

UFRRJ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE EM
DILUIÇÃO INFINITA DE HIDROCARBONETOS EM FURFURAL E
PARÂMETROS DE FLORY EM SISTEMAS POLIMÉRICOS POR HS-
SPME-GC/FID**

FILIPE ARANTES FURTADO

2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE EM
DILUIÇÃO INFINITA DE HIDROCARBONETOS EM FURFURAL E
PARÂMETROS DE FLORY EM SISTEMAS POLIMÉRICOS POR HS-
SPME-GC/FID**

FILIPE ARANTES FURTADO

Sob a orientação do Professor
Dr.-Ing. Gerson Luiz Vieira Coelho

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Julho / 2012

660.2969

F992d

T

Furtado, Filipe Arantes, 1987-

Determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural e parâmetros de flory em sistemas poliméricos por HS-SPME-GC/FID / Filipe Arantes Furtado - 2012.

146 f. : il.

Orientador: Gerson Luiz Vieira Coelho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Bibliografia: f. 86-90.


1. Engenharia química - Pesquisa - Teses. 2. Termodinâmica - Teses. 3. Análise cromatográfica - Teses. I. Coelho, Gerson Luiz Vieira, 1952-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**


FILIPPE ARANTES FURTADO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.


DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26/07/2012



Gerson Luiz Vieira Coelho (Dr.-Ing. /Departamento de Engenharia Química/ UFRRJ)
(Orientador e Presidente)



Frederico Wanderley Tavares (D.Sc. /PEQ-COPPE/ UFRJ)



André de Almeida (D.Sc. /Departamento de Engenharia Química/ UFRRJ)

Aos meus pais que além do amor demonstrado sacrificaram
muitas de suas vontades para que eu chegasse até aqui.
Ao meu irmão pelo carinho e amor demonstrado.

*“Tudo quanto fizerdes, fazei-o de todo o coração,
como para o Senhor e não para homens.”- Colossenses 3:23*

AGRADECIMENTOS

Nada pode ser realizado ou aprendido em uma caminhada solitária. Não conseguimos construir a nós mesmos sem a ajuda dos outros.

Agradeço a Deus, pois Ele é quem sustenta e dá sabedoria não só a nós mesmos, mas a todos a nossa volta. Ainda a Ele, pois demonstra misericórdia infinita e nos abençoa sem medida, sem que sequer mereçamos qualquer coisa.

Aos meus pais, Joselias Thomé Furtado e Eliane Arantes Furtado por muitas vezes sacrificarem seus sonhos para que os meus sonhos pudessem ser realizados, por sempre pensarem em seus filhos antes mesmo de pensarem neles, por não medirem esforços para que eu pudesse ter um ensino de qualidade e por me apoiarem sempre, corrigindo-me duramente quando necessário. Agradeço a eles por me conduzirem pelo caminho certo em todos os pontos, seja quão duro este tenha sido. O que sou hoje é graças a Deus que me deu pais como os meus.

Ao meu irmão, Gabriel Arantes Furtado, por ser, sem sombra de dúvidas, o meu melhor amigo, amigo e irmão fiel.

Ao meu orientador, Dr. Gerson Luiz Vieira Coelho, que muitas vezes, como um pai, corrigia o que era necessário, me escutava quando necessário. Com certeza é um dos grandes responsáveis pelo meu crescimento profissional nos anos em que permaneci sob sua orientação. Agradeço ao professor Gerson a chance de demonstrar o que aprendi, a oportunidade em aprender com ele, a liberdade para expor minhas ideias, e principalmente a grande confiança depositada quando as vezes nem eu mesmo tinha confiança em mim.

Aos membros da banca, Frederico Wanderley Tavares e André de Almeida que se dispuseram a ler e avaliar o conteúdo dessa dissertação.

Aos meus amigos que me acompanharam nesta caminhada, Sérgio, Kátia, Wagner Leandro, Andrew, Gabriel Almeida e todos os outros espalhados em todos os laboratórios do galpão e que já passaram pela Rural, é impossível enumerar a todos.

Em especial aos amigos Guilbert Ayub, Felipe Eler, Frederico Belfort, Eduardo Paraíso e Natália Fernanda, grandes e fiéis amigos.

Aos amigos em Barra do Piraí, Leandro, Thiago Fortunato, Betinho, Gabriel, Diogo, Nathan, os melhores amigos que já tive.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFRuralRJ, por nos ensinar a nossa profissão.

Aos funcionários do DEQ, sempre prontos a nos ajudar, principalmente ao Luizão, ajudando sempre.

Por fim, mas não menos importante, a minha família, sempre me apoiando.

A vida é feita de etapas, quando passamos, o que fica é nosso legado, amizade, amigos, trabalho. Essa é a forma como sempre seremos lembrados.

BIOGRAFIA

Nascido em 19 de março de 1987, filho de Joselias Thomé Furtado e Eliane Arantes Furtado, concluiu o ensino fundamental no Instituto de Educação Nossa Senhora Medianeira. Concluiu o ensino médio no Centro Educacional Mireta Baronto no ano de 2004. Concomitante ao ensino médio formou-se Técnico em Informática pelo Instituto de Educação Nossa Senhora Medianeira em 2004.

Ingressou na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro no primeiro semestre de 2005, obtendo o grau de bacharel em Engenharia Química no segundo semestre de 2009, totalizando 10 períodos de estudo. Na UFRuralRJ participou de inúmeros eventos, inclusive na organização da X SEMEQ (10ª Semana Acadêmica de Engenharia Química).

Suas atividades em pesquisa iniciaram com o ingresso no Laboratório de Processos de Separação (LPS) no primeiro semestre de 2007. Nesse laboratório participou e conduziu pesquisas envolvendo extração de compostos de matrizes naturais por métodos convencionais, extração com fluidos supercríticos (dióxido de carbono), estudo do equilíbrio sólido-gás em sistemas contendo fluidos supercríticos, microextração em fase sólida (SPME), estudo do equilíbrio líquido-vapor utilizando a SPME e estudo do equilíbrio em polímeros por SPME. Além disso, possui conhecimento nas áreas de quantificação por cromatografia a gás e identificação de compostos utilizando espectrometria de massas.

Ingressou no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro no primeiro semestre de 2010, onde continuou suas pesquisas, com ênfase em medição do coeficiente de atividade na diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural utilizando a SPME. Durante os anos de 2010 e 2011 publicou 2 artigos científicos em periódicos indexados de níveis A1 e B1 segundo a CAPES, além de artigos em congressos.

No presente momento busca obter o grau de Mestre em Ciências no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

RESUMO

FURTADO, Filipe Arantes. **Determinação dos Coeficientes de Atividade em Diluição Infinita de Hidrocarbonetos em Furfural e Parâmetros de Flory em Sistemas Poliméricos por HS-SPME-GC/FID.** 2012. 131 p. Dissertação. (Mestrado em Ciências em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma nova metodologia para determinação de dados de equilíbrio termodinâmico em misturas líquidas e poliméricas. Três metodologias foram propostas utilizando a Microextração em Fase Sólida (SPME) para determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita (γ^∞) de sistemas líquidos. Os valores de γ^∞ de 9 hidrocarbonetos foram determinados em furfural nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Foram determinados valores de coeficiente de partição líquido-gás (K_{Lg}) em cada uma das temperaturas estudadas. Nos experimentos envolvendo as misturas líquidas, foi observada uma alta taxa de sorção de solvente podendo ocasionar o inchamento e possível quebra das fibras de SPME. Para verificar o possível inchamento, foram conduzidos testes estatísticos antes e depois de cada amostragem. Foi proposto ainda uma metodologia para determinar os parâmetros de Flory em polidimetilsiloxano (PDMS) e poliacrilato (PA) utilizando a SPME. Nesse caso, os mesmos 9 hidrocarbonetos tiveram seus parâmetros de Flory determinados na faixa de temperatura 25 a 80 °C para o PDMS e de 50 a 90 °C para o PA. As metodologias foram avaliadas através da comparação dos dados obtidos com dados da literatura. Todos os resultados foram satisfatórios, sendo ainda obtidos os valores dos parâmetros de solubilidade de Hildebrandt, que para o poliacrilato, eram inexistentes na literatura.

ABSTRACT

FURTADO, Filipe Arantes. **Determination of activity coefficients at infinite dilution for hydrocarbons in furfural and flory parameters in polymeric systems using HS-SPME-GC/FID.** 2012. 131 p. Dissertation. (Master Science in Chemical Engineering, Chemical Technology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

The main objective of this work was the development of a methodology using the Solid Phase Microextraction (SPME) on determinations of thermodynamic equilibrium data of liquid and polymeric mixtures. Three methodologies were proposed for determination of infinite dilution activity coefficient of solutes in liquid mixtures (γ^∞). The γ^∞ values were determined for 9 hydrocarbons in the solvent furfural at temperatures of 25, 35 and 45 °C. The liquid-gas partition coefficients were also determined in each studied temperature. On the experiments involving liquid mixtures, high sorption of solvent was observed, which may lead to swelling the polymer coating phase. Statistical tests were conducted after each experiments to measure possible damages on fiber coatings. There was also proposed a methodology using the SPME to determine the Flory Huggins parameter of the nine hydrocarbons used as solutes in polydimethylsiloxane (PDMS) and polyacrylate (PA). The Flory parameter were determined at temperature range of 25 to 80 °C for the PDMS and 50 to 90 °C for the PA. The proposed methodologies were evaluated through comparison of the obtained data with literature. All the results agreed with literature data. The Hildebrandt solubility parameter for PA was not available on literature and was determined on these experiments for the first time.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Representação de uma fibra de SPME de 100 µm (VALENTE & AUGUSTO, 2000).....	3
Figura 2 - Etapas do processo de extração e dessorção utilizando SPME (VALENTE & AUGUSTO, 2000).....	4
Figura 3 - Modos de extração utilizando a SPME (PAWLISZYN, 1997).....	5
Figura 4 - Gráfico típico de uma extração direta por SPME (A:curva teórica, B: 2500 rpm, C: 1800 rpm, D: 400 rpm, E: sem agitação) (ZHANG & PAWLISZYN, 1993).....	8
Figura 5 - Representação do lattice na teoria de Flory - Huggins (GNANOU E FONTANILLI, 2008).....	25
Figura 6 - Sistema fechado contendo uma fase líquida agitada, uma fase gasosa e a fibra de SPME.....	35
Figura 7 - Representação de interações consideradas na aproximação 2.....	38
Figura 8 - GCMS SHIMADZU 2010 utilizado nos experimentos.....	45
Figura 9 - Etapas do procedimento experimental completo.....	47
Figura 10 - Croqui da camisa de aquecimento (cotas em milímetros).....	53
Figura 11 - Representação esquemática da unidade experimental.....	54
Figura 12 - Extração por SPME utilizando a unidade experimental.....	54
Figura 13 - Pontos de medição para obtenção do perfil de temperatura (cotas em milímetros).....	55
Figura 14 - Tempo de extração dos cicloalcanos e n-alcanos em fibra de SPME de PDMS. ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.....	58
Figura 15 - Tempo de extração dos aromáticos em fibra de SPME de PDMS. ■: benzeno; ●:tolueno; ▲: etilbenzeno; □: o-xileno.....	58
Figura 16 - Gráfico para determinação do parâmetro de solubilidade do PDMS.....	71
Figura 17 - Gráfico para determinação do parâmetro de solubilidade do poliacrilato.....	71
Figura 18 - Relação entre a massa de pentano extraída por uma fibra de SPME de 7 µm e a massa de n-pentano no headspace da amostra. 20 (●), 25 (□), 35 (◆) e 45 °C (Δ) (GIL & BROWN, 2001).....	77
Figura 19 - Fotomicrografias de uma fibra de 30 µm de PDMS utilizada nos experimentos (Figuras 19.a e 19.b), uma fibra de 30 µm de PDMS somente condicionada(Figuras 19.c e 19.d) e uma fibra de 100 µm de PDMS nova (Figuras 19.e e 19.f).....	81
Figura 20 - Tempo de extração dos cicloalcanos e n-alcanos em fibra de SPME de PDMS 30 µm. ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.....	108
Figura 21 - Tempo de extração dos aromáticos e furfural em fibra de SPME de PDMS 30 µm. ■:benzeno; □: o-xileno; ●: tolueno; ○: furfural; ▲: etilbenzeno.....	108
Figura 22 - Tempo de extração dos cicloalcanos e n-alcanos em fibra de SPME de PA 85 µm. ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.....	109
Figura 23 - Tempo de extração dos aromáticos em fibra de SPME de PA 85 µm. ■:benzeno; □: o-xileno; ●: tolueno; ▲: etilbenzeno.....	109
Figura 24 – Gráfico de $\ln(V_G^0) \times 1/T$ para o PDMS. ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.....	110

Figura 25 - Gráfico de $\ln (V_G^0) \times 1/T$ para o PDMS. ■:benzeno; □: o-xileno; ●: tolueno; ▲: etilbenzeno.....	110
Figura 26 - Gráfico de $\ln (V_G^0) \times 1/T$ para o PA. ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.	111
Figura 27 - Gráfico de $\ln (V_G^0) \times 1/T$ para o PA. ■:benzeno; □: o-xileno; ●: tolueno; ▲: etilbenzeno.....	111
Figura 28 - Gráfico de $\ln (\gamma_{13}^\infty) \times 1/T$ em furfural utilizando a metodologia 1. ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.	112
Figura 29 - Gráfico de $\ln (\gamma_{13}^\infty) \times 1/T$ em furfural utilizando a metodologia 2. ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.	113
Figura 30 - Gráfico de $\ln (\gamma_{13}^\infty) \times 1/T$ em furfural utilizando a metodologia 3. ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano; ◆: benzeno; Δ: tolueno; ◇: etilbenzeno; ×: o-xileno.	114

