

Determinação da solubilidade das misturas envolvendo ácido bórico, água e cloridrato de piridoxina e a modelagem de dados do equilíbrio sólido – líquido

Daniel Marcondes de Mello¹

Ricardo Francisco Pires²

Sandra Cristina Dantas³

Resumo: O equilíbrio sólido-líquido (ESL) é uma área crucial da termodinâmica que trata da coexistência de fases sólidas e líquidas em um mesmo estado. O conhecimento prévio de dados de solubilidade de um sólido de interesse em um tipo de solvente, é de extrema importância para a indústria química no geral, e para projetos de equipamentos industriais. A avaliação do ESL composto pelo sistema ternário formado por água, ácido bórico e cloridrato de piridoxina, tem como objetivo determinar a influência do cossoluto cloridrato de piridoxina na solubilidade do ácido bórico em diferentes temperaturas e concentrações. Adotou-se uma abordagem experimental, na qual foram realizados experimentos já pré-estabelecidos pela literatura, no intuito de coletar os dados de solubilidade do ácido bórico e, em seguida, aplicar modelos de correlação como os de Heidman e Yaws. Os resultados mostram que tanto a concentração de cloridrato de piridoxina quanto a temperatura tiveram um impacto significativo na solubilidade do ácido bórico. Os modelos correlacionados mostraram excelentes ajustes, com coeficientes de determinação elevados ($R^2 > 0,997$). Conclui-se que os modelos utilizados são eficazes em correlacionar a solubilidade de sistemas complexos, o que pode descrever as condições desse sistema ternário.

Palavras-chave: Equilíbrio sólido-líquido (ESL); Ácido bórico; Cloridrato de piridoxina.

Abstract: Solid-liquid equilibrium (SLE) is a crucial area of thermodynamics that deals with the coexistence of solid and liquid phases in the same state. Prior knowledge of the solubility data of a solid of interest in a specific solute is of utmost importance to the chemical industry in general and for the design of industrial equipment. The evaluation of SLE for the ternary system formed by water, boric acid, and pyridoxine hydrochloride aims to determine the influence of the cosolute pyridoxine hydrochloride on the solubility of boric acid at different temperatures and concentrations. An experimental approach was adopted, in which experiments already established in the literature were conducted to collect boric acid solubility data and subsequently apply correlation models such as those of Heidman and Yaws. The results show that both the concentration of pyridoxine hydrochloride and temperature had a significant impact on the solubility of boric acid. The correlated models showed excellent fits, with high determination coefficients ($R^2 > 0.997$). It is concluded that the models used are effective in correlating the solubility of complex systems, which can describe the conditions of this ternary system.

Keywords: Solid-liquid equilibrium (SLE); Boric acid; Pyridoxine hydrochloride.

INTRODUÇÃO

O equilíbrio sólido-líquido é determinado para compreender como materiais sólidos e líquidos interagem e se comportam sob condições específicas, sendo essencial em diversas áreas da ciência e da engenharia química, como na produção de alimentos, fabricação de medicamentos e produtos químicos, purificação de água e análise de solos e rochas.

¹ UFTM - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, E-mail: daniel.marcondes@hotmail.com

² UFTM - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, E-mail: ricardo.pires@uftm.edu.br

³ UFTM - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, E-mail: sandra.dantas@uftm.edu.br

Além disso, como descrito por Smith (2007), o estudo do equilíbrio sólido-líquido é fundamental para entender como os processos de separação funcionam (como por exemplo o processo de cristalização e adsorção) em muitas das áreas da engenharia química. Ao compreender esse estado termodinâmico, é possível determinar como diferentes materiais se dissolvem em líquidos e como as concentrações de certos componentes podem afetar a solubilidade dos materiais.

Seguindo a linha de trabalho publicado por Pires (2011), essa pesquisa visa o estudo das misturas de sais de interesse a indústria química, neste caso, o ácido bórico. Assim, decidiu-se contribuir para a obtenção de dados experimentais desse ácido em misturas que contenham um eletrólito em concentrações conhecidas.

De acordo com Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), a modelagem de equilíbrio sólido-líquido é uma ferramenta essencial na engenharia química, pois fornece as bases para o desenvolvimento de processos de separação e extração, que são a espinha dorsal de muitas operações industriais.

A combinação de ácido bórico e vitamina B6 em formulações cosméticas pode oferecer benefícios significativos para a saúde da pele. Como descrito pelo estudo de Köse et al (2015), o ácido bórico possui propriedades antissépticas e antifúngicas, sendo assim eficaz no tratamento de infecções cutâneas e na prevenção de irritações. Já a vitamina B6, ou piridoxina, desempenha um papel crucial na manutenção da saúde da pele, auxiliando na produção de colágeno e elastina, o que contribui para a firmeza e elasticidade cutânea.

Portanto, a integração desses dois componentes em produtos cosméticos pode resultar em formulações que promovem a regeneração da pele, melhoram sua textura e oferecem proteção contra agentes infecciosos.

OBJETIVOS

Determinar experimentalmente a solubilidade do ácido bórico em água, comparando os resultados obtidos com os valores reportados na literatura para avaliar os desvios, e validar o procedimento experimental adotado. Adicionalmente, propõe-se analisar a influência do cloridrato de piridoxina como co-soluto no equilíbrio sólido-líquido do ácido bórico em água, no sistema ternário constituído por água, ácido bórico e cloridrato de piridoxina.

Com os valores experimentais obtidos, pretende-se examinar o comportamento do sistema, focando nas variações da solubilidade do ácido bórico em função das diferentes concentrações de cloridrato de piridoxina e nas temperaturas de 298,15K, 308,15K e 318,15K. A partir desses dados experimentais, será realizada a determinação dos parâmetros de correlação para os modelos de Heidman e Yaws.

Por fim, será avaliada a precisão dos modelos em relação aos valores obtidos empiricamente para a solubilidade do ácido bórico na presença do eletrólito. A análise incluirá observações estatísticas para avaliar a adequação dos modelos, considerando as variações de concentração e temperatura, a fim de estabelecer uma correlação consistente entre os modelos teóricos e os dados experimentais

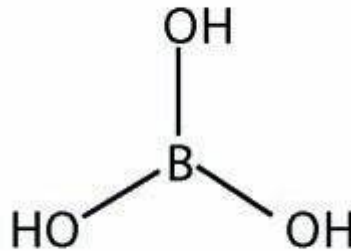
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ÁCIDO BÓRICO

O ácido bórico, é um ácido fraco que, existe principalmente como uma pequena molécula não carregada. Devido ao seu comportamento como ácido de Lewis, o ácido bórico forma complexos com aminoácidos, ácidos carboxílicos, carboidratos, nucleotídeos e vitaminas através de reações de esterificação. Esses complexos podem ser monoésteres ou diésteres, sendo que a formação de diésteres gera estruturas mais estáveis e com carga negativa, especialmente em pH básico, como descrito por Köse et al., (2015). Além disso, esse ácido desempenha um papel importante na indústria química, sendo amplamente utilizado devido às suas propriedades versáteis.

