

**DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE NA DILUIÇÃO INFINITA ( $\gamma^\infty$ ) ATRAVÉS DA MICRO-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME)****Douglas B. Fonseca e Gerson L. V. Coelho\***

Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rod. BR 465, km 7, 23890-000 Seropédica - RJ, Brasil

Recebido em 11/8/06; aceito em 16/2/07; publicado na web em 24/7/07

DETERMINATION OF ACTIVITY COEFFICIENTS AT INFINITE DILUTION THROUGH SOLID PHASE MICROEXTRACTION (SPME). In this study a new approach, solid phase micro extraction (SPME), is used in the evaluation of the infinite dilution activity coefficient of the solute in a given solvent. It is the purpose of the current work to demonstrate a different approach to obtain the data needed for studying the solution thermodynamics of binary liquid mixtures as well as for designing multi-component separations. The solutes investigated at the temperature 298.15 K were toluene, ethyl benzene and xylene in the solvent methanol.

Keywords: solid phase micro extraction (SPME); activity coefficient; separation.

**INTRODUÇÃO**

Os parâmetros das equações de coeficiente de atividade,  $\gamma$ , são independentes da composição e são determinados através de medidas de equilíbrio líquido-vapor. O coeficiente de atividade na diluição infinita,  $\gamma^\infty$ , caracteriza o comportamento de uma molécula de soluto totalmente envolvido pelo solvente. Este arranjo geralmente é indicado para representar a não idealidade máxima e oferece não somente informações importantes, principalmente para os teóricos, mas também economia de esforços para os pesquisadores, já que os resultados obtidos nestas condições possuem uma aplicabilidade mais ampla que os obtidos em qualquer outra concentração. É importante tanto na descrição das misturas binárias como no “scale-up” dos sistemas multicomponentes.

O dimensionamento ou modelagem de equipamentos utilizados em processos de separação em fase fluida requer uma descrição matemática precisa da atividade química de misturas líquidas multicomponentes. Soluções modelos usam dados binários para representar as misturas multicomponentes quando do projeto de unidades de destilação, absorção, extração, “stripping” ou mesmo de cristalização. Embora existam muitos dados na literatura referentes a sistemas binários, a maioria dos projetos de processos multicomponentes exige o cálculo do coeficiente de atividade na diluição infinita para a obtenção de dados binários válidos, necessários para a determinação dos parâmetros nos modelos matemáticos<sup>1</sup>.

As medidas dos coeficientes de atividade na diluição infinita de solutos em uma fase estacionária são normalmente feitas de duas maneiras: pelo método estático, ou através da cromatografia gasosa (CG). Porém, estes métodos são muito tediosos. O método estático, o qual utiliza uma balança de precisão para medir a massa da amostra do composto absorvido ou adsorvido na fase estacionária, requer um tempo de equilíbrio longo e um equipamento mais elaborado. Os coeficientes de atividade na diluição infinita são obtidos por extrapolação quando as concentrações dos solutos se aproximam de zero. O outro método usa a cromatografia gasosa (CG) como instrumento de medida. A fase estacionária para ser caracterizada está inserida dentro de uma coluna capilar. Os solutos

são particionados dentro da coluna, entre a fase estacionária e o gás de arraste. Os tempos de retenção dos solutos são, então, medidos pelo detector e, a partir destes, calcula-se o coeficiente de partição e posteriormente o coeficiente de atividade<sup>2</sup>.

Os mesmos autores da referência citada acima aplicaram a técnica de SPME (“Solid Phase Microextraction”), para o cálculo do coeficiente de atividade na diluição infinita e compararam os resultados com os obtidos por cromatografia. Eles mostraram que esta técnica pode ser utilizada para a determinação de  $\gamma^\infty$ .

SPME é uma técnica em que os processos de extração e pré-concentração de analitos ocorrem em uma escala dimensional que não é das mais usuais, não utiliza solvente e tem alto poder de concentração<sup>3</sup>. É uma técnica de separação no equilíbrio e desenvolvida para ocorrer em duas etapas, sendo a primeira a etapa de extração propriamente dita (adsorção) e a etapa seguinte, a transferência do material extraído para a análise cromatográfica (dessorção).

