

# INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO SAL E DA TEMPERATURA NA DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE EM DILUIÇÃO INFINITA DE SISTEMAS ETANOL/ÁGUA/SAL POR SPME-GC/FID

B. R. dos SANTOS<sup>1</sup>, A.M. ELIAS<sup>1</sup> e G.L.V. COELHO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: [coelho@ufrj.br](mailto:coelho@ufrj.br)

RESUMO – Neste trabalho, a micro extração em fase sólida (SPME) aliada a cromatografia gasosa foi utilizada para avaliar a influência de diferentes concentrações de sais inorgânicos no coeficiente de atividade em diluição infinita em sistemas etanol-água-sal nas temperaturas de 323,15, 333,15, 343,15 e 353,15 K. A técnica utilizada é rápida, de baixo custo e de fácil implementação, que aliada a um novo equacionamento termodinâmico, permitiu determinar o coeficiente de atividade em diluição infinita avaliando a concentração de sal na solução. Os sais estudados foram Cloreto de Potássio (KCl) e Cloreto de Cálcio (CaCl<sub>2</sub>), em concentrações de 1,125, 1,800 e 2,571 mols/kg de água. O CaCl<sub>2</sub> apresentou a melhor influência na separação do álcool estudado.

## 1. INTRODUÇÃO

Um soluto está infinitamente diluído quando as moléculas deste soluto estão completamente envolvidas por moléculas de solvente. Neste caso, a fração molar do soluto em solução tende a zero e a fração molar do solvente tende a um. Nesta conformação a não idealidade deste soluto em solução é máxima, sendo representada pelo coeficiente de atividade em diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ). Tais coeficientes são de grande importância, visto que uma vez determinados é possível prever o equilíbrio entre dois componentes determinando-se os parâmetros de modelos matemáticos que descrevem as variações das energias de excessos e atividade dos componentes dessas misturas. Com isso, equipamentos que têm como fundamentação básica o equilíbrio entre fases podem ser projetados com maior precisão, obtendo-se compostos mais puros. Os coeficientes de atividade em diluição infinita podem ainda ser utilizados para a seleção de solventes capazes de remover de uma solução um dado componente específico, definindo um parâmetro denominado seletividade (Elias *et al.*, 2014).

O efeito do sal se dá com o aumento da dissociação de eletrólitos no sistema. Essas forças causam a formação de complexos com a fase líquida. Quando um sal é adicionado, as propriedades da mistura podem ser alteradas, esse fenômeno é conhecido como *salting in*, que reduz a volatilidade do componente que forma os complexos, e *salting out*, que aumenta a volatilidade do outro componente. O efeito do sal no equilíbrio líquido-vapor é importante para diferentes processos de separação industrial, como a destilação extrativa. A adição de sal também pode mudar a solubilidade relativa em extração líquido-líquido, e em sistemas de

mistura de solventes provoca um processo de solvatação onde a molécula central, que nesse estudo é a água, envolve os íons do sal, liberando o soluto (Banat *et al.*, 2003).

Muitas técnicas vêm sendo desenvolvidas ao longo dos anos para a determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita para misturas líquidas, sendo algumas mais complexas e custosas, como o GLC (Gas-Liquid Chromatography), e absorção gasosa com gás inerte não solúvel (Gas-Stripping) (Furtado e Coelho, 2010).

Neste trabalho a micro extração em fase sólida SPME será utilizada aliada a cromatografia a gás GC-FID para realizar uma extração no *headspace* HS, a fim de se determinar o coeficiente de atividade em diluição infinita. Uma técnica que leva vantagens sobre as outras, por ser rápida, acurada, confiável e de fácil aplicação (Valente e Augusto, 2000).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes de grau analítico utilizados foram obtidos da Vetec Química Fina Ltda sendo: etanol e orto-xileno, com pureza superior a 99,4 %, verificado por cromatografia gasosa; os sais cloreto de potássio e cloreto de cálcio anidro com pureza acima de 99 % Os sais antes da sua utilização ficaram na mufla a 398,15 K por pelo menos 5 h, para que a umidade fosse reduzida. A fibra de PDMS (polidimetilsiloxano) de espessura 100  $\mu\text{m}$  foi obtida da Supelco. O cromatógrafo a gás utilizado no experimento foi um GC-2010 Shimadzu equipado com detector de ionização em chama (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  $\mu\text{m}$ , 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 10, 100, 500 e 1000  $\mu\text{L}$  obtidas da HAMILTON.

