto, é importante referir que o sistema de líquidos analisados por Fuentes (2014) é muito distinto do sistema

apresentado neste estudo, uma vez que recorreram a correntes provenientes do processo industrial da lavagem alcalina, que contém um maior variedade de solutos que interferem na distribuição dos nitrofenóis.

4.4 Efeito do pH na razão de distribuição dos NFs isolados

Como foi referido na Secção 2.2.3, a razão de distribuição dos compostos ionizáveis é largamente afetada pelo pH. Nesta fase do estudo a preparação das soluções aquosas foi realizada segundo o procedimento A descrito na Secção 3.1.3, recorrendo a soluções aquosas de NFs de concentração fixa.

4.4.1 Razão de distribuição do DNF

O comportamento da razão de distribuição do DNF face à variação do pH foi analisado através do Ensaio T recorrendo a uma solução aquosa inicial de DNF com 2,5 e ao MNB I, e ao Ensaio U, com o MNB II e uma solução aquosa de DNF com 2,9. Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 4.13.

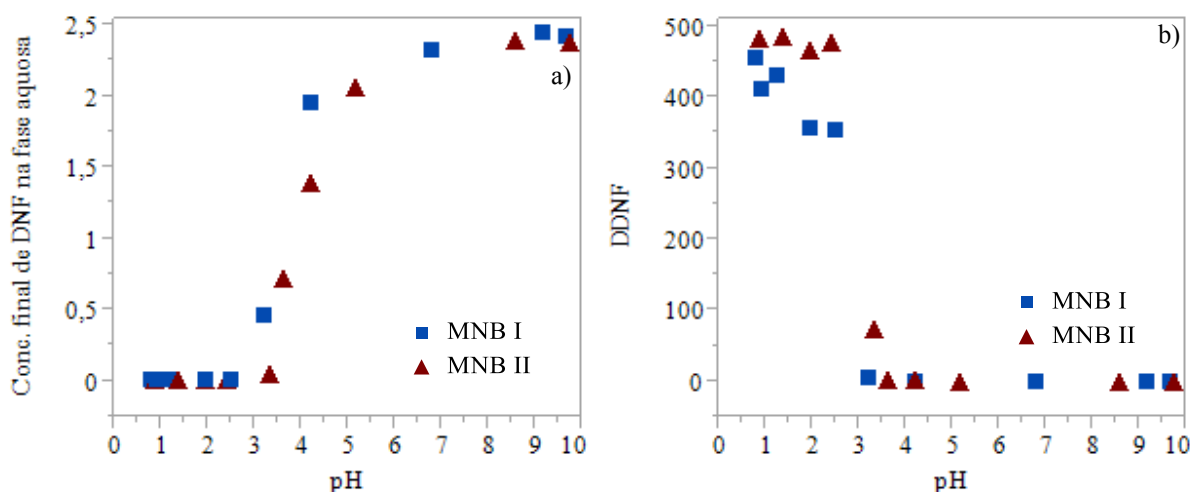


Figura 4.13 – Análise da distribuição do DNF em função da variação do pH, no ensaio Q e R: a) Concentração final de DNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do DNF.

A análise direta da Figura 4.13 permite verificar que à medida que o pH do sistema aumenta, a afinidade do soluto DNF com a fase aquosa é favorecida, o que remete para uma diminuição da razão de distribuição, D_{DNF} .

Observa-se que para um valor de pH inferior a 2,5 a migração para a fase orgânica é praticamente total, existindo apenas uma quantidade residual de DNF na fase aquosa. Contudo, para valores de pH superiores a 4, o soluto permanece praticamente todo na fase aquosa. Verifica-se ainda que o comportamento é análogo quer para o MNB I, quer para o MNB

II. Na Figura 4.13 b) é possível verificar que a $pH \leq 2,5$ a razão de distribuição se situa entre 350 e 480. Esta dispersão de resultados pode estar associada à dificuldade em medir concentrações muito baixas de DNF, devido ao limite de quantificação da análise. Em ambos ensaios Q e U para valores de pH superiores a 4 a razão de distribuição diminui abruptamente para valores inferiores a 1.

À temperatura ambiente, o pH das soluções iniciais preparadas para este estudo era 3,2 no ensaio Q e 3,6 no ensaio U e a D_{DNF} medida nestas condições foi 5 e 3,1, respetivamente. Analisando a presente informação, verifica-se que ao pH original da solução aquosa, a afinidade do DNF é maior para com a fase orgânica. Os resultados obtidos, estão de acordo com os resultados observados no estudo isolado do DNF para o nível de concentração em análise (aproximadamente 2,5) com o MNB I ($D_{DNF} = 4,1$), como é possível verificar pela análise da Figura 4.4. Contudo, neste estudo da influência do pH verifica-se que a pureza do MNB não é um fator de distinção nos resultados tal como foi observado nas Secções 4.2.1 e 4.3.1, o que permite confirmar que o pH é o fator predominante na distribuição dos NFs (Berthod et al., 1999), anulando o efeito da pureza do MNB, pelo menos para o nível de concentração do soluto estudado, não tendo sido explorado neste trabalho diferentes níveis de concentração em função do pH.

O comportamento do DNF em função do pH deve-se à ionização do soluto que, a valores de pH baixos, se encontra na forma neutra. Contudo, ao induzir-se um aumento do pH promove-se a sua ionização e conseqüentemente a formação de dinitrofenolato de amónio (Figura 1.1). Este sal tem uma afinidade com a fase aquosa muito superior ao DNF, o que inibe a migração da fase aquosa para a fase orgânica em grande escala, conduzindo a uma diminuição da razão de distribuição. A Figura 4.13 b) pode ser diretamente comparada com a Figura 2.2, a qual representa a variação da razão de distribuição de um soluto ionizável em função do pH de acordo com diferentes valores da constante de ionização. É de salientar que o DNF é um ácido com $pK_a = 4,08$ (Yang et al., 2010), ou seja um ácido fraco (uma vez que a relação do pK_a com a força ácida é inversa). Este fato é corroborado pela análise da Figura 4.13, devido à existência de uma zona na qual a adição de ácido não promove alterações significativas na distribuição (zona de pH inferior a 2,5), o que indica que o soluto ainda se encontra neutralizado

4.4.2 Razão de distribuição do TNF

A análise da dependência da razão de distribuição do TNF do pH da solução compreendeu a realização do Ensaio V com uma solução aquosa de TNF com 2,56 e o MNB I; e o Ensaio X com uma solução aquosa de TNF com 2,7 e o MNB II.