O desenvolvimento da teoria da SPME baseia-se na aplicação dos fundamentos da termodinâmica e da transferência de massa. Para simplificar as relações matemáticas é conveniente, algumas vezes, assumir condições ideais. É um processo baseado em equilíbrios simultâneos em sistemas multifásicos. Geralmente são consideradas três fases: a fibra extratora, a fase gasosa ou também conhecida como “headspace” e a matriz homogênea, entre as quais, durante a extração, os analitos migram até que o equilíbrio seja alcançado, onde se tem a igualdade dos potenciais químicos ( $\mu_f = \mu_h = \mu_s$ ) entre as fases, respectivamente. Um tratamento matemático detalhado pode ser visto na literatura<sup>4-6</sup>.

A SPME tem aplicações as mais diversas, em áreas como análise ambiental e de solos, água, alimentos, produtos naturais e farmacêuticos, análise clínica e forense. É uma técnica relativamente nova, tanto sob o aspecto de fundamentação teórica, quanto sob os de aplicação<sup>3,7</sup>. Foi utilizada para o controle de material adsorvido e dessorvido com fluido supercrítico (CO<sub>2</sub>) na regeneração de argilas modificadas<sup>8</sup>.

Neste trabalho, a técnica de SPME foi usada para investigar o coeficiente de atividade na diluição infinita de solutos, o que permitiu a obtenção de dados necessários para o estudo de soluções termodinâmicas de misturas binárias, assim como informações para as separações de sistemas multicomponentes.

\*e-mail: coelho@ufrj.br

## PARTE EXPERIMENTAL

Os solutos utilizados foram tolueno, etil benzeno e xileno (TEX) e como solvente, o metanol. Para a obtenção dos tempos de retenção, os compostos foram injetados separadamente.

A partir de uma solução estoque de 20 mg/mL de TEX em metanol, foram preparadas as soluções mais diluídas para a obtenção da curva padrão. Esta foi construída para cada componente, com concentrações variando de 20 a 400 pg/ $\mu$ L. A curva padrão foi feita pelo método de injeção direta de quatro replicatas de cada concentração através de seringa de 1  $\mu$ L em um cromatógrafo a gás HP-5890, Série II, com detector de ionização em chama (FID) e uma coluna HP-5 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) com dimensões de 30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu$ m.

No cromatógrafo, a temperatura inicial foi de 70 °C por 1 min, sendo elevada a 180 °C a 6 °C/min. O injetor foi mantido a 180 °C e o detector a 275 °C.

Para a análise em SPME foi preparada uma amostra gasosa injetando-se 0,2  $\mu$ L da solução estoque em um recipiente de aproximadamente 40 mL. Um dispositivo de SPME, contendo uma fibra de sílica fundida (Supelco) com 100  $\mu$ m de espessura, revestida com PDMS (polidimetilsiloxano), foi introduzida através do septo do recipiente. A fibra foi exposta e o revestimento adsorveu o soluto até o equilíbrio ser alcançado. Uma ilustração detalhada deste procedimento pode ser visto em detalhes na referência 9.

Experimentalmente os perfis de extração foram estabelecidos para se obter o tempo e as condições adequadas para o equilíbrio de extração. Definir estas condições constitui-se no desenvolvimento de um método SPME, que pode ser considerado como constituído das etapas de adsorção e de transferência do material da fibra (dessorção) para análise cromatográfica. Na primeira etapa foram estabelecidos os perfis de extração dos analitos; na segunda, foi otimizada a transferência do material extraído para a coluna cromatográfica e a resolução cromatográfica. A metodologia deste procedimento envolve estratégias analíticas descritas com precisão nas referências 3 e 4. O tempo de exposição da fibra foi de 5 min garantindo o equilíbrio. Após este tempo a fibra foi recolhida e injetada no cromatógrafo, onde ficou por mais 1 min para dessorver a amostra. Este procedimento foi repetido quatro vezes.

