

## EXTRAÇÃO NO PONTO NUVEM DE COMPOSTOS ORGÂNICOS HOMÓLOGOS E ISÔMEROS

Lindemberg J. N. Duarte e Jean Paul Canselier\*

Laboratoire de Génie Chimique (UMR CNRS 5503, ENSIACET- INPT/UPS) BP 1301, F31106 Toulouse Cedex 01, France

Recebido em 26/3/04; aceito em 22/9/04; publicado na web em 2/2/05

EXTRACTION OF HOMOLOGOUS AND ISOMERIC ORGANIC COMPOUNDS BY TWO-PHASE AQUEOUS EXTRACTION. In this work, the feasibility of employing micelle-mediated extraction for selective separation of homologous or isomeric organic compounds is demonstrated. Firstly, the main parameters controlling extraction performances, such as surfactant concentration and temperature were varied. A Scheffé-type experimental design was demonstrated as a novel and useful method to characterize the various experimental factors. At each point selected in the two-phase domain and for a given solute, extraction percentage (E%), concentration ratio, phase volume ratio, and equilibrium partition coefficient ( $K_c$ ) were determined. The values of E% and  $K_c$  decrease in the following order: phenol > 1-phenylethanol ~ 2-phenylethanol > benzyl alcohol.

Keywords: nonionic surfactant; cloud-point extraction; equilibrium partition coefficient.

## INTRODUÇÃO

A extração no ponto nuvem<sup>1</sup> (ou extração em duas fases aquosas) tem origem na propriedade que apresentam os tensoativos não-iônicos polietoxilados nos diagramas de fases temperatura-composição do binário água-tensoativo, uma curva de separação em ponto crítico inferior. Em temperaturas situadas acima desta curva, uma solução de tensoativo turva-se e separa-se em duas fases isotrópicas. A fase extremamente concentrada em tensoativo, denominada fase rica, encontra-se em equilíbrio com a fase pobre, a qual apresenta baixa concentração de moléculas tensoativas<sup>1-5</sup>. De um ponto de vista físico, o aumento da temperatura provoca a desidratação do grupo hidrofílico das moléculas de tensoativo, um aumento do número de agregação e uma elevação do tamanho das micelas até que o fenômeno de separação de fases ocorra<sup>6</sup>. Um terceiro corpo dissolvido em água, tal como um composto orgânico simples ou uma macromolécula biológica, pouco solúvel em meio aquoso, se dividirá preferencialmente em favor da fase rica, devido a sua solubilização nos agregados micelares. Este fenômeno pode ser atribuído ao equilíbrio entre as interações hidrofóbicas e eletrostáticas que ocorre entre os analitos e o sistema micelar<sup>7</sup>. Estabelece-se assim, um equilíbrio cujas características dependem da natureza e quantidade de tensoativo, da natureza e quantidade de analito e da temperatura.

A existência dos fenômenos de ponto nuvem e solubilização micelar torna possível a extração em duas fases aquosas. Útil, por exemplo, nas operações de despoluição industrial ou na concentração de produtos da química fina, em vista de sua alta valorização. Esta técnica apresenta a grande vantagem de excluir totalmente a intervenção de solventes orgânicos voláteis ou não<sup>7</sup>. Além disso, destaca-se o emprego de tensoativos comerciais como extratores, os quais apresentam características toxicológicas e ecotoxicológicas aceitáveis e preços relativamente baixos.

Com relação à extração no ponto nuvem, Watanabe e Tanaka<sup>8</sup> foram os pioneiros a desenvolver o processo de extração de íons metálicos a partir de suas soluções aquosas, após a adição de um tensoativo não-iônico e de um agente quelato apropriado. Bordier<sup>9</sup> aprimorou o processo de extração através do estudo da separação de proteínas hidrofílicas e hidrofóbicas utilizando o Triton X-114. Bar-

ros Neto *et al.*<sup>10</sup> dedicaram-se ao estudo da extração líquido-líquido em duas fases aquosas do fenol, utilizando como extratores, entre outros, os tensoativos da família dos polioxietileno p-tercotil fenol (Triton X-100 e Triton X-114). Para evitar problemas de contaminação do meio ambiente pelos tensoativos alquilfenóis, Haddou *et al.*<sup>11</sup> estudaram a purificação de efluentes através da extração no ponto nuvem, utilizando os tensoativos biodegradáveis da família dos álcoois polietoxilados (Oxo-C<sub>10</sub>OE<sub>3</sub> e C<sub>12</sub>OE<sub>6</sub>). Recentemente, Li e Chen<sup>12</sup> empregaram o tensoativo Tergitol 15-S-7 para pré-concentrar hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em água e estabelecer uma correlação entre os coeficientes de partição octanol-água e os coeficientes de partição fase rica-fase pobre dos PAHs.

Este trabalho se articula em torno da extração de compostos homólogos e isômeros utilizando a técnica de extração no ponto nuvem. Os parâmetros que influenciam a eficiência deste processo foram determinados e analisados através de uma metodologia experimental.