A curva de calibração para o etanol foi construída injetando-se volumes precisos de 1  $\mu\text{L}$  de solução com concentrações variadas dos componentes em orto-xileno, no injetor do cromatógrafo a gás. A pressão no injetor foi mantida constante a 123,60 kPa em todo o período de análise, utilizando o modo *splitless* por 2 minutos e em seguida uma razão de *split* igual a 1:8, a temperatura no injetor e detector foram mantidas a 250°C. A temperatura inicial da coluna foi 50°C, mantida por 5 minutos, elevando-se a 80°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, mantendo-se nesta temperatura por mais 1 minuto.

A determinação do coeficiente de partição fibra-gás ( $K_{fg}$ ) se deu através da injeção de 1  $\mu\text{L}$  de etanol em frascos âmbar de 40 mL. A temperatura do sistema foi controlada por um banho termostático (LAUDA, modelo RM 6B). O tempo de extração da fibra no *headspace* foi determinado, onde a massa extraída não mais variasse com o tempo de exposição na menor temperatura. A determinação do  $K_{fg}$  foi realizada para as 4 temperaturas estudadas nas mesmas condições cromatográficas da curva de calibração.

Foram preparadas soluções de 8,39, 13,42, 19,17 g para 0,1 kg de água para o KCl e de 12,49, 19,98 e 28,54 g para 0,1 kg de água para o CaCl<sub>2</sub>, sendo estas soluções com os respectivos números de mols/kg de água de 1,125, 1,800 e 2,571 para os dois sais.

A extração do analito no *headspace* através da SPME ocorreu em frascos âmbar de 40 mL, onde 10 mL de solução em cada concentração molal estudada foi confinado juntamente com 1,5 µL de etanol. A mistura permaneceu sob agitação magnética a temperatura constante por 45 minutos e por mais 45 minutos em repouso. A extração com a fibra ocorreu no tempo de 20 min para garantir a absorção do soluto pela fibra.

A temperatura do sistema foi controlada por um controlador do tipo PID com uma termoresistência do tipo PT-100 (erro de ± 0,1 K). Após a extração, a fibra de PDMS foi exposta no injetor do cromatógrafo a gás para a quantificação de material extraído, sendo mantidas as mesmas condições da construção da curva de calibração.

Todas as análises foram realizadas em quadruplicatas para uma melhor confiabilidade dos resultados obtidos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

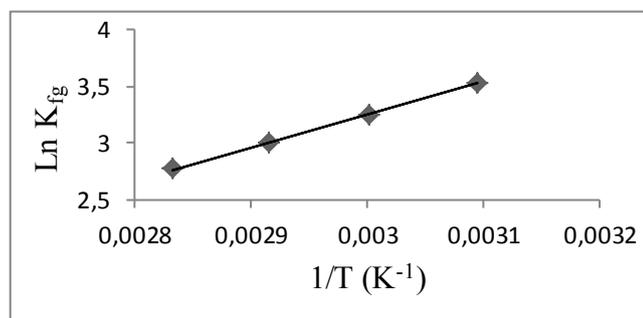
A construção da curva de calibração apresentou boas correlações, tendo como coeficiente angular de 9723 e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) 0,9999.

