

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 SANTOS¹, A.M. ELIAS¹ e G.L.V. COELHO¹

¹ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: 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 (CaCl₂), em concentrações de 1,125, 1,800 e 2,571 mols/kg de água. O CaCl₂ 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 (γ^∞). 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 μm 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 μm , 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 μL obtidas da HAMILTON.

A curva de calibração para o etanol foi construída injetando-se volumes precisos de 1 μL 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⁻¹, 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 μL 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 CaCl₂, 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 $\pm 0,1$ 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

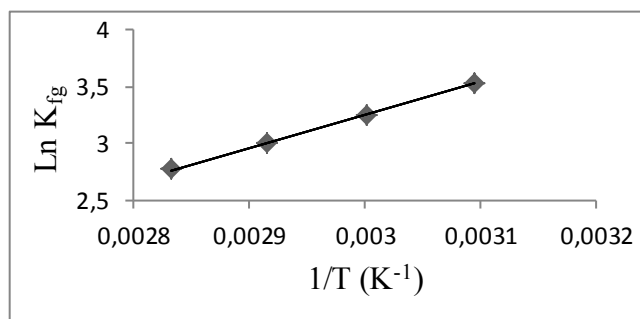
A construção da curva de calibração apresentou boas correlações, tendo como coeficiente angular de 9723 e coeficiente de determinação (R^2) 0,9999.

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.

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

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_o^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 (γ_i^∞) precisamos de certas variáveis como a densidade do solvente (ρ^{L_2}) e a pressão de saturação do soluto (P_1^{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_{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_2 .

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

Tabela 1 – Coeficiente de atividade em diluição infinita com a adição do KCl e CaCl_2

Concentração (mols/kg de água)	γ_i^∞ médio							
	T (323,15 K)		T (333,15 K)		T (343,15 K)		T (353,15 K)	
	KCl	CaCl_2	KCl	CaCl_2	KCl	CaCl_2	KCl	CaCl_2
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 (γ_i^∞). O γ_i^∞ 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 γ_i^∞ da literatura sem adição de sal. Já o CaCl_2 apresentou o menor desvio de 43,92% e o maior de 285,42% se comparado também com o γ_i^∞ 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 γ_i^∞ para o KCl em cada T e Concentração com os dados da literatura.

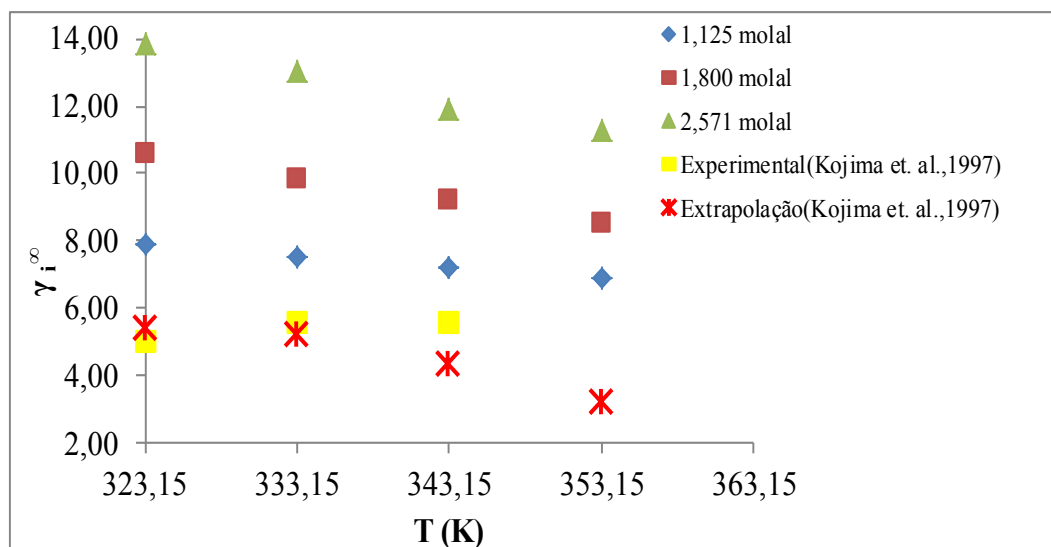
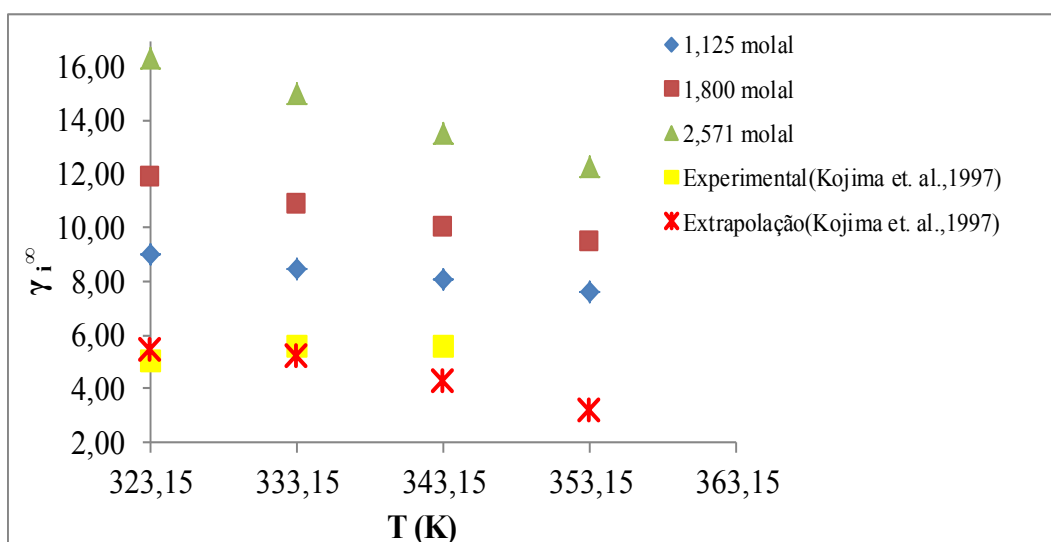


Figura 3 – Comparação dos resultados experimentais do γ_i^∞ para o CaCl_2 em cada T e Concentração com os dados da literatura.



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 KCl e CaCl_2 , que se dissociam em dois e em três íons respectivamente, tendo o K^{+1} um raio de 1,33 Å e o Ca^{+2} um raio de 0,99 Å, comprovando que o efeito *salting out* é maior para o 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 (γ_i^∞) 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 γ_i^∞ .

Em todas as concentrações estudadas o 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 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, 4ª Edição, New York, *Mc Graw Hill*, 1987

Os autores agradecem à FAPERJ pelo apoio financeiro.