Os resultados obtidos, Figura 4.13, registam que no caso do TNF a pH 2,5 há uma variação muito significativa da distribuição deste soluto entre as duas fases. Os resultados são muito semelhantes quer para o MNB I quer para o MNB II. O soluto apresenta uma ionização rápida, que é justificada devido ao TNF ser um ácido mais forte que o DNF, cujo pKa é 0,42 (Yang et al., 2010). Para valores de pH superiores a 2,5, a distribuição do soluto mantém-se praticamente inalterada, devido à ionização do TNF a trinitrofenolato de amónio que, analogamente ao dintrofenolato de amónio, possui mais afinidade com a fase aquosa do que com a fase orgânica, o que permite uma diminuição drástica na transferência de soluto que permanece na fase aquosa, Figura 4.14 a). No entanto, é de salientar que ao contrário do observado no DNF, não se alcançou no presente estudo um pH para o qual o soluto estivesse na sua forma neutralizada uma vez que, mesmo para os níveis de pH mais reduzidos, uma pequena alteração de pH induz variações significativas na razão de distribuição, devido à maior força ácida do TNF.

Nos estudos anteriores, concluiu-se que a distribuição do TNF é independente da pureza do MNB. As soluções aquosas iniciais dos ensaios V e X, à temperatura ambiente, apresentavam um pH de aproximadamente 2,7, a que correspondem D_{TNF} de 0,5 e 1,2 para cada um dos MNB. Os resultados nos níveis de pH referidos, encontram-se concordantes com os resultados observados no estudo do TNF isolado nas mesmas condições de ensaio (MNB e concentração), Figuras 4.6 e 4.7. Esta análise permite novamente verificar a repetibilidade do estudo.

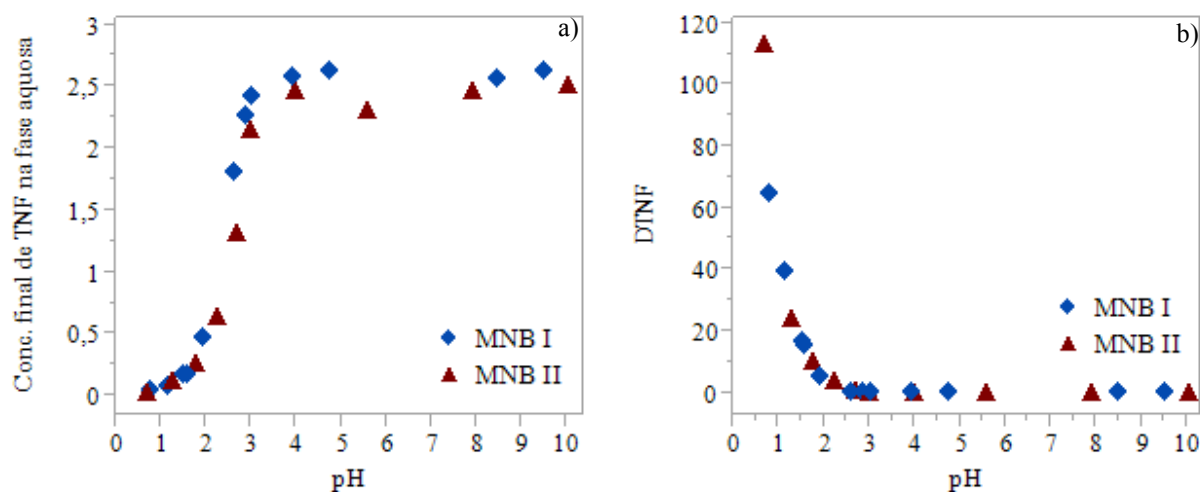


Figura 4.14 – Análise da distribuição do TNF em função da variação do pH, no ensaio V e X: a) Concentração de final de TNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do TNF.

4.5 Efeito do pH na razão de distribuição dos NFs em conjunto

Esta secção pretende analisar a influência do pH quando ambos os solutos estão presentes no sistema de líquidos. A distribuição dos solutos, DNF e TNF, foi analisada em dois ensaios nomeadamente o Ensaio Z, recorrendo a uma solução aquosa com 2,5 de DNF e 2,49 de TNF

e o MNB I; e o Ensaio AA, no qual a solução aquosa era composta por 2,45 de DNF e 2,49 de TNF e recorreu ao MNB II.

4.5.1 Razão de distribuição do DNF na presença de TNF

Analisando os resultados obtidos, Figura 4.15, o comportamento do DNF em função do pH sob a ação do TNF é semelhante ao observado quando estudado isoladamente no sistema, quer com o MNB I quer com o MNB II. Analogamente ao observado no estudo do DNF isolado, o pH é um fator mais preponderante na distribuição do soluto, independentemente da concentração do soluto (Berthod et al., 1999) e grau de pureza dos líquidos envolvidos, o que permite aferir que o pH controla a distribuição do DNF no sistema de líquidos analisados. Também neste caso a dispersão no valor de D_{DNF} a $\text{pH} \leq 2,5$ pode ser justificada pela precisão da medição da concentração a níveis reduzidos.

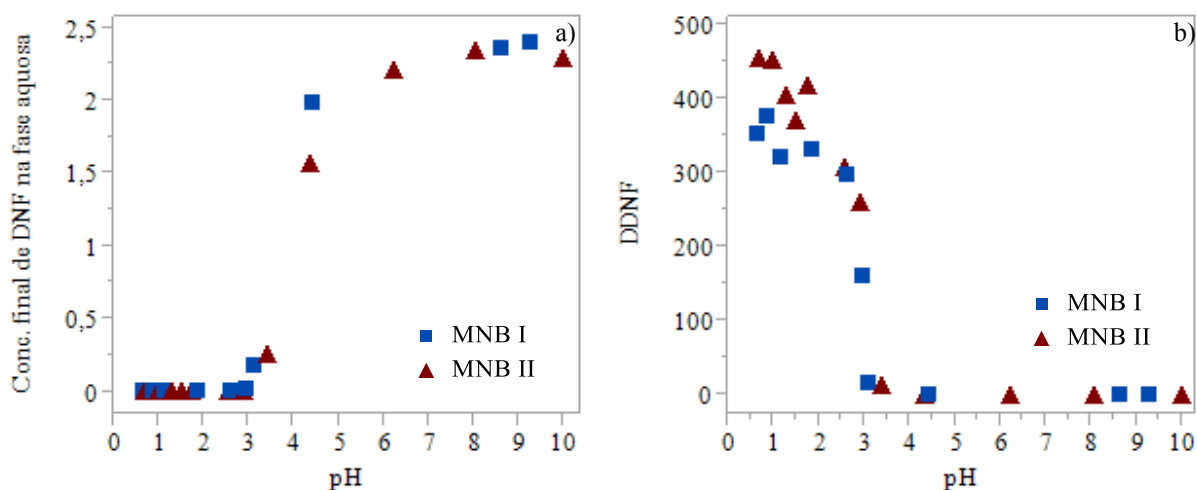


Figura 4.15 – Análise da distribuição do DNF em função da variação do pH, na presença de TNF, no ensaio Z e AA: a) Concentração final de DNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do DNF.