Os coeficiente de partição fibra-gás ( $K_{fg}$ ) foram determinados para os solutos estudados através da Equação 1, onde  $V_f$  é o volume da fibra,  $V_g$  o volume do *headspace* do frasco,  $n_1^f$  número de mols do soluto absorvido pela fibra e  $n_1^g$  número de mols do soluto na fase gasosa do sistema.

$$K_{fg} = \frac{n_1^f V_g}{V_f n_1^g} \quad (1)$$

Para verificar a consistência dos dados experimentais, foi realizada uma linearização dos dados, verificando-se a confiabilidade dos dados, que apresentou um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9993 como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Linearização do coeficiente de partição fibra-gás ( $K_{fg}$ ).



A partir dos dados de coeficiente de partição fibra-gás, pode-se obter através da Equação 2 o coeficiente de partição líquido-gás ( $K_{Lg}$ ) para o soluto em cada temperatura e concentração de sal estudado, onde  $n_0^L$  é o número de mols iniciais do soluto em solução e  $V_L$  o volume de solução.

$$K_{Lg} = \left[ K_{fg} V_f \left( \frac{n_o^L}{n_1^f} - 1 \right) - V_g \right] \frac{1}{V_L} \quad (2)$$

Para o correto cálculo do coeficiente de atividade em diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ) precisamos de certas variáveis como a densidade do solvente ( $\rho^{L_2}$ ) e a pressão de saturação do soluto ( $P_1^{\text{sat}}$ ). A pressão de vapor do soluto em cada temperatura foi calculada a partir da equação de Wagner, com os parâmetros encontrados na literatura. O segundo coeficiente de virial ( $B_{11}$ ) foi determinado pelo método de Tsonopoulos e o volume molar do soluto ( $v_1^0$ ) foi determinado pela equação empírica de Rackett. As equações e os parâmetros estão disponíveis na literatura (Reid *et al.*, 1987).

Através da Equação 3 e com os parâmetros determinados, pode-se determinar o coeficiente de atividade em diluição infinita dos compostos, onde T é a temperatura, R a constante dos gases,  $n_{\text{sal}}$  é o número de mols em solução,  $n_2^L$  é o número de mols da água em solução e  $n_1^0$  é o número de mols iniciais do soluto adicionado. Os valores encontrados estão demonstrados na Tabela 1 para o KCl e CaCl<sub>2</sub>.

$$\gamma_1 = \frac{1}{P_1^{\text{sat}}} \frac{n_1^f RT}{K_{fg} V_f} \left( \frac{K_{fg} V_f (n_{\text{sal}} + n_2^L + n_1^0 - n_1^f) - n_1^f V_g}{K_{fg} V_f (n_1^0 - n_1^f) - n_1^f V_g} \right) \quad (3)$$

Tabela 1 – Coeficiente de atividade em diluição infinita com a adição do KCl e CaCl<sub>2</sub>

Concentração (mols/kg de água)	$\gamma_i^\infty$ médio							
	T (323,15 K)		T (333,15 K)		T (343,15 K)		T (353,15 K)	
	KCl	CaCl <sub>2</sub>	KCl	CaCl <sub>2</sub>	KCl	CaCl <sub>2</sub>	KCl	CaCl <sub>2</sub>
1,125	7,87±0,11	9,02±0,16	7,52±0,08	8,47±0,32	7,19±0,15	8,07±0,15	6,92±0,08	7,65±0,13
1,800	10,61±0,26	11,89±0,37	9,83±0,14	10,86±0,25	9,24±0,24	10,05±0,29	8,52±0,30	9,52±0,10
2,571	13,83±0,25	16,36±0,07	13,05±0,08	15,01±0,14	11,92±0,12	13,54±0,18	11,26±0,08	12,33±0,11

Os resultados obtidos foram comparados com os da literatura. Nota-se que com o aumento da temperatura, há uma diminuição do coeficiente de partição fibra-gás ( $K_{fg}$ ) o que também pode ser visto no coeficiente de atividade em diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ). O  $\gamma_i^\infty$  aumentou com o acréscimo de sal, mostrando o aumento do efeito *salting out* provocado pela interação íon-solvente, onde as partículas de sal dissolvido tendem a atrair preferencialmente a um tipo de molécula de solvente do que a de outro, onde geralmente esta atração ocorre para a molécula mais polar e com isso a fase vapor é enriquecida com o componente menos polar. O KCl apresentou o menor desvio de 28,14% e o maior de 251,87% se comparado com o  $\gamma_i^\infty$  da literatura sem adição de sal. Já o CaCl<sub>2</sub> apresentou o menor desvio de 43,92% e o maior de 285,42% se comparado também com o  $\gamma_i^\infty$  da literatura sem adição de sal, como pode ser observado na Figura 2 e na Figura 3 (Banat *et al.*, 2003).