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características das principais fibras de SPME e suas aplicações.....	6
Tabela 2 - Tempos de extração determinados (t_c) para as fibras de PDMS e PA na temperatura de 298,15 K.	57
Tabela 3 - Dados das curvas de calibração.....	59
Tabela 4 - Reprodutividade entre as fibras de PDMS 30 μm utilizando teste ANOVA. (valores \pm desvio padrão, 3 replicatas para cada fibra, $F_{\text{crit}}=5,143$).....	60
Tabela 5 - Reprodutividade entre as fibras de PA 85 μm utilizando teste ANOVA.	60
Tabela 6 - Coeficientes de partição PDMS - gás para n-pentano determinado por SPME.	61
Tabela 7 - Coeficientes de partição PDMS - gás para n-hexano determinado por SPME.	61
Tabela 8 - Coeficientes de partição PDMS - gás para n-heptano determinado por SPME.	61
Tabela 9 - Coeficientes de partição PDMS - gás para ciclopentano determinado por SPME..	61
Tabela 10 - Coeficientes de partição PDMS - gás para ciclohexano determinado por SPME.	62
Tabela 11 - Coeficientes de partição PDMS - gás para benzeno determinado por SPME.....	62
Tabela 12 - Coeficientes de partição PDMS - gás para tolueno determinado por SPME.	62
Tabela 13 - Coeficientes de partição PDMS - gás para etilbenzeno determinado por SPME..	62
Tabela 14 - Coeficientes de partição PDMS - gás para o-xileno determinado por SPME.....	63
Tabela 15 - Coeficientes de partição PDMS - gás para o furfural.	63
Tabela 16 - Coeficientes de partição PA - gás de hidrocarbonetos determinado por SPME. ..	63
Tabela 17 - Coeficientes de partição PDMS - gás de compostos aromáticos comparados com dados da literatura.....	64
Tabela 18 - Coeficiente de atividade em fração mássica na diluição infinita de furfural em PDMS.	65
Tabela 19 - Valores de Ω_{12}^{∞} de hidrocarbonetos em PDMS determinados por SPME.	65
Tabela 20 - Valores de Ω_{12}^{∞} de hidrocarbonetos em PA determinados por SPME.....	65
Tabela 21 - Parâmetro de Flory do furfural em PDMS.	66
Tabela 22 - Valores de χ_{12} de hidrocarbonetos em PDMS determinados por SPME.	66
Tabela 23 - Valores de χ_{12} de hidrocarbonetos em PA determinados por SPME.	67
Tabela 24 - Comparação dos valores de χ_{12} a 298,15 e 313,15 K de hidrocarbonetos em PDMS determinados por SPME com dados da literatura.....	67
Tabela 25 - Comparação dos valores de χ_{12} a 333,15 e 353,15 K de hidrocarbonetos em PDMS determinados por SPME com dados da literatura.....	67
Tabela 26 - Volumes de retenção (V_G^0) de hidrocarbonetos em PDMS.....	69
Tabela 27 - Volumes de retenção (V_G^0) de hidrocarbonetos em PA.	69
Tabela 28 - Dados de entalpia utilizando os dados de equilíbrio hidrocarboneto - PDMS.....	69
Tabela 29 - Dados de entalpia utilizando os dados de equilíbrio hidrocarboneto - PA.	70
Tabela 30 - Valores δ_2 de determinados por SPME na temperatura de 25 °C e comparados com dados da literatura.....	72
Tabela 31 - Perfil de temperatura desenvolvido no frasco nas temperaturas experimentais....	73
Tabela 32 - Coeficientes de atividade em diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural determinados pelas 3 metodologias propostas e comparados com dados da literatura. (valores \pm desvio padrão)	75

Tabela 33 - Comparação entre os coeficientes de partição líquido-gás determinados utilizando as 3 metodologias com o coeficiente de partição fibra-gás.....	76
Tabela 34 - Entalpias parciais molares em excesso na diluição infinita determinadas utilizando as 3 metodologias propostas.	78
Tabela 35 – Seletividade (S_{12}^{∞}) do furfural para o benzeno frente aos outros hidrocarbonetos estudados.	79
Tabela 36 - Avaliação de danos ao revestimento polimérico da fibra utilizando teste-t com 95% de intervalo de confiança. (Kfg±desvio padrão; tcrit=2,132; 3 replicatas para cada fibra)	80
Tabela 37 - Quadro comparativo entre os diferentes métodos de determinação de γ_{13}^{∞} incluindo a SPME.....	83
Tabela 38 - Dados críticos, massa molar e fator acentrico das substâncias.	92
Tabela 39 - Constantes para cálculo da pressão de vapor. ^a	92
Tabela 40 - Dados para cálculo do volume molar.	93
Tabela 41 - Dados das curvas de calibração do n-pentano (DP - desvio padrão).	94
Tabela 42 - Dados das curvas de calibração do n-hexano (DP - desvio padrão).	94
Tabela 43 - Dados das curvas de calibração do n-heptano (DP - desvio padrão).	94
Tabela 44 - Dados das curvas de calibração do ciclopentano (DP - desvio padrão).....	94
Tabela 45 - Dados das curvas de calibração do ciclohexano (DP - desvio padrão).....	94
Tabela 46 - Dados das curvas de calibração do benzeno (DP - desvio padrão).....	95
Tabela 47 - Dados das curvas de calibração do tolueno (DP - desvio padrão).	95
Tabela 48 - Dados das curvas de calibração do etilbenzeno (DP - desvio padrão).....	95
Tabela 49 - Dados das curvas de calibração do o-xileno (DP - desvio padrão).....	95
Tabela 50 - Curva de calibração para o furfural (DP - desvio padrão)	95
Tabela 51 - Curva de calibração do furfural a alta concentração (DP – desvio padrão).	96
Tabela 52 - Dados de tempo de extração do n-pentano para fibra de PDMS de 30 μm	96
Tabela 53 - Dados de tempo de extração do n-hexano para fibra de PDMS de 30 μm	96
Tabela 54 - Dados de tempo de extração do n-heptano para fibra de PDMS de 30 μm	96
Tabela 55 - Dados de tempo de extração do ciclopentano para fibra de PDMS de 30 μm	96
Tabela 56 - Dados de tempo de extração do ciclohexano para fibra de PDMS de 30 μm	97
Tabela 57 - Dados de tempo de extração do benzeno para fibra de PDMS de 30 μm	97
Tabela 58 - Dados de tempo de extração do tolueno para fibra de PDMS de 30 μm	97
Tabela 59 - Dados de tempo de extração do etilbenzeno para fibra de PDMS de 30 μm	97
Tabela 60 - Dados de tempo de extração do o-xileno para fibra de PDMS de 30 μm	97
Tabela 61 - Tempo de extração do furfural para a fibra de PDMS de 30 μm	98
Tabela 62 - Dados de tempo de extração do n-pentano para fibra de PA de 85 μm	98
Tabela 63 - Dados de tempo de extração do n-hexano para fibra de PA de 85 μm	98
Tabela 64 - Dados de tempo de extração do n-heptano para fibra de PA de 85 μm	98
Tabela 65 - Dados de tempo de extração do ciclopentano para fibra de PA de 85 μm	98
Tabela 66 - Dados de tempo de extração do ciclohexano para fibra de PA de 85 μm	98
Tabela 67 - Dados de tempo de extração do benzeno para fibra de PA de 85 μm	99
Tabela 68 - Dados de tempo de extração do tolueno para fibra de PA de 85 μm	99
Tabela 69 - Dados de tempo de extração do etilbenzeno para fibra de PA de 85 μm	99

Tabela 70 - Dados de tempo de extração do o-xileno para fibra de PA de 85 μm	99
Tabela 71 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o n-pentano na fibra de 30 μm de PDMS.	99
Tabela 72 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o n-hexano na fibra de 30 μm de PDMS.	100
Tabela 73 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o n-heptano na fibra de 30 μm de PDMS.	100
Tabela 74 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o ciclopentano na fibra de 30 μm de PDMS.	100
Tabela 75 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o ciclohexano na fibra de 30 μm de PDMS.	101
Tabela 76 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o benzeno na fibra de 30 μm de PDMS.	101
Tabela 77 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o tolueno na fibra de 30 μm de PDMS.	101
Tabela 78 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o etilbenzeno na fibra de 30 μm de PDMS.	102
Tabela 79 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o o-xileno na fibra de 30 μm de PDMS.	102
Tabela 80 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o n-pentano na fibra de 85 μm de PA.....	102
Tabela 81 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o n-hexano na fibra de 85 μm de PA.....	102
Tabela 82 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o n-heptano na fibra de 85 μm de PA.....	103
Tabela 83 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o ciclopentano na fibra de 85 μm de PA.	103
Tabela 84 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o ciclohexano na fibra de 85 μm de PA.	103
Tabela 85 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o benzeno na fibra de 85 μm de PA.....	103
Tabela 86 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o tolueno na fibra de 85 μm de PA.....	104
Tabela 87 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o etilbenzeno na fibra de 85 μm de PA.	104
Tabela 88 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o o-xileno na fibra de 85 μm de PA.....	104
Tabela 89 - Tempos de equilíbrio para temperatura de 25 °C (massas iniciais e condições idênticas a dos experimentos de determinação de γ_{13}^{∞}).	104
Tabela 90 - Tempos de equilíbrio para temperatura de 45 °C (massas iniciais e condições idênticas a dos experimentos de determinação de γ_{13}^{∞}).	105
Tabela 91 - Dados do n-pentano para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.....	105

Tabela 92 - Dados do n-hexano para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.....	105
Tabela 93 - Dados do n-heptano para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.....	105
Tabela 94 - Dados do ciclopentano para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.....	106
Tabela 95 - Dados do ciclohexano para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.....	106
Tabela 96 - Dados do benzeno para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.....	106
Tabela 97 - Dados do tolueno para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.....	106
Tabela 98 - Dados do etilbenzeno para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.....	106
Tabela 99 - Dados do o-xileno para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.....	107

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – SPME – Microextração em Fase Sólida	3
2.1.1 – Modos de extração.....	4
2.1.2 – Revestimentos das fibras de SPME.....	6
2.1.3 – Tempo de extração.....	6
2.1.4 – Tempo de dessorção	8
2.2 – Coeficientes de Partição	8
2.3 – Determinação dos coeficientes de partição	9
2.3.1 – Determinação por cromatografia gás – líquido	10
2.3.2 – Determinação por SPME.....	12
2.3.3 – Relações termodinâmicas envolvendo coeficientes de partição.....	12
2.4 – Coeficientes de Atividade e Energia Livre de Gibbs em Excesso	14
2.5 – Coeficientes de Atividade em Diluição Infinita	17
2.6 – Importância dos Coeficientes de Atividade na Diluição Infinita	18
2.7 – Métodos de Determinação de Coeficientes de Atividade em Diluição Infinita	21
2.7.1 – Cromatografia gás – líquido	21
2.7.2 – Esgotamento com gás inerte não solúvel.....	23
2.7.3 – Ebulliometria diferencial	23
2.7.4 – Análise de vapor por cromatografia a gás	24
2.8 – Soluções Poliméricas.....	24
2.8.1 – Equação de Flory – Huggins	25
2.8.2 – Parâmetros de Flory – Huggins e de solubilidade em sistemas poliméricos.....	27
2.8.3 – Determinação dos parâmetros de Flory-Huggins e de solubilidade.....	28
3 – METODOLOGIAS PROPOSTAS UTILIZANDO A SPME.....	32
3.1 – Equacionamento geral para determinação de γ_{ij}^{∞} e Ω_{ij}^{∞}	32
3.2 – Determinação do Parâmetro de Flory por SPME	34
3.3 – Equacionamento do equilíbrio líquido – vapor contendo a fibra de SPME.....	35
3.4 – Metodologia 1 para determinação do K_{Lg} por SPME	37
3.5 – Metodologia 2 para determinação do K_{Lg} por SPME	38
3.6 – Metodologia 3 para determinação do K_{Lg} por SPME	39
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 - Materiais.....	45
4.2 – Procedimento Experimental	46
4.2.1 – Condições Cromatográficas.....	47
4.2.2 – Tempo de extração.....	48
4.2.3 – Tempo de dessorção	48
4.2.4 – Construção das curvas de calibração	49
4.2.5 – Determinação dos coeficientes de partição fibra – gás.....	49
4.2.6 – Testes estatísticos ANOVA	50
4.2.7 – Determinação de Ω_{12}^{∞} de sistemas poliméricos.....	50
4.2.8 – Determinação das entalpias de mistura, vaporização e sorção	51
4.2.9 – Determinação do parâmetro de Flory – Huggins (χ_{12}^{∞})	52
4.2.10 – Determinação do parâmetro de solubilidade do PDMS e do PA	52

4.2.11 – Aparato experimental utilizado na determinação de γ_{13}^{∞}	53
4.2.12 – Determinação do perfil de temperatura no frasco	54
4.2.13 – Determinação de γ_{13}^{∞}	55
4.2.14 – Teste estatístico (teste-t)	56
4.2.15 – Análises de microscopia ótica	56
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 – Tempos de Extração e Dessorção	57
5.2 – Determinação das Curvas de Calibração	59
5.3 – Coeficientes de Partição Fibra – Gás e Testes Estatísticos ANOVA	59
5.4 – Determinação de Ω_{12}^{∞} para os sistemas poliméricos	64
5.5 – Determinação dos Parâmetros de Flory-Huggins	66
5.6 – Determinação da Entalpia de Vaporização dos Hidrocarbonetos e das Entalpias de Sorção e Mistura em PDMS e PA	68
5.7 – Determinação do parâmetro de solubilidade do PDMS e PA utilizando a SPME	70
5.8 – Determinação do Coeficiente de Atividade na Diluição Infinita de Hidrocarbonetos em Furfural por SPME	72
5.8.1 – Determinação do perfil de temperatura no frasco	72
5.8.2 – Determinação de γ_{13}^{∞}	73
5.8.3 – Avaliação da integridade da fibra de SPME	79
5.8.4 – Comparação entre os métodos de determinação de γ_{13}^{∞}	82
6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	84
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
8 – ANEXOS	91

1 – INTRODUÇÃO

O estudo do equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes sempre despertou o interesse de pesquisadores e indústrias. A crescente demanda pela produção de compostos cada vez mais puros e que não agridam o meio ambiente faz deste estudo um ponto crucial para o desenvolvimento de equipamentos de separação da indústria química. Dentre os inúmeros problemas relacionados à purificação de compostos, está a obtenção de um componente com elevado grau de pureza. Tais operações dependem da utilização de equipamentos que operem em multiestágios além da determinação precisa de propriedades termodinâmicas que viabilizem seu projeto. Caso tais propriedades possuam elevados desvios relativos à sua medição, o projeto de um dado equipamento pode ser superestimado ou subestimado, inviabilizando a obtenção do produto pretendido.

Uma maneira simples de avaliar a eficiência de uma potencial separação é através da análise dos coeficientes de atividade em diluição infinita, uma propriedade de misturas onde a fração molar de soluto em solução tende a zero. Nessa conformação, uma molécula de soluto está completamente envolvida por moléculas de solvente, e geralmente a não idealidade do soluto em solução é máxima, sendo representada pelo coeficiente de atividade na diluição infinita (γ^∞). A utilização dos coeficientes de atividade sempre recebeu grande atenção por parte dos pesquisadores, visto que este é utilizado em processos de separação tais como destilação azeotrópica, extrações líquido-líquido, esgotamento a gás, absorção gasosa. Não somente em aplicações industriais, os coeficientes de atividade podem ainda ser utilizados para compreensão do comportamento de misturas, sendo utilizados na determinação de parâmetros de modelos de energia livre de Gibbs e de parâmetros de equações de estado.