4.5.2 Razão de distribuição do TNF na presença de DNF

Na presença do DNF e analisando a distribuição do TNF em função do pH, Figura 4.16, o comportamento é análogo ao verificado anteriormente quando estudado isoladamente no sistema, Secção 4.4.2, em ambos os lotes de MNB (MNB I e MNB II). Neste estudo observa-se igualmente que pequenas variações no pH induzem uma diminuição da razão de distribuição devido à rápida ionização do soluto. Por sua vez, um pH superior a 2,5 exponencia a afinidade com a fase aquosa existindo apenas uma migração residual para a fase orgânica.

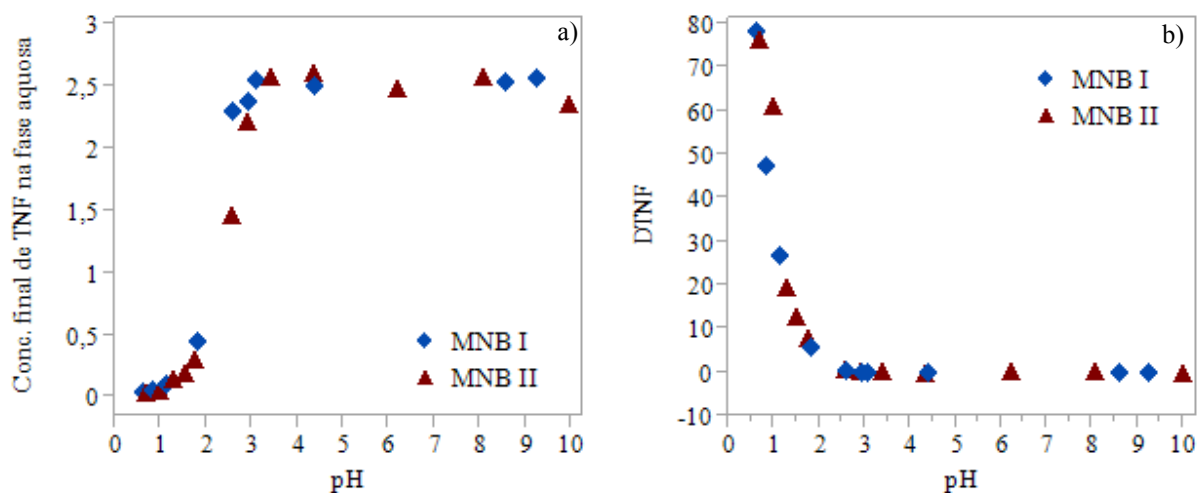


Figura 4.16 – Análise da distribuição do TNF em função da variação do pH, na presença de DNF no ensaio Z e AA: a) Concentração final de TNF na fase aquosa; b) Razão de distribuição do TNF.

4.6 Efeito da presença de CHONA no MNB

A realização dos ensaios com o MNB I e o MNB II nas mesmas condições, conduziram a resultados com diferenças notórias na distribuição do DNF, no sistema MNB- água desmineralizada, quer quando este era o único soluto quer quando em conjunto com o TNF.

A possível causa da variação dos resultados centra-se na composição da fase orgânica por utilização de dois lotes de MNB. O MNB I tem um maior número de contaminantes presentes e com maior teor, o que lhe confere um menor grau de pureza. Os componentes presentes em ambas as fases orgânicas encontram-se Tabela A.2.

A principal diferença na composição do MNB I face ao MNB II reside no teor de CHONA, que é de aproximadamente 1 no primeiro (MNB I). Neste sentido, procedeu-se a uma análise da influência da CHONA na distribuição do DNF. Para o presente estudo, aditivou-se o MNB II com aproximadamente 1 unidade de CHONA, preparando-se duas amostras uma com o MNB II aditivado e outra com o MNB II, que será designado de branco. A solução aquosa de NFs tinha na sua composição 0,39 de DNF e 0,38 de TNF.

Os resultados encontram-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Caracterização da fase aquosa resultante do estudo realizado com MNB II aditivado com CHONA.

Fase orgânica	$C_{DNF, aq, final}$	D_{DNF}	$C_{TNF, aq, final}$	D_{TNF}
MNB II c/CHONA	0	-	0,34	0,28
MNB II	0	-	0,33	0,21

Como pode verificar-se a adição da CHONA não altera a distribuição do TNF, o que já tinha sido observado ao longo dos ensaios anteriores. Assim pode afirmar-se que a pureza do MNB não afeta a distribuição do TNF no sistema.

Relativamente ao DNF, este composto não foi detetado na fase aquosa o que remete, em ambos os casos, para um comportamento semelhante ao obtido com o MNB II, com que se registaram apenas vestígios de DNF na fase aquosa. Os resultados obtidos permitem descartar a CHONA como não sendo o componente responsável pela diferença na distribuição entre as fases, uma vez que não induz variações significativas.

Contudo, existem componentes no MNB I que não foram identificados através da análise no GC, mais precisamente os compostos cujo tempo retenção é de 12,76 e 16,12 minutos, o que inviabiliza um estudo pormenorizado de modo a aferir qual dos compostos presentes é responsável pela variação na distribuição do DNF, para os dois lotes de MNB usado.

5. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

5.1 Conclusões

O processo de extração reativa integrado na produção de MNB na CUF-QI tem como principal objetivo a remoção dos NFs formados durante a reação. O processo de separação implica a migração dos solutos da fase orgânica para a fase aquosa, a qual contém uma agente extrator que reage com os NFs dando origem a sais de amónio, que têm mais afinidade com a fase aquosa do que com a fase orgânica. Num processo de extração compreender a distribuição dos solutos entre o diluente e o solvente é fundamental para otimizar o processo. O estudo realizado focou-se na investigação da distribuição dos principais NFs envolvidos no processo de produção do MNB, 2,4-dinitrofenol e o 2,4,6-trinitrofenol, considerando o sistema MNB-água desmineralizada.