## PARTE EXPERIMENTAL

## Materiais

O agente extrator empregado neste trabalho foi o tensoativo não-iônico comercial Simulsol NW 342, Oxo-C<sub>10</sub> álcool etoxilado (OE<sub>n</sub>) e propoxilado (OP<sub>m</sub>), fornecido graciosamente pela SEPPIC (Castres-France).

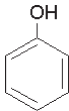
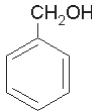
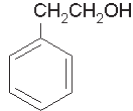
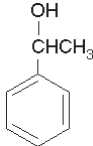
Os analitos fenol (F), álcool benzílico (AB), 1-feniletanol (1F) e 2-feniletanol (2F) foram adquiridos da SIGMA. Algumas de suas propriedades encontram-se na Tabela 1.

## Métodos

O ponto nuvem (PN) designa a temperatura na qual uma fase límpida de uma substância turva-se em razão da aparição de uma segunda fase. Esta medida foi realizada no aparelho de ponto de fusão, ponto de ebulição e ponto nuvem (Mettler FP900). O dispositivo óptico existente na célula de análise contém uma fonte de luz e um detector, que permite captar os pontos de turbidez por elevação da temperatura. A temperatura de separação de fases das soluções de tensoativo foi medida com uma taxa de aquecimento de 1°C/min.

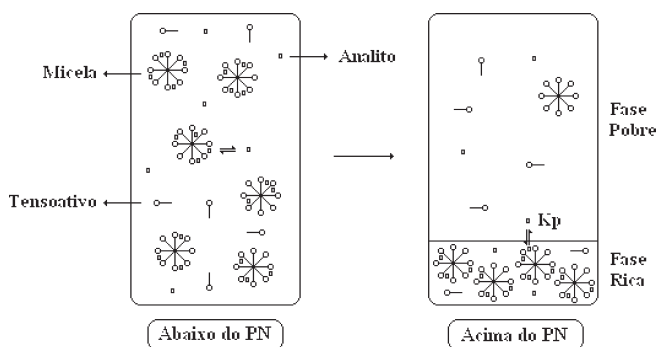
\*e-mail: JeanPaul.Canselier@ensiacet.fr

**Tabela 1.** Estrutura molecular, coeficiente de partição octanol-água (log P) e solubilidade em água (S)<sup>13</sup>, T = 25 °C, dos analitos

	Fenol	Álcool Benzílico	2-Feniletanol	1-Feniletanol
Estrutura molecular				
log P	1,50	1,10	1,36	1,42
S (g/L)	82,8	40,0	16,0	14,7

As concentrações dos analitos na fase pobre foram determinadas através do método de cromatografia líquida de alta performance a polaridades inversas. Além de uma coluna, este sistema de análise consiste de um degaseificador (SCM-1000), de uma bomba (SpectraSystem P-1000-XR), de um injetor automático (AS-1000-XR) e de um detector UV (SpectraSystem UV-2000). A coluna RP18 (partículas com 5,0 µm e com 125 mm de comprimento por 4 mm de diâmetro interno) foi utilizada para todos os compostos. O eluente, constituído por uma mistura de água (25% vol) e acetonitrila (75% vol) com uma vazão de 1 mL/min, foi utilizado durante todas as análises, assim como uma pressão de 90 bar e uma temperatura da coluna de 25 °C. O comprimento de onda do detector de 260 nm foi utilizado para todos os analitos. As concentrações dos analitos foram determinadas pelo programa CHROMQUEST 3.0.

Em provetas graduadas de 25 mL foram preparadas as soluções de tensoativo, em concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e 12% em massa, contendo o soluto a 0,20% em massa. De acordo com o ponto nuvem do sistema, as soluções foram mantidas durante 24 h em uma estufa de precisão na temperatura desejada, para permitir uma completa separação das fases rica e pobre e o estabelecimento do equilíbrio (Figura 1).

**Figura 1.** Esquema do processo de extração no ponto nuvem

Após completa decantação, os volumes das fases foram medidos, afim de se estabelecer a razão volumétrica e, posteriormente, realizar um balanço de massa visando determinar as concentrações dos solutos em ambas as fases. Em seguida, uma amostra da fase pobre foi cuidadosamente separada da fase concentrada em tensoativo, através de uma seringa de precisão, para permitir a realização das análises cromatográficas.

A performance da extração no ponto nuvem foi avaliada pela determinação dos fatores de concentração e extração. A eficiência da extração (E%) pode ser caracterizada como a porcentagem de soluto extraído da solução inicial para a fase rica.

$$E\% = \frac{m_{S(IN)} - m_{S(FP)}}{m_{S(IN)}} \times 100 \quad (1)$$

onde  $m_{S(IN)}$  e  $m_{S(FP)}$  representam as massas de soluto na solução inicial e na fase pobre, respectivamente. A razão volumétrica das fases pode ser definida como a relação entre o volume da fase rica e o da fase pobre.

$$R_v = \frac{V_{FR}}{V_{FP}} \quad (2)$$

onde  $V_{FR}$  e  $V_{FP}$  representam os volumes das fases rica e pobre, respectivamente. O fator de concentração indica o grau de concentração do soluto no processo.

$$f_c = \frac{[C_S]_{FR}}{[C_S]_{IN}} \quad (3)$$

onde  $[C_S]_{FR}$  e  $[C_S]_{IN}$  indicam as concentrações de soluto na fase rica e na solução inicial, respectivamente.