A área obtida foi interpolada na curva padrão e a concentração dos solutos determinada. A partir desta concentração, calculou-se o coeficiente de partição e o coeficiente de atividade na diluição infinita para cada componente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As equações das retas obtidas a partir das curvas padrão para cada componente estão representadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Equações das retas obtidas a partir das curvas padrão dos solutos

Solutos	Equação da reta (y = ax + b)	
	a	b
Tolueno	203,42	74931
Etil benzeno	155,47	12689
Xileno	155,28	16033

A medida do coeficiente de atividade na diluição infinita dos solutos para a fase estacionária selecionada consistiu da determinação do coeficiente de partição na diluição infinita dos solutos entre a fase estacionária e a fase gasosa.

O coeficiente de partição do soluto entre o revestimento e a fase gasosa foi calculado a partir da Equação 1

$$K = \frac{C_f}{C_g} = \frac{n_f V_g}{n_o V_f} \quad (1)$$

onde  $K$  é o coeficiente de partição do soluto;  $C_f$  e  $C_g$  são as concentrações no revestimento da fibra e na fase gasosa, no equilíbrio;  $n_f$  e  $n_o$  são a massa extraída pelo revestimento da fibra e a massa introduzida no recipiente;  $V_f$  e  $V_g$  são os volumes do revestimento da fibra e do recipiente, respectivamente.

Considerando um soluto dissolvido em uma fase estacionária de uma solução infinitamente diluída, seu coeficiente de atividade pode ser expresso como

$$\gamma_i^{\infty} = \frac{\rho_L RT}{K p_i^S M_L} \quad (2)$$

onde  $\gamma_i^{\infty}$  é o coeficiente de atividade do soluto em uma solução infinitamente diluída;  $p_i^S$  é a pressão de vapor de saturação do soluto;  $R$  é a constante dos gases;  $T$  é a temperatura em Kelvin;  $M_L$  e  $\rho_L$  são a massa molecular e a densidade da fase estacionária, respectivamente. Na equação acima o comportamento do soluto na fase vapor é considerado como um gás ideal. Uma posterior correção será feita para as condições reais.

O coeficiente de atividade, definido na Equação 2, é baseado na fração molar. Quando uma fase estacionária é um polímero, sua massa molecular  $M_L$  não é bem definida. Neste caso, é impossível calcular a fração molar. Para evitar este problema, usa-se a fração em massa. O coeficiente de atividade na diluição infinita em fração em massa ( ${}^w\gamma_i^{\infty}$ ) pode ser relacionado com o coeficiente de atividade em fração molar através da Equação 3

$$\gamma_i^{\infty} = {}^w\gamma_i^{\infty} \frac{M_i}{M_L} \quad (3)$$

Substituindo a Equação 3 em 2 e fazendo-se as devidas correções para as condições reais, obtém-se a equação abaixo, que permite o cálculo de  ${}^w\gamma_i^{\infty}$

$$\ln({}^w\gamma_i^{\infty}) = \ln\left(\frac{\rho_L RT}{K p_i^S M_i}\right) - \frac{p_i^S (B_{ii} - v_i^0)}{RT} \quad (4)$$

onde  $M_i$  é a massa molecular do soluto,  $B_{ii}$  é o segundo coeficiente de Virial do soluto,  $v_i^0$  é volume molar do soluto.

As pressões de saturação a 25 °C foram calculadas a partir da Equação de Antoine (Equação 5). As constantes da Equação de Antoine para os solutos estão listadas na Tabela 2 e podem ser encontradas na literatura<sup>10</sup>

$$\log p_i^S = A - \frac{B}{T + C} \quad (5)$$

**Tabela 2.** Constantes da Equação de Antoine na temperatura T (°C) e pressão P(mmHg)<sup>10</sup>

Solutos	A	B	C
Tolueno	6,95464	1344,800	219,48
Etil benzeno	6,95719	1424,255	213,21
Xileno	6,95974	1508,404	207,12