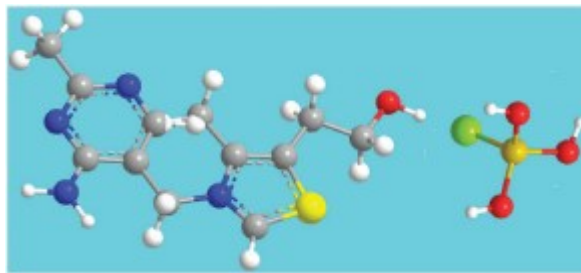
Segundo Cotton, Wilkinson e Gaus (1995), o ácido bórico e os boratos são amplamente utilizados em várias aplicações industriais, incluindo a produção de vidro e cerâmica, onde melhoram a durabilidade e a resistência ao choque térmico. Além disso, o ácido bórico serve como um retardante de chamas crucial e é utilizado na fabricação de fibra de vidro, antissépticos e conservantes.

Figura 1 – Estrutura molecular do ácido bórico



Fonte: Boric acid: a simple molecule of physiologic, therapeutic and prebiotic significance, 2015

Figura 2 – Complexo formado por ácido bórico + piridoxina - bis(pyridoxine)borate



Fonte: Boric acid: a simple molecule of physiologic, therapeutic and prebiotic significance, 2015

CLORIDRATO DE PIRIDOXINA

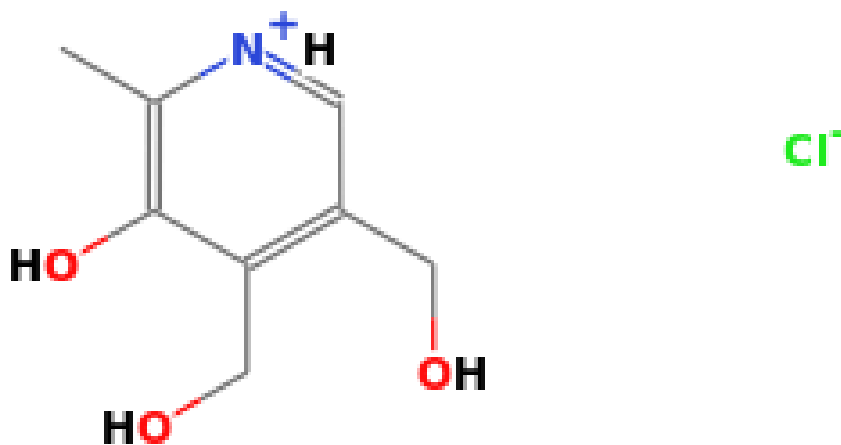
O cloridrato de piridoxina, uma forma ativa de vitamina B6, desempenha um papel vital em diversas funções metabólicas e fisiológicas no corpo humano. Ele atua como uma coenzima em várias reações enzimáticas essenciais, incluindo o metabolismo de aminoácidos e a síntese de neurotransmissores como a serotonina e dopamina. Além disso, a vitamina B6 é crucial para a produção de hemoglobina, a regulação do metabolismo do glicogênio, e o funcionamento adequado do sistema imunológico, onde auxilia na produção de anticorpos e citocinas, como relatado por Mikkelsen et al., (2023).

A piridoxina (H₃P) é baseada em um anel de piridina com substituintes hidroxila, metil e hidroximetil. Devido a essa estrutura, é conhecida por ser um agente complexante adequado com ácidos de Lewis, interagindo através do oxigênio fenólico e dos átomos de nitrogênio piridínico, e em alguns casos, através dos grupos

hidroximetil. Um complexo de borato estável em água de piridoxina foi relatado pela primeira vez por Scudi et al. em 1940, e a complexação com ácido bórico foi posteriormente utilizada na purificação e isolamento da vitamina B6. Esse tipo de complexação demonstra a versatilidade da piridoxina na formação de complexos estáveis, o que é relevante tanto para a química analítica quanto para aplicações terapêuticas.

Em resumo, conforme Combs Jr. (2008) prescreve em seus estudos sobre vitaminas, a vitamina B6 tem papel precursor em reações químicas específicas o tornando relevante em processos industriais mais amplos, como a síntese de polímeros e estabilização de compostos orgânicos.

Figura 3 – Fórmula estrutural da molécula de Cloridrato de Piridoxina



Fonte: NIST Standard Reference Database 69: *NIST Chemistry WebBook*

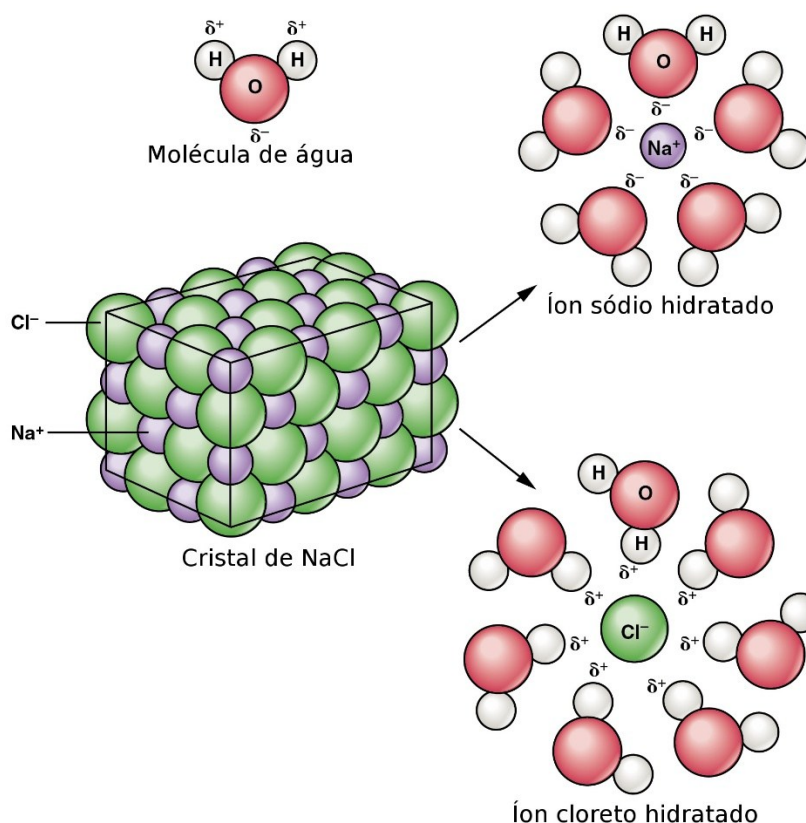
SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS IÔNICOS

Conforme os autores Solomons e Fryhle (2012) descreveram, a dissolução de sólidos iônicos em solventes polares, como a água, ocorre principalmente porque o solvente pode estabilizar os íons separados através de interações eletrostáticas. Essas interações diminuem a energia do sistema, facilitando a dissolução. Assim, a solubilidade está relacionada às forças entre os íons no sólido e as forças entre os íons e as moléculas do solvente, sendo influenciada por fatores como a temperatura e a estrutura cristalina do soluto. Portanto, é importante destacar para a compreensão da solubilidade de sólidos iônicos, os processos de hidratação e solvatação.