Um dos exemplos de aplicação do γ^∞ é na indústria do petróleo. Nesse caso o γ^∞ é utilizado no projeto de equipamentos de extração de compostos aromáticos polinucleados de óleos lubrificantes utilizando furfural, um subproduto do bagaço da cana de açúcar. A presença desses compostos aromáticos pode prejudicar a viscosidade do óleo, quando o mesmo é submetido a variações de temperatura, sendo necessário sua remoção.

Outro setor que sempre interessou da indústria química é o desenvolvimento de novos polímeros. Nesses casos, para que tais componentes possam ser sintetizados ou direcionados a uma aplicação industrial, é necessário conhecer sua interação com outros componentes químicos. Visto que a maior parte da síntese de polímeros ocorre em solução, o conhecimento das propriedades termodinâmicas desses materiais torna sua separação e purificação mais viáveis, e com menos esforço energético.

Como apresentado acima, a determinação de dados termodinâmicos confiáveis é de extrema necessidade para o desenvolvimento da tecnologia envolvendo a produção de novos materiais, suas aplicações e purificação.

Pesquisadores vêm desenvolvendo novas técnicas para determinação de dados como o coeficiente de atividade em diluição infinita. Entre as técnicas já consolidadas para misturas líquidas estão a cromatografia gás-líquido e o esgotamento com gás inerte não solúvel. Apesar de serem técnicas com precisão notável, as mesmas possuem limitações que impedem a determinação desses valores em sistemas específicos, como no caso da cromatografia gás-líquido, onde a determinação de coeficientes de atividade em solventes voláteis é de extrema dificuldade. Além disso, a utilização de uma dessas técnicas requer a aquisição de equipamentos com alto grau de complexidade, sendo necessário seu profundo conhecimento para uma aplicação efetiva.

Tendo em vista os métodos já vigentes para estudo do equilíbrio de fases, este trabalho tem por objetivo desenvolver uma metodologia utilizando a Microextração em fase sólida (SPME; Solid Phase Microextraction) para determinar os coeficientes de atividade em diluição infinita de solutos em solventes. É proposta ainda a utilização da SPME, para avaliar

o equilíbrio de fases em sistemas poliméricos, visto que, segundo ZHANG & PAWLISZYN (1996), recobrir uma fibra com o polímero a ser analisado é uma tarefa mais fácil de ser realizada do que utilizar métodos convencionais.

A premissa do desenvolvimento dessa metodologias é expandir a determinação de γ^∞ para sistemas em que as técnicas convencionais não são aplicáveis e ainda criar uma metodologia que seja de fácil aplicação, fácil implementação e de baixo custo.

Nos próximos capítulos são apresentadas a revisão bibliográfica, as metodologias propostas utilizando a SPME, o procedimento experimental utilizado e os resultados obtidos. De posse dos resultados e de sua avaliação, são propostas continuações para o trabalho.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica. Neste capítulo são discutidas a aplicação dos coeficientes de atividade em diluição e seus métodos de determinação. É ainda discutida a teoria de Flory-Huggins e suas aplicações, possibilitando o estudo dos polímeros presentes no revestimento da fibra de SPME.

No capítulo 3 é desenvolvida a metodologia proposta nessa dissertação para determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita e dos parâmetros de Flory, que são utilizados para prever o equilíbrio de fases de sistemas poliméricos.

No capítulo 4 é mostrado de maneira detalhada o procedimento experimental realizado, bem como os materiais utilizados para viabilizar o estudo utilizando as metodologias propostas.

No capítulo 5 são discutidos os resultados experimentais obtidos, sendo estes comparados com dados encontrados na literatura, tomando por base as diferenças nas metodologias propostas.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros utilizando e aprimorando as metodologias desenvolvidas nesse estudo.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – SPME – Microextração em Fase Sólida

A SPME (“Solid Phase Microextraction”) é uma técnica de extração e pré-concentração de analitos, de modo a viabilizar sua análise em um equipamento analítico. Seu dispositivo básico consiste em um fino bastão de sílica fundida de 10 mm de comprimento e 110 μm de diâmetro que pode ser revestido por diferentes materiais adsorventes/absorventes de variadas espessuras (7 – 100 μm). Na Figura 1 é mostrada uma fibra comercial de SPME com espessura de revestimento de 100 μm . (VALENTE & AUGUSTO, 2000)

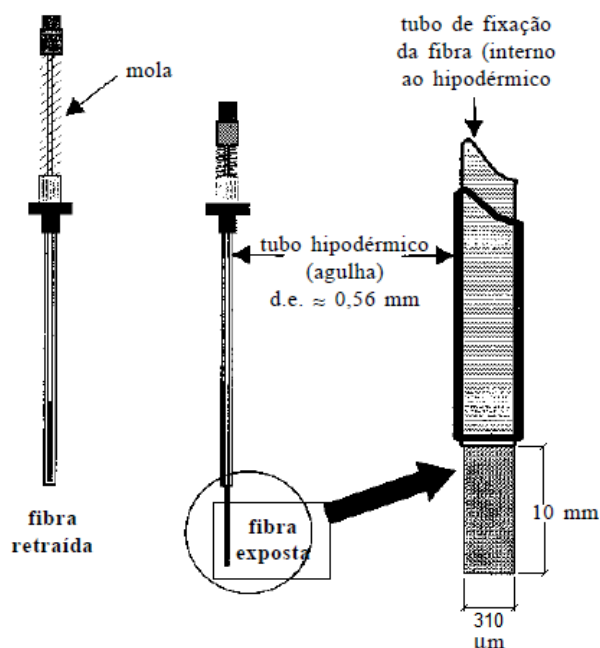
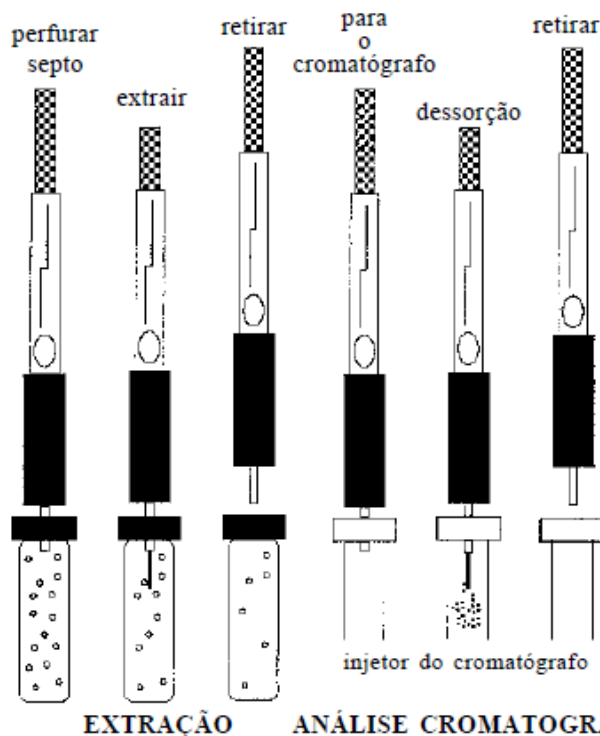


Figura 1- Representação de uma fibra de SPME de 100 μm (VALENTE & AUGUSTO, 2000).

O processo de extração utilizando a SPME ocorre principalmente em duas etapas, que consistem na extração dos analitos até que o equilíbrio de partição seja atingido e posterior dessorção em um equipamento analítico até que toda massa extraída seja dessorvida. Na primeira etapa a fibra é exposta na matriz (líquida ou gasosa) que contém os componentes alvos da extração, fazendo com que tais componentes migrem para o revestimento da fibra de SPME até que o equilíbrio de partição seja atingido. A segunda etapa consiste na dessorção do material adsorvido/absorvido no injetor de um equipamento analítico, sendo possível a quantificação e/ou identificação de cada componente extraído, como mostrado na Figura 2. (PAWLISZYN, 1997)



EXTRAÇÃO ANÁLISE CROMATOGRÁFICA
Figura 2 - Etapas do processo de extração e dessorção utilizando SPME (VALENTE & AUGUSTO, 2000).

Em uma típica extração por SPME três fases coexistem em um mesmo sistema, sendo estas uma fase líquida, uma fase gasosa e o revestimento da fibra de SPME. São comuns experimentos onde apenas duas dessas fases coexistam. Deste modo a teoria de extração utilizando a SPME é baseada na aplicação dos fundamentos de transferência de massa e na termodinâmica de equilíbrio de fases. Durante a extração, os componentes migram entre as múltiplas fases existentes no sistema vencendo as resistências a transferência de massa até que a igualdade de potenciais químicos seja atingida, quando é alcançado o equilíbrio. (PAWLISZYN, 1997)

A SPME é uma técnica relativamente nova, sendo criada na década de 1990, está em constante desenvolvimento, tanto sob aspecto teórico quanto para novas aplicações. Sua utilização é possível em diversas áreas como em análises de alimentos, de solos, água, aplicações forenses, análises clínicas, estudos *in vivo* e no estudo do equilíbrio de fases de sistemas líquidos e poliméricos.

2.1.1 – Modos de extração

Devido aos variados tipos de matrizes que podem ser analisadas utilizando a SPME, diferentes modos de extração podem ser empregados. Basicamente existem três modos de extração, sendo eles: a extração direta, extração na *headspace* (fase gasosa) e extração utilizando membrana protetora na fibra de SPME. Cada um destes modos é mais adequado a uma matriz específica, sendo necessária a seleção correta do modo de extração; a fim de preservar a integridade da fibra de SPME e obter a máxima eficiência. Na Figura 3 são mostradas de maneira simples as principais diferenças entre estes três modos de extração. (PAWLISZYN, 1997)

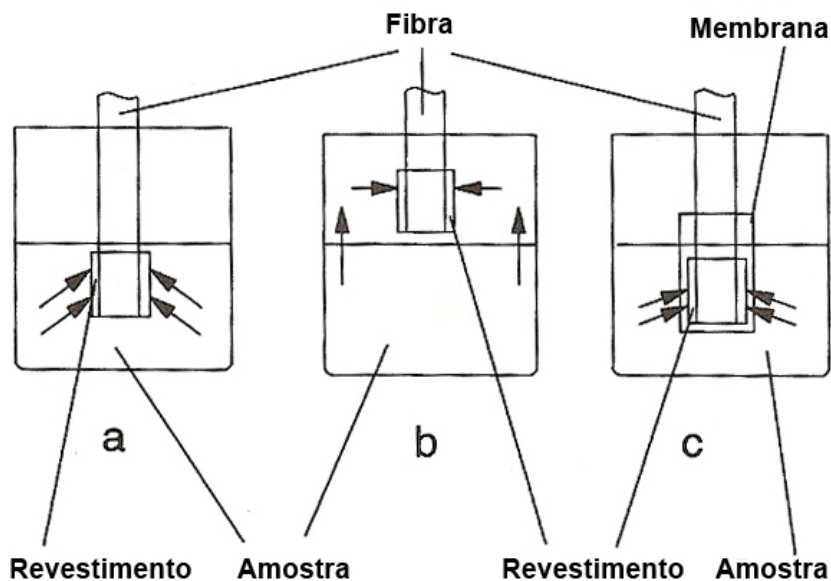


Figura 3 - Modos de extração utilizando a SPME (PAWLISZYN, 1997).

No modo de extração direto (Figura 3.a) a fibra é imersa diretamente na amostra e os analitos migram desta matriz para a fase extratora da fibra de SPME (revestimento da fibra). Para amostras líquidas é comum aplicar diferentes níveis de agitação para que o equilíbrio de partição seja atingido rapidamente. Para amostras gasosas a difusão natural dos componentes no interior do recipiente de amostragem é suficientemente alta para um rápido estabelecimento do equilíbrio. O modo direto é ideal para amostras que contenham analitos não voláteis. Porém, não é indicado para amostras que possam naturalmente degradar o material do revestimento das fibras, ou ainda em matrizes que contenham componentes de alto peso molecular e/ou sólidos dissolvidos, que podem eventualmente provocar danos ao revestimento.

Na extração no *headspace* é necessário que os analitos migrem de uma fase existente no recipiente de amostragem (sólida ou líquida) para a fase vapor do sistema, sendo em seguida adsorvidos/absorvidos pelo revestimento da fibra. Este modo de extração é geralmente selecionado para componentes de volatilidade média a alta. A extração no *headspace* ainda prolonga a vida útil das fibras, evitando seu contato com moléculas de alto peso molecular, sólidos em suspensão ou ainda de substâncias que possam naturalmente degradar o material do revestimento. É ainda comum a modificação da matriz que contenha os analitos de interesse, sem que o revestimento da fibra de SPME seja danificado. Tal procedimento tem como objetivo a maior e mais rápida liberação de componentes no *headspace* da amostra, e pode ser realizado modificando-se o pH ou pela adição de um sal na matriz, caso esta seja líquida. Outras formas de modificação ainda incluem o aquecimento do sistema aliada a uma ou mais técnicas descritas anteriormente.

Para analitos não voláteis contidos em matrizes que apresentam elevadas concentrações de sólidos em suspensão ou moléculas de alto peso molecular, é possível a utilização de membranas protetoras para o revestimento das fibras. Tais membranas são impermeáveis aos componentes que causam danos ao revestimento, porém são permeáveis aos analitos de interesse. A utilização deste método requer um elevado tempo de extração devido ao elevado tempo para que o equilíbrio entre a matriz, a membrana protetora e ainda a fase compreendida entre a membrana protetora e a fibra de SPME seja atingido.

A escolha correta do modo de extração permite otimizar a extração por SPME, bem como prolongar a vida útil das fibras, possibilitando a obtenção de dados consistentes e reprodutíveis.

2.1.2 – Revestimentos das fibras de SPME

Existem inúmeros revestimentos de fibras de SPME produzidas comercialmente. A escolha correta de cada uma das fibras será realizada de acordo com a polaridade dos compostos presentes na matriz a ser analisada (*i.e.* devem possuir a mesma polaridade) e do modo de extração selecionado. Portanto, a escolha correta do tipo de fibra a ser utilizada no desenvolvimento de cada metodologia, utilizando a SPME, será crucial na obtenção de dados que sejam considerados válidos. A Tabela 1 contém as características dos principais revestimentos das fibras de SPME atualmente disponíveis no mercado.

