



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

ANÁLISE DO EFEITO SALINO NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL ÁGUA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE SPME/GC

ELIAS*¹, A. M. FURTADO², F. A. COELHO³, G. L. V.

¹Aluno do DEQ/UFRRJ ²Mestre /DEQ/UFRRJ ³Professor do DEQ/UFRRJ
Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Endereço – UFRRJ, BR 465, km 07, Seropédica, CEP. 23.890-000, RJ,
email: coelho@ufrj.br

RESUMO – Neste estudo a micro extração em fase sólida (SPME, *solid phase micro extraction*) foi utilizada para investigar o coeficiente de atividade em diluição infinita em sistemas etanol água que tiveram seu equilíbrio líquido-vapor modificado pela adição de um sal inorgânico em duas temperaturas, 303,15 e 313,15K. Foi proposta uma abordagem termodinâmica que levou em consideração a massa de sal. Os sais estudados foram o NaCl e NH₄Cl, com concentração de 0.05, 0.1, 0.15 e 0.3 gL⁻¹. O NaCl apresentou a melhor separação.

Palavras chave: Extração, Cromatografia, Termodinâmica.

INTRODUÇÃO

A otimização de processos químicos sempre foi objeto de estudo de engenheiros. Na indústria do etanol, por exemplo, a produção do etanol anidro requer uma modificação no processo de destilação convencional. Uma das alternativas é através da destilação azeotrópica. Um componente, que pode ser líquido, sólido ou a mistura dos dois, é adicionado à solução. Isso altera o equilíbrio líquido-vapor do sistema. Essa modificação pode ser benéfica se promover uma maior separação do etanol (Banat *et al.*, 1999)

Os solventes como agentes de separação, por serem mais simples do ponto de vista operacional, são os mais utilizados. Os problemas decorrente são os de toxicidade associado além da grande quantidade de

solvente utilizada para promover uma separação eficiente. Entre os mais utilizados estão o etileno glicol, tolueno, benzeno, etc (Black e Ditsler, 1972).

Frente a este problema, o uso de sais inorgânicos aparece como uma alternativa. Devido ao grande poder de separação mássica, pequenas quantidades de sal proporcionam uma grande separação. Outro ponto positivo é a não toxicidade, fácil recuperação devido à baixa pressão de vapor, além de apresentarem um custo baixo (Rosseau *et al.*, 1972).

A micro extração em fase sólida (SPME, *solid phase micro extraction*) é uma técnica de pré concentração de analitos. O dispositivo consiste basicamente em um bastão de sílica fundida recoberto por um material, normalmente, polimérico. De acordo com as características do polímero utilizado, que varia com a polaridade, a fibra vai absorver/adsorver

moléculas que entrem em contato. A fibra de SPME é capaz de concentrar compostos que estejam em concentrações da ordem de partes por milhão. Uma revisão mais aprofundada pode ser vista em Furtado e Coelho (2012).

Neste trabalho utilizamos o NaCl e o NH₄Cl em concentrações de 0.05, 0.1, 0.15 e 0.3 gL⁻¹ a 303,15 e 313,15 K. A técnica de microextração em fase sólida foi utilizada aliada a cromatografia gasosa. Uma nova metodologia para o cálculo do coeficiente de atividade foi proposta.

MEDOTOLOGIA PROPOSTA

Para o cálculo do coeficiente de atividade em diluição infinita em sistemas com adição de sal inorgânico foi proposto uma abordagem termodinâmica que levou em consideração a quantidade de sal adicionada.

Para a utilização do modelo termodinâmico proposto, algumas considerações foram necessárias: i- a fase vapor se comporta como gás ideal, portanto o coeficiente de fugacidade é igual a um; ii- o sal é pouco solúvel na espécie infinitamente diluída, portanto a pressão de vapor da espécie não é modificada.