A determinação da razão de distribuição implica um procedimento experimental rigoroso, que uniformize a metodologia utilizada. Há na literatura vários métodos que foram ponderados para a realização deste trabalho e selecionado a metodologia *shake-flask*. Contudo, a literatura refere que trata-se de um método demasiado moroso porque necessita de longos períodos de agitação e decantação do sistema líquido-líquido. Para contornar esta desvantagem, neste trabalho foi desenvolvida e validada uma metodologia modificada desse método, que compreendeu a determinação do tempo de agitação e decantação necessário ao procedimento, tendo-se concluído que 2 minutos de agitação seguida de 60 minutos de decantação é suficiente para estabelecer o equilíbrio no sistema. Este resultado permitiu considerar o método *shake-flask* como expedito e eficiente para a determinação da razão de distribuição no sistema em estudo, ao contrário do enunciado na literatura que apresenta longos períodos de execução.

O procedimento experimental adotado, bem como o sistema de medição foram previamente estudados. A distribuição dos NFs mostrou ser independente da fase líquida em que são dissolvidos inicialmente. Confirmou-se que a análise da composição de apenas uma fase, a aquosa, permitia conhecer com erro relativo aceitável a composição da fase orgânica, por balanço mássico. Por outro lado, a realização do estudo R&R permitiu aferir que o sistema de medição é marginalmente aceitável, uma vez que %R&R é inferior a 30%; segundo o estudo da variabilidade o sistema de medição apresenta-se adequado, sendo a variação total referente aos componentes de reprodutibilidade e repetibilidade inferior a 9%.

O estudo envolveu a utilização de água desmineralizada e MNB com um elevado grau de pureza, o que implicou purificação do MNB para a remover compostos indesejáveis. Contudo, não foi possível obter um grau de pureza de 100%. O MNB I apresentava um nível de pureza

inferior ao MNB II, o que se refletiu nos resultados obtidos, nomeadamente na razão de distribuição do DNF, não se verificando alterações significativas na distribuição do TNF. Todavia, o efeito da pureza do MNB perdeu relevância face à influência do pH do sistema, o que permitiu concluir que o pH do sistema é o fator predominante face à pureza dos líquidos.

A concentração dos NFs no sistema líquido-líquido é um fator importante, quer para o DNF e TNF isoladamente, quer para ambos os solutos em mistura, obtendo-se gamas de D bastante alargadas, desde as dezenas até centenas de milares. Um aumento da concentração do soluto induz um aumento da magnitude da razão de distribuição. Nos mesmos níveis de concentração o DNF isolado, apresenta uma razão de distribuição muito superior ao TNF isolado. Por outro lado, nos ensaios realizados em conjunto verificou-se que o TNF tem uma influência significativa na transferência do DNF, promovendo a sua passagem para a fase orgânica, numa gama de concentrações muito superior à observada nos ensaios realizados com o DNF isolado. Contudo, a razão de distribuição do TNF não é alterada na presença de DNF, mantendo o mesmo comportamento.

O DNF e o TNF são ácidos fracos e o pH do sistema tem um papel importante na distribuição dos solutos no sistema. Face à variação do pH o comportamento observado, do DNF e do TNF isolados, ou introduzidos em simultâneo é análogo, não se verificando a influência de um soluto sobre o outro. O fator pH, revelou ser predominante face aos restantes: concentração e temperatura.

O estudo da influência do pH permitiu concluir que a pH baixo (meios ácidos), menor ou igual a 2,5, os solutos possuem mais afinidade com a fase orgânica. Inversamente, um pH mais elevado, superior a 4, promove um aumento da afinidade do DNF e do TNF com a fase aquosa devido à sua ionização e formação de sais, levando à sua transferência para a água. O comportamento dos NFs face ao aumento do pH é o princípio utilizado no processo de extração reativa. Através da introdução de uma solução aquosa alcalina, de pH superior a 9, promove-se a migração dos NFs do MNB para a solução aquosa melhorando a qualidade do MNB.

A temperatura tem um efeito pouco significativo na razão de distribuição dos NFs no sistema no sistema MNB-água desmineralizada, praticamente em toda a gama de concentração analisada. Apenas nos níveis de concentração de TNF mais elevados (≥ 5), se registou um aumento ténue com a temperatura.

5.2 Trabalho futuro

No decorrer de trabalhos de índole experimental, é frequente surgirem questões que não foi possível investigar devido à limitação temporal e que seria relevante aprofundar no futuro.

Este estudo foi apenas uma primeira contribuição para o conhecimento da razão de distribuição dos NFs no processo, considerando o sistema mais simples contendo o DNF e TNF no sistema líquido-líquido MNB-água. A total compreensão da razão de distribuição dos NFs no processo industrial implica um estudo na presença de todos os componentes existentes, uma vez que estes podem influenciar o comportamento dos sistemas de extração. Sugere-se a realização de um estudo análogo recorrendo a correntes processuais das diferentes etapas L-L do processo produtivo.

Na literatura, existe informação muito reduzida das características dos solutos envolvidos. Os sais provenientes da ionização dos NFs pela solução aquosa de amónia, nomeadamente o dinitrofenolato e trinitrofenolato de amónio possuem uma afinidade muito superior com a fase aquosa do que os NFs. Contudo não é conhecida a solubilidade dos nitrofenolatos de amónio na fase aquosa. O conhecimento da solubilidade dos compostos formados na extração reativa alcalina pode trazer informação relevante para a etapa de extração alcalina do processo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.I.A.G. - Automotive Industry Action Group (Chrysler Group LLC, Ford Motor Company e General Motors Corporation) (2010). Measurement Systems Analysis - Reference Manual, 4ª edição. Distribuído por A.I.A.G, Michigan-USA.
- Apolinário, Â.C., Silva, A.M.T., Machado, B.F., Gomes, H.T., Araújo, P.P., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., 2008. Wet air oxidation of nitro-aromatic compounds: Reactivity on single- and multi-component systems and surface chemistry studies with a carbon xerogel. *Appl. Catal. B Environ.*
- Bamberger, S., Brooks, E.D., Sharp, K.A., Alstine, J.M. V., Webber, T.J., 1985. Preparation of phase systems and measurement of their physicochemical properties, in: *Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems*. Academic Press, USA.
- Berreta, S., 2011. Adiabatic process for making mononitrobenzene. US 2011/0245547 A1.
- Berthod, A., Carda-Broch, S., 2004. Determination of liquid-liquid partition coefficients by separation methods. *J. Chromatogr. A* 1037, 3–14.
- Berthod, A., 2002. *Countercurrent Chromatography - The Support-Free Liquid Stationary Phase*. Elsevier Science, Amsterdam.
- Berthod, A., Carda-broc, S., Garcia-alvarez-coque, M.C., 1999. Hydrophobicity of Ionizable Compounds. A Theoretical Study and Measurements of Diuretic Octanol-Water Partition Coefficients by Countercurrent Chromatography 71, *Anal. Chem.* 879–888.
- Berthod, A., Mekaoui, N., 2011. Distribution ratio , distribution constant and partition coefficient . Countercurrent chromatography retention of benzoic acid. *J. Chromatogr. A* 1218, 6024–6030.
- Borrer, C.M., 2009. *The Certified Quality Engineer Handbook*. ASQ Quality Press, USA.
- Budavari, S., O’Neil, M., Smith, A., Heckelman, P., Obenchain, J., 1996. *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*, 12th . Merck & Co, New Jersey.