Tabela 1 - Características das principais fibras de SPME e suas aplicações.

Revestimento	Polaridade	Espessura (μm)	Principais Aplicações
Polidimetilsiloxano (PDMS)	Apolar	7	Apolares (PM 125 - 600)
		30	Apolares semi voláteis (PM 80 - 500)
		100	Voláteis (PM 60 - 275)
Carboxen/PDMS (PDMS)	Bi-polar	75	Gases e compostos de baixo peso molecular (PM 30 - 225)
		85	
PDMS/Divinilbenzeno (PDMS/DVB)	Bi-polar	60	Voláteis, aminas e nitro aromáticos (PM 50 - 300)
		65	Aminas e polares (uso em HPLC)
Poliacrilato	Polar	85	Polares semi voláteis (PM 80 - 300)
DVB/Carboxen/PDMS (DVB/CAR/PDMS)	Bi-polar	50/30 (1 cm)	Compostos de flavor C3-C20 (PM 40 - 275)
		50/30 (2 cm)	Análises de traço (PM 40 - 275)
Poli(etilenoglicol) (PEG)	Polar	60	Alcoóis e compostos polares (PM 40 - 275)

A partir da seleção do revestimento quanto a sua polaridade, que deve ser a mesma dos analitos alvo da extração, deve-se avaliar sua espessura. De acordo com PAWLISZYN (1997), é necessária a utilização da menor espessura que permita a extração de uma massa possível de ser identificada. Esta escolha é ainda importante para evitar problemas relacionados à danificação do material de revestimento, como o inchamento, que pode ocasionar remoção do material por raspagem, quando a fibra é retraída. Exemplos deste fato são as fibras de polidimetilsiloxano (PDMS) com espessura de 100 μm , que não devem ser utilizadas em sistemas onde a concentração de hidrocarbonetos seja superior a 100 ppm; e a fibra de poliacrilato (PA), que não deve ser utilizada em sistemas que contenham concentrações superiores a 1% de solventes solúveis em água. A partir dessas afirmações, conclui-se que, para sistemas contendo substâncias de alta afinidade pelo material de revestimento e que estejam em concentrações relativamente elevadas, é necessário o emprego de revestimentos com a menor espessura possível. Isto diminuirá a ocorrência de raspagem ou quebra da fibra, porém sem evitar seu inchamento.

2.1.3 – Tempo de extração

Para a utilização de uma metodologia consistente utilizando a SPME, é necessário atingir o equilíbrio entre as múltiplas fases existentes no sistema. Para isso, é preciso determinar o período de tempo em que a massa dos analitos em cada fase não varie. Por fim, quando o sistema está em equilíbrio, são determinadas as constantes de partição entre as fases do sistema.

O tempo de extração é o parâmetro mais importante para aplicação da SPME, pois caso não seja determinado corretamente, o sistema não estará em equilíbrio, acarretando em medições errôneas e irreprodutíveis, com coeficientes de partição menores do que os valores reais. (ZHANG & PAWLISZYN, 1993)

O tempo de extração pode ser determinado de maneira simples pelo preparo de inúmeras amostras padrão, líquidas ou gasosas, com concentrações idênticas de analitos e que sejam as mais próximas possíveis das amostras reais a serem avaliadas. Em seguida a fibra é exposta na amostra padrão por um período pré-determinado, sendo exposta posteriormente no injetor de um cromatógrafo a gás para quantificação do material extraído. O procedimento é repetido aumentando o tempo de exposição da fibra na amostra padrão. Com os dados de massa extraída em cada um dos tempos de exposição, é possível a determinação do tempo de extração. Segundo PAWLISZYN (1997), o tempo de extração é definido pelo tempo necessário para que o revestimento da fibra extraia o equivalente 95% da massa extraída quando o equilíbrio é atingido.

O tempo de extração pode ainda ser determinado teoricamente caso sejam conhecidos parâmetros específicos dos revestimentos das fibras de SPME e os valores das constantes de equilíbrio dos componentes presentes na amostra. Em amostras gasosas o fator limitante será o coeficiente de difusão dos analitos no interior do revestimento, visto que a difusão desses analitos na amostra gasosa é elevada (*i.e.* coeficiente de difusão da ordem dos coeficientes no ar). Em amostras líquidas o tempo determinado teoricamente geralmente será menor do que o determinado experimentalmente. Visto que, para os analitos serem extraídos os mesmos devem difundir pelo meio líquido, o que irá criar uma camada limite de concentração no entorno do revestimento da fibra de SPME. Logo, para que ocorra a diminuição do tempo de extração é comum aplicar agitação à amostra, o que resulta na diminuição da camada limite de concentração. Na equação 2.1 é considerada a espessura da camada limite de concentração, e com ela é possível determinar o tempo de extração teórico. (ZHANG & PAWLISZYN, 1993; PAWLISZYN, 1997)

$$t_e \approx t_{95} = 3\sigma \frac{K_{fm} L_f}{D_m} \quad (2.1)$$

Onde t_e e t_{95} são os tempos de extração teóricos, σ é a camada limite de concentração, K_{fm} é o coeficiente de partição do analito entre o revestimento da fibra de SPME e a matriz que o contém, L_f é a espessura do revestimento e D_m é o coeficiente de difusão do analito no interior do revestimento.

Um gráfico típico de tempo de extração em uma amostra líquida é mostrado na Figura 4. Neste gráfico o tempo de extração teórico é comparado com os tempos de extração em variadas agitações. É possível notar que com o aumento da agitação, ocorre uma diminuição do tempo de extração, que está relacionado à diminuição da camada limite de concentração.

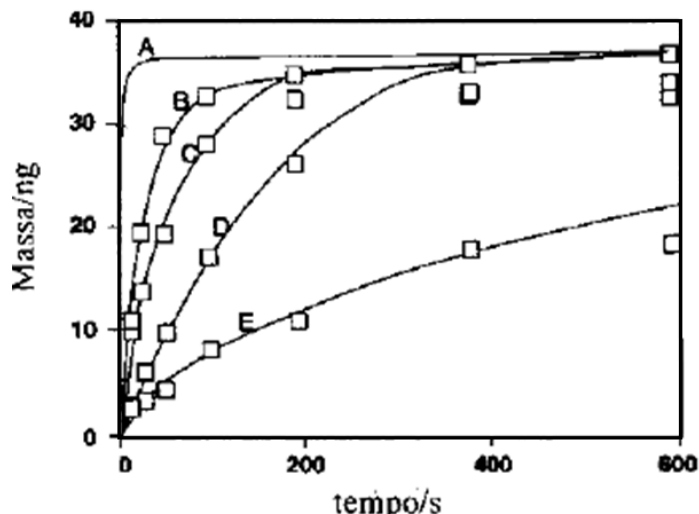


Figura 4 - Gráfico típico de uma extração direta por SPME (A: curva teórica, B: 2500 rpm, C: 1800 rpm, D: 400 rpm, E: sem agitação) (ZHANG & PAWLISZYN, 1993).

2.1.4 – Tempo de dessorção

O tempo de dessorção é o tempo necessário para a total transferência dos analitos extraídos para o interior do injetor de um equipamento analítico, como um cromatógrafo a gás. O principal fator que influencia o tempo de dessorção é a temperatura do injetor do cromatógrafo. Quanto maior a temperatura do injetor, mais rápida será a dessorção dos analitos. Para que a dessorção ocorra da maneira mais rápida possível, deve ser empregada uma temperatura no injetor de 30 a 50 °C inferior a temperatura máxima suportada pelo revestimento da fibra. Além disso, o fluxo de gás no injetor do cromatógrafo deve ser o mais linear possível, garantindo uma dessorção uniforme. Essa condição é atingida utilizando *liners* de diminuto diâmetro interno, desenvolvidos exclusivamente para o uso em conjunto com a SPME. Por ser uma técnica quantitativa, baseada nas constantes de equilíbrio (coeficiente de partição) dos componentes, deve-se sempre operar o injetor em modo *splitless*. Este modo de injeção garante que toda massa extraída pela fibra possa ser quantificada, possibilitando a determinação dos coeficientes de partição e impossibilitando injeções do tipo *split*. (PAWLISZYN, 1997)

Para determinação dos tempos de dessorção, são preparadas inúmeras amostras padrão de concentrações idênticas. Em seguida é arbitrado um tempo de extração fixo; a fibra é exposta nas amostras padrão pelo tempo arbitrado e então exposta no injetor do cromatógrafo por um período de tempo pré-selecionado para dessorção dos analitos extraídos. Após a dessorção, a fibra é novamente exposta no injetor do cromatógrafo para verificação de material não dessorvido. Os passos anteriores são repetidos variando-se o tempo inicial de exposição no injetor até que não se observe material não dessorvido e que a massa extraída não varie mais com o tempo. (ZHANG & PAWLISZYN, 1993)

2.2 – Coeficientes de Partição

Coeficientes de partição ou constantes de distribuição, são definidas como a razão entre as concentrações de uma espécie química presente em duas fases distintas, capazes de trocar massa e que estejam em equilíbrio termodinâmico, como mostrado na Equação 2.2.

$$K_{AB} = \frac{C_A}{C_B} \quad (2.2)$$

Onde K_{AB} é o coeficiente de partição de uma espécie química distribuída entre as fases A e B, C_A é a concentração de equilíbrio de uma espécie química na fase A e C_B é a concentração de equilíbrio de uma espécie química na fase B.

Qualquer problema envolvendo equilíbrio de fases pode ser abordado utilizando os coeficientes de partição, logo, o mesmo ganha grande importância nas mais diversas áreas da ciência e da indústria. Exemplos são processos de secagem e preparação de tintas, separação utilizando membranas, predição de dispersão de contaminantes ou qualquer problema que envolva o equilíbrio de múltiplas fases.

Segundo SANDLER (1996), os coeficientes de partição podem ser utilizados para prever e determinar a concentração de contaminantes químicos distribuídos entre as múltiplas fases do meio ambiente como água, ar, solo e inclusive animais. Diversos contaminantes químicos podem ser determinados, porém sua distribuição estará diretamente ligada à taxa como que este é liberado e o tempo necessário para sua completa degradação. Exemplo desse fato é o fenol, que tem meia vida de apenas algumas horas no ambiente, impossibilitando que este atinja algum tipo de equilíbrio no ambiente, o que evita que sua distribuição possa ser prevista com precisão. Porém, contaminantes como DDT e hidrocarbonetos aromáticos polinucleados, que possuem tempo de meia vida que pode chegar a anos, faz com que o sistema (meio ambiente) atinja um estado de equilíbrio quase estacionário, possibilitando a predição da distribuição destes contaminantes. Devido à complexidade de sistemas orgânicos como animais e plantas, é comum defini-los como uma mistura de lipídeos e água para predição do acúmulo de contaminantes nestas matrizes. Para sistemas orgânicos é comum utilizar o coeficiente de partição octanol – água para este tipo de predição, e considerar o teor de lipídeos ou matéria orgânica na matriz (animal, vegetal, solo e água) como sendo octanol. Apesar de ser uma aproximação, essa metodologia apresenta resultados satisfatórios, como mostrado no artigo de revisão de SANDLER (1996).

Na técnica de SPME, os coeficientes de partição representam grande importância, pois conhecendo o coeficiente de partição de uma espécie química entre o revestimento da fibra e a fase em que essa espécie se encontra é possível determinar com exatidão sua concentração. Para tal, basta determinar a concentração da espécie no revestimento após uma simples extração por SPME.

Por ser uma relação de equilíbrio, o coeficiente de partição pode ser utilizado para a determinação de quantidades termodinâmicas como ΔG (energia livre de Gibbs), ΔH (entalpia) e ΔS (entropia) de mistura, vaporização e de excesso. Isso é possível pela aplicação de relações termodinâmicas clássicas e pelo conhecimento da variação desses coeficientes com a temperatura.

2.3 – Determinação dos coeficientes de partição

Por se tratarem de constantes de equilíbrio, os coeficientes de partição podem ser determinados por qualquer experimento de equilíbrio de fases, desde que possam ser determinadas as concentrações de cada espécie nas fases que compõem o sistema.

Os principais métodos de determinação de coeficientes de partição encontrados na literatura são a determinação por cromatografia gás – líquido (GLC; *gas-liquid chromatography*) ou cromatografia inversa (IGC; *inverse gas chromatography*); determinação por experimentos de equilíbrio líquido – líquido; determinação por sorção de vapor; experimentos de equilíbrio líquido – vapor e por SPME. Nessa dissertação serão discutidas

apenas as técnicas de GLC e SPME, devido ao foco do trabalho ser a determinação de dados de equilíbrio líquido – vapor e de polímeros na diluição infinita.

2.3.1 – Determinação por cromatografia gás – líquido

De acordo com ZHANG & PAWLISZYN (1996) e PAWLISZYN (1997) os coeficientes de partição de uma espécie química distribuídos entre uma fase gasosa e uma fase estacionária podem ser determinados a partir de experimentos de cromatografia a gás. Neste tipo de experimento uma coluna cromatográfica é recoberta com o material a ser analisado, geralmente um polímero ou um solvente líquido não volátil, e em seguida as condições cromatográficas são fixadas. A partir deste ponto é injetada no equipamento uma pequena quantidade de um soluto que não possua interações com o material de recobrimento, geralmente metano, sendo computado seu tempo de retenção. Após a aquisição do tempo de retenção do metano, a espécie química de interesse é injetada, sendo computado seu tempo de retenção. De posse dos tempos de retenção de cada uma das injeções é possível determinar o coeficiente de partição utilizando a Equação 2.3.

$$K = (t_r - t_A) \cdot F \cdot \left(\frac{T}{T_m}\right) \cdot \left(\frac{p_m - p_w}{p_m}\right) \cdot \frac{3}{2} \cdot \left[\frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^3 - 1} \right] \cdot \frac{1}{V_E} \quad (2.3)$$

Onde t_r e t_A são respectivamente os tempos de retenção do soluto e de um composto que não interage com o material de recobrimento, F é a vazão de gás na coluna medida por um bolhometro, T e T_m são as temperaturas da coluna e do bolhometro, p_m e p_w são as pressões do bolhometro e do vapor d'água saturado, p_i e p_0 são as pressões do injetor e do detector e V_E é o volume da fase estacionária (material de recobrimento).