A hidratação, é o processo no qual as moléculas de água interagem com os íons de um sólido iônico à medida que este se dissolve em água. Quando um sólido iônico é colocado em água, as ligações iônicas que mantêm os íons juntos na estrutura cristalina são rompidas, liberando os íons positivos (cátions) e negativos (ânions) na solução. As moléculas de água, devido à sua grande polaridade, desempenham um papel fundamental nesse processo. O átomo de oxigênio, que possui uma carga parcial negativa, é atraído pelos cátions, enquanto os átomos de hidrogênio, que possuem cargas parciais positivas, são atraídos pelos ânions.

Como resultado, as moléculas de água se organizam ao redor dos íons, formando uma camada de hidratação que estabiliza esses íons na solução. Essa interação diminui a tendência dos íons se recombinarem e retornarem à fase sólida, promovendo a dissolução contínua do sólido iônico. Esse processo de hidratação é essencial para a solubilidade dos compostos iônicos em água, pois reduz a energia livre do sistema e facilita a manutenção dos íons em solução, aumentando a solubilidade do sólido.

Figura 4 – Dissolução de um sólido iônico em água, descrevendo a hidratação dos cátions e ânions pela água.



Fonte: Ilustração por Anatomia e Fisiologia, 2013

EQUILÍBRIO SÓLIDO LÍQUIDO E AS EQUAÇÕES RACIONAIS

De acordo com Prausnitz et al. (1999), o produto de solubilidade K_{sp} de um eletrólito, pode ser calculado a partir das energias livres de Gibbs de formação das espécies sólidas e dissolvidas em solução na temperatura de interesse. Para os íons e eletrólitos em solução, o estado padrão é definido em termos de molalidade, sob condições fixas de pressão e temperatura. No caso do sólido e do solvente, o estado padrão é a fase pura, também na temperatura e pressão de interesse. Esse método é fundamental para a determinação precisa da solubilidade em sistemas complexos, permitindo previsões baseadas em fundamentos termodinâmicos. O valor de K_{sp} pode ser obtido a partir de dados tabulados das energias livres de Gibbs dessas espécies

$$\ln K_{sp}(T_r) = - \frac{\Delta G(T_r)}{RT_r} \quad (1)$$

Sendo que $\ln K_{sp}$, ΔG , R e T correspondem a: logaritmo natural da solubilidade, variação da energia livre de Gibbs para a dissolução do soluto, constante universal dos gases, temperatura absoluta, respectivamente.

Segundo os estudos de Pires (2011), para se obter a equação racional do equilíbrio sólido-líquido aplicada a eletrólitos, a equação que correlaciona os valores do logaritmo natural do produto da solubilidade em função da molalidade do eletrólito é a seguinte:

$$\ln K_{sp}(T) = v \cdot \ln m_{MX} + v \cdot \ln \gamma_{MX} \quad (2)$$

Sendo m_{MX} a molalidade do eletrólito e γ_{MX} o coeficiente de atividade do eletrólito.

Partindo da definição de Prausnitz, sobre o produto da solubilidade sendo calculado a partir da energia livre de Gibbs, podemos correlacionar K_{sp} em termos de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Ao substituir na equação 1 temos:

$$\ln K_{sp}(T) = + \frac{\Delta H(T)}{RT} - \frac{T\Delta S(T)}{R} \quad (4)$$

A partir da equação 4, pode-se aplicar a equação de Gibbs-Helmholtz, para poder estabelecer uma dependência da solubilidade com a temperatura:

$$\ln K_{sp}(T) = \ln K_{sp}(T_r) - \frac{\Delta H^\theta(T_r)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \int_{T_r}^T \left[\frac{\Delta C_p^0(T) dT}{T^2} \right] dT \quad (5)$$

Se a dependência de ΔC_p^0 com a temperatura não for conhecida, ou então, a diferença entre a T do sistema com a T_r (temperatura de referência = 298,15K) for pequena, pode-se assumir que ΔC_p^0 é constante. Sabendo-se disso, é possível rearranjar a equação 5 de tal maneira:

$$\ln K_{sp}(T) = \ln K_{sp}(T_r) + \frac{\Delta H^\theta(T_r)}{RT_r} - \frac{\Delta H^\theta(T_r)}{RT} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta C_p^0(T_r)}{R} \ln T - \frac{\Delta C_p^0(T_r)}{R} \ln T_r + \frac{\Delta C_p^0(T_r) T_r}{RT} - \frac{\Delta C_p^0(T_r)}{R} \quad (6)$$

Rearranjando a equação acima, fazendo as substituições necessárias e substituindo a equação 2:

$$\ln m_{MX} = \ln K_{sp}(T_r) + \frac{\Delta H^\theta(T_r)}{vRT} - \frac{\Delta C_p^0(T_r)}{vRT} \cdot \ln T_r - \frac{\Delta C_p^0(T_r)}{vR} - \frac{\ln \gamma_{MX}}{v} + \left(\frac{\Delta C_p^0(T_r) T_r}{vR} - \frac{\Delta H^\theta(T_r)}{vR} \right) \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta C_p^0(T_r)}{vRT} \cdot \ln T \quad (7)$$

A forma final, simplificada, é expressa como:

$$\ln m_{MX} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T \quad (8)$$

Chama-se A o termo: $\ln K_{sp}(T_r) + \frac{\Delta H^\theta(T_r)}{vRT} - \frac{\Delta C_p^0(T_r)}{vRT} \cdot \ln T_r - \frac{\Delta C_p^0(T_r)}{vR} - \frac{\ln \gamma_{MX}}{v}$

Chama-se B o termo: $\left(\frac{\Delta C_p^0(T_r) T_r}{vR} - \frac{\Delta H^\theta(T_r)}{vR} \right)$

Chama-se C o termo: $\frac{\Delta C_p^0(T_r)}{vRT}$

Assim, demonstra-se o processo para derivar uma equação lógica e consistente para correlacionar dados de equilíbrio sólido-líquido em sistemas que envolvem eletrólitos.

AS CORRELAÇÕES DE HEIDMAN E YAWS

A abordagem acima já foi utilizado amplamente pela literatura, como o trabalho realizado por Tsonopoulos (2001) em sua publicação de solubilidades de hidrocarbonetos em água, e o estudo de equilíbrio de fases de sólidos iônicos por Freire et al. (2010).