- Cardoso, M.I.A., 2013. Estudo laboratorial da lavagem alcalina do mononitrobenzeno. Dissertação de Mestrado. Universidade de Coimbra.
- Chang, R., 2010. Chemistry, 10th. McGraw-Hill, New York.
- Chen, N., Zhang, Y., Terabe, S., Nakagawa, T., 1994. Effect of physico-chemical properties and molecular structure on the micelle-water partition coefficient in micellar electrokinetic chromatography. *J. Chromatogr. A* 678, 327–33.
- Costa, T.J.G., Nogueira, A.G., Silva, D.C.M., Ribeiro, A.F.G., Baptista, C.M.S.G., 2013. Nitrophenolic By-Products Quantification in the Continuous Benzene Nitration Process. *Chem. Process Des. Saf. Nitration Ind.* 49–60.
- CUF-QI, 2014. Ficha de Especificação MNB. Estarreja.
- CUF-QI, 2009. Manual Operatório do Sistema de Gestão da Qualidade - Anilina.
- Gavhane, K.A., 2008. Unit Operations-II: Heat & Mass Transfer, 23rd. Nirali Prakashan, Índia.
- Glomme, A., März, J., Dressman, J.B., 2005. Comparison of a miniaturized shake-flask solubility method with automated potentiometric acid/base titrations and calculated solubilities. *J. Pharm. Sci.* 94, 1–16.
- Hanson, C., Ismail, H. a M., 1975. Solubility and Distribution Data for Benzene and Toluene Between Aqueous and Organic Phases. *J. appl. Chem. Biotechnol.* 25, 319–325.
- Harris, D.C., 2007. Quantitative Chemical Analysis, 8th. W. H. Freeman and Company, USA.
- Herbert, B.J., Dorsey, J., 1995. n-Octanol-Water Partition Coefficient Estimation by Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography. *Anal. Chem.* 67, 744–749.
- Huie, C.W., 2006. Recent applications of microemulsion electrokinetic chromatography. *Electrophor. J.* 27, 621–630.
- IUPAC, 1993. Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction) 65, 2373–2396.

Khaledi, M.G., 2012. Micellar Electrokinetic Chromatography, in: Encyclopedia of Drug Metabolism and Interactions, Vol. 6, Chapter 15. John Wiley & Sons, USA.

Kislik, V.S., 2012. Solvent Extraction - Classical and Novel Approaches, 5th. Elsevier, Amsterdam.

Koretsky, M.D., 2013. Engineering and Chemical Thermodynamics, 2nd. John Wiley & Sons, USA.

Kuhn, R., Hoffster-Kuhn, S., 1993. Capillary Electrophoresis: Principles and Practice. Springer-Verlag, Germany.

Leo, A., Hansch, C., Elkins, D., Law, A.H., Behavior, B.N., 1971. Partition coefficients and their uses. Chem. Rev. 71, 525-616.

Minitab, 2015a. What is a gage R&R study? (Acesso em 22/07/2015). Minitab: <http://support.minitab.com/en-us/minitab/17/topic-library/quality-tools/measurement-system-analysis/gage-r-r-analyses/what-is-a-gage-r-r-study/>.

Minitab, 2015b. Avaliação da variação do sistema de medição (Acesso em 22/07/2015). Minitab: <http://www.minitab.com/uploadedFiles/Documents/samplematerials/FuelInjectorNozzles-PT.pdf>.

Muller, E., Berger, R., Blass, E., Sluyts, D., Pfenning, A., 2012. Liquid – Liquid Extraction, 7th, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vo. 21. Weinheim.

Nexant, 2011. Nitrobenzene / Aniline / MDI - PERP 2011- 4, Nexant Chem Systems. New York.

Quadros, P.A., Castro, J.A.A.M., Baptista, C.M.S.G., 2004. Nitrophenols Reduction in the Benzene Adiabatic Nitration Process. Ind. Eng. Chem., 4438–4445.

RELACRE, 2000. Guia Relacre 13 : Validação de métodos internos de ensaio em análise química.

Ribeiro, A., Silva, D., Gaudêncio, C., 2015. Processo de remoção de compostos nitrofenólicos na produção de mononitrobenzeno. WO 2014122596 A2.

Richardson, J.F., Harker, J.H., Backhurst, J.R., 2002. Coulson & Richardson's Chemical Engineering - Particle Technology and Separation Processes, 5th. Butterworth-Heinemann, Oxford.

Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., Choppin, G.R., 2004. Solvent extraction principles and practice, 2nd. New York.

Sangster, J., 1989. Octanol-Water Partition Coefficients of Simple Organic Compounds. J. Phys. Chem. Ref. Data 18, 1111–1227.

SAS Institute, 2013. JMP 11 Quality and Process Methods. USA.

SAS Institute Inc., 2012. JMP 10 : Quality and Reliability Methods, 3rd. USA.

ScienceLab, 2015a. Material Safety Data Sheet : 2,4 - Dinitrophenol (Acesso em 24/06/2015). Science Lab.com: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923841>.

ScienceLab, 2015b. Material Safety Data Sheet : Picric Acid (Acesso em 24/06/2015). ScienceLab.com: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9926556>.

