

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODOS E APARELHO PARA A REMOÇÃO SELETIVA DE CONSTITUINTES DE EXTRATOS AQUOSOS DE TABACO"**.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

5                   Vários métodos relacionados à fabricação de tabaco reconstituído, usando um extrato aquoso de tabaco foram descritos. Como exemplos, vide patentes US nºs 1.016.844; 3.760.815; 3.847.163; 3.386.449 e 4.674.519. Vários métodos para ajustar os teores de extratos vegetais de tabaco também foram descritos. Por exemplo, a patente US nº 3.616.801 descreve como colocar partes da planta de tabaco em contato  
10 com água para obter um extrato aquoso de tabaco, tratar o dito extrato a fim de ajustar o teor de certos íons metálicos e recombina o extrato aquoso de tabaco tratado com as partes de tabaco extraídas. A patente nº US 5.810.020 descreve um processo para desnitrificar material de tabaco, onde um solvente orgânico que compreende um éter de coroa é usado para extrair certos constituintes de uma solução aquosa de componentes solúveis de tabaco. As patentes US nºs 4.153.063; 5.119.835 e 5.497.792 descrevem o uso de solventes supercríticos para remover alcaloides tais como nicotina do tabaco.

**SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

São descritos métodos e aparelhos aperfeiçoados para a separação seletiva de constituintes específicos de extratos da planta de tabaco. Este pedido de patente descreve, dentre outras coisas, métodos e aparelhos para a remoção econômica e seletiva de constituintes específicos de extratos aquosos de tabaco. Por exemplo, um método para reduzir seletivamente a quantidade de nitrosaminas específicas do tabaco (TSNA) de um extrato aquoso de tabaco compreende colocar o extrato em contato com  
20 um agente de adsorção seletiva de TSNA. Como aqui utilizado, um agente de adsorção seletiva de TSNA é um agente que adsorve seletivamente compostos de TSNA até um grau substancialmente maior do que outros constituintes de extrato aquoso de tabaco, tais como alcaloides. O agente de adsorção seletiva de TSNA tem, de preferência, um índice de seletividade de TSNA maior do que 2, mais preferivelmente maior do que 4, e  
25 ainda mais preferivelmente, maior do que cerca de 8.

O agente de adsorção seletiva de TSNA pode ser um polímero de resina poroso. O polímero de resina poroso pode ser fornecido na forma de pérolas. A resina

pode ser uma resina macrorreticular. De preferência, a resina é uma resina de copolímero de estireno-divinil-benzeno foi reticulada no estado expandido. As variedades preferidas dessa resina têm uma estrutura de poros que engloba macroporos e também microporos, isto é, ela tem cavidades relativamente maiores e canais da ordem de 100s  
5 de angstroms no diâmetro, que ramificam em cavidades menores. Estes poros menores têm, de preferência, um diâmetro médio menor do que 100 angstroms, por exemplo, cerca de 30-60 angstroms, ou cerca de 40-50 angstroms, tal como cerca de 46 angstroms.

Além disso, um método para reduzir seletivamente a quantidade de íons  
10 metálicos específicos (por exemplo, cádmio) de um extrato aquoso de tabaco compreende colocar o extrato em contato com um agente de adsorção seletiva de metal. Um agente de adsorção seletiva de metal pode ser uma resina funcionalizada, por exemplo, na forma de pérolas. A resina pode ser uma resina de polímero tal como uma resina de estireno-divinil-benzeno que foi reticulada no estado expandido e com grupos  
15 funcionais ligantes de metal incorporados na resina. A resina funcionalizada pode conter grupos funcionais ligantes de metal, tal como um grupo funcional quelante. Um tipo preferido de grupo funcional quelante é um grupo funcional iminodiacetato.

Os métodos acima podem incluir também as etapas de fabricar um extrato aquoso de tabaco, tais como partes de planta de tabaco retalhadas, coletar as partes da  
20 planta de tabaco, e colocar as partes da planta de tabaco em contato com uma solução aquosa, tal como água. Os métodos acima podem incluir também uma etapa de concentrar o extrato aquoso de tabaco. As etapas do método acima podem ser combinadas como parte de um método de processamento que inclui etapas para a remoção seletiva de uma pluralidade de constituintes de um extrato aquoso de tabaco. Além  
25 disso, os métodos podem ser combinados de tal modo que as etapas de colocar o extrato de tabaco concentrado em contato com uma pluralidade de agentes de adsorção seletiva possam ser combinadas em uma única etapa de colocar o extrato e tabaco em contato com um leito misto de agentes de adsorção seletiva, uma série de agentes seletivos distribuídos ao longo do comprimento de um vaso de contato com a resina, ou  
30 em uma série de vasos conectados cada um contendo um agente de adsorção seletiva.

Alternativamente, o extrato aquoso de tabaco pode ser colocado em contato com um ou mais agentes de adsorção seletiva em uma ou mais etapas do proces-

so em batelada, nas quais o extrato e o(s) agente(s) são colocados em contato em um vaso, de tal modo que o agente não forme um leito. Por exemplo, o agente e o extrato podem entrar em contato em um vaso e submetidos a uma mistura ou agitação suficiente para manter o agente em suspensão, mas de preferência não tão vigorosamente de modo a causar espumação. O(s) agente(s) e o extrato são então separados por um método apropriado tal como filtração ou deixando o agente decantar, o que pode ser acelerado por centrifugação.

Alternativamente, um arranjo contracorrente pode ser utilizado na etapa de contato. Em tal arranjo, o extrato aquoso de tabaco e o(s) agente(s) de adsorção seletiva são introduzidos a partir de partes opostas de um vaso. Por exemplo, o extrato aquoso de tabaco pode ser introduzido em uma parte superior de um vaso, enquanto que o agente de adsorção seletiva pode ser introduzido continuamente em uma parte inferior do vaso, de tal modo que a vazão do agente atinja um fluxo no filtro através do extrato e seja coletado pelo topo do vaso ou perto dele, e o extrato seja coletado pelo fundo do vaso ou perto dele. Alternativamente, o extrato aquoso de tabaco pode ser introduzido em uma parte inferior de um vaso, enquanto que um agente de adsorção seletiva pode ser introduzido em uma parte superior do vaso, e a vazão ascendente do extrato aquoso de tabaco pode ser mantida de tal modo que o agente de adsorção seletiva escoar para baixo através do extrato, de tal modo que o agente possa ser coletado pela parte do fundo do vaso ou perto dela, enquanto que o extrato é coletado pela parte do topo do vaso ou perto dela.

Pode ser vantajoso passar o extrato simultaneamente através de uma pluralidade de vasos de contato, que podem ser conectados em série ou em paralelo. Em tal sistema, pode ser vantajoso também manter inúmeros vasos fora de serviço, que podem ser aproximadamente iguais ao número de vasos em serviço, e que podem estar em um modo sobressalente ou regenerador.

De preferência, o extrato aquoso de tabaco e o agente de adsorção seletiva são colocados em contato em um vaso de contato que tem uma razão de comprimento para diâmetro menor do que cerca de 2 para 1.

### 30 **DESCRIÇÃO DETALHADA DE MODALIDADES PREFERIDAS**

Ao separar materiais de fumo de plantas tais como tabaco, materiais reconstituídos podem ser fabricados separando um extrato solúvel da parte insolúvel da

planta. As partes solúvel e insolúvel podem ser processadas separadamente e subsequentemente podem ser re combinadas em um produto acabado. Tal material reconstituído pode ser usado em várias partes de um artigo de fumo e podem ser mescladas com tabaco natural e/ou outros materiais. Ao processar a parte solúvel, pode ser desejável separar constituintes específicos, por exemplo, para uso em outras aplicações ou para mudar as características do produto reconstituído. Vide, por exemplo, as patentes comumente pertencentes US nºs 3.616.801 e 5.339.838, que são aqui incorporadas como referência em sua totalidade.

Um extrato aquoso de planta de tabaco pode ser criado de qualquer maneira apropriada reconhecida na técnica. Por exemplo, por um método que compreende colocar o material de planta de tabaco em contato com água, tal como água filtrada, água destilada, água desmineralizada, água de torneira comum, ou uma solução aquosa. Aditivos, incluindo ácidos, bases, sais, tampões, e/ou solventes miscíveis com água, tais como álcoois, podem ser adicionados à água para modificar a extração de componentes apropriados do tabaco.