O coeficiente de partição do soluto  $K_C$  entre a fase concentrada em tensoativo e a fase pobre indica a hidrofobicidade e a afinidade do soluto com os agregados micelares.

$$K_C = \frac{[C_S]_{FR}}{[C_S]_{FP}} \quad (4)$$

onde  $[C_S]_{FP}$  indica a concentração de soluto na fase pobre.

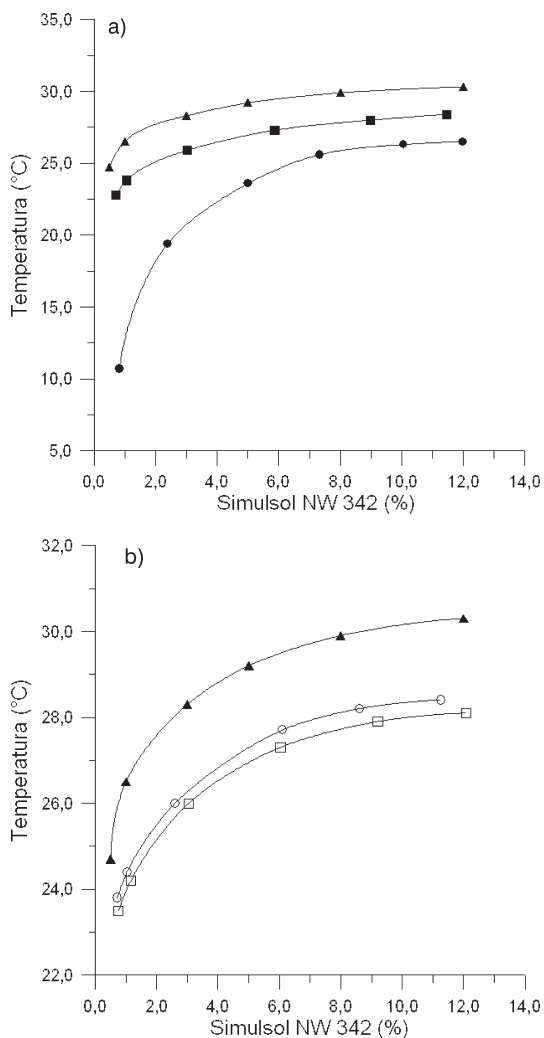
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Diagramas de fases

Nos diagramas temperatura-concentração de tensoativo são observadas as curvas de separação de fases na presença de 0,20% em massa de fenol, álcool benzílico, 1-feniletanol e 2-feniletanol separadamente (Figura 2). Nesta figura observa-se que todos os analitos reduzem o ponto nuvem do  $OxO-C_{10}OE_nOP_m$ . Além disso, constata-se que o efeito provocado pelo fenol é o mais acentuado, enquanto que o álcool benzílico confere a menor influência. Este comportamento sugere que o fenol interage de forma mais pronunciada com a região polar dos agregados micelares, conferindo ao tensoativo um caráter menos hidrofílico. Por outro lado, observa-se que os compostos 1-feniletanol e 2-feniletanol apresentaram praticamente o mesmo efeito, sem dúvida, devido à similaridade entre suas estruturas e propriedades.

Duarte e Canselier<sup>14</sup> constataram que o efeito provocado por diversos compostos (álcoois alifáticos e cíclicos, fenol e aminas) no ponto nuvem pode ser atribuído, em grande parte, à hidrofobicidade, ao log P e à capacidade de formação de ligações de hidrogênio do analito.

A região experimental foi definida com base na construção dos diagramas de fases temperatura-concentração do tensoativo à con-



**Figura 2.** Efeito dos analitos sobre a curva de separação do tensoativo Simulsol NW 342 (▲ sem aditivo, ■ 1-feniletanol, ● fenol, ○ álcool benzílico, □ 2-feniletanol)

centração constante de 0,20% em massa de soluto. Desta forma, as regiões bifásicas acima de cada curva de separação de fases são favoráveis para realizar os ensaios de extração. As mesmas condições experimentais foram utilizadas para a extração do fenol, álcool benzílico, 1-feniletanol e 2-feniletanol.

Deve-se ressaltar que o agente extrator selecionado para compor os ensaios de extração apresenta um ponto nuvem relativamente baixo, um BHL = 11 que o caracteriza como agente solubilizante, e um bom grau de biodegradabilidade, por não conter anel aromático em sua estrutura molecular.

## Extração dos solutos

### Modelagem dos resultados

O planejamento experimental representa um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um processo<sup>15</sup>. A metodologia experimental, que se assemelha ao sistema de Scheffé<sup>16</sup>, permitiu representar a porcentagem de extração do soluto ( $E\%$ ), a razão volumétrica das fases ( $R_V$ ), o fator de concentração do soluto ( $f_C$ ) e o coeficiente de partição do soluto entre as fases rica e pobre ( $\log K_C$ ) em função da concentração de tensoativo ( $X_{TA}$ ) e da temperatura ( $T$ ).