A Equação 1, é uma modelagem termodinâmica que expressa matematicamente a coexistência entre a fase líquida e a fase vapor. Temos no sistema estudado: soluto, solvente e composto inorgânico representados por, 1, 2 e sal, respectivamente.

$$\gamma_1 x_1 P_1^{sat} \phi_1^{sat} \exp \left[\frac{(P - P_1^{sat}) V_1^L}{RT} \right] = y_1 \phi_1^V P \quad (1)$$

Sendo que: γ é o coeficiente de atividade; ϕ é o coeficiente de fugacidade; x fração molar na fase líquida; y é a fração molar na fase vapor; T é a temperatura do sistema; R a constante dos gases; P é a pressão ambiente; P^{sat} é a pressão de saturação em uma dada temperatura.

Nos casos estudados a relação entre a correção de Poynting, o coeficiente de fugacidade na saturação e o coeficiente de fugacidade na fase vapor é igual a 1, o que reduz a Equação 1 na Equação 2:

$$\gamma_1 x_1 P_1^{sat} = y_1 P = P_1 \quad (2)$$

Da definição de fração molar, do balanço de massa para o sistema fechado em equilíbrio, temos a Equação 3

$$x_1 = \frac{n_1^0 - n_1^g - n_1^f}{n_1^0 - n_1^g - n_1^f + n_2^L + n_{sal}} \quad (3)$$

Onde n^L é o número de moles na fase líquida; n^0 número de moles iniciais; n^g número de moles da fase vapor e n^f número de moles da fase da fibra.

Rearranjando a Equação 2 e levando em consideração a fase vapor como ideal temos a Equação 4.

$$\gamma_1 = \frac{1}{x_1 P_1^{sat}} \frac{n_1^g RT}{V_g} \quad (4)$$

Onde n_1^g é determinado experimentalmente por SPME utilizando o coeficiente de partição na temperatura desejada. Na metodologia utilizada, a fase da fibra foi considerada líquida, como visto na Equação 5 (Zhang e Pawliszyn, 1996):

$$K_{fg} = \frac{n_1^f V_g}{V_f n_1^g} \rightarrow n_1^g = \frac{n_1^f V_g}{V_f K_{fg}} \quad (5)$$

Substituindo a Equação 5 na Equação 3 e em seguida na Equação 4, temos a Equação 6.

$$\gamma_1 = \frac{1}{P_1^{sat}} \frac{n_1^f RT}{K_{fg} V_f} * \left(\frac{K_{fg} V_f (n_{sal} + n_2^L + n_1^0 - n_1^f) - n_1^f V_g}{K_{fg} V_f (n_1^0 - n_1^f) - n_1^f V_g} \right) \quad (6)$$

A partir da Equação 6 é possível determinar o coeficiente de atividade utilizando a SPME. O coeficiente de atividade será na diluição infinita se o componente 1 estiver infinitamente diluído.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os reagentes de grau analítico utilizados foram obtidos da Vetec Química Fina Ltda sendo: etanol, cloreto de sódio e cloreto de amônio. A fibra de PDMS (polidimetilsiloxano) de espessura 100 μ m foi obtida da Supelco. O cromatógrafo a gás utilizado no experimento foi um GC-2010 Shimadzu equipado com detector de ionização em chama (DIC; FID = *Flame Ionization Detector*), uma coluna capilar HP-Innowax (polietileno glicol reticulado; crosslinked PEG) de dimensões 60 m x 0,32 mm x 0,25 μ m, um liner da SGE Analytical Science Pty Ltd, de diâmetro interno 0,75 mm (próprio para SPME) e hélio

ultrapuro (99,999%) como gás de arraste. Frascos âmbar de 40 mL com septo de PTFE/silicone serviram para o confinamento e estudo das misturas líquidas. Foram utilizadas seringas cromatográficas com volumes de 0,5, 1, 10, 100 e 500 µl obtidas da HAMILTON.