Essas equações correlacionam e ajustam os dados empíricos da solubilidade, em função da temperatura. Elas foram desenvolvidas por Heidman et al. (1985) e Yaws et al. (1993). Essas equações são apresentadas a seguir:

$$\ln m = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T \quad (9)$$

$$\log m = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad (10)$$

Sendo:

m = molalidade do eletrólito na solução;

T = temperatura em Kelvin, do sistema em equilíbrio sólido-líquido.

Para este trabalho, será necessário realizar ajustes nas correlações previamente desenvolvidas. Ao analisar as equações 9 e 10, observa-se que elas consideram apenas a temperatura como o principal fator determinante na solubilidade do soluto. Contudo, modificações foram realizadas para introduzir os efeitos das concentrações de eletrólitos secundários presentes na mistura eletrolítica dos solventes nas equações de Heidman e Yaws. Essas modificações têm como objetivo não apenas considerar o efeito da temperatura, mas também integrar as concentrações dos eletrólitos secundários, como sais ou vitaminas, na modelagem da solubilidade, proporcionando uma análise mais precisa.

Em ambas as equações 9 e 10, o parâmetro foi alterado para:

$$A = A' \cdot C_1 \quad (11)$$

Sendo:

C_1 = Concentração mássica do eletrólito insaturado no sistema

Assim, ficaremos então com as seguintes equações:

$$\ln m = A' \cdot C_1 + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T \quad (12)$$

$$\log m = A' \cdot C_1 + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad (13)$$

METODOLOGIA

Para a realização do experimento e encontrar os valores experimentais de solubilidade, do sistema cloridrato de piridoxina + ácido bórico + água, foram utilizados os seguintes materiais:

- Erlenmeyer 50mL;
- Balão volumétrico 100mL;
- Bureta;
- Célula de equilíbrio 50mL;
- Banho termostatizado TECNAL TE-2005;
- Agitador magnético TECNAL;
- Balança de precisão;
- Ácido Bórico com alto grau de pureza;
- Cloridrato de Piridoxina;
- D-Manitol;
- Hidróxido de Sódio;
- Água destilada;

A unidade experimental foi composta por células de equilíbrio encamisadas. Estas células tinham a função de permanecer em agitação magnética por um determinado tempo, separar as fases imiscíveis por decantação para análise posterior de titulação do ácido bórico presente em cada uma das amostras. A temperatura da célula foi cuidadosamente controlada por um banho termostatizado, que manteve a temperatura estável ao longo de todo o processo de agitação e decantação. O sistema foi montado conforme a Figura 5.

Figura 5 – Célula de equilíbrio em banho termostático.



Fonte: Do autor, 2024

Foi desenvolvido sistemas contendo 3%, 5% e 7% em massa do cloridrato de piridoxina na água, nas temperaturas de 298,15K, 308,15K e 318,15K. A cada uma dessas misturas foi adicionado ácido bórico até ocorrer a presença de corpo de fundo desse ácido.

Baseando-se em trabalhos anteriores da literatura, nos quais foram utilizados dos sistemas compostos por água + ácido bórico + cloridrato de tiamina, foi direcionado um tempo de agitação de 3 horas e de mais 3 horas de decantação, para que a solução pudesse atingir o equilíbrio termodinâmico sólido-líquido, e que também garantisse a entropia máxima do sistema escolhido. O tempo de estudos anteriores foi escolhido para a reprodução dos dados da literatura em laboratório, e para a execução desta pesquisa.

Após passados os tempos de agitação e decantação, foram realizadas cuidadosas amostragens de 2mL de solução, garantindo que a parte sólida permanecesse intocável na parte inferior da célula, para então, executar a titulação da amostra utilizando NaOH e manitol, e em sequência, determinar a quantidade de ácido bórico que se solubilizou na solução de água com cloridrato de piridoxina.

Para a obtenção dos parâmetros mencionados, foi utilizado o software STATISTICA. Para a resolução das equações 12 e 13, fez-se o uso do método da minimização dos quadrados dos resíduos. Para isso, o método utilizado foi o de

Levenberg-Marquardt com um grau de confiança de 98%, garantindo uma precisão otimizada na determinação dos valores ajustados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

COMPROVANDO RESULTADOS DA LITERATURA

No intuito de comprovar o tempo de agitação e tempo de decantação do sistema, foi realizado um experimento com o sistema ácido bórico + água para levantar dados de solubilidade e comparar com a literatura. O valor de solubilidade do ácido em água foi obtido (gramas de ácido / 100 gramas de água) na temperatura de 298,15K, e comparado com valores obtidos por Pires (2011) conforme a tabela 1.

Tabela 1 – Solubilidade do ácido bórico no sistema contendo ácido bórico + água

<i>T (K)</i>	<i>AUTOR (2024)</i>	<i>PIRES (2011)</i>	
	$C_1(\text{g H}_3\text{BO}_3/100\text{g H}_2\text{O})$	$C_2(\text{g H}_3\text{BO}_3/100\text{g H}_2\text{O})$	Desvios Relativos (%)
298,15	4,6836 ± 0,0945	4,8617	3,804

Fonte: Do autor, 2024

Observando o desvio entre os trabalhos, é possível determinar que o método empregado, utilizando o mesmo tempo de agitação e decantação de estudos anteriores, foi validado por apresentar bastante concordância entre os resultados obtidos com os dados de trabalhos anteriores.

SISTEMA CONTENDO ÁGUA + ÁCIDO BÓRICO + CLORIDRATO DE PIRIDOXINA

Seguiu-se a mesma metodologia adotada anteriormente, porém, acrescentou-se pequenas concentrações conhecidas de cloridrato de piridoxina de 3%, 5% e 7% ao sistema. Além disso, variou-se a temperatura para os valores de 298,15K, 308,15K e 318,15K; durante todo o experimento do sistema ternário, mantiveram-se padrões os valores de agitação e decantação, idênticos ao utilizado no sistema binário.

Para o sistema estudado de água + ácido bórico + cloridrato de piridoxina, em nenhuma das temperaturas e concentrações avaliadas ocorreram mais de uma fase líquida ou mais de uma fase sólida, assegurando o ESL.

A tabela 2 a seguir, retrata os dados adquiridos experimentalmente de solubilidade do ácido bórico contendo o cossoluto na solução. Nesta tabela, reportam-

se os valores experimentais obtidos para as concentrações de cloridrato de piridoxina (em % mássica), a temperatura utilizada (Kelvin), e a massa solubilizada de ácido bórico no sistema.