Figura 2 – Comparação dos resultados experimentais do  $\gamma_i^\infty$  para o KCl em cada T e Concentração com os dados da literatura.

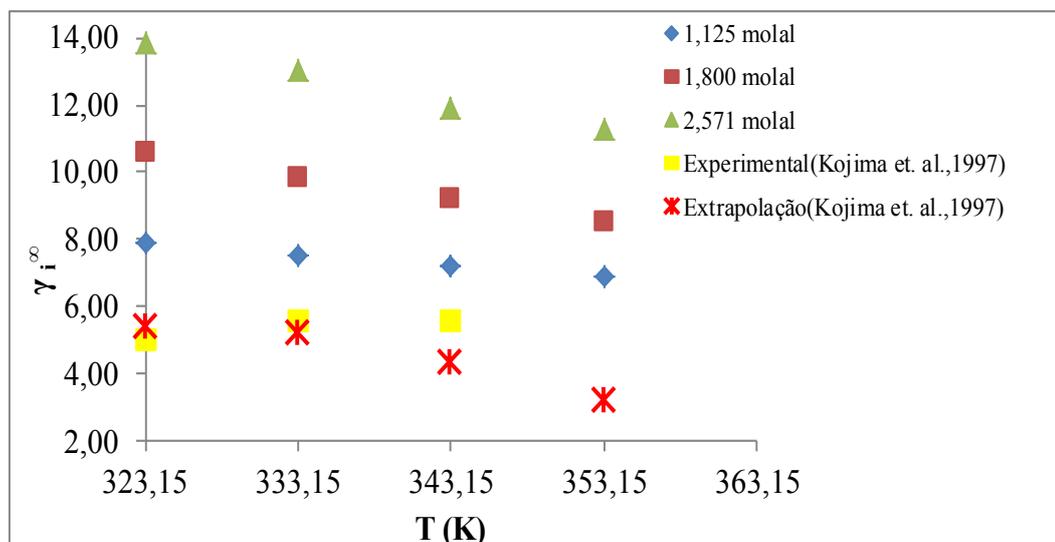
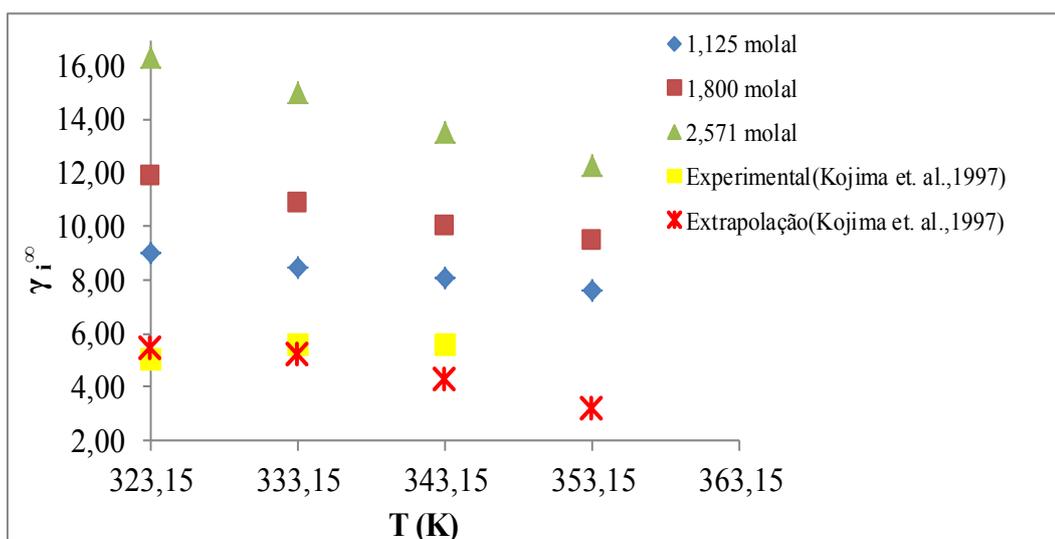