De acordo com MARTOS *et al.* (1997), outro método de determinação utilizando um cromatógrafo é pelo Índice de Retenção Linear em Temperatura Programada (LTPRI; Linear Temperature Programmed Retention Index). Nesta técnica são determinados os coeficientes de partição de cada um dos hidrocarbonetos de uma série homóloga em temperatura constante, utilizando a Equação 2.3. Em seguida, ajusta-se uma rampa de temperatura no cromatógrafo a ser utilizado. Posteriormente são determinados os índices de retenção (LTPRI) dos componentes que se deseja determinar os coeficientes de partição (Equação 2.4). A partir daí é construída uma curva linear que relaciona o logaritmo do coeficiente de partição da série homóloga de hidrocarbonetos com seu respectivo índice de retenção (Equação 2.5), que por definição é igual a cem vezes o número de carbonos em sua estrutura. Com a equação da reta determinada, basta conhecer o índice de retenção de cada um dos componentes para determinar seu coeficiente de partição na temperatura em que os coeficientes de partição da série homóloga de hidrocarbonetos foram determinados.

$$LTPRI = 100 \left(\frac{t_{r(A)} - t_{r(n)}}{t_{r(n+1)} - t_{r(n)}} \right) + 100n \quad (2.4)$$

$$\log K = a + b \cdot LTPRI \quad (2.5)$$

Onde $t_{r(A)}$, $t_{r(n)}$ e $t_{r(n+1)}$ são respectivamente o tempo de retenção do composto injetado, o tempo de retenção do n-alcano que elui na coluna imediatamente antes da substância em questão e o tempo de retenção do n-alcano que elui imediatamente após a substância em questão.

De acordo com LAUB & PEC SOCK (1978) apud MARTOS *et al.* (1997), o coeficiente de partição de uma espécie química pode ser relacionado ao seu volume de retenção (V_G), comumente utilizado em experimentos de cromatografia inversa, e a densidade da fase estacionária (ρ_E) pela Equação 2.6.

$$V_G = \frac{K}{\rho_E} \quad (2.6)$$

O volume de retenção pode ainda ser relacionado com o volume de retenção na temperatura de referência de 273,15 K ou 0 °C (V_G^0) pela equação 2.7.

$$V_G^0 = V_G \left(\frac{273,15}{T} \right) \quad (2.7)$$

Onde T é a temperatura em que é realizado o experimento.

Utilizando o volume de retenção, propriedades de mistura, excesso e mudança de fase podem ser facilmente determinadas, caso seja conhecida a variação do coeficiente de partição e da densidade com a temperatura (VOEKEL *et al.*, 2009).

WARD *et al.* (1981), utilizaram a técnica de GLC para estudar as interações de copolímeros e misturas de polidimetilsiloxano e policarbonato. Para esse estudo, os autores utilizaram substâncias orgânicas voláteis, avaliando as interações em termos da aproximação de Flory-Huggins. Como resultado, obtiveram informações relacionadas à morfologia desses copolímeros.

TIHMINLIOGLU & DANNER (1999), estudaram os coeficientes de partição e difusão de acetato de etila e acrilato de 2 – etilhexila em poliacrilato na faixa de temperatura de 60 a 100 °C utilizando a técnica de GLC. Foram avaliadas regiões de diluição infinita e de concentrações finitas. Os autores concluíram que apesar da complexidade na análise dos dados, múltiplos dados de equilíbrio podem ser obtidos em um espaço de tempo menor que utilizando técnicas como sorção de vapor.

VOELKEL *et al.* (2001), utilizaram a técnica de GLC para avaliar a interação entre polímeros do tipo polieter – poliuretano e sílica modificada em termos da aproximação de Flory – Huggins. Como resultado obtiveram parâmetros de interação destes dois componentes nas diversas temperaturas estudadas, mostrando que a técnica de GLC pode ser utilizada para avaliar a interação entre dois componentes utilizados como revestimento.

KLOSKOWSKI *et al.* (2005), estudaram os coeficiente de partição de 14 compostos orgânicos voláteis (n-alcenos, cicloalcanos e aromáticos) entre o ar e o PDMS utilizando a técnica de GLC e LTPRI na faixa de temperatura de 50 a 150 °C. Esses compostos, de grande importância ambiental, podem ser facilmente encontrados em ambientes fechados e possuem alto poder de intoxicação. O objetivo principal de seu estudo foi consolidar os dados já existentes na literatura, visto que os mesmos apresentam variações de acordo com o método utilizado em sua determinação. Foi concluído que o principal problema relacionado à técnica é o conhecimento exato do volume de revestimento utilizado nas colunas.

OVEJERO *et al.* (2009), estudaram a interação entre um copolímero tribloco e solventes orgânicos na faixa de temperatura de 30 a 60 °C utilizando a técnica de GLC. Como conclusão obtiveram parâmetros de interação entre o copolímero e os solventes estudados,

possibilitando a aplicação industrial do copolímero em processos de separação e preparação de membranas.

2.3.2 – Determinação por SPME

Segundo ZHANG & PAWLISZYN (1996), PAWLISZYN (1997) FONSECA & COELHO (2007) e FURTADO & COELHO (2012), a utilização da SPME tem mostrado vantagens na determinação de coeficientes de partição ao longo dos anos. Tais vantagens consistem principalmente na versatilidade, fácil compreensão e implementação do método a um custo relativamente baixo.

Para determinação dos coeficientes de partição por SPME, basta preparar amostras gasosas ou líquidas que contenham uma concentração conhecida do analito desejado em recipientes de volume conhecido. Inicialmente a fibra é exposta na matriz que contém o analito até que o equilíbrio seja atingido. Em seguida a fibra é exposta no injetor de um equipamento analítico de quantificação, como por exemplo, um cromatógrafo a gás, onde a massa de analito extraída é quantificada. Conhecendo-se o volume do revestimento da fibra e da fase líquida ou gasosa correspondente, os coeficientes de partição podem ser determinados utilizando a Equação 2.8. (PAWLISZYN, 1997; MARTOS & PAWLISZYN, 1997, MARTOS *et al.*, 1997; FURTADO & COELHO, 2010; FURTADO & COELHO 2012)

$$K_{fm} = \frac{C_f}{C_m} = \frac{n_f}{V_f} \cdot \frac{V_m}{n_m} \quad (2.8)$$

Onde C_f e C_m são as concentrações do analito no revestimento da fibra e na matriz (que pode ser líquida ou gasosa), n_f e n_m são as massas de analito no revestimento da fibra e na matriz, V_f e V_m são os volumes do revestimento da fibra e da matriz.

2.3.3 – Relações termodinâmicas envolvendo coeficientes de partição

Diversas pesquisas têm abordado a relação dos coeficientes de partição com a temperatura e sua utilização na determinação de quantidades termodinâmicas.

MARTOS & PAWLISZYN (1997) e KLOSKOWSKI *et al.* (2005) determinaram a entalpia de vaporização de hidrocarbonetos através da sorção em PDMS. A relação termodinâmica utilizada consistiu em uma variação da equação de Clausius – Clapeyron (Equação 2.9).

$$\log K = \frac{\Delta H_i^V}{2,303R} \frac{1}{T} + \left[\log \left(\frac{RT}{\gamma_i p^*} \right) - \frac{\Delta H_i^V}{2,303RT^*} \right] \quad (2.9)$$

Onde ΔH_i^{vap} é a entalpia de vaporização do hidrocarboneto referente à mudança de fase de uma espécie absorvida pelo PDMS, p^* é a pressão de vapor do soluto na temperatura T^* , γ_i é o coeficiente de atividade do hidrocarboneto no PDMS.

HIERLEMANN *et al.* (2000) e SANTIUSTE (2001) determinaram as energias de sorção, vaporização e mistura de espécies químicas em PDMS. Para isso, utilizaram o conjunto de relações termodinâmicas descrito abaixo.

Segundo HIERLEMANN *et al.* (2000), o coeficiente de partição pode ser relacionado a energia livre de Gibbs de sorção (ΔG_i^S) pela relação descrita na Equação 2.10.

$$\ln(K) = -\frac{\Delta G_i^S}{RT} \quad (2.10)$$

Onde ΔG_i^S é a energia livre de Gibbs de sorção, R a constante dos gases e T a temperatura em que ocorre a sorção das espécies químicas.

Introduzindo a equação de Gibbs – Helmholtz (Equação 2.11) na Equação 2.10, obtêm-se a Equação 2.12, que relaciona o coeficiente de partição com a entalpia (ΔH_i^S) e entropia (ΔS_i^S) de sorção.

$$\Delta G_i^S = \Delta H_i^S - T\Delta S_i^S \quad (2.11)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_i^S}{RT} + \frac{\Delta S_i^S}{R} \quad (2.12)$$

As energias de sorção (ΔG_i^S , ΔH_i^S e ΔS_i^S) podem ainda ser relacionadas com as energias de mistura (ΔG_i^{mix} , ΔH_i^{mix} e ΔS_i^{mix}) e vaporização (ΔG_i^V , ΔH_i^V e ΔS_i^V) como descritas nas Equações 2.13, 2.14 e 2.15.

$$\Delta G_i^S = \Delta G_i^{mix} - \Delta G_i^V \quad (2.13)$$

$$\Delta H_i^S = \Delta H_i^{mix} - \Delta H_i^{vap} \quad (2.14)$$

$$\Delta S_i^S = \Delta S_i^{mix} - \Delta S_i^{vap} \quad (2.15)$$

Substituindo essas relações na Equação 2.12 obtêm-se a equação 2.16, que relaciona os coeficientes de partição com as energias de mistura e vaporização.

$$\ln K = \frac{\Delta H_i^{vap} - \Delta H_i^{mix}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta S_i^{vap} - \Delta S_i^{mix}}{R} \quad (2.16)$$

É possível observar diferenças entre as equações 2.9 e 2.16 quanto à definição das quantidades termodinâmicas. Enquanto a equação 2.9 trata o primeiro termo composto apenas da entalpia de vaporização, na equação 2.16 este termo é composto pelas energias de vaporização e mistura. Segundo HIERLEMANN *et al.* (2000) e KLOSKOWSKI *et al.* (2005), a equação 2.9 só é válida para sistemas de polaridades próximas. Um exemplo é o sistema hidrocarbonetos – PDMS, resultando em valores de entalpias de sorção próximas aos valores de entalpia de vaporização. Este fato se dá pelos baixos valores de entalpia de mistura comparados aos valores de entalpia de vaporização. No entanto, a equação 2.16 pode ser utilizada para qualquer sistema de sorção, pois considera a entalpia de mistura, mesmo que seu valor seja desprezível em relação à entalpia de vaporização.

OVEJERO *et al.* (2009) e DÍEZ *et al.* (2011) utilizaram os volumes de retenção na temperatura de referência de 0 °C em diversas temperaturas para o cálculo das entalpias de sorção (Equação 2.17) e de mistura (Equação 2.18) de compostos orgânicos voláteis em copolímeros. Visando a validação de seu procedimento experimental, os autores utilizaram os dados de entalpia de mistura e de solução para determinar as entalpias de vaporização (Equação 2.14), comparando esses valores com os determinados pela equação de Watson (WATSON, 1943). Como resultado obtiveram valores de entalpias de vaporização próximas

as determinadas pelo modelo, validando os dados de volume de retenção e das entalpias determinadas.

$$\Delta H_i^S = -R \left(\frac{\partial \ln V_G^0}{\partial T^{-1}} \right)_P \quad (2.17)$$

$$\Delta H_i^{mix} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_1^\infty}{\partial T^{-1}} \right)_P \quad (2.18)$$

Onde Ω_1^∞ é o coeficiente de atividade em fração mássica do soluto no polímero estudado.

2.4 – Coeficientes de Atividade e Energia Livre de Gibbs em Excesso

Para a melhor compreensão dos coeficientes de atividade e sua relação com as energias de mistura e excesso de um sistema multicomponente é necessário definir as funções de excesso. Segundo PRAUSNITZ *et al.* (1999), funções de excesso são propriedades termodinâmicas de soluções que estejam em excesso quando comparadas a essas mesmas propriedades na condição de solução ideal (ou idealmente diluída), respeitando as mesmas condições de temperatura, pressão e composição.

Com isso, pode-se definir uma grandeza extensiva qualquer “M”, para representação da propriedade em excesso utilizando a Equação 2.19.

$$M^E(T, P, x) = M(T, P, x) - M^{ideal}(T, P, x) \quad (2.19)$$

Onde M, M^E e M^{ideal} são respectivamente os valores da propriedade real medida, da propriedade em excesso e do valor calculado para a propriedade nas condições ideais. A Equação 2.19 pode ser reescrita para qualquer propriedade termodinâmica extensiva, como por exemplo, para a energia livre de Gibbs em excesso (Equação 2.20).

$$G^E(T, P, x) = G(T, P, x) - G^{ideal}(T, P, x) \quad (2.20)$$

Onde G, G^E e G^{ideal} são respectivamente os valores energia livre de Gibbs real medida, em excesso e do valor calculado nas condições ideais.

As funções em excesso podem ser ainda representadas através de suas funções parciais molares em excesso, podendo essas serem definidas de maneira análoga às propriedades parciais molares. Se M é uma propriedade extensiva qualquer, \bar{m}_i é a mesma propriedade parcial molar para o componente *i*, definida pela Equação 2.21. (PRAUSNITZ *et al.*, 1999)

$$\bar{m}_i \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (2.21)$$

Onde n_i e n_j são os números de moles do componente *i* e do componente *j* em solução.

Para as propriedades parciais molares em excesso, a Equação 2.21 pode ser reescrita através da Equação 2.22.

$$\bar{m}_i^{-E} \equiv \left(\frac{\partial M^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.22)$$

E pelo teorema de Euler, o valor total da propriedade em excesso será a contribuição de cada componente proporcionalmente a sua quantidade em solução, como representado nas equações 2.23 e 2.24 para uma propriedade termodinâmica qualquer e a mesma propriedade em excesso.

$$M = \sum_i \bar{m}_i n_i \quad (2.23)$$

$$M^E = \sum_i \bar{m}_i^{-E} n_i \quad (2.24)$$

A partir disso, a Equação 2.20 pode ser reescrita para considerar as propriedades parciais molares em excesso (Equação 2.25)

$$\bar{g}_i^{-E}(T, P, x) = \bar{g}_i(T, P, x) - \bar{g}_{(ideal)i}(T, P, x) \quad (2.25)$$

Onde \bar{g}_i^{-E} , \bar{g}_i e $\bar{g}_{(ideal)i}$ são respectivamente as energias livres de Gibbs parciais molares em excesso, real e ideal.

