EXTENSÃO DO MODELO F-SAC PARA SOLUÇÕES AQUOSAS DE ELETRÓLITOS

Bruno Martini Pascottini (IC)*

Paula Bettio Staudt (PQ)

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS

*e-mail: bruno.pascottini@gmail.com

INTRODUÇÃO

O equilíbrio de fases de soluções altamente polares e eletrolíticas é um desafio à termodinâmica no que tange a predição das propriedades para uma ampla faixa de concentração. A extensão *eF-SAC* foi testada no presente trabalho para diferentes misturas contendo eletrólitos fortes monovalentes utilizando, analogamente a outros modelos cuja implementação e parâmetros são exclusivamente para eletrólitos, o termo de Pitzer-Debye-Hückel para as interações de longo alcance.

METODOLOGIA

O modelo semiempírico F-SAC *(Functional-Segment Activity Coefficient)* é composto pelo conceito de contribuição de grupos relacionado a parâmetros superficiais. Cada grupo funcional possui um perfil σ empiricamente calibrado e a interação entre os grupos é analisada analogamente ao método COSMO-SAC.

O perfil *σ* de cada eletrólito foi estimado com dados de coeficiente de atividade iônico médio de sais em água. Para os eletrólitos, a consideração de neutralidade de grupos não é possível. Assim, a proposta do presente trabalho é que a extensão do F-SAC consista inicialmente em criar grupos/subgrupos para eletrólitos fortes univalentes considerando-os como esferas para cálculos de área e volume. Então, o perfil σ de cada cátion e ânion é descrito por um único segmento. A área destes segmentos é um dos parâmetros a serem ajustados e as cargas dos segmentos são determinada pelo método de otimização de poliedros flexíveis.

Adicionalmente, no cálculo do F-SAC foi utilizada a consideração de que a energia de interação íon-íon é extremamente alta, diminuindo a probabilidade de contato entre estas espécies. Isto foi necessário para garantir que os íons se encontrem totalmente solvatados pelas moléculas de água.

A coleta de dados experimentais e ampliação do banco de dados do Laboratório de Predição de Propriedades foram utilizados com finalidade comparativa entre os resultados obtidos com modelo eF-SAC e as respostas das expressões de Debye-Hückel e Pitzer-Debye-Hückel. A estimação foi realizada com a minimização da diferença entre coeficiente de atividade iônico médio experimental e o calculado.