Após a aplicação de uma correlação empírica quadrática (Equação 5), as equações de modelo e a construção das curvas de iso-resposta foram determinadas. Por meio destas curvas, pode-se identificar de forma simples e eficaz os domínios mais favoráveis para a extração.

$$Y = a_0 + a_1 X_{TA} + a_2 T + a_{12} X_{TA} T + a_{11} X_{TA}^2 + a_{22} T^2 \quad (5)$$

A validade do modelo foi verificada através de gráficos que representam as correlações entre os valores calculados e os experimentais. A condição necessária para a aceitação do modelo foi baseada nos coeficientes angulares e de regressão, próximos a 1.

### Extração do fenol

O tratamento estatístico realizado com os valores experimentais permitiu a obtenção das equações quadráticas 6-9 para as quatro propriedades estudadas ( $E\%$ ,  $R_V$ ,  $f_C$  e  $K_C$ ). As equações para a extração do fenol representaram satisfatoriamente os valores experimentais, permitindo assim seu emprego para a construção das curvas de iso-resposta apresentadas na Figura 3.

$$E\%_F = -8,253 + 10,036 X_{TA} + 2,572 T - 0,517 X_{TA}^2 + 0,016 X_{TA} T - 0,036 T^2 \quad (6)$$

$$R_{VF} = 0,223 + 0,071 X_{TA} - 0,019 T + 0,002 X_{TA}^2 - 0,002 X_{TA} T + 0,000339 T^2 \quad (7)$$

$$f_{CF} = -16,29 - 3,719 X_{TA} + 2,11 T + 0,156 X_{TA}^2 + 0,007 X_{TA} T - 0,028 T^2 \quad (8)$$

$$\log K_{CF} = -0,41 - 0,092 X_{TA} + 0,116 T - 0,00092 X_{TA}^2 + 0,003 X_{TA} T - 0,002 T^2 \quad (9)$$

### Extração do álcool benzílico

O modelo quadrático também foi o que melhor se adaptou aos resultados experimentais da extração do álcool benzílico. As Equações 10-13 foram utilizadas para a construção das superfícies de resposta demonstradas na Figura 4.

$$E\%_{AB} = -78,316 + 12,160 X_{TA} + 4,568 T - 0,464 X_{TA}^2 - 0,044 X_{TA} T - 0,060 T^2 \quad (10)$$

$$R_{VAB} = -0,14 + 0,072 X_{TA} + 0,007 T - 0,0002 X_{TA}^2 - 0,001 X_{TA} T - 0,000084 T^2 \quad (11)$$

$$f_{CAB} = -4,332 - 0,862 X_{TA} + 0,461 T + 0,062 X_{TA}^2 - 0,009 X_{TA} T - 0,002 T^2 \quad (12)$$

$$\log K_{CAB} = -0,47 - 0,033 X_{TA} + 0,06 T + 0,002 X_{TA}^2 + 0,0002 X_{TA} T - 0,0005 T^2 \quad (13)$$

### Extração dos feniletanois

Após a resolução do sistema de equações, o modelo quadrático foi o que melhor representou os parâmetros ( $E\%$ ,  $R_V$ ,  $f_C$  e  $K_C$ ) para o 1-feniletanol e o 2-feniletanol. A comparação entre os valores experimentais e calculados pelas Equações 14-17 e 18-21 para 1F e 2F, respectivamente, foi extremamente satisfatória. Desta forma, estas equações foram utilizadas para a construção dos gráficos mostrados nas Figuras 5 e 6.

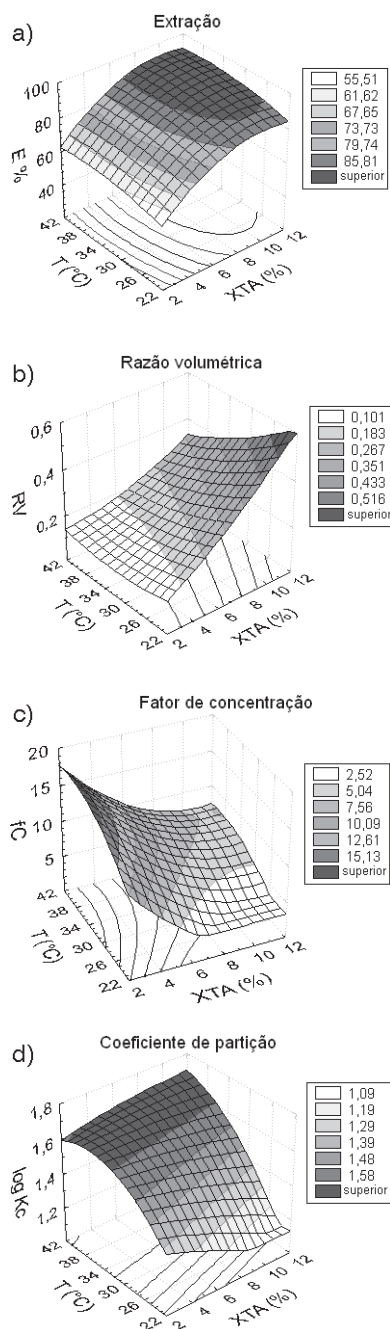
$$E\%_{1F} = -39,177 + 9,631 X_{TA} + 3,056 T - 0,363 X_{TA}^2 - 0,011 X_{TA} T - 0,038 T^2 \quad (14)$$