O tabaco é usualmente secado ou curado antes do processamento. O tabaco é usualmente cortado ou picado até um tamanho pequeno antes de preparar um extrato. Alternativamente, ou adicionalmente, pequenos pedaços e poeira de material de planta de tabaco, que podem ser produzidos no processamento de tabaco, podem ser usados para fabricar um extrato aquoso de tabaco. O material de tabaco é colocado em contato com água ou uma solução aquosa em um recipiente por um período de tempo durante o qual a mistura pode ser mexida ou agitada de outra forma, tal como girando o recipiente. As temperatura e pressão da mistura podem ser controladas para otimizar o processo de extração. Por exemplo, a temperatura da água ou da solução aquosa pode ser maior do que cerca de 38°C (cerca de 100 °F), tal como cerca de 43°C a cerca de 60°C (cerca de 110 °F a cerca de 140 °F), mas de preferência menor ou igual à temperatura de ebulição da solução. Uma temperatura preferida é cerca de 46-52 °C (cerca de 115-125 °F), por exemplo, cerca de 49°C (cerca de 120°F). Quando uma solução com temperatura elevada é desejada, a mistura pode ser aquecida durante o período de extração, ou a solução pode ser aquecida antes de entrar em contato com o material da planta. Caso desejado, o extrato pode ser mantido em uma temperatura elevada durante a extração e/ou processamento.

O extrato aquoso líquido, incluindo a parte solúvel do tabaco, pode ser separado das frações insolúveis da mistura por qualquer método apropriado, tal como decantação, filtração ou centrifugação. Por exemplo, as frações líquida e sólida podem ser separadas decantando o extrato líquido depois que a parte insolúvel foi deixada decantar, o que pode ser auxiliado girando a mistura, tal como em um tambor, por prensagem da mistura, por centrifugação, tal como em uma centrífuga do tipo balde ou tipo cesta, por uma combinação ou sequência dessas etapas e similares. Um tipo preferido de centrífuga para a separação do extrato líquido das partes insolúveis do tabaco inclui uma centrífuga do tipo cesta, tal como aquela fabricada por Alfa-Laval. Depois da separação, mas antes da concentração do extrato, o extrato pode ser referido como um extrato pré-concentração.

Nos métodos aqui descritos, o extrato aquoso é, de preferência, concentrado. A quantidade de constituintes solúveis de tabaco em um extrato aquoso antes da concentração pode ser afetada por vários fatores, por exemplo, a razão de solução aquosa para material de tabaco na extração, as partes relativas folha e haste, tempo, temperatura, pressão, e outras condições de extração. A concentração do extrato pode ser realizada por qualquer método apropriado; e os exemplos incluem evaporação e osmose reversa. De preferência, o extrato pode ser concentrado economicamente por evaporação do solvente aquoso. A evaporação pode ser acelerada expondo o extrato a uma pressão baixada e/ou temperatura aumentada e por um aparelho que aumenta a área superficial exposta do solvente, tal como um vaso rotativo.

Tipicamente, o extrato é mantido em uma temperatura elevada, tal como cerca de 43°C a cerca de 60°C (cerca de 110 °F a cerca de 140 °F), de preferência, cerca de 49°C (cerca de 120 °F). As características do extrato aquoso de tabaco podem causar um aumento na viscosidade do extrato em temperaturas mais altas, de tal modo temperaturas mais baixas possam melhorar o processamento do fluxo e capacidade de adsorção do extrato. Agitar ou misturar de outra forma constantemente o extrato, tal como em um vaso em um aparelho rotativo pode ser vantajoso. Tal agitação é, de preferência, suficiente para impedir a formação de um gel no extrato e não é, de preferência, tão intensa de modo a causar a espumação do extrato.

O grau de concentração em um extrato pode ser medido por uma série de métodos, tal como densidade e índice de refração. Para uso nos presentes métodos, o

extrato pode ser, de preferência, concentrado em um fator de cerca de 1.5x, 2x ou 3x-5x, por exemplo, o extrato pode ser concentrado até um peso específico de cerca de 1,2 g/mL a cerca de 1,35 g/ml a cerca de 43°C até cerca de 60°C (cerca de 110° F até cerca de 140 °F), por exemplo, cerca de 1,28 g/ml.

## 5 Remoção Seletiva de Nitrosaminas Específicas de Tabaco (TSNA) de Extrato Aquoso de Tabaco

As propriedades preferidas de agentes de adsorção seletiva TSNA que são eficazes em remover seletivamente TSNA de extratos aquosos de tabaco foram identificadas. Como aqui utilizado, o termo "TSNA" inclui os compostos 4-(metil-nitrosamino)-1-(3-piridil)-1-butanona (NNK) N'-nitrososornicotina (NNN), N'-nitrosoanabasina (NAB), e N'-nitrosoanatabina (NAT). Assim sendo, por exemplo, um método para reduzir seletivamente a quantidade de uma ou mais destas TSNA a partir de um extrato aquoso de tabaco pode compreender colocar o extrato em contato com um agente de adsorção seletiva de TSNA. Embora adsorventes inespecíficos, tais como carvão ativado, possam remover compostos orgânicos tais como TSNA de uma solução aquosa, adsorventes com uma combinação de propriedades preferidas demonstraram ser surpreendentemente seletivos e eficazes.

Os agentes de adsorção seletiva de TSNA preferidos incluem pérolas de resinas de copolímero altamente reticulado não-iônico de estireno ou alquil-estireno e divinil-benzeno e/ou trivinil-benzeno. Um agente que compreende pérolas de resina de estireno-divinil-benzeno halo-alquilada, pós-reticulada em um estado expandido, usando um catalisador de Friedel-Crafts, é preferido. Tais resinas estão descritas na patente nº US 5.079.274, e referências lá citadas, que são aqui incorporadas como referência em sua totalidade.

Um agente de adsorção seletiva de TSNA pode ser uma resina não-iônica de estireno-divinil-benzeno macroporosa ou macrorreticular. Uma resina macrorreticular tem poros relativamente maiores, da ordem de centenas de angstroms, que se ramificam em poros menores e canais, sendo que os poros menores têm diâmetros da ordem de dezenas de angstroms. Assim sendo, um agente de adsorção seletiva de TSNA tem, de preferência, uma alta área superficial interna que compreende uma ampla distribuição de tamanhos de poros. Um agente de adsorção seletiva de TSNA pode ser caracterizado por um tamanho de poro menor do que cerca de 100 angstroms, ou menor do que cerca

de 50 angstroms (por exemplo, cerca de 46 angstroms). A área superficial interna do agente de adsorção seletiva de TSNA pode ficar na faixa entre cerca de 300 m<sup>2</sup>/g e mais preferivelmente pelo menos cerca de 1.000 m<sup>2</sup>/g ou maior, mais preferivelmente cerca de 1.100 m<sup>2</sup>/g. Uma porosidade total (volume do poros específico de partícula) de  
5 cerca de 1,15 cm<sup>3</sup>/g ou maior, também é preferido. Uma resina de agente de adsorção seletiva de TSNA tem um tamanho de partícula entre cerca de 20 e 50 mesh e uma resistência ao esmagamento maior do que cerca de 500 (g/pérola), indicando uma resina altamente reticulada.

Um agente de adsorção seletiva de TSNA preferido que compreende resina de estireno-divinil-benzeno pode ter um peso específico sólido de pelo menos cerca de 1,2  
10 g/cm<sup>3</sup>, por exemplo, cerca de 1,24 g/cm<sup>3</sup>, uma densidade aparente de pelo menos cerca de 0,3 g/cm<sup>3</sup>, por exemplo, cerca de 0,35 g/cm<sup>3</sup>, e um peso específico de partícula de 0,50 g/cm<sup>3</sup>. Tal resina pode ter uma fração de vazios de cerca de 0,7, por exemplo, 0,71, com uma fração de vazios aparente de cerca de 0,3, por exemplo, 0,31 e uma  
15 fração de vazios de partícula de cerca de 0,6, por exemplo, 0,59. O volume de poros específico de partícula dessa resina pode ser de pelo menos cerca de 1,1 cm<sup>3</sup>/g, por exemplo, cerca de 1,17 cm<sup>3</sup>/g. O tamanho de partícula é, de preferência, de tal modo que o diâmetro médio de Sauter possa ser cerca de 0,7 mm, embora o diâmetro numérico médio possa ser cerca de 0,65 mm e maior do que cerca de 70% das partículas  
20 podem ter um diâmetro entre 0,5 mm e 0,8 mm.

Um exemplo preferido de uma resina que tem as propriedades preferidas de um agente de adsorção seletiva de TSNA é Dowex™ Optipore™ L493, (também denotado XUS-43493 pelo fabricante, e denotado V493 quando preparado para aplicações em fase gasosa), fabricado pela The Dow Chemical Corporation. Purolite™ MN-200 é similar a  
25 Dowex™ Optipore™ L493 de algumas maneiras, e em outro exemplo de um agente de adsorção seletiva de TSNA. Como um outro exemplo, uma resina de polímero de éster acrílico capaz de remover compostos de TSNA a partir de extrato aquoso de tabaco é Rohm and Haas XAD-7. Dentre as resinas poliméricas exemplificativas, uma resina que tem características de Dowex™ Optipore™ L493 é preferida sobre Rohm and Haas  
30 XAD-7 para a remoção seletiva de TSNA. Considerando-se o texto precedente, as propriedades preferidas adicionais de um agente de adsorção seletiva de TSNA podem ser determinadas examinando as características físicas destes produtos.