ScienceLab, 2015c. Material Safety Data Sheet: Cyclogexyl Alcohol (Acesso em 24/06/2015). ScienceLab.com: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923625>.

ScienceLab, 2015d. Material Safety Data Sheet: Cyclohexanone (Acesso em 24/06/2015). ScienceLab.com: URL <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927506>.

ScienceLab, 2015e. Material Safety Data Sheet: Cyclohexylamine (Acesso em 24/06/2015). ScienceLab.com: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923628>.

ScienceLab, 2015f. Material Safety Data Sheet: Benzene (Acesso em 24/06/2015). ScienceLab.com: www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927339.

SIAFA, 2015. International Chemical Safety Cards : 3-Nitrotoluene (Acesso em 24/06/2015). SIAFA: <http://www.siafa.com.ar/fisq/fisq-mnitrotolueno.html>.

Sigma-Aldrich, 2015. Material Safety Data Sheet : 2-Nitrotoluene (Acesso em 24/06/2015). Sigma-Aldrich: http://www.chemblink.com/MSDS/MSDSFiles/88-72-2_Sigma-Aldrich.pdf.

Skoog, D.A., Holler, J.F., Crouch, S.R., 2007. Principles of Instrumental Analysis, 6th ed. Thomson Brooks/Cole, Canada.

TCI AMERICA, 2015. Material Safety Data Sheet: 4- Nitrotoluene (Acesso em 24/06/2015).TCI AMERICA: <https://www.spectrumchemical.com/MSDS/TCI-N0276.pdf>.

Terabe, S., 2008. Micellar Electrokinetic Chromatography, in: Handbook of Capillary and Microchip Electrophoresis and Associated Microtechniques. Chapter 3. CRC Press, USA, pp. 109-134.

Terabe, S., Katsura, T., Okada, Y., Ishihama, Y., Otsuka, K., 1993. Measurement of Thermodynamic Quantities of Micellar Solubilization by Micellar Electrokinetic Chromatography with Sodium Dodecyl Sulfate. *J. Microcolumn Sep.* 5, 23–33.

Thakore, S.B., Bhatt, B.I., 2007. Introduction to Process Engineering and Design. Tata McGraw-Hill, Dehli.

Toseland, B.A., C., C.R.V., E., S.J., 1986. Precipitative removal of nitrocresols from dinitrotoluene waste streams. US 4,597,875.

United States Environmental Protection Agency, 2001. Ambient Water Quality Criteria for Nitrophenols. Washington, D.C.

United States Environmental Protection Agency, 2015. Toxic and Priority Pollutants (Acesso em 23/06/2014). EPA : <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants-background.cfm>.

Wan, H., Åhman, M., Holmén, A.G., 2009. Relationship between brain tissue partitioning and microemulsion retention factors of CNS drugs. *J. Med. Chem.* 52, 1693–1700.

Yang, X.-F., Su, Z., Liu, C., Qi, H., Zhao, M., 2010. A thiol-selective fluorogenic probe based on the cleavage of 4-methylumbelliferyl-2',4',6'-trinitrophenyl ether 2667–2674. 4

Yu, L., Chu, K., Ye, H., Liu, X., Yu, L., Xu, X., Chen, G., 2012. Recent advances in microemulsion electrokinetic chromatography. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 34, 140–150.

Apêndice A – Informação toxicológica dos nitrofenóis

O 2,4-dinitrofenol (CAS: 51-28-5) é um composto químico bastante tóxico, provoca a irritação da pele, das vias respiratórias e pode levar à morte por ingestão. O seu efeito no organismo humano é cumulativo, podendo afetar o comportamento, o sangue, o metabolismo, o sistema nervoso central e cardiovascular (ScienceLab, 2015a). O 2,4,6-trinitrofenol (CAS: 88-89-1) é igualmente um composto químico de elevada toxicidade, a inalação deste composto químico pode provocar irritações no trato respiratório e gastrointestinal caracterizadas por queimaduras, tosse e espirros; provocando também danos na pele e nos olhos. Uma exposição prolongada ao TNF pode culminar em danos nos pulmões, asfixia, perda da consciência e morte (United States Environmental Protection Agency, 2001; ScienceLab, 2015b). A exposição humana a este composto ocorre principalmente devido à contaminação do meio ambiente através das atividades industriais. Os nitrofenóis apresentam um elevado grau de toxicidade também para o meio aquático mesmo a baixas concentrações (United States Environmental Protection Agency, 2001).

Apêndice B – Ponto de ebulição dos compostos presentes no MNB

Por análise cromatográfica do MNB proveniente destilado foram identificados vestígios de vários compostos. Na Tabela B.1 encontram-se compilados os pontos de ebulição desses compostos.

Tabela B.1 – Pontos de ebulição dos compostos presentes no MNB do processo.

Composto	Ponto de ebulição (°C)	Referência bibliográfica
MNB	210,9	(Nexant, 2011)
4-nitrotolueno	238	(TCI AMERICA, 2015)
3-nitrotolueno	231,9	(SIAFA, 2015)
2-nitrotolueno	225	(Sigma-Aldrich, 2015)
Anilina	184,4	(CUF-QI, 2009)
CHOL	161,1	(ScienceLab, 2015c)
CHONA	155,6	(ScienceLab, 2015d)
CHA	134,5	(ScienceLab, 2015e)
Benzeno	80,1	(ScienceLab, 2015f)

A composição detalhada dos dois lotes de MNB utilizados no estudo, nomeadamente o MNB I e o MNB II, encontra-se descrita na Tabela B.2. As presentes composições são correspondem às análises cromatográficas apresentadas na seção 3.1.1.

Tabela B.2 – Composição detalhada dos dois lotes de MNB

Composto	MNB I		MNB II (%)	
	Área (pa × s)	%	Área (pa × s)	%
MNB	$5,2 \times 10^5$	99,96	$5,4 \times 10^5$	99,99
4-nitrotoluento	2,9	$4,2 \times 10^{-4}$	11,2	$1,5 \times 10^{-3}$
3-nitrotolueno	1,5	$2,2 \times 10^{-4}$	-	-
2-nitrotolueno	-	-	3,7	$4,9 \times 10^{-4}$
Anilina	34,4	$5,9 \times 10^{-3}$	8,4	$1,2 \times 10^{-3}$
CHOL	-	-	-	-
CHONA	191,9	$2,9 \times 10^{-1}$	7,1	$1,0 \times 10^{-3}$
CHA	12,2	$1,8 \times 10^{-3}$	-	-
Benzeno	6,6	$7,6 \times 10^{-4}$	-	-

Apêndice C – Soluções aquosas de nitrofenóis

A preparação das soluções aquosas de NFs para a realização dos estudos envolveu a diluição de soluções mais concentradas de forma a obter a gama de concentrações desejada. Esta estratégia visou ultrapassar as dificuldades inerentes à pesagem de pequenas massas dos solutos para gamas de concentração mais reduzidas, e diminuir os erros introduzidos.