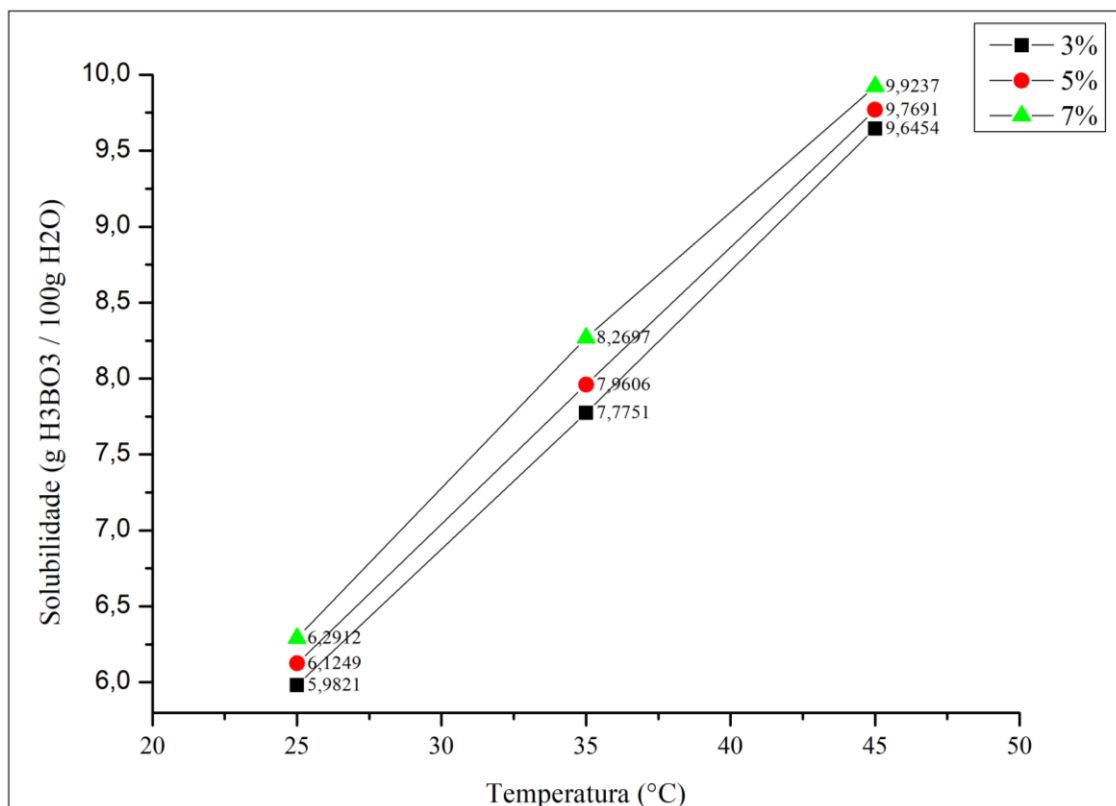
Tabela 2 - Solubilidade do ácido bórico no sistema contendo ácido bórico+piridoxina+água

T (K)	Concentração mássica piridoxina (%)	(g H ₃ BO ₃ /100g H ₂ O)
298,15	3	5,9820
	5	6,1249
	7	6,2912
308,15	3	7,7751
	5	7,9606
	7	8,2697
318,15	3	9,6454
	5	9,7691
	7	9,9237

Fonte: Do autor, 2024

Analisando os resultados obtidos na tabela 2, é possível verificar que há um aumento na solubilidade de ácido bórico conforme se aumenta a concentração de cloridrato de piridoxina na solução. Suspeita-se que isso ocorra devido a complexação do ácido bórico, que é realizada pela molécula de cloridrato de piridoxina, como descrito por Köse et al. (2014).

Figura 6 - Dados de solubilidade obtidos no experimento em função das concentrações de cloridrato de piridoxina



Fonte: Do autor, 2024

Nota-se que a diferença na solubilidade entre 3% e 5% é menor em comparação com a diferença entre 5% e 7%, especialmente em temperaturas mais altas. Isso pode indicar uma interação mais forte ou mais eficiente do cloridrato de piridoxina com o ácido bórico em concentrações mais elevadas.

A solubilidade do ácido bórico também, sofre acréscimo com o aumento da temperatura em todas as concentrações de cloridrato de piridoxina. Isso é típico de muitos sistemas, onde a solubilidade de um soluto em um solvente aumenta conforme a elevação da temperatura.

Resumidamente, o gráfico sugere que tanto a temperatura quanto a concentração de cloridrato de piridoxina, influenciam positivamente na solubilidade do ácido bórico em água.

RESULTADOS DOS AJUSTES PELOS MODELOS DE HEIDMAN E YAWS

Os valores obtidos para os parâmetros, seus respectivos desvios padrões e os coeficientes de correlação para os ajustes de Heidman e Yaws, aplicados ao sistema

cloridrato de piridoxina (1) + ácido bórico (2) + água (3), são apresentados respectivamente na tabela 3 e tabela 5.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros do modelo de Heidman

Ajuste de Heidman		
Parâmetros	Valores	Desvios
A	1,1710	0,3376
B	-1795,5510	54,5315
C	1,3664	0,0310

R² = 0,997

Fonte: Do autor, 2024

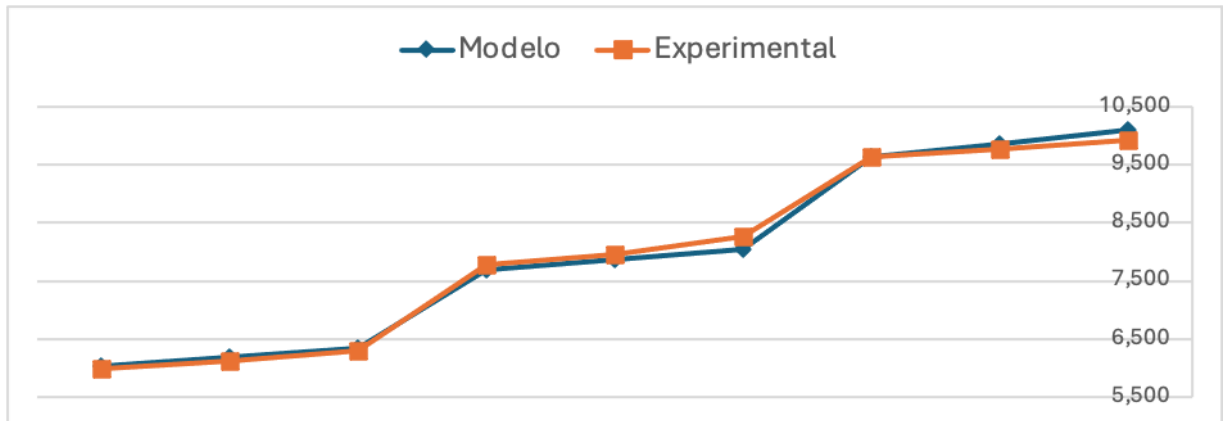
Os valores ajustados dos parâmetros A, B e C apresentaram desvios padrões significativamente menores do que os próprios valores estimados, o que, em termos probabilísticos, indica uma alta confiança nos ajustes realizados. Pode-se afirmar também, que o modelo explica 99,7% da variação observada nos dados experimentais, demonstrando uma excelente correlação entre os valores dos parâmetros aos valores obtidos em laboratório. Isso indica que o modelo correlaciona bem o comportamento do sistema estudado.