Sem pretender ficar atado à teoria, acredita-se que o mecanismo pelo qual a redução de TSNA ocorre seja por interação hidrofóbica acoplada com classificação molecular. Acredita-se que a composição química do adsorvente e as características estruturais contribuem para a eficácia e seletividade. Assim sendo, um agente de adsorção seletiva de TSNA é, de preferência, não-iônico e compreende poros que são seletivos em tamanho para moléculas de TSNA. As características preferidas precedentes e os produtos comerciais são ilustrativos e não-limitativos ou exaustivos. Um agente seletivo de TSNA não precisa ser um dos exemplos ou ter cada característica preferida. Entretanto, os agentes de adsorção seletiva de TSNA preferidos para uso nos presentes métodos devem ter geralmente uma pluralidade de características que são similares às características dos agentes preferidos exemplificativos.

As características do extrato colocado em contato com um agente de adsorção seletiva podem ter um efeito sobre a adsorção de constituintes selecionados. Por exemplo, aumentar a concentração de TSNA aumenta a capacidade de adsorção de agentes de adsorção seletiva de TSNA. Temperaturas mais altas diminuem a capacidade de adsorção de agentes de adsorção seletiva de TSNA. Entretanto, a viscosidade de um extrato concentrado de tabaco pode ser fortemente afetada pela temperatura, e a viscosidade pode afetar as taxas de adsorção. Simplesmente como uma orientação, uma temperatura de cerca de 49°C (cerca de 120 °F) pode ser preferida, ou pode servir como um ponto de partida para otimização. Uma temperatura ótima pode ser determinada pelos versados nas técnicas, dependendo das condições do extrato e do arranjo do aparelho para equilibrar os requisitos de manter uma viscosidade apropriada para processamento, e ao mesmo tempo, proporcionando a capacidade de adsorção.

O pH do extrato pode influenciar a seletividade de agentes de adsorção seletiva de TSNA. Um pH mais alto favorece geralmente a adsorção de bases orgânicas tais como aminas. Um pH mais baixo favorece geralmente a adsorção de ácidos orgânicos tais como fenóis. Uma faixa de pH de cerca de 5 a cerca de 7, por exemplo, cerca de 5,7 a cerca de 6,1 é tipicamente preferida.

Um agente de adsorção seletiva de TSNA é definido como um agente que remove eficazmente compostos de TSNA de um extrato de tabaco, e remove compostos de TSNA até um grau maior do que ele remove outros compostos. Por exemplo, um agente de adsorção seletiva de TSNA de preferência TSNA de extratos até um grau



maior do que outros componentes orgânicos presentes no extrato aquoso de tabaco. Os compostos exemplificativos contra os quais a seletividade no extrato de tabaco pode ser medida são alcaloides, açúcares redutores, e amônia solúvel.

- Uma medida da eficácia de um material para remover TSNA de extrato aquoso de tabaco pode ser determinada por uma medição direta da redução de compostos de TSNA usando uma quantidade padronizada de adsorvente sob condições padronizadas. Por exemplo, a concentração de compostos de TSNA e outros compostos pode ser determinada em uma amostra de extrato aquoso de tabaco concentrado não-tratado, usando um procedimento quantitativo reconhecido. Para medir a capacidade de adsorção, uma amostra (35 mL) de extrato concentrado (por exemplo, a cerca de 1,25 g/cm<sup>3</sup>) é deixada entrar em equilíbrio em uma temperatura que é consistente com o processamento do extrato de tabaco, tal como cerca de 43°C a cerca de 60°C (cerca de 110°F a cerca de 140°F), na presença de 1 g de material adsorvente sob condições de mistura ou agitação constantes suficientes para manter o adsorvente em suspensão, tal como colocando o extrato e o material adsorvente em um frasco sobre uma placa giratória. A concentração de compostos de TSNA totais é comparada para o extrato tratado e não-tratado. Um índice de capacidade de adsorção de TSNA em uma escala de 0 a 100 pode ser definido tomando a porcentagem de compostos de TSNA totais removidos de 35 ml de extrato aquoso de tabaco concentrado por 1 g de agente.
- Um agente de adsorção seletiva de TSNA para uso nos presentes métodos deve ter, de preferência, um índice de capacidade de adsorção maior do que cerca de 50. Os agentes de adsorção seletiva de TSNA com índices de capacidade de adsorção maiores do que cerca de 70 são preferidos, e os agentes com índices de cerca de 80 ou mais são mais preferidos.
- Um índice de seletividade para agentes seletivos de TSNA pode ser definido usando um procedimento que se segue. O nível de compostos de TSNA totais e o nível de compostos alcaloides é determinado em uma amostra de extrato aquoso de tabaco concentrado. Uma amostra do extrato aquoso de tabaco concentrado (35 mL) é colocada em contato com o agente (1 g) em uma temperatura que é consistente com o processamento desse extrato, por exemplo, cerca de 43°C a cerca de 60°C (cerca de 110°F a cerca de 140°F), com agitação constante. A mistura é deixada entrar em equilíbrio. O agente é separado do extrato aquoso de tabaco concentrado, e o nível de com-

postos de e o nível de compostos alcaloides é determinado novamente no extrato aquoso de tabaco concentrado. O índice de seletividade de TSNA é definido como a porcentagem de redução no nível de todos compostos de TSNA em 35 mL de extrato aquoso de tabaco concentrado por 1 g de agente a 43°C (110 °F) dividido pela redução percentual de alcaloides. Como uma ilustração, um agente que reduz o nível de TSNA em 80% e o nível de alcaloides em 10% tem um índice de seletividade de TSNA de 8. Um agente de adsorção seletiva de TSNA, de acordo com o uso em questão, tem de preferência um índice de seletividade de TSNA de pelo menos cerca de 2, de preferência maior do que cerca de 4 e mais preferivelmente pelo menos cerca de 8 (por exemplo, maior do que 20, 30, 40, 50, ou 60  $\pm$ 5).

A este respeito, um agente seletivo de TSNA com as características da resina Dowex™ Optipore™ L493 (ou V493) demonstrou ter substancialmente maior eficácia e seletividade combinadas para TSNA do que resinas alternativas tais como Rohm and Haas XAD-7 ou adsorventes com propósito genérico. As características médias comparativas destas partículas de resina estão resumidas na Tabela 1.

Vantajosamente, o agente de adsorção seletiva de TSNA pode ter um índice de capacidade de adsorção de TSNA de cerca de 70 ou mais e um índice de seletividade de TSNA de pelo menos cerca de 5. Por exemplo, o agente de adsorção seletiva de TSNA pode ter um índice de capacidade de adsorção de TSNA de cerca de 80 ou maior, e um índice de seletividade de TSNA de pelo menos cerca de 10. Alternativamente, o agente de adsorção seletiva de TSNA pode ter um índice de capacidade de adsorção de TSNA de cerca de 50 ou maior, e um índice de seletividade de TSNA maior do que cerca de 10.

| Produto de Resina | Tipo de Resina | Área Superficial Média (m <sup>2</sup> ) | Diâmetro Médio dos Poros (angstroms) | Tamanho do mesh |
|-------------------|----------------|--|--------------------------------------|-----------------|
| Optipore® L493    | Estireno-DVB   | 1100                                     | 46                                   | 20-50           |
| XAD-7             | Éster Acrílico | 450                                      | 90                                   | 20-60           |

25 TABELA 1

Remoção seletiva de cádmio (Cd), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb) e outros íons metálicos solúveis de extrato aquoso de tabaco.

Um método para reduzir seletivamente quantidade de íons metálicos, tais como cádmio, de um extrato aquoso de tabaco pode compreender colocar o extrato em contato com um agente de adsorção seletiva de metais. As propriedades dos agentes de adsorção seletiva de metais, que são eficazes para remover seletivamente íons metálicos solúveis de extratos aquosos de tabaco foram identificados. Descobriu-se que

5      uma combinação surpreendente de eficácia e seletividade para a remoção de íons metálicos de um extrato aquoso de tabaco podem ser atingidas pelo uso de resinas de troca catiônica de ácidos fracos que têm uma combinação de propriedades da maneira que se segue.

10      As resinas preferidas incluem resinas de estireno-divinil-benzeno macroporosas ou macrorreticuladas com grupos funcionais quelantes seletivos. As resinas apropriadas têm uma abertura de malha de cerca de 14-52 ou cerca de 16-50 mesh. O tamanho de partícula é, de preferência, tal que o diâmetro médio de Sauter é cerca de 0,44 mm e a média numérica é 0,42 mm, sendo que cerca de 70% ou mais das partículas têm diâ-

15      metros entre 0,35 mm e 0,5 mm.