Tabela C.1 – Concentração das soluções aquosas utilizadas no ensaio E (ensaio preliminar)

Identificação	C
DNF 1	1,00
TNF 1	1,00
NFs 1	1,00

Tabela C.2 – Concentração das soluções aquosas de DNF, TNF e NFs utilizadas nos ensaios: H a AA.

Solução Aquosa	C _{DNF}	C _{TNF}	C _{DNF} /C _{TNF}
1	0,06	0,06	0,06
2	0,12	0,12	0,13
3	0,25	0,25	0,25
5	0,37	0,37	0,38
6	0,50	0,49	0,50
6	1,00	1,00	1,00
7	1,47	1,48	1,51
8	2,00	2,00	2,00
9	2,51	2,50	2,50
10		5,31	5,28
11		7,59	7,72
12		10,17	10,14
13		13,07	13,20

APÊNDICE D – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - HPLC

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência é uma técnica analítica versátil e amplamente utilizada quando se pretende quantificar compostos pouco voláteis. Na Figura D.1 apresenta-se uma fotografia do equipamento de HPLC utilizado da marca Hitachi, modelo Elite LabChrom. O procedimento envolve a introdução da amostra num eluente (fase móvel), que é forçado a atravessar uma coluna de enchimento (fase estacionária) devido à elevada pressão do sistema. A separação dos componentes da amostra ocorre devido às diferentes velocidades de migração, que derivam das diferentes afinidades dos solutos com a fase estacionária. À saída da coluna, encontra-se um detetor que responde à concentração do soluto e que permite a construção de um cromatograma que representa a concentração de cada soluto por um pico em função do seu tempo de retenção (Harris, 2007; Skoog et al., 2007).



Figura D.1 – Cromatógrafo de HPLC da Hitachi, modelo Elite LaChrom”

Como foi acima referenciado, a coluna utilizada no cromatógrafo é de fase reversa “LICHROART 125-4 PUROSPHER STAR RP-18” com empacotamento de sílica (18,5 μm , 250 mm x 4 mm). A cromatografia de partição pode ser caracterizada de acordo com a polaridade relativa da fase estacionária, podendo ser designadas de cromatografia de fase normal ou de fase reversa. Na cromatografia de fase normal a fase estacionária é polar e a fase móvel apolar; na cromatografia de fase reversa as polaridades são invertidas (Harris, 2007). Neste estudo a fase móvel utilizada no HPLC era polar.

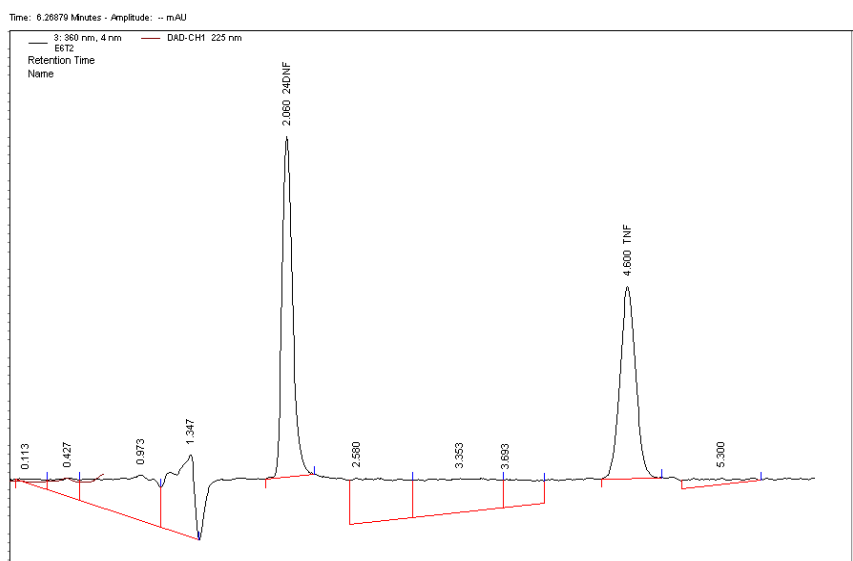


Figura D.2 – Cromatograma obtido com o HPLC para uma amostra com DNF e TNF.

D.1 - Preparação das soluções padrão e retas de calibração

O procedimento de construção das retas de calibração para cada nitrofenol (DNF e TNF) no HPLC consistiu na injeção de amostras de concentração conhecida, soluções padrão, de cada um dos NFs que se pretende analisar. A gama de concentração das soluções padrão deve incluir as concentrações a utilizar no estudo.

As retas de calibração para o DNF e TNF foram construídas recorrendo a soluções padrão de DNF e TNF de concentração entre 1 a 10 ppm e encontram-se representadas na Figura D.3 e D.4.

Tabela D.1 – Caracterização das soluções padrão de DNF.

Padrão	$C_{\text{padrão}}$ (ppm)	$C_{\text{calibração}}$ (ppm)	Erro (%)
1	1,0028	1,0002	0,25
2	2,0466	2,0521	0,27
3	3,0414	3,1615	3,95
4	4,0702	3,9908	1,95
5	4,9238	4,8616	1,26
6	6,9789	6,9645	0,21
7	10,0167	10,0497	0,33

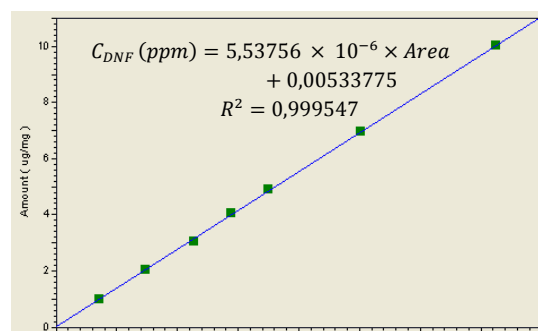


Figura D.3 – Reta de calibração do DNF obtida no HPLC.