Segundo PRAUSNITZ *et al.* (1999), a atividade de um componente i a uma dada temperatura (T), pressão (P) e composição (x) é igual a relação entre a fugacidade (f_i) desse componente nessas condições e sua fugacidade no estado padrão, como expresso na Equação 2.26.

$$a_i = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P^0, x^0)} \quad (2.26)$$

Onde P^0 e x^0 são uma pressão e composição arbitrárias, porém conhecidas e a_i é a atividade do componente i . Neste caso, o coeficiente de atividade (γ_i) pode ser representado pela Equação 2.27.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (2.27)$$

De acordo com PRAUSNITZ *et al.* (1999), a fugacidade de uma espécie química em uma solução líquida ideal ($f_{(ideal)i}^L$) a temperatura e pressão constantes é proporcional a sua composição, podendo ser expressa pela Equação 2.28.

$$f_{(ideal)i}^L = \xi_i x_i \quad (2.28)$$

Onde ξ_i é uma constante de proporcionalidade dependente da temperatura e pressão do sistema, porém independente da composição. Sendo ξ_i igual à fugacidade padrão do componente i (f_i^0), o que implica em γ_i ser igual a um, define a fugacidade do componente i em uma solução ideal (Equação 2.29).

$$f_{(ideal)i}^L = f_i^0 x_i \quad (2.29)$$

Para obtenção da relação entre o coeficiente de atividade e a energia livre de Gibbs é necessária a utilização das definições de fugacidade, propriedades parciais molares e parciais molares em excesso descritas acima. As energias livres de Gibbs parcial molar real e ideal podem ser relacionadas às respectivas fugacidades pelas Equações 2.30 e 2.31.

$$\bar{g}_i = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.30)$$

$$\bar{g}_{(ideal)i} = RT \ln \frac{f_{(ideal)i}}{f_i^0} \quad (2.31)$$

A energia livre de Gibbs parcial molar em excesso pode ser obtida pela aplicação da Equação 2.21 substituindo nesta as Equações 2.30 e 2.31.

$$\bar{g}_i^E = \bar{g}_i - \bar{g}_{(ideal)i} = RT (\ln f_i - \ln f_{(ideal)i}) = RT \ln \frac{f_i}{f_{(ideal)i}} \quad (2.32)$$

Substituindo a Equação 2.29 na Equação 2.32 obtêm-se:

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0 x_i} \quad (2.33)$$

A Equação 2.33 relaciona a energia livre de Gibbs parcial molar em excesso com a fugacidade real do componente i em solução e com sua fugacidade padrão. Ainda é possível substituir na Equação 2.33 a Equação 2.26, relacionando a energia livre de Gibbs parcial molar em excesso com a atividade.

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{a_i}{x_i} \quad (2.34)$$

Substituindo a Equação 2.27 na Equação 2.34, esta fica em função do coeficiente de atividade da espécie i (γ_i).

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.35)$$

A energia livre de Gibbs parcial molar em excesso pode ser ainda relacionada com o coeficiente de atividade através da definição de propriedade parcial molar. Para isso, basta aplicar à Equação 2.35 a definição de propriedade parcial molar explicitada na Equação 2.22.

$$\bar{g}_i^E = \left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = RT \ln \gamma_i \quad (2.36)$$

Onde n_T é o número de moles totais na solução.

A energia livre de Gibbs molar em excesso (g^E) pode ser obtida pela aplicação da Equação 2.24 na Equação 2.35.

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.37)$$

A atividade e o coeficiente de atividade são de extrema importância para o entendimento da termodinâmica, principalmente para o equilíbrio de fases, visto que a atividade de uma substância mede o desvio da idealidade de um dado componente. Através do conhecimento do coeficiente de atividade é possível modelar problemas de equilíbrio de fases, permitindo o projeto preciso de equipamento de separação na indústria química. Além disso, a própria definição de fugacidade permite o estudo das energias de interação entre moléculas, pois se a atividade é um desvio da idealidade, esses desvios podem ser relacionados às forças intermoleculares das espécies químicas presentes em uma mistura. Como exemplos podem ser citados modelos de parâmetros ajustáveis, advindos da teoria molecular ou que sejam puramente empíricos para a descrição da variação da energia livre de Gibbs em excesso de misturas líquidas. A partir desses modelos para energia livre de Gibbs em excesso é possível obter equações para descrever o coeficiente de atividade pela simples aplicação da definição de propriedade parcial molar em excesso, explicitada na Equação 2.36. Com esses modelos é possível obter uma maior compreensão das energias de interação entre espécies químicas bem como a predição de dados de equilíbrio líquido – vapor. Tais fatores permitem o projeto mais preciso de equipamentos de separação que tem como base o equilíbrio de fases, tais como torres de destilação, absorção, esgotamento (*stripping*), extração líquido – líquido, dentre outras.

2.5 – Coeficientes de Atividade em Diluição Infinita

O equilíbrio entre duas fases quaisquer é atingido quando a fugacidade das espécies químicas em cada uma dessas fases é igual, este conceito é conhecido como critério de isofugacidade, sendo representado, para o equilíbrio líquido – vapor, pela equação 2.38.

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.38)$$

As fugacidades da fase líquida e da fase vapor podem ser descritas pelas equações 2.39 e 2.40.

$$f_i^L = \gamma_i x_i P_i^{Sat} \quad (2.39)$$

$$f_i^V = \phi_i y_i P \quad (2.40)$$

Onde f_i^V , ϕ_i , P_i^{Sat} e y_i são respectivamente a fugacidade na fase vapor, o coeficiente de fugacidade, a pressão de saturação e a fração molar na fase vapor da espécie i ; e P é a pressão total do sistema.

Substituindo as Equações 2.39 e 2.40 na Equação 2.38, obtêm-se a Equação 2.41.

$$\gamma_i x_i P_i^{Sat} = \phi_i y_i P \quad (2.41)$$

Na diluição infinita, as moléculas de soluto estão completamente envolvidas por moléculas de solvente, o que significa que a fração molar do soluto em solução tende a zero. Nesta conformação o desvio da idealidade para o soluto em solução é máximo, e seu comportamento pode ser representado pelo coeficiente de atividade na diluição infinita (γ_i^∞).

Para obtenção de uma expressão para γ_i^∞ basta isolar o coeficiente de atividade nas Equações 2.27 e 2.41 e aplicar as condições de diluição infinita ($x_i \rightarrow 0$). Com estas considerações são obtidas as Equações 2.42 e 2.43.

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{a_i}{x_i} \right) = \gamma_i^\infty \quad (2.42)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{\phi_i y_i P}{x_i P_i^{Sat}} \right) = \gamma_i^\infty \quad (2.43)$$

Apesar de, à primeira vista, as expressões 2.42 e 2.43 parecerem de fácil resolução, determinar os valores das composições da fase líquida e vapor em um sistema em que uma das espécies químicas encontra-se infinitamente diluída requer equipamentos de alta precisão. Esses fatos tornam a determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita uma tarefa custosa e meticulosa, sendo propensa a erros devido aos baixos valores de massa que devem ser aferidos. Porém, existe na literatura a descrição de métodos já consolidados para a determinação precisa dos coeficientes de atividade na diluição infinita, estes consistem em cromatografia gás – líquido, esgotamento com gás inerte, análise de vapor em equilíbrio com fase líquida (análise de *headspace*) e ebuliometria diferencial. Cada um desses métodos é descrito com clareza na seção 2.7, onde são discutidas suas limitações e aplicações.

Os fatos acima descritos fazem com que os dados de γ_i^∞ na literatura sejam escassos, estando disponíveis apenas para poucos sistemas.

2.6 – Importância dos Coeficientes de Atividade na Diluição Infinita

Apesar da dificuldade em se medir dados de coeficientes de atividade na diluição infinita, os mesmos possuem grande importância em diversas áreas da ciência como na engenharia química, estudos do meio ambiente e na engenharia bioquímica. (SANDLER, 1996)

Na engenharia química estes coeficientes de atividade ganham grande importância, devido a sua utilização na determinação de parâmetros de modelos que descrevem a energia livre de Gibbs em excesso. De posse dos dados de γ_i^∞ nos extremos de diluição é possível prever dados de equilíbrio líquido – vapor sem que seja necessário realizar experimentos em variadas composições molares. Para isso, basta aplicar a consideração de diluição infinita ao modelo, e de posse dos valores de γ_i^∞ é possível resolver o sistema de equações gerado utilizando um método numérico para a obtenção dos parâmetros acima citados. (SANDLER, 1996)

Outras aplicações na engenharia química compreendem processos de separação como esgotamento (*stripping*), extrações líquido – líquido, destilação, e destilação extrativa ou azeotrópica. Nesses casos, os coeficientes de atividade são utilizados para avaliação da taxa com que um componente é removido da solução ou na seleção de um solvente seletivo aos compostos que devem ser removidos.

Em processos de destilação extrativa ou extração líquido – líquido, é desejável a minimização do número de estágios de equilíbrio para que o máximo grau de separação seja

alcançado, ou seja a remoção quase completa de um dos componentes de uma mistura. Para isso, geralmente é necessário conhecer o fator de separação (α_{ij}^∞) destes componentes na diluição infinita. Os fatores de separação (α_{ij}) podem ser definidos de acordo com a Equação 2.44. (KISTER, 1992; TOPPHOFF *et al.*, 1999; KRUMMEN *et al.*, 2000)

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_i P_i^{Sat}}{\gamma_j P_j^{Sat}} \quad (2.44)$$

Onde i representa o componente com menor ponto de ebulição e j o componente com o maior ponto de ebulição.

Segundo KRUMMEN *et al.* (2000), na etapa final de separação dos componentes de uma mistura (i.e. nos estágios iniciais e finais do equipamento de separação), estes se apresentarão na diluição próxima a infinita, o que acarretará nos maiores esforços para separação, visto que este extremo possui os valores menos favoráveis de α_{ij} para a separação. Caso os componentes apresentem desvios positivos da Lei de Raoult (i.e. $\gamma > 1$), o maior esforço ocorrerá no topo do equipamento ($x_i \rightarrow 1$ e $\gamma_i \rightarrow 1$), sendo o fator de separação calculado pela equação 2.45.

$$\alpha_{ij}^\infty = \frac{P_i^{Sat}}{\gamma_j^\infty P_j^{Sat}} \quad (2.45)$$

É fácil perceber que o menor fator de separação ocorrerá no topo, visto que o coeficiente de atividade na diluição infinita do componente j apresentará o seu maior desvio da idealidade, resultando nos menores valores de α_{ij} .

Porém, caso os componentes apresentem desvios negativos da Lei de Raoult (i.e. $\gamma < 1$), o maior esforço para separação ocorrerá no fundo do equipamento (i.e. $x_j \rightarrow 1$ e $\gamma_j \rightarrow 1$). Nesse caso, o fator de separação será o menor encontrado no equipamento, visto que os valores de γ_j serão os menores em todo o equipamento, por apresentarem o maior desvio negativo da Lei de Raoult. Isso pode ser facilmente percebido observando-se a Equação 2.46. (KRUMMEN *et al.*, 2000)

$$\alpha_{ij}^\infty = \frac{\gamma_i^\infty P_i^{Sat}}{P_j^{Sat}} \quad (2.46)$$

Segundo KRUMMEN *et al.* (2000), a análise dos fatores de separação nos extremos de diluição é de extrema importância para o projeto de colunas destilação, visto que, a partir dessa análise, separações impossíveis de serem atingidas podem ser levadas em consideração, o que evita a superestimação desses equipamentos.

Para aumentar a separação entre os constituintes de uma mistura, é comum a adição de um terceiro componente (solvente) que irá modificar as interações entre as espécies químicas presentes na mistura. Esse componente irá modificar os coeficientes de atividade das espécies químicas na mistura e, por conseguinte os fatores de separação em processos de destilação; ou ainda ser utilizado como um solvente extrator, caso a separação seja do tipo líquido – líquido. Uma maneira simples de avaliar a eficiência de um solvente, é através da seletividade deste solvente na diluição infinita. (KISTER, 1992; McCABE *et al.*, 1993; TOPPHOFF *et al.*, 1999; KRUMMEN *et al.*, 2000)

Na diluição infinita, a seletividade (S_{ij}^{∞}) pode ser definida como a razão dos coeficientes de atividade de dois componentes distintos (componente 1 e 2) em um mesmo solvente (componente 3), como expresso na Equação 2.47. (TOPPHOFF *et al.*, 1999)

$$S_{12}^{\infty} = \frac{\gamma_{13}^{\infty}}{\gamma_{23}^{\infty}} \quad (2.47)$$

Onde S_{12}^{∞} é a seletividade do componente 1 em relação ao componente 2 em um mesmo solvente, representado como componente 3.

Assumindo que o componente 2 é o que será retirado da solução, para que o solvente seja seletivo ao componente 2, o valor de S_{12}^{∞} deverá ser o mais distante e maior que a unidade quanto possível. Para que isso ocorra o valor de γ_{13}^{∞} deve ser muito maior que o valor de γ_{23}^{∞} . A partir destas observações, é possível perceber que quanto mais próximo da unidade for o coeficiente de atividade na diluição infinita de um componente em um solvente, maior será sua interação com este solvente. Logo, existe uma relação entre o coeficiente de atividade na diluição infinita e a solubilidade. É possível obter essa relação através da capacidade (k_{ij}), que pode ser definida, para o caso de diluição infinita, pela Equação 2.48. (TOPPHOFF *et al.*, 1999)

$$k_{23}^{\infty} = \frac{1}{\gamma_{23}^{\infty}} \quad (2.48)$$

De acordo com a Equação 2.48, quanto maior o valor de capacidade, maior será a afinidade de um soluto por um solvente, e como consequência maior será a solubilidade desse soluto nesse mesmo solvente.

A análise dos valores de capacidade é de grande importância, pois de posse desses valores é possível determinar a seletividade de um potencial solvente a ser utilizado em processos como a destilação extrativa ou extração líquido – líquido.