$$R_{V1F} = 0,117 + 0,045 X_{TA} - 0,005 T + 0,0008 X_{TA}^2 - 0,00084 X_{TA} T + 0,00006 T^2 \quad (15)$$

$$f_{C1F} = -0,459 - 0,789 X_{TA} + 0,318 T + 0,076 X_{TA}^2 - 0,023 X_{TA} T + 0,001 T^2 \quad (16)$$

$$\log K_{C1F} = -0,18 - 0,02 X_{TA} + 0,055 T + 0,001 X_{TA}^2 + 0,0002 X_{TA} T - 0,0005 T^2 \quad (17)$$

$$E\%_{2F} = -53,142 + 9,321 X_{TA} + 4,075 T - 0,353 X_{TA}^2 - 0,006 X_{TA} T - 0,054 T^2 \quad (18)$$



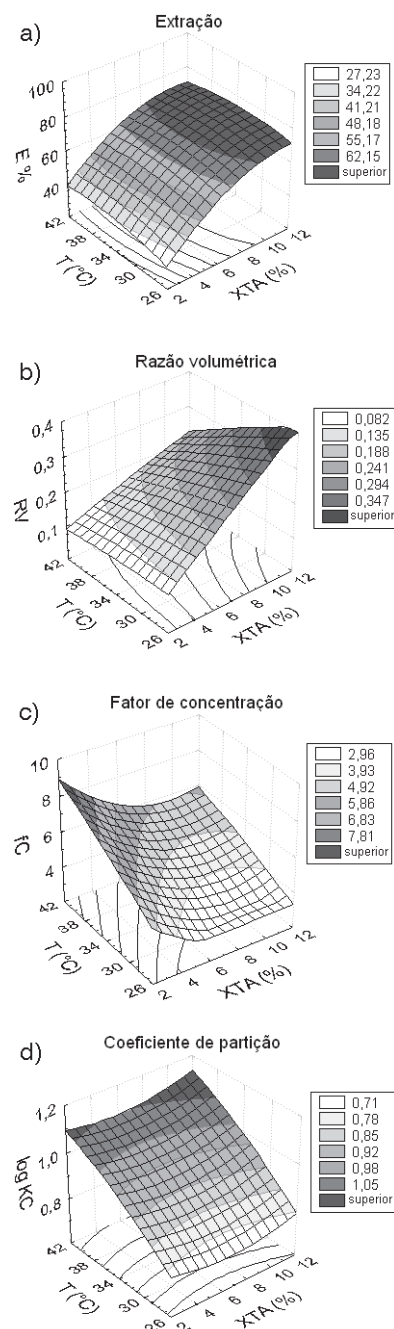
**Figura 3.** Curvas de isoresposta para a extração do fenol obtidas com o modelo quadrático [eqs 6-9]: (a) E%; (b) R<sub>v</sub>; (c) f<sub>c</sub>; (d) log K<sub>c</sub>

$$R_{V2F} = -0,234 + 0,078 * X_{TA} + 0,011 * T + 0,002 * X_{TA}^2 - 0,002 * X_{TA} * T - 0,0000957 * T^2 \quad (19)$$

$$f_{C2F} = -15,577 - 1,454 * X_{TA} + 1,257 * T + 0,063 * X_{TA}^2 - 0,00079 * X_{TA} * T - 0,014 * T^2 \quad (20)$$

$$\log K_{C2F} = -1,727 - 0,075 * X_{TA} + 0,145 * T + 0,003 * X_{TA}^2 + 0,001 * X_{TA} * T - 0,002 * T^2 \quad (21)$$

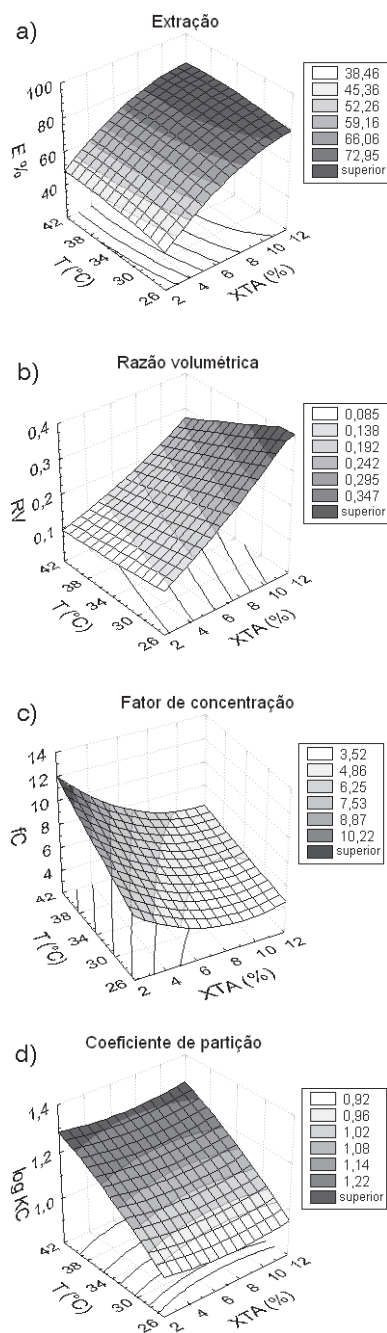
Nas Figuras 3, 4, 5 e 6(a) percebe-se que os percentuais de extração do fenol, álcool benzílico, 1-feniletanol e 2-feniletanol aumentam significativamente à medida que se eleva a concentração de tensoativo. Este mesmo efeito na performance da extração de diversos solutos orgânicos também foi observado recentemente por Barros Neto *et al.*<sup>10</sup>, Haddou *et al.*<sup>11</sup> e Materna e Szymanowski<sup>17</sup>. Por