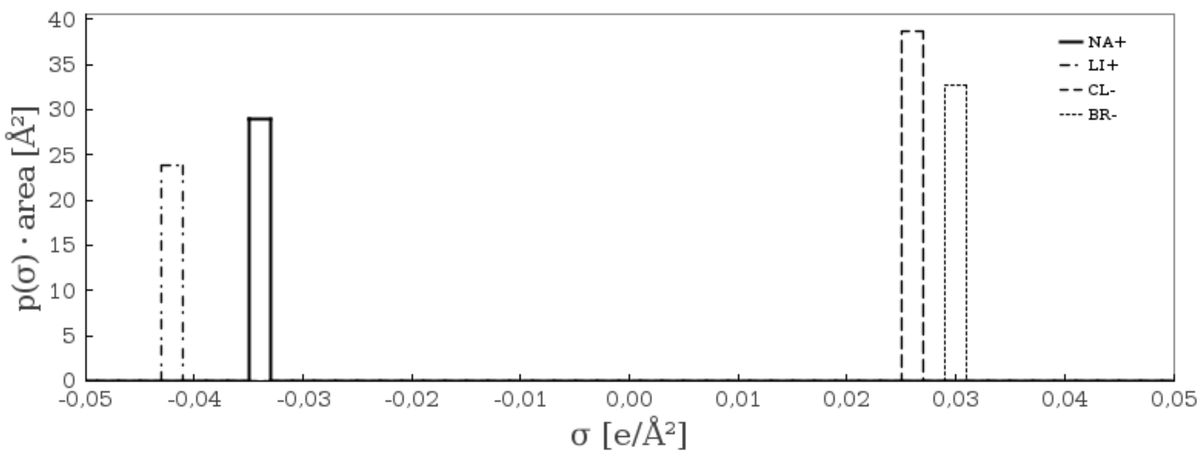

Figura 1: Perfil σ de alguns cátions e ânios determinados neste trabalho

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da estimação das áreas dos íons estudados neste trabalho. Inicialmente, os resultados obtidos restringem-se a eletrólitos fortes de carga unitária. O parâmetro de volume do íon (R_k) foi estimado através de cálculos COSMO com o pacote semiempírico MOPAC e mantido constante.

Tabela 1: Parâmetros do modelo eF-SAC otimizados neste trabalho

Grupo	Q_k^- (Å²)	Q_k^- (Å²)	σ_k^+(eÅ⁻²)
Li^+	0	36.9560449	-0.02705917
Na^+	0	29.0468701	-0.03442712
K^+	0	47.1315655	-0.0212172
Rb^+	0	40.1731445	-0.02489225
Cs^+	0	41.644751	-0.02401263
F^-	27.1240655	0	0.03686763
Cl^-	39.1908758	0	0.02551614
Br^-	30.1083353	0	0.03321339
I^-	38.6908486	0	0.02584591

Nas figuras abaixo são representados diagramas de coeficiente de atividade médio iônico *versus* a raiz quadrada da molalidade para diversas misturas em ordem crescente de erro de predição.

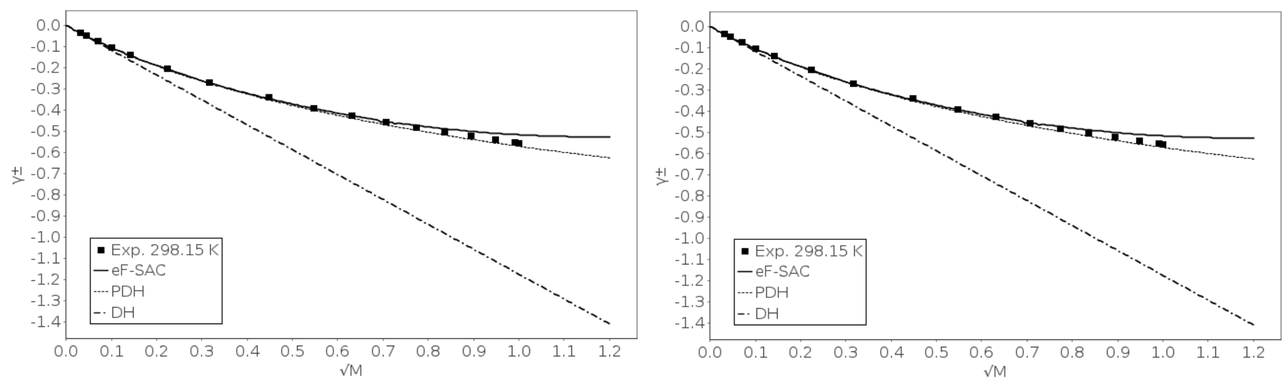

Figura 2: Diagrama do coeficiente de atividade médio iônico *vs.* raiz quadrada da molalidade da mistura $NaF_{(aq)}$ (esquerda) e da mistura $KF_{(aq)}$ (direita)