De preferência, a resina tem um peso específico médio sólido de cerca de  $1,4 \text{ g/cm}^3$ , por exemplo,  $1,43 \text{ g/cm}^3$  em metanol, uma densidade aparente no ar de cerca de  $0,5 \text{ g/cm}^3$ , por exemplo, cerca de  $0,47 \text{ g/cm}^3$ , e uma densidade média de partícula de cerca de  $0,6 \text{ g/cm}^3$ , por exemplo, cerca de

20       $0,64 \text{ g/cm}^3$ . A fração global de vazios é, de preferência, cerca de 0,7, por exemplo, 0,67, com uma fração aparente de vazios de cerca de 0,2, por exemplo, 0,27 e uma fração de vazios das partículas de cerca de 0,55. Assim sendo, o volume específico de vazios das partículas é, de preferência, cerca de  $0,85 \text{ cm}^3/\text{g}$ . As resinas preferidas têm uma capacidade de troca de pelo menos cerca de

25      1,1 eq/l, mais preferivelmente uma capacidade de pelo menos cerca de 1,35 eq/l. Vantajosamente, a resina é funcionalizada com um grupo funcional quelante. De preferência, o agente de adsorção seletiva de metais é uma resina funcionalizada com um ácido de grupo funcional quelante e tendo uma capacidade de troca de pelo menos cerca de 1,1 eq/l.

30      Um grupo funcional quelante é geralmente um grupo químico funcional que apresenta átomos ligantes de metais, tais como átomos de oxigênio ou nitrogênio, em uma geometria molecular mais ou menos adaptável para interagir com os orbitais

atômicos de um íon metálico. Quando as posições dos átomos ligantes de metais correspondem mais proximamente à geometria dos orbitais de valência de um átomo de metal específico, a especificidade e afinidade serão otimizadas. Um grupo de ácido iminodiacético é um grupo funcional quelante preferido, por causa das suas propriedades seletivas de ligação de metais. Os exemplos adicionais de grupo funcionais quelantes incluem ácido nitrilotriacético (NTA) e ácido etilenodiamino-tetra-acético, que também podem ser incorporados em uma resina. O agente de adsorção seletiva de metais pode ser uma resina de estireno-divinil-benzeno funcionalizada com um grupo funcional quelante.

Um exemplo de um agente de adsorção seletiva de metais preferido inclui Amberlite™ IRC-748, fabricada por Rohm and Haas. Os exemplos de agentes de adsorção seletiva de metais alternativas, que são resinas macroporosas de estireno-divinil-benzeno, que têm grupos funcionais iminodiacetato são Purolite™ S-930, fabricada por The Purolite Company, e Dowex™ IDA-1, fabricada pela Dow Chemical Company. Outros exemplos incluem Chelex 20, que é comercializada por Bio-Rad, e Lewatit TP 207 e TP 208, fabricadas por Sybron™, uma empresa da Bayer™. Outro agente alternativo para a remoção seletiva de certos metais do extrato aquoso de tabaco inclui uma resina de estireno-divinil-benzeno que compreende grupos funcionais aminofosfônicos ( $\text{-NHCH}_2\text{PO}_3$ ). Um exemplo dessa resina é Dowex™ IPA-1, fabricada pela Dow Chemical Company.

Os versados nas técnicas devem reconhecer que as características preferidas identificadas acima de um agente de adsorção seletiva de metais e os exemplos comerciais precedentes são ilustrativos e não-limitativos ou exaustivos. Qualquer material adsorvente que possui uma combinação de características ilustradas por estes exemplos, isto é, um material poroso que compreende uma funcionalidade quelante seletiva de metais, pode ser um agente de adsorção seletiva de metais dentro do âmbito dos métodos descritos desde que ele tenha uma capacidade de adsorção e seletividade apropriadas.

O termo "agente de adsorção seletiva de metais", como aqui utilizado, é um agente que remove eficazmente metais solúveis de um extrato aquoso de tabaco concentrado até um grau maior do que ele adsorve outros constituintes, isto é, compostos orgânicos tais como alcaloides. Uma medida da eficácia de um material em remo-

ver metal solúvel de extrato aquoso de tabaco pode ser determinada por uma medição direta da redução de metal solúvel, usando uma quantidade padronizada de adsorvente sob condições padronizadas. Por exemplo, a concentração de metal solúvel pode ser determinada em uma amostra de extrato aquoso de tabaco concentrado não-tratado por qualquer procedimento quantitativo reconhecido. Uma amostra (35 mL) de extrato concentrado é deixada entrar em equilíbrio em uma temperatura que é consistente com o processamento do extrato de tabaco, tal como cerca de 43°C a cerca de 60°C (cerca de 110 °F a cerca de 140 °F), na presença do agente de adsorção (1 g) sob condições de mistura ou agitação constantes, isto é, suficientes para manter o adsorvente em suspensão, tal como colocando o material em um frasco sobre uma placa giratória. A concentração de metal solúvel total no extrato tratado e não-tratado é comparada. Por conveniência, um índice de capacidade de adsorção entre 0 e 100 pode ser definido tomando a porcentagem de um metal solúvel removido de 35 mL de extrato aquoso de tabaco concentrado por 1 g do agente a 43°C (110 °F). Um agente de adsorção seletiva de metais para uso nos presentes métodos deve ter de preferência um índice de capacidade de adsorção maior do que cerca de 60. Os agentes de adsorção seletiva de metais com índices de capacidade de adsorção maiores do que cerca de 70 são agentes preferidos com índices de cerca de 75 ou maiores são mais preferidos.

A seletividade pode ser descrita por um índice que pode ser determinado por um teste direto. Os agentes que são seletivos entre metais (isto é, cátions de metais) e compostos orgânicos são preferidos em oposição a agentes que são seletivos entre vários íons metálicos. Assim sendo, a seletividade entre um metal e um constituinte orgânico do extrato de tabaco é um critério útil para um agente de adsorção seletiva de metais. Por exemplo, um índice de seletividade de cádmio pode ser definido para um agente de adsorção seletiva de metal da seguinte maneira: o nível de cádmio e o nível de compostos alcaloides são determinados em uma amostra de extrato aquoso de tabaco concentrado. Uma quantidade de extrato aquoso de tabaco concentrado (35 mL) é colocada e contato com uma quantidade do agente (1g) em uma temperatura que é compatível com o processamento deste extrato, por exemplo, cerca de 43°C a cerca de 60°C (cerca de 110 °F a 140°F), sob agitação constante (isto é, agitação ou vascoejamento suave que não introduz bolhas dentro do extrato ou produzem espuma). A mistura é deixada entrar em equilíbrio. O agente é separado do extrato aquoso

de tabaco concentrado e o nível de cádmio e o nível de compostos alcaloides são determinados novamente no extrato aquoso de tabaco concentrado. O índice de seletividade de metal é definido pela redução percentual no nível de cádmio em 35 mL e extrato aquoso de tabaco concentrado por 1 g de agente a 43°C (110 °F) dividido pela

5 redução percentual de alcaloides. Como uma ilustração, um agente que reduz o nível de cádmio em 75% e o nível de alcaloides em 5% tem um índice de seletividade de cádmio de 15. Um agente de adsorção seletiva de cádmio, de acordo com o uso aqui descrito, tem um índice de seletividade de cádmio maior do que 15 e mais preferivelmente, maior do que cerca de 20 (por exemplo, maior do que 30, 40, 50, 60 ou 70  $\pm$ 5).

10 Como enunciado abaixo, várias condições podem influenciar a seletividade de um agente. Considerando estes fatores, deve-se entender que as condições mais favoráveis que são compatíveis com o processamento de extrato de tabaco para a preparação de materiais de fumo devem ser determinadas individualmente aplicando os métodos aqui descritos.

15 Vantajosamente, o agente de adsorção seletiva de metais pode ter um índice de capacidade de adsorção de Cd de cerca de 75 ou maior e um índice de seletividade de Cd de cerca de 15 ou maior. Por exemplo, o agente de adsorção seletiva de metais pode ter um índice de capacidade de adsorção de Cd de cerca de 75 ou maior e um índice de seletividade de Cd de cerca de 20

20 ou maior.

De acordo com esta descoberta, um método de remover seletivamente metais, tais como cádmio, níquel, mercúrio, e chumbo, de um extrato aquoso de tabaco compreende colocar o extrato aquoso em contato com um agente de adsorção seletiva. Um agente de adsorção seletiva de metais pode ser uma resina de polímero reticulado macroporosa ligante de metais. As resinas macroporosas preferidas são aquelas que foram formadas como copolímeros e depois pós-reticuladas em um estado expandido.

25 Tal polímero compreende, de preferência, compreende grupos funcionais quelantes, tais como grupos de ácido iminodiacético. Em um exemplo preferido do método, o método compreende colocar o extrato aquoso em contato com uma resina de estireno-divinil-benzeno funcionalizada com ácido iminodiacético.

30 A afinidade relativa da resina de copolímero de estireno-divinil-benzeno que tem grupos quelantes funcionais de iminodiacetato para cátions bivalentes específicos pode

ser afetada por contraíons, a intensidade iônica do extrato, e o pH do extrato líquido. Assim sendo, a seletividade para  $\text{Hg}^{2+}$  pode ser aumentada na presença de nitrato. Na presença de íons cloreto,  $\text{Hg}^{2+}$  pode ser removido com um grau menor de especificidade e outros íons podem ser removidos com afinidade relativa mais alta.