**Figura 4.** Curvas de isoresposta para a extração do álcool benzílico obtidas com o modelo quadrático [eqs 10-13]: (a) E%; (b) R<sub>v</sub>; (c) f<sub>c</sub>; (d) log K<sub>c</sub>

outro lado, pode-se observar que no intervalo de temperatura estudado a eficiência da extração não sofre grande influência. A quantidade de analito extraída permanece praticamente inalterada com a elevação da temperatura, devido à oposição entre o aumento substancial da concentração do analito nas micelas e a redução do volume da fase rica. Estas observações estão coerentes com os resultados obtidos por Trakultamupatam *et al.*<sup>18</sup>, quando estudaram a remoção de contaminantes aromáticos voláteis (benzeno, tolueno e etilbenzeno) de efluentes, através da extração no ponto nuvem.

As Figuras 3, 4, 5 e 6(b) mostram que a razão volumétrica das fases aumenta consideravelmente quando se trabalha em regiões com altas concentrações de tensoativo por se aproximar da curva de separação de fases. Além disso, constata-se que o aumento da temperatu-

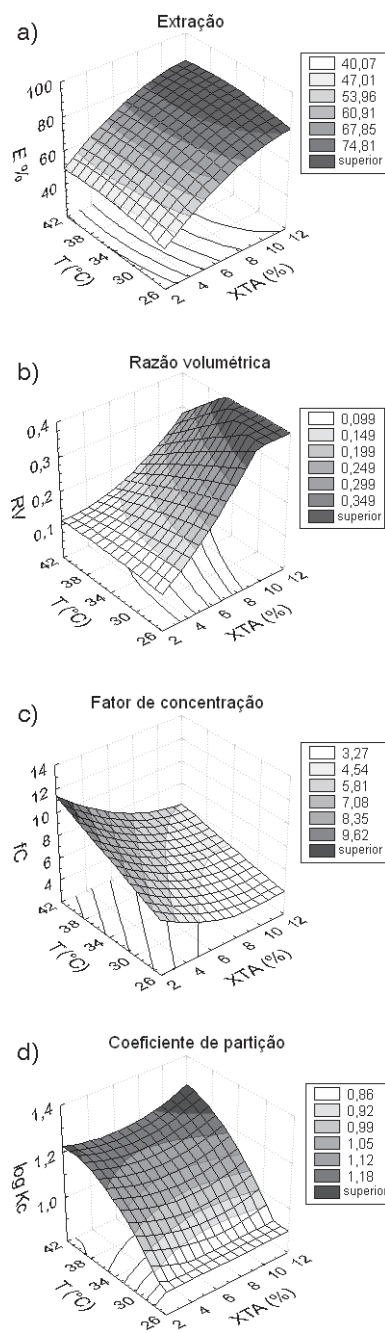


**Figura 5.** Curvas de isoresposta para a extração do 1-feniletanol obtidas com o modelo quadrático [eqs 14-17]: (a) E%; (b)  $R_v$ ; (c)  $f_c$ ; (d)  $\log K_c$

ra provoca a redução de  $R_v$  devido ao rompimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos polares do tensoativo, induzindo a redução da solubilidade das micelas<sup>19</sup>. A quantidade de água presente na fase rica é um parâmetro importante que afeta o fator de concentração e o coeficiente de partição e, conseqüentemente, a performance da extração.

Desta forma, percebe-se nas Figuras 3, 4, 5 e 6(c) que o  $f_c$  aumenta com a elevação da temperatura, devido à redução do volume da fase rica, e diminui com o aumento de  $X_{TA}$ , já que o soluto se distribui em um número maior de micelas.

Levando em consideração a incerteza experimental, percebe-se nas Figuras 3, 4, 5 e 6(d) que os coeficientes de partição,  $K_c$ , dos compostos (F, AB, 1F e 2F) são independentes da concentração em tensoativo. Isto indica que o  $\log K_c$  no processo de extração no pon-



**Figura 6.** Curvas de isoresposta para a extração do 2-feniletanol obtidas com o modelo quadrático [eqs 18-21]: (a) E%; (b)  $R_v$ ; (c)  $f_c$ ; (d)  $\log K_c$

to nuvem apresenta um comportamento similar à técnica de extração com solventes<sup>12,20,21</sup>. Por outro lado, verifica-se que a temperatura influencia substancialmente o  $\log K_c$ , pois o aumento da temperatura promove a desidratação dos grupos hidrofílicos dos agregados micelares devido às atrações inter-micelares que, por sua vez, provocam a formação de uma fase rica mais concentrada e com baixo volume. Este mesmo efeito foi observado por Li e Chen<sup>12</sup> ao trabalharem com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e por Kimchuwani e colaboradores<sup>22</sup> ao extraírem tricloroetileno.