Um exemplo destas aplicações é a utilização do furfural, um subproduto do bagaço da cana de açúcar. Na indústria petroquímica, o furfural é empregado em processos de extração líquido – líquido para remoção de compostos aromáticos polinucleados de óleos lubrificantes. A presença de compostos aromáticos fará com que a viscosidade do óleo sofra variações quando este for exposto a sistemas onde ocorra variação na temperatura, prejudicando os equipamentos em que forem utilizados. Logo, o conhecimento dos coeficientes de atividade desses compostos no furfural permite o projeto adequado dos equipamentos que realizarão os processos de extração, maximizando sua remoção. (COTO *et al.*, 2006; HOYDONCKX *et al.*, 2007)

Em estudos envolvendo o meio ambiente é necessário o conhecimento de como as espécies químicas estão distribuídas nesse meio. Geralmente, contaminantes químicos dispersos no meio ambiente, em concentrações da ordem de ppm (i.e. infinitamente diluídos ou próximos a diluição infinita), já são suficientes para causar desequilíbrios ecológicos. A partir daí faz-se necessário o uso dos coeficientes de atividade em diluição infinita para a predição da forma como estes contaminantes irão ser distribuídos no ecossistema. Porém, para efeitos de simplificação e praticidade, os coeficientes de atividade na diluição infinita são analisados a partir dos coeficientes de partição. (SANDLER, 1996)

A importância dos coeficientes de partição para estudos do meio ambiente está explicitada na seção 2.2 desta dissertação, denominada *Coefficientes de Partição*, e não será discutida neste capítulo.

2.7 – Métodos de Determinação de Coeficientes de Atividade em Diluição Infinita

Devido à dificuldade de obtenção dos coeficientes de atividade na diluição infinita, inúmeras técnicas foram desenvolvidas e consolidadas ao longo dos anos. As principais técnicas consistem na cromatografia gás – líquido (*gas liquid chromatography*), esgotamento com gás inerte não solúvel (*inert gas stripping*), ebulliometria diferencial e análise de vapor por cromatografia gás líquido (*headspace gas liquid chromatography – HGLC*). Todas essas técnicas apresentam vantagens e limitações quanto aos sistemas em que podem ser aplicadas, e serão discutidas nessa seção para que possam ser comparadas com a metodologia proposta nessa dissertação, utilizando a SPME na determinação de coeficientes de atividade.

2.7.1 – Cromatografia gás – líquido

De acordo com KOJIMA *et al.* (1997), os experimentos que utilizam a cromatografia gás – líquido podem ser divididos em duas classes denominadas cromatografia gás – líquido com fase estacionária (SGLC – *stationary phase GLC*) e cromatografia gás – líquido transiente (NSGLC – *non-steady state GLC*). Essas duas classes de experimentos são diferenciadas quanto às características de suas fases estacionárias, explicitadas a seguir.

Segundo BAO & HAN (1995) e KOJIMA *et al.* (1997), na técnica de SGLC o interior de uma coluna cromatográfica contendo um material de suporte será recoberto com o solvente em que se deseja determinar os coeficientes de atividade em diluição infinita. A temperatura da coluna é mantida constante e em seguida é injetada uma pequena quantidade de soluto, sendo aferido seu tempo de retenção. A partir do tempo de retenção do soluto na coluna que contém o solvente e de dados como temperatura, massa de solvente no interior da coluna, queda de pressão e a vazão de gás de arraste na coluna é possível determinar o volume de retenção (V_G) do soluto no solvente e, por conseguinte o coeficiente de atividade em diluição infinita. Por ser um método onde o solvente está em constante contato com um gás de arraste, o mesmo deve possuir baixa pressão de vapor para que a massa de solvente permaneça quase inalterada no interior da coluna. Devido a este fato é fácil perceber que a aferição precisa da massa de solvente é crucial para garantir a utilização do método. Para isso é necessário a pesagem da coluna em intervalos de tempo pré-selecionados entre os múltiplos experimentos ou a utilização de um componente de referência para estimar a perda de solvente. Um fator incomum, porém importante, é a possibilidade da ocorrência de interação soluto – suporte e solvente – suporte, agregando imprecisão ao método. Com isso a técnica fica limitada a determinação de γ_i^∞ de solutos mais voláteis que os solventes em questão e somente para solventes de baixa volatilidade, visto que, com o aumento da pressão de vapor, maiores são os erros agregados a técnica, como mostrado em KNOOP *et al.* (1989).

Uma alternativa às desvantagens apresentadas é saturar o gás de arraste com solvente, minimizando as taxas de remoção no interior da coluna. Com essa modificação a técnica pode ser estendida a solventes de maior volatilidade e a aferição da massa de solvente deve ser realizada exclusivamente pela utilização de um componente de referência. Utilizando essa metodologia as imprecisões na aferição de massa do solvente acarretarão em erros ainda maiores do que os obtidos para solventes não voláteis, além da necessidade da adição de um saturador para a corrente do gás de arraste. Mesmo podendo ser aplicada a solventes de maior volatilidade, a técnica ainda fica limitada a determinar o coeficiente de atividade em diluição infinita de solutos com volatilidades maiores que a do solvente. (KOJIMA *et al.*, 1997)

Segundo KOJIMA *et al.* (1997), a técnica de NSGLC surgiu como alternativa a técnica de SGLC. A diferença entre as duas técnicas está na forma como o solvente é empacotado no interior da coluna cromatográfica. Na utilização do NSGLC a coluna com um suporte sólido inerte é mantida nas condições de temperatura e vazão desejadas para

realização do experimento, em seguida, pequenos volumes de solvente são injetados (0,5 – 1,5 cm³) pelo injetor aquecido do cromatógrafo a gás, sendo arrastado no estado gasoso para o interior da coluna. Ao encontrar a zona fria da coluna cromatográfica, o solvente irá condensar de maneira uniforme sobre o material sólido ou sobre as paredes da coluna até que o equilíbrio entre o líquido empacotado na coluna e o gás de arraste seja atingido. O solvente é então removido a taxas constantes do material em que este se encontra condensado, sendo necessárias repetidas injeções de solvente durante o curso do experimento. Logo, a massa de solvente é removida de maneira linear ao longo do tempo, fazendo com que o tempo de retenção do soluto seja cada vez menor. Com isso, o coeficiente de atividade é determinado através da avaliação da diminuição do tempo de retenção do soluto no decorrer do experimento pela razão entre as pressões de vapor de soluto e solvente, dispensando a necessidade de conhecer a massa de solvente no interior da coluna.

A técnica de NSGLC apresenta claras vantagens sobre a técnica de SGLC. Porém, essa técnica (NSGLC) ainda é imprópria para solutos de maior volatilidade que o solvente, solutos que possuam coeficientes de atividade extremamente elevados (i.e. baixa interação com a fase estacionária) e na determinação de coeficientes de atividade de solutos em misturas de solventes voláteis, sendo necessária a aplicação de diferentes técnicas.

SANTACESARIA (1979), determinou os coeficientes de atividade na diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural, fenol e N,N-dimetilformamida (DMF) na faixa de temperatura de 30 a 90 °C utilizando diferentes técnicas, dentre elas a de GLC. Como resultados foram obtidos dados válidos de coeficiente de atividade utilizando o GLC, mostrando a precisão da técnica e permitindo a determinação das entalpias parciais molares em excesso na diluição infinita ($\Delta H_i^{E\infty}$) dos solutos em cada solvente estudado.

LETCHER & MOOLLAN (1995), determinaram os coeficientes de atividade na diluição infinita de hidrocarbonetos voláteis em dodecano na faixa de temperatura de 7 a 25 °C utilizando a técnica de GLC. Como resultado, além de serem obtidos dados válidos de coeficiente de atividade, os autores determinaram as pressões de vapor do solvente nas temperaturas estudadas, dados que eram inexistentes na literatura até a data da publicação do artigo.

KRUMMEN *et al.* (2000), obtiveram os coeficientes de atividade em diluição infinita de inúmeras classes de solutos como hidrocarbonetos, alcoóis, cetonas e éteres nos solventes N-etilacetamida, N,N-dietilacetamida, dietilftalato e glutaronitrila utilizando a técnica de GLC na faixa de temperatura de 30 a 60 °C. Os autores validaram os resultados pela comparação de dados de $\Delta H_i^{E\infty}$ com os já publicados na literatura. Segundo esses autores, um bom critério para avaliar a variação do coeficiente de atividade na diluição infinita com a temperatura é a correta determinação do sinal de $\Delta H_i^{E\infty}$ e seu valor aproximado.

LETCHER *et al.* (2004), determinaram os valores de γ_i^∞ de hidrocarbonetos em furfural nas temperaturas de 5 e 25 °C utilizando a técnica de GLC. Como resultados foram apresentados dados de seletividade do furfural frente ao benzeno. Com isso, foi mostrada a potencialidade do furfural na aplicação em processos de separação que visem à remoção de compostos aromáticos. Tais processos compreendem principalmente a destilação extrativa e processos de extração líquido – líquido.

Nos últimos anos a técnica de GLC tem sido utilizada amplamente na determinação de coeficientes de atividade na diluição infinita de sistemas que contenham líquidos iônicos como solventes, visto sua baixa pressão de vapor. Esse fato se deve a carência de dados de equilíbrio para sistemas que contenham estes fluidos, e principalmente por sua ampla aplicabilidade em processos de separação, como a destilação extrativa. Isso faz com que a determinação de dados de equilíbrio para sistemas de líquidos iônicos nos extremos de diluição sejam de grande interesse e importância para o projeto de equipamentos de

separação. (YAN *et al.*, 2010; OLIVER *et al.*, 2011; REDDY *et al.*, 2011; MARCINIAK, 2011)

2.7.2 – Esgotamento com gás inerte não solúvel

Na técnica de esgotamento com gás inerte não solúvel (*gas stripping*), também conhecida como método de diluição (*dilutor method*), uma solução contendo um ou mais solutos infinitamente diluídos em um solvente é carregada em uma célula de equilíbrio a temperatura constante. Em seguida um fluxo constante de gás inerte insolúvel, geralmente hélio, é borbulhado a partir da base da célula com a finalidade de arrastar, de maneira constante, os solutos presentes no solvente. No decorrer do experimento, o gás de arraste ou a fase líquida, que estão em equilíbrio, são constantemente analisados para determinar a taxa de decréscimo da concentração de soluto. A partir dessa taxa e de propriedades dos solutos e dos solventes é possível determinar o coeficiente de atividade em diluição infinita. (BAO & HAN, 1995)

Segundo KOJIMA *et al.* (1997), o principal problema relacionado a técnica de *gas stripping* está no fato de que a fase vapor (i.e. o gás de arraste contendo solutos e solventes) deve estar em equilíbrio com a fase líquida. Para minimização deste problema é necessário utilizar células de equilíbrio projetadas para esse fim bem como dispersores de gás capazes de gerar constantemente bolhas de hélio com diâmetro da ordem de 0,1 mm. Porém, mesmo com tais precauções, não existe um método direto para determinar se a fase vapor está em equilíbrio com a fase líquida, sendo necessária a verificação através da sucessiva determinação dos coeficientes de atividade dos solutos em vazões de gás de arraste cada vez menores. Apesar deste método garantir que um determinado soluto está em equilíbrio com a fase vapor, isso não significa que todos os solutos em solução também estejam. Fazendo-se necessário a aplicação desta metodologia para todos os coeficientes de atividade dos solutos em solução.

As principais vantagens da técnica residem na possibilidade de medição de coeficientes de atividade de inúmeros solutos em misturas de solventes em um único experimento, capacidade de ser utilizada em sistemas com baixa interação soluto – solvente bem como não ser necessário o conhecimento da concentração de soluto em ambas as fases do sistema. Os fatores supracitados fazem com que a técnica de *gas stripping* seja uma alternativa a sistemas que não podem ser avaliados utilizando a técnica de GLC, tais como o sistema hidrocarboneto – água. (KOJIMA *et al.*, 1997)

Mesmo apresentando vantagens promissoras, a técnica não é aplicável a sistemas com baixa volatilidade relativa. (KOJIMA *et al.*, 1997)

Inúmeros autores têm reportado dados de coeficiente de atividade em diluição infinita utilizando a técnica de *gas stripping*. Em sua maioria, os trabalhos utilizando essa técnica tem por objetivo a obtenção de dados de equilíbrio visando a aplicação da técnica na determinação de coeficientes de atividade de ordem cada vez maiores (da ordem de 10^5); e em pesquisas de solventes para destilação extrativa. (SANTACESARIA, 1979; BAO & HAN, 1995; KRUMMEN *et al.* 2000; HAIMI *et al.*, 2006)

2.7.3 – Ebulliometria diferencial

Nesta técnica, denominada ebulliometria diferencial, dois ebulímetros são utilizados para avaliar as flutuações na temperatura de ebulição de misturas contendo solutos com concentrações na região de diluição infinita. Para aplicação desta técnica um ebulímetro de referência é carregado com solvente puro enquanto outro é carregado com uma mistura de solvente e soluto com concentração conhecida, porém na região de diluição infinita. A partir

deste ponto é aferida a diferença nas temperaturas de ebulição da mistura comparada a do solvente puro. Em seguida varia-se a concentração de soluto, sendo aferidos novos dados de variação de temperatura de ebulição. A partir dos dados de diferença de temperatura em função da concentração de soluto, é possível determinar os coeficientes de atividade em diluição infinita. (THOMAS *et al.*, 1982; BAO & HAN, 1995; SANDLER, 1996; KOJIMA *et al.*, 1997)

A técnica de ebuliometria diferencial é mais indicada para sistemas cuja volatilidade relativa não se distancie muito de um. Caso a técnica seja aplicada a sistemas de alta não idealidade, os dados obtidos serão imprecisos, impossibilitando sua utilização. (KOJIMA *et al.*, 1997)

2.7.4 – Análise de vapor por cromatografia a gás

A técnica de análise de vapor por cromatografia a gás é também chamada de cromatografia de *headspace*. A técnica utiliza uma célula de equilíbrio com controle de temperatura e amostragem automática da fase vapor. Para realização de um experimento utilizando essa técnica, uma solução em diluição infinita é previamente preparada e carregada em uma célula de equilíbrio de pequeno volume (geralmente entre 4 e 10 cm³), em seguida a temperatura é ajustada; o sistema é mantido a temperatura constante até que a fase vapor entre em equilíbrio com a fase líquida. Após o equilíbrio ser atingido, uma alíquota de vapor é injetada automaticamente em um cromatógrafo a gás, sendo determinada a concentração de soluto na fase vapor e por balanço de massa a concentração na fase líquida. De posse das concentrações de soluto em ambas as fases é calculado o coeficiente de partição líquido – gás e por conseguinte o coeficiente de atividade em diluição infinita. (SHAW & ANDERSON, 1983; KOJIMA *et al.*, 1997; WHITEHEAD & SANDLER, 1999)

As vantagens da técnica residem na possibilidade em determinar os coeficientes de atividade de inúmeros solutos em um mesmo experimento, ser utilizada em regiões de concentração finita e ser aplicável a quase qualquer tipo de sistema. Porém, apresenta como desvantagens a necessidade de calibração do detector, a necessidade da compressibilidade da fase vapor para corrigir as áreas do pico devido à variação de pressão. Outras desvantagens incluem a impossibilidade do uso da técnica para solutos que não sejam voláteis o suficiente para que estes apresentem concentração possível de ser determinada na fase vapor. Sendo aplicável apenas a sistemas que possuam coeficiente de partição líquido – gás do soluto na faixa de 20 a 20000. (DALLAS, 1993 apud KOJIMA *et al.*, 1997)

2.8 – Soluções Poliméricas

Uma solução polimérica ou macromolecular é aquela que contém uma mistura de moléculas de polímero e de solventes de baixo peso molecular. (GNANOU & FONTANILLI, 2008)

A principal característica dos polímeros é que podem ser obtidos em uma faixa ampla de peso molecular, fazendo com que propriedades como viscosidade, temperatura de transição vítrea, solubilidade, resistência mecânica, dentre outras propriedades variem sobremaneira de acordo com as especificações com que são produzidos. Polímeros são aplicados em diversas áreas da indústria, como na produção de tintas, amortecedores, óleos lubrificantes, separadores por membrana, evaporação de monômeros de soluções poliméricas, miscibilidade de soluções contendo polímeros e comportamento de fusão. (WALLAS, 1985; PRAUSNITZ *et al.*, 1999; GNANOU & FONTANILLI, 2008)

Tais fatores fazem com que o estudo de soluções contendo polímeros e suas propriedades sejam extensivamente estudadas, visando à otimização dos processos de

produção e purificação destes materiais. Com isso, podem ser obtidas características específicas para cada produto, o que ampliaria ainda mais sua aplicação, possibilitando ainda o desenvolvimento de novos materiais poliméricos para indústria e consumo.