Figura 3 – Comparação dos resultados experimentais do  $\gamma_i^\infty$  para o  $\text{CaCl}_2$  em cada T e Concentração com os dados da literatura.



Com o aumento da força iônica, devido ao aumento do sal dissolvido, aumenta-se o longo alcance das interações eletrostáticas que são baseadas na teoria de Debye/Huckel. Logo, de acordo com a teoria eletrostática, a diminuição do raio iônico provoca um aumento do campo eletrostático, aumentando o efeito de *salting out*. Isto é evidenciado neste trabalho, onde o  $\text{KCl}$  e  $\text{CaCl}_2$ , que se dissociam em dois e em três íons respectivamente, tendo o  $\text{K}^{+1}$  um raio de 1,33 Å e o  $\text{Ca}^{+2}$  um raio de 0,99 Å, comprovando que o efeito *salting out* é maior para o  $\text{CaCl}_2$  (Banat *et al.*, 2003).

#### 4. CONCLUSÃO

A SPME aliada ao GC-FID se mostrou como uma técnica viável para a determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ) por ser rápida, confiável e de fácil

aplicação. Conclui-se que a adição de sal altera as condições termodinâmicas do sistema e que quanto menor o raio iônico maior será o campo eletrostático, aumentando o efeito *salting out* e consequentemente o  $\gamma_i^\infty$ .

Em todas as concentrações estudadas o  $\text{CaCl}_2$  foi que apresentou o maior percentual de distanciamento do coeficiente de atividade em diluição infinita sem sal da literatura, mostrando uma maior separação que o KCl. Tendo o KCl o menor distanciamento de 28,14% para a concentração de 1,125 mols/kg de água na temperatura de 343,15 K e o maior percentual de separação de 251,87% na concentração de 2,571 mols/kg de água e temperatura de 353,15 K. Já o  $\text{CaCl}_2$  teve o seu menor distanciamento da literatura de 43,92% e o maior de 285,42% nas mesmas condições do KCl na concentração de 1,125 e 2,571 mols/kg de água respectivamente e nas temperaturas de 343,15 e 353,15 K, respectivamente. Logo, o aumento do efeito *salting out* é evidenciado com o aumento da concentração do sal e da temperatura e com a diminuição do raio iônico.

## 5. REFERÊNCIAS

- BANAT, F.; ASHEH, S. A.; SIMANDL, J.; Effect of trivalent, bivalent, and univalent cation inorganic salts on the isothermal vapor-liquid equilibria of propionic acid-water system, *Chem. Eng. and Proc.* v. 42, p. 759-766, 2003
- ELIAS, A. M.; FURTADO, F. A.; COELHO, G. L. V.; Determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita em sistemas etanol-água-sal por microextração em fase sólida-gc-fid, *Quim. Nova*, v. 37, p. 1177-1181, 2014
- FURTADO, F. A.; COELHO, G. L. V.; Determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural a 298,15 K por SPME-GC/FID, *Quim. Nova*, v. 33, p. 1905-1909, 2010
- KOJIMA, K.; ZHANG, S.; HIAKI, T.; Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water, *Fluid Phase Equil.*, v. 131, p. 145-179, 1997
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E.; The Properties of Gases and Liquids, 4<sup>a</sup> Edição, New York, *Mc Graw Hill*, 1987

Os autores agradecem à FAPERJ pelo apoio financeiro.