Determinação da curva de calibração

A curva de calibração para o etanol foi construída injetando-se volumes precisos de 1 µl de solução de etanol-orto-xileno de diversas concentrações no injetor do cromatógrafo a gás. A pressão no injetor foi mantida constante a 123,6 kPa em todo o período de análise, o injetor foi mantido em modo “*splitless*” por 4 minutos e em seguida a válvula de “*split*” foi aberta com razão igual a 1:8, a temperatura no injetor e detector foram mantidas a 250°C. A temperatura inicial da coluna foi 50 °C sendo mantida por 5 minutos, elevando-se a 80°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, mantendo-se nesta temperatura por mais 1 minuto.

A curva foi construída através da plotagem da área abaixo do pico cromatográfico em questão contra a massa de soluto injetada. A regressão utilizada é decorrente do tipo de resposta do detector de FID que é linearmente proporcional a massa injetada.

Determinação do tempo de extração

O tempo de extração foi determinado através do preparo de amostra gasosa pela injeção de 1,5 µl, de etanol em um vial de 40 ml vedado com septo PTFE/silicone. A temperatura foi controlada por um banho termostático (LAUDA, modelo RM 6B). Depois de preparada a amostra, a temperatura foi mantida constante e a fibra de PDMS foi exposta por determinado tempo, sendo então levada ao injetor do cromatógrafo a gás para a quantificação de material extraído. O cromatógrafo foi mantido nas mesmas condições da construção da curva de calibração. Os experimentos foram realizados aumentando-se o tempo de exposição até que a massa extraída não mais variasse com o tempo, alcançando o equilíbrio.

Determinação dos coeficientes de partição K_{fg} em diferentes temperaturas

De forma análoga ao tempo de extração, foram preparadas amostras gasosas de concentração conhecida, pela injeção de 1,5 µl no interior de vial âmbar de 40 ml vedados com septo PTFE/silicone. A temperatura no interior do vial foi mantida constante por um banho termostático e a fibra foi exposta durante o tempo de extração previamente determinado. Em seguida a fibra foi levada ao injetor do cromatógrafo para a dessorção térmica e quantificação do material extraído. O cromatógrafo foi mantido nas mesmas condições da construção da curva de calibração. O procedimento utilizado pode ser verificado com mais profundidade em Furtado e Coelho (2012).

Determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita

O coeficiente de atividade na diluição infinita foi determinado a partir do preparo de solução de etanol em água com fração molar de 5×10^{-5} (1,5 µL de etanol em 10 ml de água). Uma alíquota de 10 mL foi posta em um frasco âmbar de 40 mL, e posteriormente vedados com tampa e septos de PTFE/silicone. O frasco ficou sob agitação por 45 minutos com temperatura controlada por banho térmico de maneira a homogeneizar a solução. Em seguida, a agitação foi desligada e o sistema ficou em repouso, por 45 minutos, para entrar completamente em equilíbrio. A fibra de SPME foi exposta à amostra durante o tempo de extração previamente determinado e, então, levado ao injetor do cromatógrafo a gás para quantificação do material extraído. Através do coeficiente de partição previamente calculado e da quantificação da massa extraída pela fibra, calculou-se o coeficiente de atividade na diluição infinita pela Equação 6.

De forma semelhante a descrita acima, o coeficiente de atividade em diluição infinita foi determinado para soluções de etanol-água-sal. Soluções padrão foram preparadas a partir da diluição de um sal inorgânico (cloreto de sódio ou cloreto de amônio) em água, com concentrações de 0,05, 0,1, 0,15 e 0,3 gL⁻¹. Uma alíquota de 10 ml foi posta em frasco

âmbar de 40 mL juntamente com 1,5 µL de etanol. O frasco foi vedado com tampa e septos de PTFE/silicone. Para garantir a homogeneidade da solução, o frasco ficou sob agitação por 45 minutos com temperatura controlada por banho térmico. Em seguida, a agitação foi desligada, e o sistema ficou em repouso, por 45 minutos, para entrar completamente em equilíbrio. A fibra foi exposta por tempo determinado, e em seguida levada ao injetor do cromatógrafo a gás para quantificação da massa extraída.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A curva de resposta para o etanol forneceu coeficiente angular de 9731,8 e coeficiente linear -12046 representando a relação entre a área de etanol no cromatograma e a massa de etanol extraída. Esta curva obteve um coeficiente de determinação (R^2) de 0,99996, como pode ser verificado na Figura 1.