- 5 Como outro exemplo, a afinidade relativa dessas resinas poliméricas para  $\text{Hg}^{2+}$  versus  $\text{Cd}^{2+}$  pode ser maior em pH de cerca de 4, enquanto que a afinidade relativa por  $\text{Cd}^{2+}$  pode ser aumentada em pH mais alto tal como cerca de pH 9), e onde a intensidade iônica do extrato aquoso é maior (tal como em uma solução com intensidade iônica 1,5 M).
- 10 Assim sendo, o extrato aquoso pode ser ajustado para a remoção seletiva de íons metálicos solúveis específicos ajustando o pH do extrato de tabaco, aumentando ou diminuindo a intensidade iônica ou a presença de certos contraíons (tais como  $\text{NO}_3$ ). Tais ajustamentos podem ser realizados economicamente como parte de um método de processamento completo, arranjando as etapas do processamento (isto é, a concentra-
- 15 ção, diluição, remoção de nitratos, e similares) de modo a maximizar a seletividade de acordo com a remoção desejada de constituintes selecionados. Por exemplo, a intensidade iônica de um extrato pode ser ajustada por contração ou diluição do extrato de tabaco. Além disso, as etapas do processamento que realizam a remoção de íons não-metálicos tais como nitratos podem ser realizadas antes e/ou depois da etapa que
- 20 compreende colocar o extrato em contato com um polímero macroporoso, compreendendo quelar grupos funcionais.
- Como outro exemplo, o pH do extrato aquoso de tabaco pode ser ajustado para abaixo de cerca de pH 7, por exemplo até cerca de pH 5 ou cerca de pH 4 antes de colocar o extrato em contato com uma resina quelante. O pH pode ser ajustado adicionando
- 25 compostos ácidos ou básicos, incluindo ácidos e bases fortes e fracas e compostos de tamponamento. Entretanto, em pH muito baixo, tal como cerca de pH 2, a resina pode deixar de ligar íons metálicos. Portanto, o pH durante o contato com uma resina quelante é, de preferência, acima da pKa dos grupos funcionais quelantes ácidos. Alternativamente, por exemplo, o pH do extrato aquoso de tabaco pode ser ajustado para acima
- 30 de cerca de pH 7, por exemplo, até cerca de pH 9 ou cerca de pH 12, antes do contato do extrato com uma resina quelante.

Em uma elaboração do método, um aparelho pode ser arranjado para colocar o extrato

de tabaco em contato com a resina quelante, duas ou mais vezes separadas com o extrato ajustado para aumentar a remoção seletiva de um ou mais íons entre cada contato com resina quelante.

#### Remoção Seletiva de Nitrato do Extrato Aquoso de Tabaco

5 Tipicamente, o nitrato é removido dos extratos de tabaco por cristalização. Entretanto, isto requer uma etapa separada de processamento e consequentes custos de operação de equipamentos e manutenção. Um método para reduzir seletivamente a quantidade de nitrato de um extrato aquoso de tabaco, compreende colocar o extrato em contato com um agente de adsorção seletiva de nitrato pode ser realizada sem cristaliza-  
10 ção. Além disso, o método pode ser realizado separadamente ou em combinação com a remoção seletiva de um ou mais outros constituintes do extrato de tabaco. As propriedades preferidas de agentes de adsorção seletiva de nitrato para uso no processamento de extratos aquosos de tabaco foram identificadas.

Os agentes de adsorção seletiva de nitrato preferidos incluem copolímero aniônico de  
15 estireno-divinil-benzeno ou acrílico-divinil-benzeno como um gel ou resina macrorreticulada, de preferência funcionalizada por um grupo funcional de base forte ou base fraca. Um agente de adsorção seletiva de nitrato preferido pode compreender grupos funcionais de aminas terciárias ou quaternárias ou amônio quaternário.

Os exemplos preferidos de uma resina que tem propriedades preferidas  
20 de um agente de adsorção seletiva de nitrato incluem Dowex™ Marathon™ WBA-2, Dowex™ Marathon™ A e MTO-Dowex™ M43, fabricadas pela Dow Chemical Corporation, e Rohm and Haas Amberlite™ FPA51, FPA53 and FPA90CI. Deve-se assinalar que os agentes de adsorção seletiva de nitrato não estão limitados aos materiais exemplificados. As propriedades preferidas de um agente de adsorção seletiva de nitrato  
25 podem ser determinadas por exame destes agentes de adsorção seletiva de nitrato. Além disso, um agente de adsorção seletiva de nitrato pode ser fabricado compreendendo características que variam dos exemplos precedentes, desde que o agente tenha a adsorção e seletividade de um agente de adsorção seletiva de nitrato.

Um agente preferido de adsorção seletiva de nitrato, exemplificado pela  
30 Rohm and Haas Amberlite™ FPA51, que compreende uma resina macrorreticulada de estireno-divinil-benzeno com uma funcionalidade de base fraca pode ter um peso específico sólido de cerca de 1,06 g/cm<sup>3</sup>, uma densidade aparente de cerca de 0,32



g/cm<sup>3</sup>, e uma densidade de partícula de cerca de 0,47 g/cm<sup>3</sup>. Tal resina pode ter, de preferência, uma fração de vazios de cerca de 0,70, com uma fração de vazios aparente de cerca de 0,31 e uma fração de vazios das partículas de cerca de 0,56. O volume de poros específico das partículas de tal resina pode ser, de preferência, cerca de 1,18 cm<sup>3</sup>/g. O tamanho de partícula é, de preferência, tal que o diâmetro médio de Sauter possa ser cerca de 0,34 mm enquanto que o diâmetro numérico médio pode ser cerca de 0,29 mm.

Um agente de adsorção seletiva de nitrato preferido, exemplificado por Rohm and Haas Amberlite™ FPA53, que compreende um gel de acrílico-divinilbenzeno com uma funcionalidade de base fraca pode ter uma densidade sólida de cerca de 1,15 g/cm<sup>3</sup>, uma densidade aparente de cerca de 0,63 g/cm<sup>3</sup>, e uma densidade de partícula de cerca de 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Tal resina pode ter, de preferência, uma fração de vazios de cerca de 0,45, com uma fração de vazios aparente de cerca de 0,35 e uma fração de vazios de partículas de cerca de 0,16. O volume de poros específico das partículas dessa resina pode ser, de preferência, cerca de 0,16 cm<sup>3</sup>/g. O tamanho de partícula é, de preferência de tal modo que o diâmetro médio de Sauter possa ser cerca de 0,49 mm, enquanto que o diâmetro numérico médio pode ser cerca de 0,45 mm.

Um agente preferido de adsorção seletiva de nitrato, exemplificado por Rohm and Haas Amberlite™ FPA90Cl, que compreende resina macrorreticulada de estireno-divinilbenzeno com uma funcionalidade de amônio quaternário de base forte pode ter uma densidade sólida de cerca de 1,26 g/cm<sup>3</sup>, uma densidade aparente de cerca de 0,46 g/cm<sup>3</sup>, e uma densidade de partícula de cerca de 0,60 g/cm<sup>3</sup>. Tal resina pode ter, de preferência, uma fração de vazios de cerca de 0,63, com uma fração de vazios aparente de cerca de 0,23 e uma fração de vazios das partículas de cerca de 0,53. O volume de poros específico das partículas dessa resina pode ser, de preferência, cerca de 0,88 cm<sup>3</sup>/g. O tamanho de partícula é, de preferência, de tal modo que o diâmetro médio de Sauter possa ser cerca de 0,42 mm, enquanto que o diâmetro numérico médio pode ser cerca de 0,36 mm.

Um agente de adsorção seletiva de nitrato preferido, exemplificado por Dowex™ Marathon WBA-2, compreende uma resina de estireno-divinilbenzeno macrorreticulada com uma funcionalidade de amina terciária com base fraca pode ter uma densidade sólida de cerca de 1,11 g/cm<sup>3</sup>, uma densidade aparente de cerca de 0,42 g/cm<sup>3</sup>, e uma densi-

dade de partícula de cerca de  $0,61 \text{ g/cm}^3$ . Tal resina pode ter, de preferência, uma fração de vazios de cerca de 0,63, com uma fração de vazios aparente de cerca de 0,32 e uma fração de vazios das partículas de cerca de 0,45. O volume de poros específico das partículas dessa resina pode ser, de preferência, cerca de  $0,73 \text{ cm}^3/\text{g}$ . O tamanho de partícula é, de preferência, de tal modo que o diâmetro médio de Sauter possa ser cerca de 0,53 mm, enquanto que o diâmetro numérico médio pode ser cerca de 0,50 mm.