As Figuras 5 e 6 mostram que as propriedades estudadas ( $E\%$ ,  $R_v$ ,  $f_c$  e  $K_c$ ) apresentaram praticamente o mesmo comportamento quando se trataram dos isômeros 1-feniletanol e 2-feniletanol. A similaridade entre suas estruturas e propriedades físicas explica as interações semelhantes que eles apresentaram face ao Simulsol NW 342.

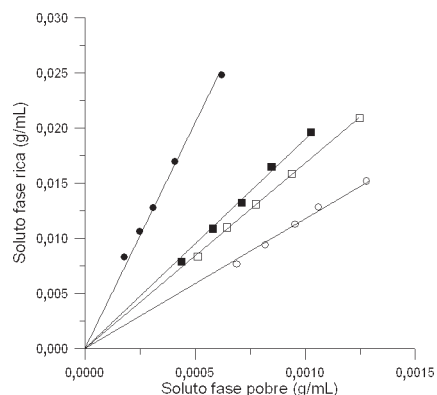


O fenômeno de solubilização micelar acontece, em geral, através da interação entre o analito e a parte hidrófila e/ou hidrófoba da micela. No caso dos solutos estudados, este mecanismo pode ser atribuído à formação de ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxila (OH) do analito e os grupos de óxido de etileno e, possivelmente, de óxido de propileno presentes na região hidrofílica da micela. Por outro lado, dependendo da concentração do analito poder-se-ia inferir uma incorporação do anel aromático do solubilizado na região hidrofóbica da micela<sup>23</sup>.

Vale salientar que todas as equações quadráticas obtidas pelo planejamento experimental apresentaram coeficientes angulares e coeficientes de regressão sempre superiores a 0,986. É importante citar que todas as superfícies de resposta apresentaram pontos situados abaixo da curva de separação dos diagramas de fases. Estes pontos não apresentaram nenhum significado físico.

### Coeficiente de partição

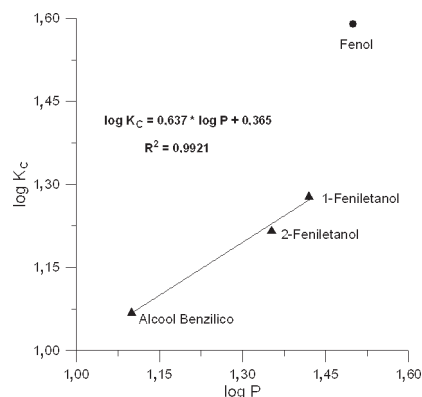
A Figura 7 mostra o equilíbrio de partição dos solutos entre a fase concentrada em micelas e a fase pobre, quando a concentração de tensoativo variou de 2 a 10% em massa e a temperatura foi fixada a 42 °C. Cada isoterma de extração apresentou uma relação linear entre  $[C_s]_{FR}$  versus  $[C_s]_{FP}$ , indicando que as fases rica e pobre não estavam saturadas em soluto. Os valores dos coeficientes de partição diminuíram na seguinte ordem: fenol > 1-feniletanol ~ 2-feniletanol > álcool benzílico. Estes resultados estão coerentes com os valores obtidos através das Figuras 3, 4, 5 e 6(d), nas mesmas condições de concentração de tensoativo e temperatura.



**Figura 7.** Isotermas de partição dos analitos entre as fases rica e pobre,  $T = 42\text{ °C}$  e 0,20% de cada soluto (● fenol -  $\log K_C = 1,59$ , ■ 1-feniletanol -  $\log K_C = 1,28$ , □ 2 feniletanol -  $\log K_C = 1,21$ , ○ álcool benzílico -  $\log K_C = 1,07$ )

No caso dos álcoois cíclicos, a Figura 8 mostra a existência de uma relação linear entre  $\log K_C$  e  $\log P$ . A partir desta correlação, constata-se que o  $\log K_C$  dos analitos, pertencentes a uma mesma classe, indica sua hidrofobicidade na extração no ponto nuvem, ou seja, sua tendência de solubilizar-se nas micelas presentes na fase rica<sup>24</sup>.

O fenol, por ser mais ácido que os álcoois cíclicos, possui maior facilidade de liberar íons  $H^+$  (prótons). Em sua molécula constata-se que a densidade eletrônica entre H e O diminui, enquanto que entre C e O aumenta. Com isso, o próton que prefere ter alta densidade eletrônica fica mais disponível para ser atraído por algum elemento de elétrons livres (por exemplo, os átomos de oxigênio presentes nos grupos OE e OP do tensoativo). Por outro lado, um álcool cíclico comum não apresenta efeito de ressonância, logo, o próton sairá com mais dificuldade. Estas observações juntamente com a hidrofobi-



**Figura 8.** Correlação entre os coeficientes de partição octanol-água (dados da literatura) e os coeficientes de partição fase rica-fase pobre determinados experimentalmente

bicidade e o  $\log P$  do analito explicariam a alta eficiência da extração do fenol no ponto nuvem.