O tempo de extração foi determinado através da injeção de um volume de 1,5 µL de etanol. O tempo de extração utilizado nos experimentos foi de 20 minutos para garantir que o sistema estivesse em equilíbrio.

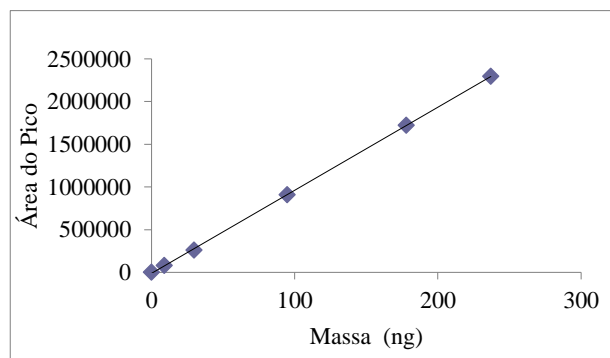


Figura 1 – Curva de calibração utilizada na correlação entre o pico cromatográfico e a massa extraída.

O tempo de dessorção foi assumido como 5 minutos para garantir uma completa dessorção na fibra de SPME.

Os coeficientes de partição foram determinados para as temperaturas de 303,15 e 313,15 K. As Tabelas 1 e 2 mostram os valores dos coeficientes de partição determinados para o etanol. As equações utilizadas são descritas em Furtado e Coelho (2012).

Tabela 1 – Resultados experimentais para coeficiente de partição fibra-gás do PDMS-Etanol a 303,15 K. Amostra de 1,5 µL de etanol.

Massa de Etanol Extraída (ng)	K_{fg}	Média de K_{fg}	SD	RSD (%)
274,4	116,1			
279,8	118,0	117,5	1,5	1,3
281,1	119,3			

SD- desvio padrão; RSD- desvio relativo padrão.

Tabela 2 – Resultados experimentais para coeficiente de partição fibra-gás do PDMS-Etanol a 313,15 K. Amostra de 1,5 µL de etanol.

Massa de Etanol Extraída (ng)	K_{fg}	Média de K_{fg}	SD	RSD (%)
159,9	90,2			
157,5	89,1	90,1	1,6	1,8
163,1	92,6			

SD- desvio padrão; RSD- desvio relativo padrão.

A partir dos valores dos coeficientes de partição fibra-gás, determinou-se os coeficientes de atividade na diluição infinita utilizando a metodologia proposta.

Os coeficientes de atividade em diluição infinita foram determinados para o sistema etanol-água em duas temperaturas, 303,15 e 313,15 K. Para os cálculos foram utilizadas duas metodologias: o modelo desenvolvido por Furtado e Coelho (2012) a partir de equacionamentos termodinâmicos e o novo modelo proposto neste trabalho. Na Tabela 3 são mostrados os dados calculados e os valores da literatura. Verificou-se que os dados são consistentes e que apresentam desvios aceitáveis, validando a metodologia adotada. Nota-se que os coeficientes de atividade dependem da metodologia empregada para o seu cálculo pois, mesmo na literatura são encontrados desvios (Kojima *et al.*, 1997).

Tabela 3 – Coeficiente de atividade na diluição infinita da solução etanol-água nas temperaturas de 303,15 e 313,15 K.