O segundo coeficiente de Virial foi calculado para cada soluto pelo método de Tsonopoulos<sup>11,12</sup> que propôs

$$z = 1 + \left( \frac{B_{ii} P_c}{RT_c} \right) \frac{P_r}{T_r} = z^{(0)} + w z^{(1)} \quad (6)$$

onde  $z^{(0)}$  é o fator de compressibilidade para fluidos simples e  $z^{(1)}$  descreve os desvios significativos à forma esférica e que necessita de correções. O fator acêntrico  $w$  mede o desvio em relação à esfericidade. Como  $\frac{B_{ii} P_c}{RT_c}$  é adimensional, tem-se

$$\frac{B_{ii} P_c}{RT_c} = F_w(T_r) = b^{(0)}(T_r) + w b^{(1)}(T_r) \quad (7)$$

onde  $F_w$  é uma função generalizada que depende do fator acêntrico e tem os valores de  $b^{(0)}$  e  $b^{(1)}$  determinados pelas relações empíricas<sup>12</sup>

$$b^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,330}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (8)$$

$$b^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8} \quad (9)$$

Os resultados do cálculo de  ${}^w\gamma_i^\infty$  estão representados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Coeficiente de partição e de atividade na diluição infinita, T = 25 °C

Solutos	K	${}^w\gamma_i^\infty$
Tolueno	75	4,57
Etil benzeno	425	3,77
Xileno	33	6,40

Estes coeficientes de atividade na diluição infinita dão preciosas informações sobre a interação entre diferentes moléculas e representam a não idealidade máxima de um componente em solução, pois correspondem ao limite de diluição em que temos uma molécula de um componente rodeada por moléculas diferentes.

## CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a técnica de SPME, como método alternativo para o cálculo do coeficiente de atividade na diluição infinita, representa uma economia de tempo pois, ao contrário da cromatografia, a confecção de fases estacionárias para SPME é muito rápida e prática. Além disso, a rapidez e a facilidade com que os resultados são obtidos já representam um grande avanço para aqueles que utilizam estes dados. Esta nova técnica é também mais rápida e precisa que a velha técnica de equilíbrio líquido-vapor, contribuindo, sem dúvida, para a obtenção de dados termodinâmicos e para um projeto mais racional de equipamentos de separação.

Os parâmetros das equações de coeficiente de atividade,  $\gamma$ , e que são independentes da composição, também podem ser obtidos através de medidas experimentais de coeficientes de atividade na diluição infinita,  $\gamma^\infty$ , que é definido em uma mistura binária como sendo o limite de  $\gamma_i$  quando  $x_i$  tende a zero. Por exemplo, usando as equações de Wilson, temos  $\ln \gamma_i^\infty = -\ln \Lambda_{ij} + 1 - \ln \Lambda_{ji}$  e  $\ln \gamma_j^\infty = -\ln \Lambda_{ji} + 1 - \ln \Lambda_{ij}$ . Dispondo de valores experimentais de  $\gamma_i^\infty$  e  $\gamma_j^\infty$ , determinam-se imediatamente as constantes de Wilson  $\Lambda_{ij}$  e  $\Lambda_{ji}$ , características das interações entre os componentes  $i$  e  $j$  em solução. Como estas constantes são independentes da composição, podem ser usadas no cálculo de coeficientes de atividade em quaisquer outras composições.

## REFERÊNCIAS

- Eckert, C. A.; Newman, B. A.; Nicolaidis, G. L.; Long, T. C.; *AIChE J.* **1981**, *27*, 33.
- Zhang, Z.; Pawliszyn, J.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17648.
- Valente, A. L. P.; Augusto, F.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 523.
- Pawliszyn, J.; *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley-VHC: New York, 1997, cap. 1, 2 e 6.
- Zhang, Z.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1843.
- Yang, X.; Peppard, T.; *J. Agric. Food Chem.* **1994**, *42*, 1925.
- Arthur, C. L.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2145.
- Coelho, G. L. V.; Augusto, F.; Pawliszyn, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 364.
- [http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Supelco\\_Home/Spotlights/SPME\\_central.html#spmeanim](http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Supelco_Home/Spotlights/SPME_central.html#spmeanim), acessada em Julho 2006.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.; *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill: New York, 1988, cap. 7.
- Tsonopoulos, C.; *AIChE J.* **1974**, *20*, 263.
- Gmehling, G.; Kolbe, B.; *Thermodynamik*, George Thieme Verlag: Stuttgart, 1988, cap. 2.