### CONCLUSÃO

Com os resultados apresentados, pode-se observar que o processo de extração no ponto nuvem é uma técnica eficaz para extrair e concentrar diversos compostos orgânicos. Por meio deste estudo, foi possível determinar o efeito provocado por cada substância nas curvas de separação de fases do tensoativo Simulsol NW 342. Além disso, observou-se que a interação do fenol com os agregados micelares é preponderante em relação aos demais compostos estudados.

A utilização da metodologia experimental apresentou-se como uma ferramenta indispensável, pois permitiu correlacionar os dados obtidos experimentalmente através de correlações empíricas. Por meio da construção das curvas de isoresposta, pode-se prever como as variações na composição do sistema afetam os parâmetros ( $E\%$ ,  $R_V$ ,  $f_C$  e  $K_C$ ) que indicam a eficiência da extração. Os resultados confirmam a necessidade de realizar um compromisso entre estes parâmetros, afim de selecionar as condições que permitem obter a melhor performance do processo de extração.

No domínio experimental estudado foi observado que os percentuais de extração e os coeficientes de partição decrescem na seguinte ordem: fenol > 1-feniletanol ~ 2-feniletanol > álcool benzílico. Neste sentido, sugere-se que o processo é seletivo com respeito ao comprimento da cadeia do soluto, embora o melhor resultado obtido refira-se ao composto com maior acidez e solubilidade em água (fenol). Por outro lado, observa-se que a posição do grupo hidroxila não influencia substancialmente a porcentagem de extração.

O estudo das isotermas de extração em função da concentração de tensoativo permitiu determinar os coeficientes de partição dos analitos entre as fases rica e pobre. Através destes resultados verificou-se que existe uma boa aproximação entre os valores de  $\log P$  e  $\log K_C$ , indicando que a extração de compostos homólogos é regida, em grande parte, pela afinidade hidrófoba dos solutos para com os agregados micelares.

### AGRADECIMENTOS

O autor L. J. N. Duarte agradece ao CNPq pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. Nascentes, C. C.; Arruda, M. A. Z.; Maniasso, N.; *Quim. Nova* **2001**, *25*, 483.
2. Tani, H.; Kamidate, T.; Watanabe, H.; *J. Chromatogr., A* **1997**, *780*, 229.
3. Quina, F. H.; Hinze, W. L.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 4150.
4. Hinze, W. L.; Pramauro, E.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1993**, *24*, 133.
5. Carabias-Martínez, R.; Rodríguez-Gonzalo, E.; Moreno-Cordero, B.; Perez-Pavon, J. L.; García-Pinto, C.; Laespada, E. F.; *J. Chromatogr., A* **2000**, *902*, 251.
6. Materna, K.; Milosz, I.; Miesiac, I.; Cote, G.; Szymanowski, J.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2341.
7. Maniasso, N.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 87.
8. Watanabe, H.; Tanaka, H.; *Talanta* **1978**, *25*, 585.
9. Bordier, C.; *J. Biol. Chem.* **1981**, *256*, 1604.
10. Barros Neto, E. L.; Canselier, J. P.; Gourdon C. Em *Solvent Extraction for the 21st Century* (Proceedings of International Solvent Extraction Conference - ISEC'1999), London, 2001, vol. 1, p. 171.
11. Haddou, B.; Canselier, J. P.; Gourdon, C.; *Trans IChemE.* **2003**, *81*, 1185.
12. Li, J-L.; Chen, B-H.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263*, 625.
13. Howard, P. H.; Meylan, W. M.; *Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals*, Lewis Publishers: New York, 1997.
14. Duarte, L. J. N.; Canselier, J. P.; *Colloid Polym. Sci.*, submetido.
15. Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S.; *Statistics for Experiments – an introduction to design, data analysis and model building*, John Wiley & Sons: New York, 1978.
16. Sado, G.; Sado, M. C.; *Les Plans d'Expériences: de l'Expérimentation à l'Assurance Qualité*, Afnor: Paris, 1991.
17. Materna, K.; Szymanowski, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255*, 195.
18. Trakultamupatam, P.; Scamehorn, J. F.; Osuwan, S.; *Sep. Sci. Technol.* **2002**, *37*, 1291.
19. Frankewich, R. P.; Hinze, W. L.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 944.
20. Akita, S.; Takeuchi, H.; *Sep. Sci. Technol.* **1995**, *30*, 833.
21. Akita, S.; Takeuchi, H.; *Sep. Sci. Technol.* **1996**, *31*, 401.
22. Kimchuanit, W.; Osuwan, S.; Scamehorn, J. F.; Harwell, J. H.; Haller, K. J.; *Sep. Sci. Technol.* **2000**, *35*, 1991.
23. Mackay, R. A. Em *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*; Shick, M. J., ed.; Surfactant Science Series 23; Marcel Dekker: New York, 1987, cap. 6.
24. Carabias-Martínez, R.; Rodríguez-Gonzalo, E.; Domínguez-Álvarez, J.; García-Pinto, C.; Hernández-Médez, J.; *J. Chromatogr., A* **2003**, *1005*, 23.