Temperatura (K)	SPME (Este Trabalho)	γ_1^∞			Técnica
		SPME (Metodologia proposta por Furtado e Coelho, 2012)	Literatura (KOJIMA, ZHANG & HIAKI, 1997)	Desvio dos Valores da Literatura (%)	
303,15	5,4 ± 0,0	4,6 ± 0,5	6,2	11,8	GC*
			4,1	31,7	EBUL*
313,15	4,9 ± 0,2	4,9 ± 0,2	5,2	4,8	STAT*
			6,1	19,3	GC*

*EBUL- Differential ebulliometry; STAT- Differential static cell equilibrium; GC- Gas- liquid chromatography with no gas phase correction.

A metodologia utilizada para o cálculo do coeficiente de atividade utilizando a técnica de SPME vem sendo utilizado com sucesso em sistemas binários, como o estudado por Fonseca e Coelho (2007), que consistiu em soluções de tolueno, etil benzeno e xileno (TEX) em metanol além dos sistemas estudados por Furtado e Coelho (2012), compostos por soluções de hidrocarbonetos (n-hexano, n-heptano e ciclohexano) em furfural.

Segundo Morrison *et al* (1990), quando se adiciona sal inorgânico em um sistema binário, como etanol-água, ocorre a modificação da pressão de vapor das espécies em que é mais solúvel.

A equação 6 permite a determinação do coeficiente de atividade para o sistema etanol-água-sal, o que pode ser visualizado na Tabela 4 e na Tabela 5.

A modelagem proposta leva em consideração apenas a pressão de vapor do etanol. Ela não é alterada se o sal inorgânico possuir baixa solubilidade no soluto. No sistema estudado, apenas a pressão de vapor da água é alterada pois os sais utilizados possuem uma maior afinidade. (Rosseau *et al.*, 1972).

Tabela 4 – Coeficientes de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água-sal na temperatura de 303,15 K.

Concentração (%m/v)	γ_1^∞	
	NaCl	NH ₄ Cl
5	9,3 ± 0,1	8,5 ± 0,3
10	12,3 ± 0,5	9,6 ± 0,4
15	15,8 ± 0,1	12,8 ± 1,1

30 74,3 ± 1,4 20,0 ± 0,2

Tabela 5 – Coeficientes de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água-sal na temperatura de 313,15 K.

Concentração (%m/v)	γ_1^∞	
	NaCl	NH ₄ Cl
5	7,3 ± 0,0	7,3 ± 0,2
10	9,9 ± 0,2	7,8 ± 0,3
15	14,0 ± 0,2	8,9 ± 0,3
30	59,3 ± 0,5	15,0 ± 1,2

É possível verificar que houve uma variação no coeficiente de atividade. Isso ocorre porque a introdução de um componente não ideal no sistema faz com que se atinja um novo ponto de equilíbrio líquido-vapor, gerando assim, um novo coeficiente de atividade. Este fato ocorre porque os íons formam complexo preferencialmente com a água, formando espécies de alto peso molecular, se comparados com a espécie sem sal. O complexo formado tem uma pressão de vapor menor que a do etanol, o que facilita a separação do etanol (Black e Ditsler, 1972; Morrison *et al.*, 1990).

Nota-se também uma grande variação no coeficiente de atividade na diluição infinita para a solução de cloreto de sódio a 30 % m/v. Uma provável causa para este efeito é a proximidade com o ponto de saturação da solução, principalmente na temperatura mais baixa. Neste ponto, a maior parte das moléculas de água são solvatadas, permitindo a liberação de uma maior parcela do etanol presente no sistema. O fato não é observado na solução de cloreto de amônio já que o seu ponto de saturação na solução está distante

Este fato facilita o processo de separação. A escolha do composto inorgânico pode ser baseada na solubilidade no solvente (a água no nosso caso), pois quanto maior a afinidade, melhor a separação obtida. A adição do composto altera o fator de separação, o que é de extrema importância na operação de separação na indústria química. Uma maior volatilidade relativa facilita a separação dos componentes na sua forma pura, diminuindo custos (Jaques e Furter, 1974; Morrison *et al.*, 1990).