Tabela D.2 – Caracterização das soluções padrão de TNF

Padrão	$C_{\text{padrão}}$ (ppm)	$C_{\text{calibração}}$ (ppm)	Erro (%)
1	1,0028	1,0542	5,13
2	2,0466	2,0059	1,99
3	3,0414	3,0580	0,54
4	4,0702	4,0446	0,63
5	4,9238	4,9048	0,38
6	10,0167	10,0340	0,17

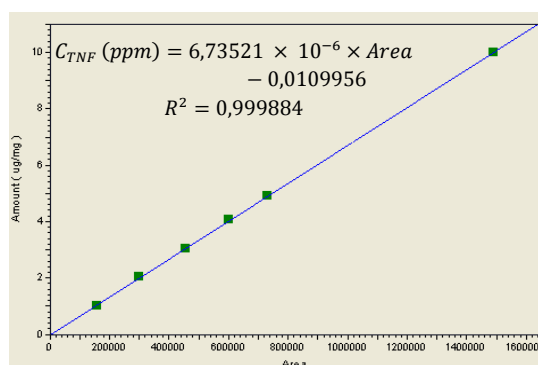


Figura D.4 – Reta de calibração do TNF obtida no HPLC.

APÊNDICE E - SUMÁRIO DOS ENSAIOS REALIZADO

Na tabela E.1, encontra-se uma descrição sumária dos ensaios realizados ao longo do estudo.

Tabela E.1 – Sumário dos ensaios realizados no presente estudo.

Ensaio	Fase aquosa	Fase orgânica	Fator
A	DNF	MNB I	Tempo de agitação
B	DNF+TNF	MNB II	
C	DNF	MNB I	Tempo de decantação
D	DNF+TNF	MNB II	
E	DNF/TNF/NFs	MNB I	Ensaio Preliminar
F	Água	MNB I c/ TNF	Efeito da composição inicial das fases
G	TNF	MNB I	
H	DNF	MNB I	Concentração; T=6
I		Concentração; T=12	
J	TNF	MNB II	Concentração; T=6
L		MNB I	Concentração; T=6
M	Concentração; T=12		
N	DNF+TNF	MNB II	Concentração; T=6
O		MNB I	Concentração; T=6
P	Concentração; T= 12		
Q	DNF+TNF	MNB II	Concentração; T=1
R			Concentração; T=6
S	Concentração; T=16		

Tabela E.1 (Continuação) – Sumário dos ensaios realizados no presente estudo

Ensaio	Fase aquosa	Fase orgânica	Fator
T	DNF	MNB I	pH T= 6
U		MNB II	
V	TNF	MNB I	
X		MNB II	
Z	DNF+TNF	MNB I	
AA		MNB II	

APÊNDICE F – BALANÇO MÁSSICO AO SISTEMA MNB-ÁGUA

O sistema de medição utilizado nos ensaios era um sistema fechado. Assim a determinação da concentração de NFs, quer de DNF quer de TNF, na fase orgânica foi baseado no princípio da conservação de massa.

$$[m_{i,\text{fase aquosa}} + m_{i,\text{fase orgânica}}]_{\text{início}} = [m_{i,\text{fase aquosa}} + m_{i,\text{fase orgânica}}]_{\text{final}} \quad (\text{F.1})$$

Em que $i = \text{DNF, TNF}$.

A massa inicial de nitrofenóis na fase orgânica era nula, uma vez que estes foram dissolvidos na fase aquosa. A massa de NFs na fase aquosa inicial é dada pela Equação F.2.

$$[m_{i,\text{fase aquosa}}]_{\text{inicial}} (\text{g}) = [C_{i,\text{fase aquosa}}]_{\text{inicial}} \times [m_{\text{fase aquosa}}]_{\text{inicial}} (\text{g}) \times 10^{-6} \quad (\text{F.2})$$

Durante o procedimento experimental foi necessário ter em conta a solubilidade da fase aquosa no MNB e vice-versa o que promove alterações na massa de ambas as fases. Neste sentido a massa final das fases aquosa e orgânica foi obtida de acordo com o seguinte balanço, Equação F.3.

$$[m_{\text{fase aquosa}}]_{\text{final}} (\text{g}) = \frac{[m_{\text{fase aquosa}}]_{\text{inicial}} (\text{g}) - w_1 [m_{\text{total}}]_{\text{inicial}} (\text{g})}{1 - w_1 - w_2} \quad (\text{F.3})$$

Em que, $[m_{\text{total}}]_{\text{inicial}} (\text{g}) = [m_{\text{aquosa}}]_{\text{inicial}} (\text{g}) + [m_{\text{orgânica}}]_{\text{inicial}} (\text{g})$, w_1 é a fração mássica da fase aquosa no MNB e w_2 é a fração mássica de MNB na fase aquosa à temperatura do ensaio. As frações mássicas correspondentes às diferentes temperaturas utilizadas nos ensaios encontram-se na Tabela F.1, e foram obtidas através do ASPEN.

A massa final da fase orgânica obtida através da Equação F.4.

$$[m_{\text{fase orgânica}}]_{\text{final}} (\text{g}) = [m_{\text{total}}]_{\text{inicial}} (\text{g}) - [m_{\text{aquosa}}]_{\text{final}} (\text{g}) \quad (\text{F.4})$$

A quantificação dos NFs presentes na fase aquosa é efetuada através de análise em HPLC que foi calibrado com concentração mássica, Apêndice D.1.

Aplicando o princípio da conservação de massa (Equação F.1) aos NFs na fase orgânica obtêm-se a Equação F.5.

$$[m_{i,\text{fase orgânica}}]_{\text{final}} (\text{g}) = [m_{i,\text{fase aquosa}}]_{\text{inicial}} (\text{g}) - [m_{i,\text{fase aquosa}}]_{\text{final}} (\text{g}) \quad (\text{F.5})$$

A razão de distribuição é obtida dividindo a concentração de NFs na fase aquosa pela sua concentração na fase orgânica. A concentração na fase orgânica é dada pela Equação F.6 (Harris, 2007).

$$[C_{i,\text{fase orgânica}}]_{\text{final}} = \frac{[m_{i,\text{fase orgânica}}]_{\text{final}}(\text{g})}{[m_{\text{fase orgânica}}]_{\text{final}}(\text{g})} \times 10^6 \quad (\text{F.6})$$

Tabela F.1 – Frações mássicas da fase aquosa no MNB e do MNB na fase aquosa obtidas através do ASPEN.

T	$w_1 \times 10^3$	$w_2 \times 10^3$
1	1,41	1,65
6	2,90	2,12
12	6,10	2,90
16	9,40	3,70