Tabela 4 – Valores preditos com ajuste de Heidman x Valores reais

Valores reais	Valores do modelo	Resíduos
5,9820	6,0393	-0,0095
6,1249	6,1824	-0,0093
6,2912	6,3289	-0,0059
7,7751	7,6814	0,0121
7,9606	7,8635	0,0122
8,2697	8,0498	0,0269
9,6454	9,6369	0,0008
9,7691	9,8652	-0,0097
9,9237	10,0990	-0,0175

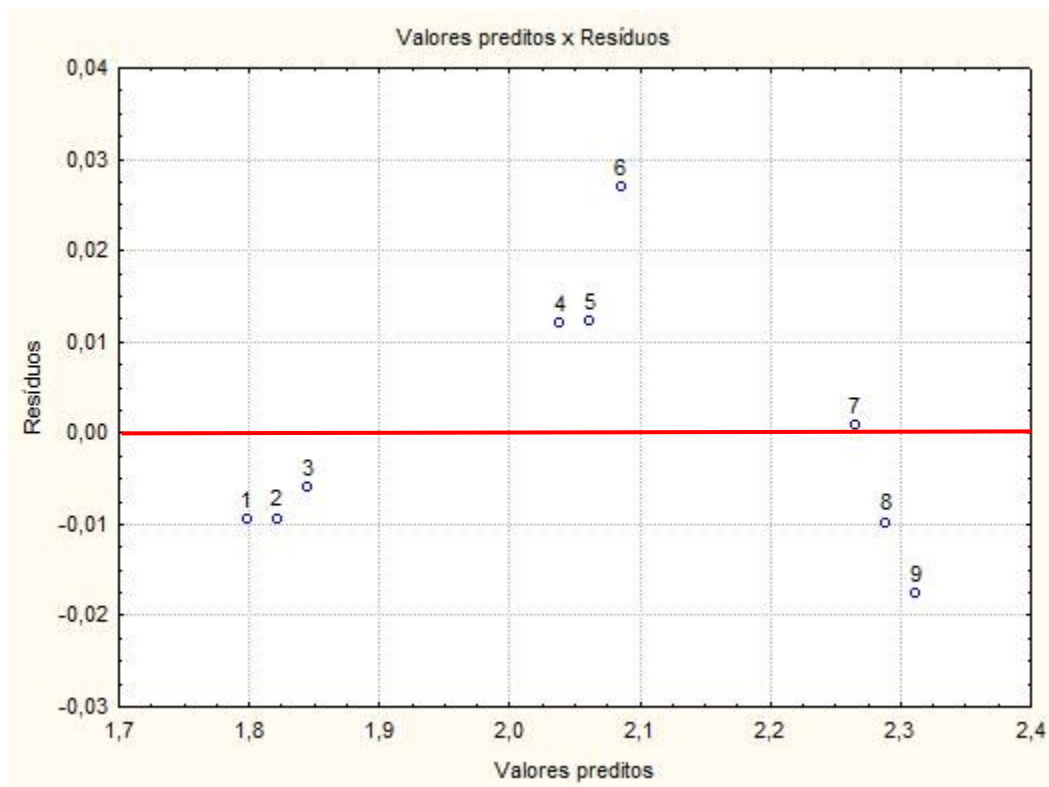
Fonte: Do autor, 2024

Figura 7 - Dados de solubilidade obtidos no experimento x Solubilidade do modelo



Fonte: Do autor, 2024

Figura 8 – Valores preditos pelo modelo de Heidman x Resíduos



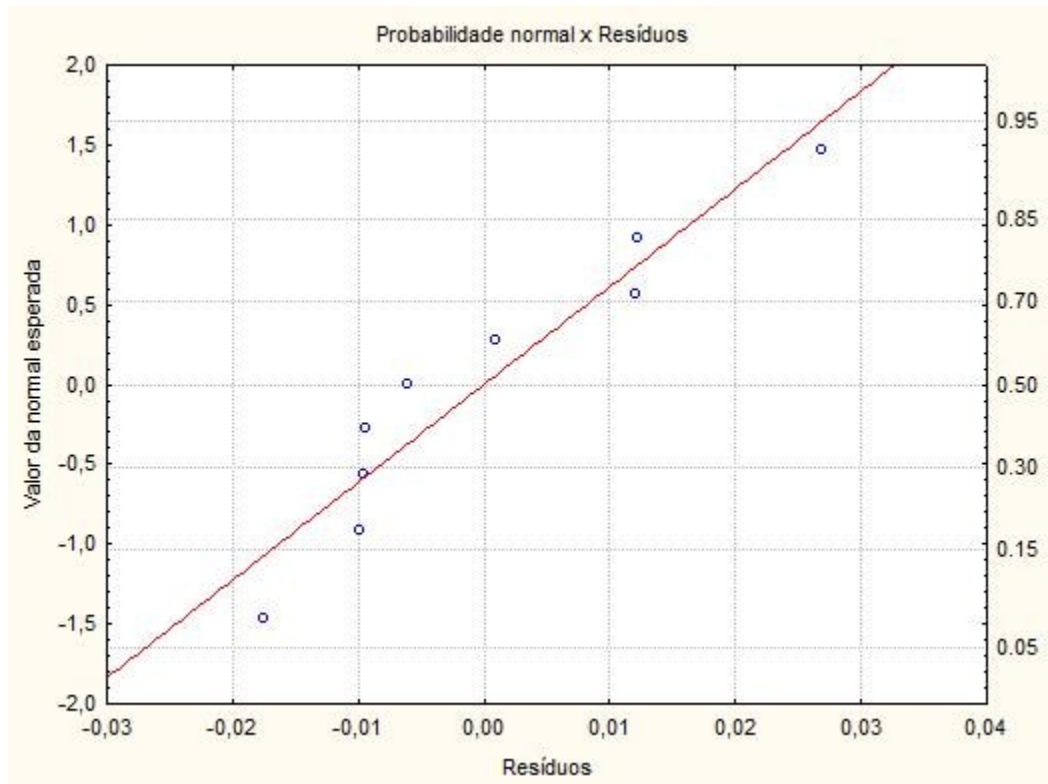
Fonte: Do autor, 2024

O modelo de ajuste de Heidman é, de modo geral bastante preciso, com a maioria dos resíduos sendo muito pequenos e distribuídos aleatoriamente ao redor de zero. A ausência de um padrão claro nos resíduos sugere que o modelo está bem ajustado aos dados, sem viés sistemático. No entanto, os resíduos maiores nos últimos dados sugerem que pode haver uma pequena perda de precisão em valores

extremos, o que pode justificar uma análise mais aprofundada ou ajustes adicionais ao modelo nessa faixa. Não pode se afirmar que essa variação foi causada por conta do ajuste do modelo.