CONCLUSÕES

Estudou-se através da técnica de SPME, o equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário etanol-água-sal nas temperaturas de 303,15 e 313,15 K. Os sais utilizados foram o NaCl e o NH₄Cl, que possuem baixa solubilidade no soluto escolhido (Rosseau *et al.*, 1972).

O equacionamento proposto permitiu o cálculo do coeficiente de atividade na diluição infinita para os sistemas etanol-água-sal. O modelo utilizado permite o cálculo do coeficiente de atividade em sistemas em que o sal inorgânico apresenta baixa solubilidade no soluto. O acréscimo da concentração de sal na solução fez com que o coeficiente de atividade aumentasse proporcionalmente, já que os dois sais possuem efeito *salting out* (Banat *et al.*,1999).

O novo modelo, para o sistema binário etanol-água, apresentou uma discrepância que variou de 4,7% a 31,7% com a literatura. Estes resultados podem ser considerados válidos, pois dentro da literatura há desvios maiores que 32%. Quando comparada a metodologia empregada por Furtado e Coelho (2012), o novo modelo apresentou desvios pequenos. O NaCl, na maior concentração estudada (ponto próximo a saturação, 0,3 gL⁻¹) e a 303,15 K apresentou os maiores valores de coeficiente de atividade em diluição infinita.

Através dos resultados obtidos, a escolha de um agente de separação mássica, sal inorgânico, para o processo de destilação azeotrópica é facilitada, tendo em vista os bons resultados na separação do azeótropo água-etanol.

Com os resultados apresentados conclui-se que o método é válido para a determinação dos coeficientes de atividade na diluição infinita, porém este método requer mais estudos e mais dados para comparação e validá-lo para outros sistemas salinos,

REFERÊNCIAS

BANAT, F.A., AL-RUB, F.A.A., SIMANDL, J. (1999), Experimental Study of the Salt Effect in Vapor/Liquid Equilibria Using Headspace Gas Chromatography, Chem. Eng. Technol. 22, 9, 761-765.

- BLACK, C.; DITSLER, D.E. (1972), Dehydration of aqueous ethanol mixtures by extractive distillation, R. F. Gould, Extractive and azeotropic distillation. Advances in Chemistry Series, v. 115, p.1-15.
- FONSECA, D.B., COELHO, G.L.V. (2007), Determinação do Coeficiente de Atividade na Diluição Infinita Através da Micro-extração em Fase Sólida (SPME), Química Nova, 30, 1606 – 1608.
- FURTADO, F.A., COELHO, G.L.V. (2012), Determination of infinite dilution activity coefficients using HS-SPME/GC/FID for hydrocarbons in furfural at temperatures of (298.15, 308.15, and 318.15) K, J. Chem. Thermodynamics, 49, 119-127.
- KOJIMA, K., ZHANG, S., HIAKI, T. (1997), Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water, Fluid Phase Equilibria, 131, 145-179.
- MORRISON, J. F., BAKER, J. C., MEREDITH, H. C., NEWMAN, K. E., WALTER, T. D., MASSIE, J. D., PERRY, R. L., CUMMINGS, P. T (1990), Experimental Measurement of Vapor-Liquid Equilibrium in Alcohol/Water/Salt Systems, J. Chem. Eng. Data, 35, 395-404.
- ROSSEAU, R. W., ASHCRAFT, D. L., SCHOENBORN, E. M. (1972), Salt Effect in Vapor-Liquid Equilibria: Correlation of Alcohol-, Water-, Salt Systems, AIChE Journal, Vol.18, No 4, 825 – 828.
- ZHANG, Z., PAWLISZYN, J.(1996), Studying Activity Coefficients of Probe Solutes in Selected Liquid Polymer Coatings Using Solid Phase Microextraction, J. Phys. Chem., 100, 17648 -17645.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de iniciação e a FAPERJ pelo financiamento da pesquisa.