Um agente de adsorção seletiva de nitrato preferido, exemplificado por Dowex™ Marathon™ A, compreende uma resina de estireno-divinil-benzeno macrorreticulada com uma funcionalidade de amina quaternária com base forte pode ter uma densidade sólida de cerca de  $1,26 \text{ g/cm}^3$ , uma densidade aparente de cerca de  $0,65 \text{ g/cm}^3$ , e uma densidade de partícula de cerca de  $0,96 \text{ g/cm}^3$ . Tal resina pode ter, de preferência, uma fração de vazios de cerca de 0,48, com uma fração de vazios aparente de cerca de 0,32 e uma fração de vazios de partícula de cerca de 0,24. O volume poroso específico das partículas dessa resina pode ser, de preferência, cerca de  $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ . O tamanho de partícula é, de preferência, tal que o diâmetro médio de Sauter possa ser cerca de 0,35 mm, enquanto que o diâmetro numérico médio pode ser cerca de 0,33 mm.

Um agente de adsorção seletiva de nitrato, exemplificado por Dowex™ M43, que compreende uma resina de estireno-divinil-benzeno macrorreticulada com uma funcionalidade de base fraca maior do que cerca de 1,55 eq/litro pode ter uma densidade sólida de cerca de  $1,13 \text{ g/cm}^3$ , uma densidade aparente de cerca de  $0,43 \text{ g/cm}^3$ , e uma densidade de partícula de cerca de  $0,61 \text{ g/cm}^3$ . Tal resina pode ter, de preferência, uma fração de vazios de cerca de 0,62, com uma fração de vazios aparente de cerca de 0,30 e uma fração de vazios de partículas de cerca de 0,46. O volume de poros específico das partículas dessa resina pode se, de preferência, cerca de  $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$ . O tamanho de partícula é, de preferência, de tal modo que o diâmetro médio de Sauter possa ser cerca de 0,52 mm, enquanto que o diâmetro numérico médio pode ser cerca de 0,46 mm. De preferência, os agentes de adsorção seletiva de nitrato têm uma capacidade substancial para adsorção de nitrato, por exemplo, uma carga maior do que cerca de 0,35 mmol, de preferência maior do que cerca de 0,37 mmol, mais preferivelmente, maior do que cerca de 0,38 mmol ou 0,42 mmol de nitrato por grama de adsorvente em um extrato que tem cerca de 0,6 % (isto é, 0,12 mmol/mL) de nitrato no extrato e são capazes

de entrar em equilíbrio em contato com o extrato de tabaco em menos do que cerca de 6 horas, mais preferivelmente, menos do que cerca de 4 horas, e ainda mais preferivelmente, em cerca de 2 horas ou menos.

Um agente de adsorção seletiva de nitrato é definido como um agente que remove efica-  
5 zamente compostos de nitrato de um extrato de tabaco, e remove compostos de nitrato até um grau maior do que ele remove outros compostos. Por exemplo, um agente de adsorção seletiva de nitrato, de preferência, nitrato de extratos até um grau maior do que outros componentes orgânicos presentes no extrato aquoso de tabaco. Os compostos exemplificativos contra os quais a seletividade em extrato de tabaco pode ser  
10 medida são alcaloides, açúcares redutores, e amônia solúvel.

Uma medida da eficácia de um agente em remover nitrato de extrato aquoso de tabaco pode ser determinada por uma medição direta da redução de compostos de nitrato usando uma quantidade padronizada de adsorvente sob condições padronizadas. Por exemplo, a concentração de compostos de nitrato e outros compostos pode ser deter-  
15 minada em uma amostra de extrato aquoso de tabaco concentrado não-tratado usando qualquer procedimento quantitativo reconhecido. Uma amostra (35 mL) de extrato concentrado, tendo um peso específico de cerca de 1,28 g/ml, é deixado entrar em equilíbrio em uma temperatura que é consistente com o processamento do extrato de tabaco, tal como cerca de 43°C a cerca de 60°C (cerca de 110 °F a cerca de 140 °F), na  
20 presença de 3 g de material adsorvente sob condições de mistura ou agitação constantes suficientes para manter o adsorvente em suspensão, colocando o extrato e o material adsorvente em um frasco sobre uma placa giratória. A concentração de compostos de nitrato totais é comparada para extrato tratado e não-tratado. Um índice de capacidade de adsorção em uma escala de 0 a 100 pode ser definido tomando a  
25 porcentagem de compostos de nitrato totais removidos de 35 mL extrato aquoso de tabaco concentrado por 3 g de agente a 43°C (110 °F). Um agente de adsorção seletiva de nitrato para uso nos presentes métodos deve ter, de preferência, um índice de capacidade de adsorção de pelo menos cerca de 12 ou 16, e de preferência maior do que cerca de 23. O agente de adsorção seletiva de nitrato pode ter um índice de capacidade de adsorção de cerca de 37. Os agentes de adsorção seletiva de nitrato com índices de capacidade de adsorção de maiores do que cerca de 37 são mais  
30 preferidos, e os agentes com índices maiores do que cerca de 44 ou 51 ou maiores são

mais preferidos.

Um índice de seletividade para agentes seletivos de nitrato pode ser definido usando um procedimento que se segue. O nível de compostos de nitrato totais e o nível de compostos alcaloides são determinados em uma amostra de extrato aquoso de tabaco concentrado. Uma quantidade de extrato aquoso de tabaco concentrado (35 mL) é colocada em contato com uma quantidade do agente (3 g) em uma temperatura que é usualmente mantida durante o processamento desse extrato, por exemplo, cerca de 43°C (cerca de 110°F), sob agitação constante. A mistura é deixada entrar em equilíbrio. O agente é separado do extrato aquoso de tabaco concentrado, e o nível de compostos de nitrato e o nível de composto alcaloides são determinados novamente no extrato aquoso de tabaco concentrado. A redução percentual no nível de todos compostos de nitrato é dividida pela redução percentual de alcaloides. Como uma ilustração, um agente que reduz a concentração de nitrato em 42% e a concentração de alcaloides, em 4,1%, tem um índice de seletividade de nitrato maior do que 10. Um agente de adsorção seletiva de nitrato, de acordo com o uso em questão, tem, de preferência, um índice de seletividade de nitrato de pelo menos 3,8, de preferência maior do que cerca de 4, mais preferivelmente maior do que cerca de 12 e ainda mais preferivelmente, pelo menos cerca de 45 ou maior.

Vantajosamente, o agente de adsorção seletiva de nitrato pode ter um índice de capacidade de adsorção de nitrato de pelo menos cerca de 12 e um índice de seletividade de nitrato de pelo menos cerca de 4. Por exemplo, o agente de adsorção seletiva de nitrato pode ter um índice de capacidade de adsorção de nitrato de pelo menos cerca de 50 e um índice de seletividade de nitrato de pelo menos cerca de 12. Métodos preferidos para colocar um agente de adsorção seletiva em contato com extrato de tabaco concentrado

O extrato aquoso pode ser colocado em contato com o agente de adsorção passando o extrato através de pérolas de resina polimérica contidas em um vaso, tal como uma coluna cilíndrica, ou em uma pluralidade de vasos conectados em paralelo sendo este último arranjo preferido. Em um arranjo preferido, pelo menos duas colunas conectadas em paralelo estão em linha a qualquer tempo com um número aproximadamente igual de colunas estando fora de linha para regeneração, por exemplo por lavagem com água quente, vapor d'água e/ou solvente. Por exemplo, o extrato pode

ser passado através de um leito de uma resina de estireno-divinil-benzeno funcionalizada com ácido iminodiacético em uma pluralidade de colunas ligadas em paralelo por um período suficiente para reduzir substancialmente a quantidade de íons metálicos no extrato. O período de contato é ajustável controlando a vazão do extrato e a profundidade do leito de pérolas de resina na coluna. As vazões para uso nos métodos aqui descritos podem ser ajustadas para controlar o tempo de contato de acordo com a cinética de ligação. De preferência, uma razão é ajustada de acordo com a constante de velocidade da ligação para o agente e o volume de vazios do leito, de tal modo que aproximadamente um volume de vazios seja passado através do agente em um tempo equivalente à constante de velocidade.

Quando o extrato de tabaco é um extrato aquoso de tabaco concentrado, pode ser surpreendentemente difícil realizar a etapa de contato passando o extrato através de uma coluna de agentes de adsorção. Por exemplo, a geleificação do extrato aquoso de tabaco em uma coluna de agente de adsorção pode produzir uma queda de pressão que subjuga as bombas do sistema ou resulta em canalização através do leito de agente de adsorção. Assim sendo, pode ser vantajoso utilizar um arranjo alternativo na etapa de contato. Além disso, foi determinado que como consequência das propriedades da taxa de adsorção de agentes de adsorção seletiva, pode ser possível utilizar uma parte maior da capacidade de adsorção de um agente pelo uso de um método preferido como descrito abaixo.