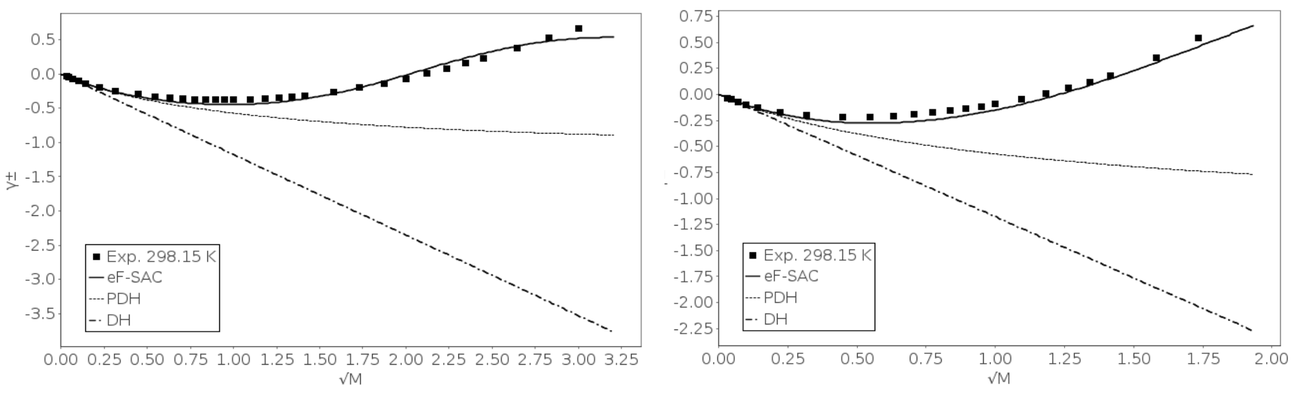

Figura 3: Diagrama do coeficiente de atividade médio iônico *vs.* raiz quadrada da molalidade da mistura $NaBr_{(aq)}$ (esquerda) e da mistura $LiI_{(aq)}$ (direita)

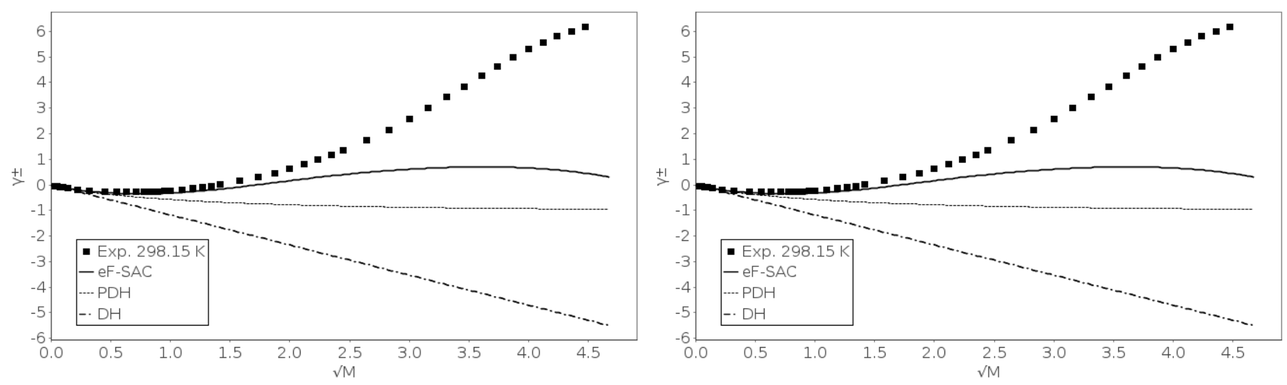

Figura 4: Diagrama do coeficiente de atividade médio iônico *vs.* raiz quadrada da molalidade da mistura $CsI_{(aq)}$ (esquerda) e da mistura $LiBr_{(aq)}$ (direita)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observa-se que há maior discrepância entre os valores calculados e os observados experimentalmente para elementos com grandes áreas envolvidas na mistura, indicando uma dificuldade de estimação destes parâmetros. Conclui-se que, de forma geral, a extensão descreveu melhor as soluções que possuíam em comum grupos de menor área, ou íons de menor raio. Porém ainda uma investigação mais profunda precisa ser realizada sobre as premissas do modelo, uma vez que alguns parâmetros de área dos íons não seguiram a tendência esperada.

AGRADECIMENTOS

pro-pesq Pró-Reitoria de Pesquisa - UFRGS

CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico