

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

Bruno Rocha dos Santos¹; Andrew Milli Elias² & Gerson Luiz Vieira Coelho³

1. Discente do Curso de Engenharia Química, DEQ/UFRRJ; 2. Mestrando em Engenharia Química, LPS/DEQ/UFRRJ; 3. Professor do DEQ/IT/UFRRJ.

Palavras-chave: Cromatografia; coeficiente de partição; equilíbrio líquido-vapor; efeito salino.

Introdução

O etanol anidro é um solvente muito utilizado tanto na indústria química como na de materiais, de detergente, de tintas e de combustíveis. Porém para obtenção de etanol puro, existem severos processos de purificação, um deles é a destilação extrativa para a separação do etanol da água.

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 proposto por Elias et. al. (2014), (Equação 1), permitiu determinar o coeficiente de atividade em diluição infinita. 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.

$$Y_1 = \frac{1}{P_1^{Sat}} \frac{n_1^f RT}{K_{fg} V_f} \left(\frac{K_{fg} V_f (n_{sal} + n_2^L + n_1^0 - n_1^f) - n_1^f V_g}{K_{fg} V_f (n_1^0 - n_1^f) - n_1^f V_g} \right) \quad (1)$$

Onde P_1^{sat} é a pressão de saturação do soluto, K_{fg} é o coeficiente de partição fibra-gás, 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, n_{sal} é o número de mols de sal em solução, n_2^L é o número de mols da água em solução, n_1^0 é o número de moles iniciais do soluto adicionado, R é a constante dos gases, T a temperatura do sistema (ELIAS et. al., 2014).

Metodologia

Os reagentes utilizados foram obtidos da Vetec Química Fina Ltda sendo: etanol e orto-xileno, com pureza superior a 99,4 %, sais cloreto de potássio e cloreto de cálcio anidro com pureza acima de 99 %. 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, uma coluna capilar HP-Innowax, um liner de diâmetro interno 0,75 mm (próprio para SPME) e hélio ultrapuro (99,999%) como gás de arraste. 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 de 1 µL de solução com concentrações variadas de etanol em orto-xileno, no injetor do cromatógrafo a gás. A pressão no injetor foi mantida constante a 113,0 kPa em todo o período de análise, 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.

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.

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 confinada 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. A temperatura do sistema foi controlada por um controlador do tipo PID. 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 e os dados linearizados para uma melhor confiabilidade dos resultados obtidos.

Resultados e Discussão

A curva de calibração apresentou um coeficiente angular de 9723 e coeficiente de determinação (R^2) 0,9999. Os coeficientes de partição fibra-gás foram linearizados e apresentaram um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9993. Os resultados para o coeficiente de atividade em diluição infinita para o sistema etanol-água está representado na Tabela 1 e para o sistema etanol-água-sal na Tabela 2.

Tabela 1 – Coeficiente de atividade em diluição infinita para etanol-água

γ_i^∞ médio			
Temperatura (K)	SPME (este trabalho)	Literatura (KOJIMA et. al., 1997)	Desvio dos Valores da Literatura (%)
323,15	5,17 ± 0,09	5,01 ^a	3,18
		5,42 ^b	4,63
333,15	4,77 ± 0,03	5,59 ^a	14,69
		5,20 ^b	8,29
343,15	4,37 ± 0,07	5,61 ^a	22,02
		4,30 ^b	1,73
353,15	4,11 ± 0,16	-	-
		3,20 ^b	28,46

Legenda: a: valores experimentais; b: valores extrapolados.

Tabela 2 – Coeficiente de atividade em diluição infinita com a adição do KCl e CaCl₂

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

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 e o aumento da temperatura altera as condições

termodinâmicas do sistema e que quanto menor o raio iônico maior será o campo eletrostático, aumentando o efeito *salting out* e conseqüentemente o Y_i^∞ .

Referências Bibliográficas

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.

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.