Consequentemente, o extrato aquoso de tabaco pode ser colocado em contato com um ou mais agentes de adsorção seletiva em uma ou mais etapas do processo em batelada, nas quais o extrato e o(s) agente(s) são colocados em contato em um vaso, de tal modo que o agente não forma um leito durante a etapa de contato. Por exemplo, o agente e extrato podem ser colocados em contato em um vaso e submetidos a uma mistura ou agitação suficiente para manter o agente em suspensão, mas de preferência não tão intensa de modo a causar espumação. O(s) agente(s) e o extrato podem ser separados depois disso por qualquer método apropriado tal como filtração ou decantando o extrato depois de deixar o agente depositar. A deposição do agente pode ser acelerada por centrifugação.

Alternativamente, um arranjo de contraíons pode ser utilizado na etapa de contato. Nesse arranjo, o extrato aquoso de tabaco e o agente de adsorção seletiva

podem ser introduzidos a partir de partes opostas de um vaso. Por exemplo, o extrato aquoso de tabaco pode ser introduzido por uma parte superior de um vaso, enquanto que o agente de adsorção seletiva pode ser introduzido continuamente em uma parte inferior do vaso, de tal modo que a vazão do agente atinja fluxo no filtro (*plug flow*) através do extrato e seja coletado pelo topo do vaso ou perto dele, e o extrato seja coletado pelo fundo do vaso ou perto dele. Alternativamente, o extrato aquoso de tabaco pode ser introduzido em uma parte inferior de um vaso, enquanto que um agente de adsorção seletiva pode ser introduzido em uma parte inferior do vaso, e a vazão ascendente do extrato aquoso de tabaco pode ser mantida de tal modo que o agente de adsorção seletiva escoar para baixo através do extrato, de tal modo que o agente possa ser coletado pela parte do fundo do vaso ou perto dela, enquanto que o extrato é coletado pela parte do topo do vaso ou perto dela.

Pode ser vantajoso combinar mais do que um agente de adsorção seletiva em um vaso de contato, de tal modo que, por exemplo, a etapa de contato de um método para remover TSNA do extrato aquoso de tabaco e a etapa de contato de um método para remover íons metálicos do extrato possam ser conduzidas simultaneamente. Isto pode ser realizado usando-se uma coluna ou um processo em batelada. Assim sendo, um método para reduzir seletivamente metais e TSNA em um extrato aquoso de tabaco pode compreender uma etapa de colocar o extrato em contato com um agente de adsorção seletiva de metais e um agente de adsorção seletiva de TSNA. A razão dos agentes pode ser aproximadamente equivalente, isto é, uma razão 1:1 de agente seletivo de TSNA para o agente seletivo de metais. Por exemplo, uma combinação preferida de agente seletivo de TSNA e agente seletivo de metais solúveis é uma mistura aproximadamente 1:1, em peso seco do Dow Optipore L493 e Rohm and Haas IRC-748, ou agentes comparáveis que têm características físicas preferidas dessas resinas. Alternativamente, em uma elaboração do método, a razão dos agentes pode ser escolhida para equivaler às capacidades relativas e/ou cinética dos agentes. As razões podem ser também vantajosamente escolhidas para equivaler à capacidade relativa de um agente em um dado período em relação à concentração relativa de constituinte que é removido seletivamente por esse agente.

Pode ser vantajoso também usar simultaneamente uma pluralidade de vasos de contato, que podem ser substancialmente similares e conectados à corrente de processa-

mento em paralelo. No uso deste sistema, pode ser vantajoso também manter um número de vasos fora de serviço aproximadamente igual aos vasos em serviço, em um modo sobressalente ou regenerador.

#### 5      Aparelho de coluna modificado para remoção de constituintes selecionados de extrato aquoso de tabaco concentrado

Quando for desejado usar um arranjo de coluna na etapa de contato, os métodos são realizados de preferência usando um aparelho que foi adaptado com esse propósito. Como descrito acima, o extrato de tabaco pode ser vantajosamente concentrado antes de colocar em contato o extrato com os agentes de adsorção seletiva. Quando o agente de adsorção está na forma de um leito de pérolas de resina e o vaso de contato está na forma de uma coluna, pode ser vantajoso também maximizar a duração do período em serviço de uma coluna de leito de resina. Entretanto, um obstáculo para atingir simultaneamente estas metas foi descoberto como sendo a tendência de o extrato de tabaco concentrado formar um gel e um leito de pérolas de resina. Isto resulta em um aumento rápido na queda de pressão através da coluna, encurtando assim o período em serviço trabalhável de uma coluna. Para aumentar a duração do período em serviço de uma coluna de leito de resina para superar os problemas associados com a queda de pressão crescente, podem ser feitas modificações do projeto usual de uma coluna de leito de resina.

20      As colunas para colocar líquidos em contato com resinas adsorventes têm comumente dimensões relativas de cerca de 5:1 comprimento:diâmetro, ou maiores, onde o comprimento é entendido como a distância entre a largura de saída e a dimensão média em uma direção ortogonal. O extrato de tabaco concentrado que escoar através das colunas com essas dimensões relativamente longas pode resultar em maior geleificação do extrato e um encurtamento do período em serviço de uma coluna. Quando aplicado nos presentes métodos, este efeito pode ser reduzido usando-se uma coluna com dimensões menores do que cerca de 2:1 de comprimento:diâmetro, tal como cerca de 1:1 ou de preferência cerca de 0,6 a 0,75:1 de comprimento:diâmetro. Na prática, a escala e o número de colunas paralelas serão determinados pelos versados nas técnicas de acordo com a capacidade desejada.

Além disso, incluindo uma ou mais placas de pressão espaçadas ao longo do comprimento da coluna podem distribuir a queda de pressão global mais uniformemente atra-

- vés da coluna. Estas placas de pressão são discos, de preferência finos e ainda assim relativamente rígidos, com diâmetro aproximadamente igual ao diâmetro interno da coluna, e perfurados com um ou mais furos através dos quais o extrato pode escoar. As placas podem ser fabricadas a partir de qualquer material apropriado, tal como cerâmica, plástico, policarbonato, e metais tais como aço inoxidável. As placas de pressão são perfuradas por um ou mais furos ou passagens uniformemente distribuídas. Uma ou mais peneiras de malha também podem ser usadas. As placas podem ser mantidas no lugar na coluna afixando as placas aos lados das colunas ou restringindo de outra forma as placas de se moverem ao longo do comprimento da coluna.
- 5 Quando as etapas de contato dos métodos são combinadas, as placas podem ser colocadas entre leitos de diferentes agentes de adsorção em um vaso. Entretanto, não é necessário separar os agentes. Por exemplo, um leito misto pode ser feito e usado, compreendendo uma pluralidade de agentes de adsorção entremeados. Desta maneira, um único leito misturado de forma homogênea pode ser usado para realizar uma
- 15 remoção seletiva de uma pluralidade de constituintes do extrato aquoso de tabaco. Um aparelho adaptado aos métodos aqui descritos pode compreender um ou mais vasos de contato de agentes seletivos. Em um arranjo preferido, uma etapa de contato é conduzida em um vaso de agente seletivo, enquanto que o agente em outro vaso está sendo regenerado. Os vasos ou pares de vasos podem ser ligados em paralelo. Por
- 20 exemplo, uma parte de um aparelho de processamento de extrato de tabaco adaptado para realizar um método descrito acima pode compreender quatro vasos de contato de agente seletivo ligados em paralelo, onde dois vasos estão em serviço em um tempo e em dois vasos o agente está sendo regenerado por escoamento de solvente tal como vapor d'água através do vaso.
- 25 Embora vários métodos e dispositivos tenham sido descritos detalhadamente fazendo referência a seus exemplos e modalidades preferidas, deve ficar evidente para os versados na técnica que várias mudanças podem ser feitas, e equivalentes empregados, sem fugir do âmbito do que está aqui descrito. Os exemplos adicionais que se seguem são fornecidos para ilustração dos princípios aqui descritos e não devem ser interpretados de forma alguma como limitativos dos métodos e dispositivos aqui descritos.
- 30

## EXEMPLOS

Exemplo 1: Identificação de agentes de adsorção seletiva de TSNA e Metais



Os seguintes materiais foram testados quanto à adsorção de constituintes de extrato de tabaco concentrado:

| <b>Composição Adsorvente</b> | <b>Forma</b> | <b>Nome Comercial</b>    |
|------------------------------|--------------|--------------------------|
| Alumina Ativada              | Granulares   | Alcoa DD2                |
| Carvão Ativado               | Granulares   | Calgon CPG LF            |
| Carvão Ativado               | Pélete       | Norit RO 0,8             |
| Sílica-Gel                   | Granulares   | Davison 408              |
| Zeólita tipo Y               | Pélete       | UOP Hysiv-1000           |
| Zeólita ZSM                  | Pélete       | UOP Hysiv-3000           |
| Resina Polimérica (Aniônica) | Pérola       | R&H Amberlite™ IRA-400CL |
| Resina Polimérica(quelante)  | Pérola       | R&H Amberlite™ IRC-748   |
| Resina Acrílica              | Pérola       | R&H Amberlite™ XAD-7     |
| Resina de Estireno-DVB       | Pérola       | Dowex™ Optipore™ L 493   |