Outra forma de garantir a validade e a confiabilidade das análises realizadas, é verificar se os resíduos do modelo seguem uma distribuição normal. Essa verificação é importante porque muitos métodos estatísticos dependem da suposição de que os erros do modelo são normalmente distribuídos, o que influencia diretamente a precisão das inferências feitas.

Figura 9 – Valor da normal esperada x resíduos



Fonte: Do autor, 2024

O gráfico de probabilidade normal mostra que os resíduos do modelo estão, em grande parte, distribuídos normalmente, o que sugere que o modelo é adequado e que as inferências feitas a partir dele são confiáveis.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros do modelo de Yaws

Ajuste de Yaws		
Parâmetros	Valores	Desvios
A	0,5082	0,1017
B	1498,4119	19,5775
C	-378817,9002	5960,0019

R² = 0,998

Fonte: Do autor, 2024

No modelo de Yaws, os valores ajustados dos parâmetros A, B e C também apresentaram desvios padrões pequenos em comparação com os valores estimados, indicando alta confiabilidade nos ajustes realizados. Com um R² de 0,998, o modelo explica 99,8% da variação observada, confirmando uma excelente correlação entre os valores preditos e os dados experimentais, reforçando a robustez do modelo ao sistema.

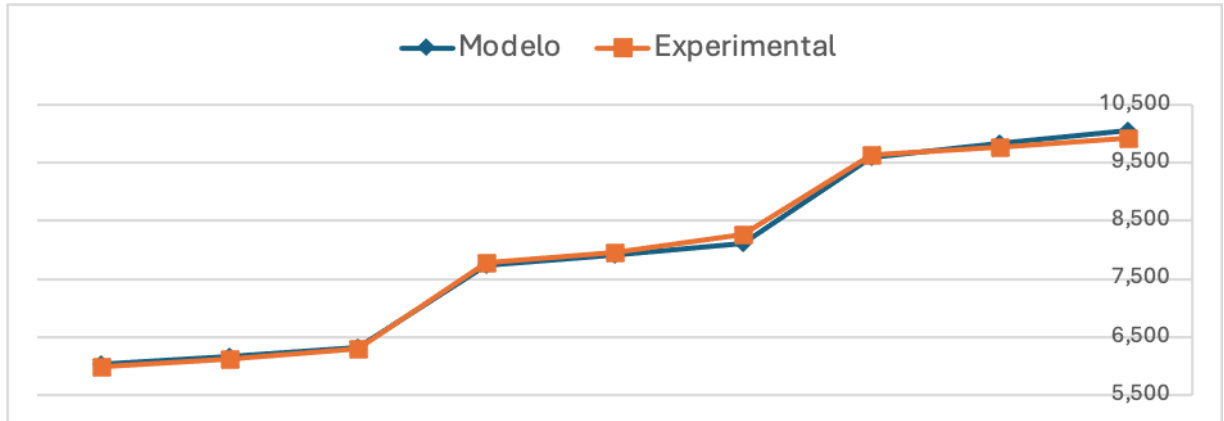
Tabela 6 – Valores preditos com ajuste de Yaws x Valores reais

Valores reais	Valores preditos	Resíduos
5,9820	6,0181	-0,0361
6,1249	6,1606	-0,0357
6,2912	6,3065	-0,0153
7,7751	7,7351	0,0399
7,9606	7,9182	0,0423
8,2697	8,1058	0,1638
9,6454	9,6044	0,0409
9,7691	9,8318	-0,0627
9,9230	10,0647	-0,1410

Fonte: Do autor, 2024

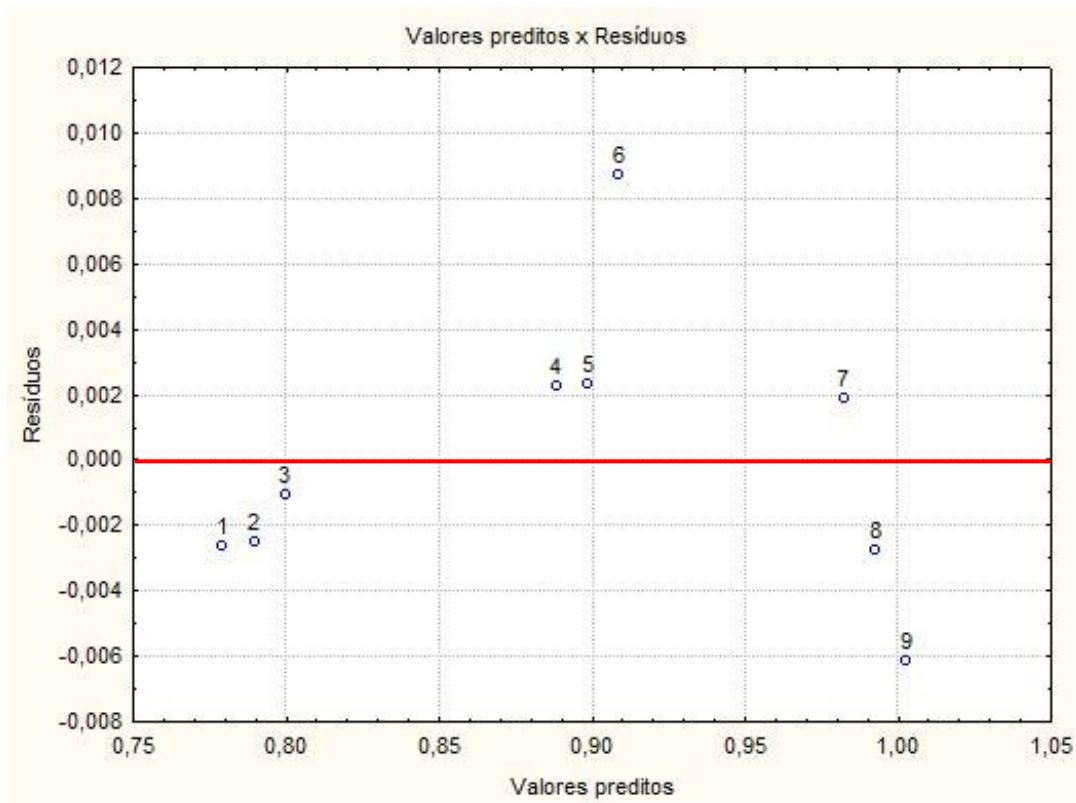
Seguindo a mesma tendência do modelo anterior, o modelo de Yaws também sugere que os resíduos estão dispostos da mesma forma seguindo a distribuição normal. O que infere que o modelo seja adequado, e as inferências a partir deles são confiáveis.