- 5 Frascos de extrato de tabaco concentrado (35 mL) com 0, 0,03, 0,1, 0,3, e 1 g de cada material adsorvente foram deixados equilibrar por 24 horas a 60°C (140 °F) sob agitação suave sobre uma plataforma rotativa. A concentração de NAB, NAT, NNK, e NNN, compreendendo TSNA total, bem como alcaloides, açúcares redutores, amônia solúvel, Ni, As, Se, Cd e Pb foi determinada.
- 10 A eficácia da adsorção dos materiais adsorventes para TSNA está indicada na TABELA 2. Dowex™ Optipore™ L493 foi mais eficaz em remover seletivamente TSNA total do extrato de tabaco concentrado. Água pode ser deslocada de agentes de adsorção com outros compostos são adsorvidos. Nenhuma tentativa para considerar este possível efeito foi feita com o propósito das medições comparativas aqui relatadas.

| Material          | % de Redução |       |       |       |            |            | Seletividade de TS-NA |
|-------------------|--------------|-------|-------|-------|------------|------------|-----------------------|
|                   | NAB          | NAT   | NNK   | NNN   | TSNA Total | Alcalóides |                       |
| Calgon CPG LF     | 65,02        | 69,84 | 83,04 | 47,45 | 60,66      | 11,97      | 5,0                   |
| Dow Optipore L493 | 93,21        | 93,71 | 90,37 | 81,14 | 86,41      | 8,55       | 10,1                  |
| Norit RO 0.8      | 71,87        | 76,85 | 83,55 | 59,71 | 69,12      | 13,68      | 5,1                   |
| Rohm & Haas XAD7  | 69,00        | 68,94 | 55,84 | 39,15 | 50,60      | 3,31       | 15,3                  |
| UOP HISIV 1000    | 72,62        | 72,13 | 41,16 | 40,44 | 48,96      | 14,05      | 3,5                   |

**TABELA 2**

A capacidade e seletividade de adsorção de materiais para metais solúveis estão indicadas na TABELA 3. Rohm and Haas IRC-748 foi mais eficaz e seletivo em remover Cd total do extrato de tabaco concentrado.

5

| Material              | % de Redução |       |       |            |                    | Seletividade de Cd |
|-----------------------|--------------|-------|-------|------------|--------------------|--------------------|
|                       | As           | Cd    | Pb    | Alcaloides | Açúcares Redutores |                    |
| Dow Optipore 493      | 11,73        | 7,99  | 77,52 | 8,55       | 0,00               | 0,9                |
| Norit RO 0,8          | NA           | 16,04 | 34,47 | 13,68      | 2,04               | 1,2                |
| Rohm & Haas XAD-7     | 18,32        | 5,64  | 67,05 | 3,31       | 0,00               | 1,7                |
| Rohm & Haas IRC-748   | 14,04        | 78,91 | 33,16 | 3,31       | 0,00               | 23,9               |
| Alcoa DD2 14X28       | 42,54        | 4,74  | 46,95 | 0,00       | 2,04               | NA                 |
| Rohm & Haas IRA-400CL | 11,94        | 33,46 | 0,30  | 1,65       | 0,00               | 20,2               |

**TABELA 3**

Uma combinação de 0,5g de Dow Optipore L493 e Rohm and Haas IRC-748 foi testada para adsorção e seletividade combinada de TSNA e Cd. Os resultados estão indicados na TABELA 4.

10

| 1:1 Mistura de Dow Optipore 493 e Rohm & Haas IRC-748 |                    |        |        |            |              |      |
|---|--------------------|--------|--------|------------|--------------|------|
| % de Redução  |                    |        |        |            | Seletividade |      |
| Alcaloides  | Açúcares Redutores | Cádmio | Chumbo | TSNA Total | TSNA         | Cd   |
| 6,03  | 1,59               | 58,71  | 22,41  | 73,05      | 12,10        | 9,72 |

**TABELA 4**

Exemplo 2: Identificação de agentes de adsorção seletiva de nitrato

Materiais foram testados quanto à adsorção de nitrato e outros constituintes de extrato de tabaco concentrado. Os frascos de extrato de tabaco concentrado (cerca de 35 mL) com 0, 0,1, 0,3, 1 e 3 g de material adsorvente seco foram deixados equilibrar por 1 a 24 horas a 43°C (110°F) sob agitação suave sobre uma plataforma giratória. A concentração de nitrato, bem como alcaloides, açúcares redutores, e amônia solúvel foi determinada.

A capacidade e seletividade de adsorção de 3 g de materiais adsorventes para nitrato e a seletividade contra alcaloides estão indicadas na TABELA 5. (Onde a redução observada foi menor do que a margem de erro ~ 0 está indicado. Com o propósito de calcular a seletividade, isto é tomado como 1%).

|                    | % de Redução |         | Seletividade de Nitrato |
|--------------------|--------------|---------|-------------------------|
|                    | Alcaloides   | Nitrato |                         |
| MTO-Dowex™ M43     | 6,0          | 27,1    | 4,5                     |
| Amberlite™ FPA51   | 7,2          | 50      | 7                       |
| Marathon™ A        | 12,4         | 46,9    | 3,8                     |
| Marathon™ MSA      | 3,1          | 59,5    | 19,2                    |
| Marathon™ WBA-2    | ~0           | 55,9    | 56                      |
| Amberlite™ FPA40Cl | 11,1         | 18,8    | 1,7                     |
| Amberlite™ FP53    | 8,5          | 56,9    | 6,7                     |
| Amberlite™ FPA90Cl | 9,3          | 44,0    | 4,7                     |

**TABELA 5**

Todas referências supramencionadas são aqui incorporadas como referência em sua totalidade até o mesmo grau como se cada referência individual fosse especificamente e individualmente indicada para ser aqui incorporada como referência em sua totalidade.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para remover seletivamente nitrosaminas específicas do tabaco (TSNA) de um extrato aquoso de tabaco, compreendendo as etapas de:  
preparar um extrato aquoso de tabaco;

5                   colocar o extrato em contato com um agente de adsorção seletiva de TSNA, em que o agente de adsorção seletiva tem um índice de seletividade de TSNA de pelo menos 2; e

concentrar o extrato aquoso de tabaco antes de colocar o extrato em contato com o agente de adsorção seletiva de TSNA.

10                  2. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de adsorção seletiva de TSNA tem um tamanho médio de poros menor do que 100 angstroms e uma área superficial interna entre cerca de 300 m<sup>2</sup>/g e cerca de 1.100 m<sup>2</sup>/g.

15                  3. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de adsorção seletiva de TSNA tem uma área superficial interna de pelo menos cerca de 1.000 m<sup>2</sup>/g e uma porosidade total de cerca de 1,15 (cm<sup>3</sup>/g) ou maior.

20                  4. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de adsorção seletiva de TSNA é um copolímero de estireno e divinil-benzeno pós-reticulado em um estado expandido com um tamanho de partícula entre cerca de 20 e 50 mesh e uma resistência ao esmagamento maior do que cerca de 500 (g/pérola).

5. Método para remover seletivamente íons metálicos solúveis de um extrato aquoso de tabaco, compreendendo as etapas de:

preparar um extrato aquoso de tabaco;

25                  colocar o extrato em contato com um agente de adsorção seletiva de metal, em que o agente de adsorção seletiva de metal tem um índice de seletividade de metal de pelo menos 15; e

concentrar o extrato aquoso de tabaco antes de colocar o extrato em contato com o agente de adsorção seletiva de metal.

30                  6. Método para remover seletivamente nitrato de um extrato aquoso de tabaco, compreendendo as etapas de:

preparar um extrato aquoso de tabaco;

colocar o extrato em contato com um agente de adsorção seletiva de nitrato, em que o agente de adsorção seletiva de nitrato tem um índice de seletividade de nitrato de pelo menos 3,8; e

- 5      concentrar o extrato aquoso de tabaco antes de colocar o extrato em contato com o agente de adsorção seletiva de nitrato.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, em que o agente de adsorção seletiva de nitrato é uma resina de estireno-divinil-benzeno funcionalizada com uma base fraca que tem uma capacidade neutralizadora de ácido maior do que cerca de 1,5 eq/l.

## **RESUMO**

Patente de Invenção: **"MÉTODOS E APARELHO PARA A REMOÇÃO SELETIVA DE CONSTITUINTES DE EXTRATOS AQUOSOS DE TABACO"**.

- 5 A presente invenção refere-se a métodos para a remoção seletiva de constituintes específicos de extrato de tabaco, incluindo colocar um extrato em contato com agente de adsorção seletiva de nitrosamina, um agente de adsorção seletiva de metal e/ou um agente de adsorção seletiva de nitrato. As características preferidas de tais agentes são identificadas.