Figura 10 - Dados de solubilidade obtidos no experimento x Solubilidade do modelo



Fonte: Do autor, 2024

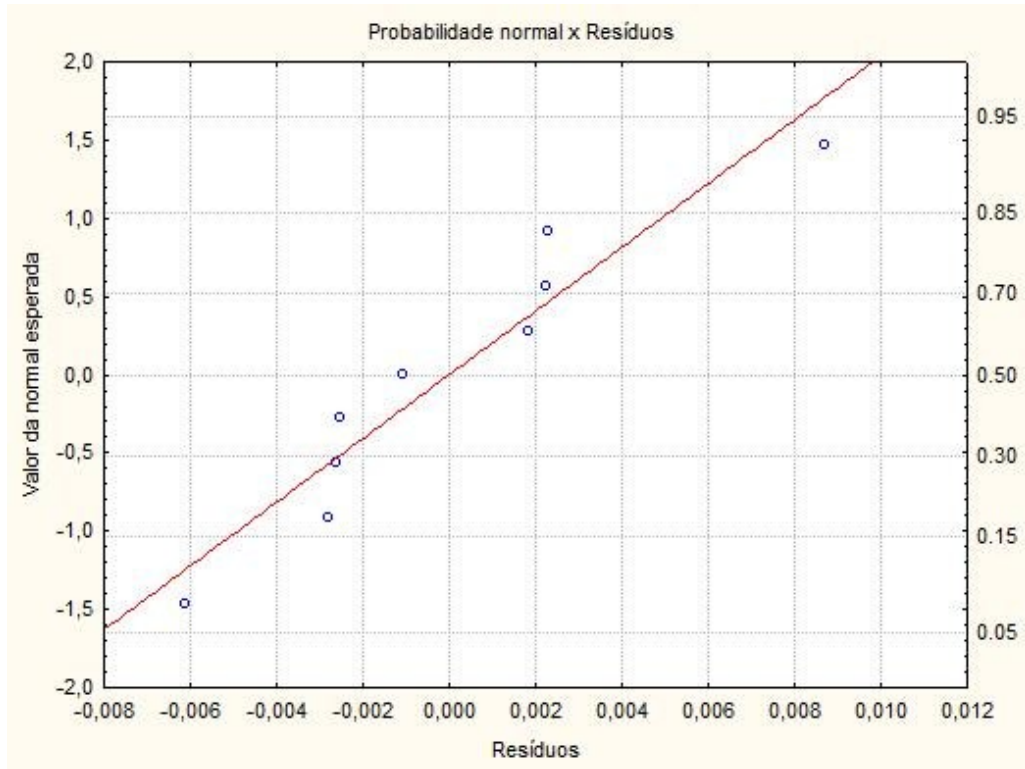
Figura 11 – Valores preditos pelo modelo de Yaws x Resíduos



Fonte: Do autor, 2024

Assim como o modelo de Heidman, a ausência de uma tendência linear ou curvilínea indica que o modelo captura bem a variabilidade dos dados sem introduzir erros estruturais. Isso já era esperado, visto que ambos os modelos se ajustam com muita precisão aos dados.

Figura 12 – Valor da normal esperada x resíduos



Fonte: Do autor, 2024

Seguindo a mesma tendência do modelo anterior, o modelo de Yaws também sugere que os resíduos estão dispostos da mesma forma seguindo a distribuição normal. O que infere que o modelo seja adequado, e as inferências a partir deles são confiáveis.

CONCLUSÃO

A comparação dos dados experimentais com os valores da literatura, como os apresentados por Pires (2011), confirmou a confiabilidade dos resultados obtidos em laboratório, com um desvio relativo de apenas 3,804%, o que ressalta a precisão dos procedimentos experimentais adotados.

Ao expandir o estudo para o sistema ternário contendo água, ácido bórico e cloridrato de piridoxina, observou-se um aumento consistente na solubilidade do ácido bórico com o aumento da temperatura, e com o aumento da concentração do eletrólito. Conclui-se que o cossoluto cloridrato de piridoxina favorece a solubilização do ácido bórico em água, supõe-se que isso ocorra por conta da complexação da molécula de ácido bórico com o eletrólito, como descrito por Köse.

Os modelos de Heidman e Yaws foram aplicados para ajustar os dados experimentais, e ambos demonstraram uma excelente capacidade de correlação e adequação dos valores, com coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,997 para o modelo de Heidman, e (R^2) superior a 0,998 para o modelo de Yaws. Esses modelos explicam pelo menos 99,7% da variação observada, confirmando um ótimo ajuste aos valores obtidos em laboratório.

E por fim, os parâmetros ajustados apresentaram desvios padrões pequenos, indicando alta confiabilidade e precisão nos modelos. As análises dos resíduos também confirmam a adequação dos modelos, com uma distribuição normal dos resíduos que sugere a ausência de viés sistemático nos ajustes.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Físico-química*. v. 1, 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

COMBS, G. F., Jr. *The vitamins: fundamental aspects in nutrition and health*. 3. ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2008.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; GAUS, P. L. *Basic inorganic chemistry*. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 1995.

FREIRE, M. G. et al. Solubility of non-aromatic ionic liquids in water and correlation using a QSPR approach. *Fluid Phase Equilibria*, v. 1, p. xx-xx, 2010.

KÖSE, D. A.; ZUMREOGLU-KARAN, B. Boric acid: a simple molecule of physiologic, therapeutic and prebiotic significance. *Pure and Applied Chemistry*, v. 1, p. xx-xx, 2015.

KÖSE, D. A. et al. Boric acid complexes with thiamine (vitamin B1) and pyridoxine (vitamin B6). *Inorganica Chimica Acta*, v. 1, p. xx-xx, 2014.

MIKKELSEN, K.; DARGAHI, N.; FRASER, S.; APOSTOLOPOULOS, V. High-dose vitamin B6 (pyridoxine) displays strong anti-inflammatory properties in lipopolysaccharide-stimulated monocytes. *Biomedicines*, v. 1, p. xx-xx, 2023.

MULLIN, J. W. *Crystallization*. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001.

OLIVEIRA, M. L. N. *Estudo experimental da solubilidade de alguns ácidos em misturas hidroalcoólicas*. 2009. 322 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

PIRES, R. F. *Contribuição ao estudo do comportamento da solubilidade dos ácidos bórico, benzóico e salicílico em misturas eletrolíticas*. 2011. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

ScientiaTec

PIRES, R. F. *Determinação experimental da solubilidade de eletrólitos em solventes puros e em misturas de solventes*. 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999.

SMITH, J. M. et al. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

TSONOPOULOS, C. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of hydrocarbons and water. *Fluid Phase Equilibria*, v. 1, p. xx-xx, 2001.