Para o estudo das soluções poliméricas, faz-se necessário o uso da termodinâmica para definir as diferentes propriedades das soluções e suas características energéticas e de conformação, sendo desenvolvidos modelos ao longo dos anos, modelos como o de Flory – Huggins.

2.8.1 – Equação de Flory – Huggins

Segundo DANNER & HIGH (1993), Flory e Huggins desenvolveram separadamente no ano de 1941 uma teoria para soluções poliméricas. O modelo compara a energia livre Gibbs do sistema solvente – polímero antes e depois da realização da mistura.

Segundo GNANOU & FONTANILLI (2008), para obter a expressão da entropia de mistura, a teoria de Flory – Huggins considera o sistema como sendo um lattice tridimensional cristalino composto de v_t sítios, onde cada molécula de solvente e cada monômero do polímero ocupa um espaço distinto de igual volume no Lattice, como mostrado na Figura 5.

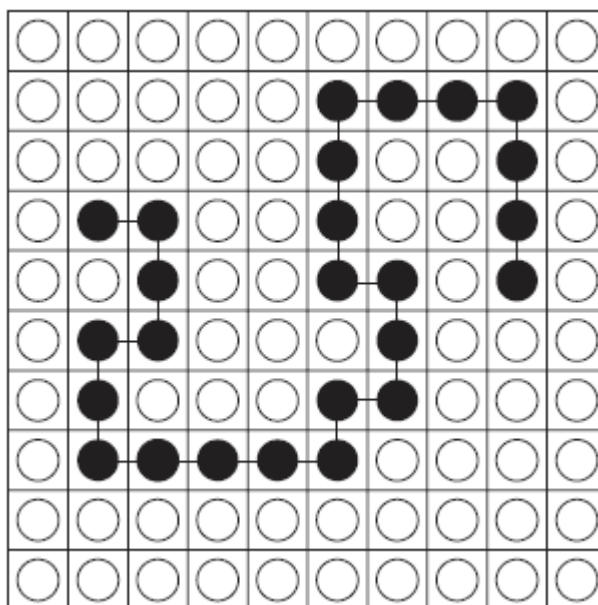


Figura 5 - Representação do lattice na teoria de Flory - Huggins (GNANOU E FONTANILLI, 2008).

Nessa conformação, cada molécula de soluto e solvente possui um número de moléculas ou segmentos de polímero vizinhos, denominado número de coordenação (z), que significa o número de possíveis interações de cada constituinte de um dado sítio com os que o cercam.

Utilizando este modelo é possível obter uma expressão para o número de conformações possíveis do sistema, possibilitando a determinação da entropia de mistura. (DANNER & HIGH, 1993; GNANOU & FONTANILLI, 2008).

O equacionamento para obtenção da expressão da entropia de mistura pode ser obtido em GNANOU & FONTANILLI (2008) e não será discutido nessa dissertação.

A entropia de mistura para um sistema polimérico pode ser determinada pela Equação 2.50.

$$\Delta S_{mix} = -R(N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2) \quad (2.50)$$

Onde N_1 e N_2 são respectivamente os números de moles de moléculas de solvente e polímero, Φ_1 e Φ_2 são as frações volumétricas de solvente e polímero e R é a constante dos gases.

Em muitos casos a entropia de mistura pode ser considerada a única componente da energia livre de Gibbs para a determinação do equilíbrio de fases de sistemas poliméricos, aplicando-se somente para o caso de soluções atermais ou em soluções onde os componentes possuam baixa interação (i.e. baixos valores de entalpia de mistura). (GNANOU & FONTANILLI, 2008).

Em soluções poliméricas que apresentem interação entre os componentes, a conformação das moléculas será fortemente influenciada. Nesse tipo de solução é fácil perceber que a entalpia de mistura será diferente de zero, inviabilizando o uso da Equação 2.50 como única componente da energia livre de Gibbs. Logo, faz-se necessário a determinação de uma expressão para a entalpia de mistura, permitindo a descrição de grande parte dos sistemas poliméricos.

Na teoria de Flory – Huggins, a entalpia de mistura é determinada a partir da interação de pares de espécies presentes na solução, sendo possíveis interações de pares solvente-solvente, solvente-segmento de polímero e segmento de polímero-segmento de polímero. Sendo estas interações dependentes das proporções de solvente e polímero.

A entalpia de mistura para sistemas poliméricos pode ser determinada pelo uso da Equação 2.51, sendo o equacionamento dessa grandeza termodinâmica encontrado em GNANOU & FONTANILLI (2008).

$$\Delta H_{mix} = RT\chi_{12}N_1\Phi_2 \quad (2.51)$$

Onde χ_{12} , é o parâmetro de interação solvente – polímero, também conhecido como parâmetro de interação de Flory.

A partir das expressões para entalpia e entropia de mistura, é possível determinar a energia livre de Gibbs de mistura pela relação descrita na Equação 2.52.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.52)$$

Substituindo as Equações 2.50 e 2.51 na Equação 2.52 é obtida a equação que descreve a variação da energia livre de Gibbs em função das massas de polímero e solvente.

$$\Delta G_{mix} = RT(\chi_{12}N_1\Phi_2 + N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2) \quad (2.53)$$

Com a utilização da Equação 2.53, pode ser obtida uma expressão para o potencial químico ($\Delta\mu_1$) do soluto e, por conseguinte para a atividade. Isto se dá pela aplicação da relação expressa na Equação 2.36. (GNANOU & FONTANILLI, 2008)

$$\Delta\mu_1 = \frac{\partial\Delta G_{mix}}{\partial N_1} = RT \left[\ln \Phi_1 + \left(1 - \frac{1}{m}\right)(1 - \Phi_1) + \chi_{12}\Phi_2^2 \right] \quad (2.54)$$

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln a_1 = \ln \Phi_1 + \left(1 - \frac{1}{m}\right)\Phi_2 + \chi_{12}\Phi_2^2 \quad (2.55)$$

$$m = \frac{v_2^L}{v_1^L} \quad (2.56)$$

Onde v_2^L e v_1^L são respectivamente os volumes molares do polímero e do solvente.

2.8.2 – Parâmetros de Flory – Huggins e de solubilidade em sistemas poliméricos

De acordo com REID *et al.* (1987), as relações de solubilidade de sistemas contendo polímeros podem ser determinadas utilizando a teoria de Flory – Huggins, visto que solubilidades limitadas são frequentemente observadas em sistemas solvente – polímero e incompatibilidade é comumente observada em sistemas polímero – polímero. A teoria de Flory – Huggins indica que a solubilidade em qualquer composição em sistemas solvente – polímero pode ser avaliada através dos valores dos parâmetros de Flory (χ_{12}). Para que isto ocorra, o valor de χ_{12} deve obedecer à relação expressa na Equação 2.57.

$$\chi_{12} \leq \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{m^{0,5}} \right)^2 \quad (2.57)$$

Para altos valores de m , o valor de χ_{12} não pode exceder 0,5 para que o polímero seja solúvel em toda faixa de concentrações.

Segundo REID *et al.* (1987), os valores dos parâmetros de Flory são fortemente dependentes da temperatura, porém, para sistemas solvente – polímero, em que a massa molecular de polímero é consideravelmente alta, os valores de χ_{12} são independentes da massa molecular do polímero. Os parâmetros de Flory são, em teoria, independentes da concentração dos componentes na mistura, porém em sistemas contendo moléculas polares, a concentração pode influenciar de maneira considerável em seu valor, fazendo com que a teoria de Flory seja utilizada apenas como aproximação para sistemas de moléculas polares.

De acordo com DANNER & HIGH (1993) e OVEJERO *et al.* (2009), o parâmetro de Flory pode ser relacionado com os parâmetros de solubilidade de Hildebrandt (δ_i). Estes por sua vez são definidos como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva entre as moléculas (c_{ii}). A densidade de energia coesiva representa a quantidade de energia necessária por unidade de volume para que os fluídos permaneçam no estado líquido, podendo ser representada pela entalpia de vaporização do componente. Logo, o parâmetro de solubilidade de uma espécie química, pode ser facilmente determinado, caso valores de entalpia de vaporização nas temperaturas desejadas estejam disponíveis (Equação 2.58).

$$\delta_i = \sqrt{c_{ii}} = \left(\frac{\Delta H_i^{vap} - RT}{v_i^L} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.58)$$

Os parâmetros de Flory podem ser estimados utilizando os parâmetros de solubilidade de Hildebrandt pela Equação 2.59.

$$\chi_{12} = \frac{v_1^L}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.59)$$

Onde δ_1 e δ_2 são os parâmetros de solubilidade de Hildebrandt.

Segundo análise da Equação 2.59 e tendo por base o que já foi previamente dito sobre o comportamento de polímeros em solventes utilizando o parâmetro de Flory (i.e. para valores de χ_{12} até 0,5 os polímeros são solúveis no solvente em toda faixa de composição), é possível afirmar que quanto menor a diferença entre os parâmetros de solubilidade maior será a solubilidade do polímero. A interação ótima entre os componentes irá ocorrer quando o valor de χ_{12} for igual a zero, porém este é um caso que não representa um sistema real, visto que não foram consideradas as contribuições entrópicas no computo do parâmetro de Flory.

Para que o valor do parâmetro de Flory levasse em consideração as contribuições entrópicas, BLANKS & PRAUSNITZ (1964) desenvolveram uma nova relação para o parâmetro de Flory. Segundo esses autores, o parâmetro χ_{12} expresso na teoria de Flory – Huggins e mostrado na Equação 2.53 está relacionado à energia livre de Gibbs e, portanto deve levar em consideração tanto as contribuições entrópicas quanto entálpicas do sistema. A Equação 2.60 relaciona o parâmetro de Flory (χ_{12}) com as contribuições entálpicas e entrópicas do sistema.

$$\chi_{12} = \chi_S + \chi_H \quad (2.60)$$

Onde χ_S é contribuição entrópica e χ_H é a contribuição entálpica, que pode ser determinada pela Equação 2.59.

Segundo BLANKS & PRAUSNITZ (1964), a contribuição entrópica do parâmetro de Flory pode ser estimada como sendo o inverso do número de coordenação do lattice, que segundo os mesmos autores, apresenta melhores resultados quando são utilizados valores entre 0,3 e 0,4. Sendo assim a expressão 2.60 pode ser reescrita na Equação 2.61.

$$\chi_{12} = \frac{1}{z} + \frac{v_1^L}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 = \chi_S + \frac{v_1^L}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.61)$$

A partir da definição de BLANKS & PRAUSNITZ (1964) para os parâmetros de Flory, sua determinação torna-se possível por diferentes tipos de experimentos.

2.8.3 – Determinação dos parâmetros de Flory-Huggins e de solubilidade

A criação de bancos de dados contendo parâmetros de interação de sistemas poliméricos e de parâmetros de solubilidade torna-se de grande valia. Uma vez determinados, esses parâmetros podem ser utilizados para otimização de inúmeros processos da indústria química. Como exemplo pode ser citado a própria produção de polímeros, visto que em sua maioria os polímeros são sintetizados a partir de uma solução de monômeros. Uma vez sintetizados, é de vital importância que a remoção do solvente seja completa, pois quantidades variáveis de solvente residual podem prejudicar as propriedades pretendidas. Outra aplicação viável é na produção de tintas, onde os polímeros utilizados no preparo devem permanecer solubilizados ou em suspensão, sem que haja precipitação. Nos processos de purificação utilizando membranas será de extrema importância conhecer a afinidade do polímero utilizado pelo contaminante que se deseja remover, aumentando e otimizando a eficiência de tais processos. Como exemplificado, o estabelecimento de um banco de dados contendo os parâmetros necessários à predição do equilíbrio de sistemas poliméricos possibilitará a predição do comportamento de diversas soluções. Esses fatores, aliados ao constante desenvolvimento de novos polímeros fazem com que o equilíbrio de fases desses sistemas ganhe grande atenção por parte das indústrias e pesquisadores.

Como apresentado na seção 2.8.2 dessa dissertação, a determinação dos parâmetros de Flory pode ser facilmente realizada através do conhecimento dos parâmetros de solubilidade dos constituintes de uma solução polimérica, que são dependentes da entalpia de vaporização e volumes molares dos constituintes. É de fácil compreensão que, para solventes, os parâmetros podem ser facilmente determinados devido à ampla gama de dados de volume molar e entalpia de vaporização disponíveis na literatura. Porém, para os polímeros, os dados de volume molar podem representar imprecisão na aplicação das equações da técnica, visto que a maioria desses componentes apresenta grande variação em seu peso molecular. Outro fator limitante para determinação dos parâmetros de solubilidade de polímeros utilizando a Equação 2.59 é a impossibilidade em se obter dados de entalpia de vaporização, visto que essas moléculas sofrem degradação com o aumento da temperatura.

Sobrepunhando as dificuldades acima citadas, a definição do parâmetro de Flory proposta por BLANKS & PRAUSNITZ (1964) pode ser utilizada na determinação dos parâmetros de solubilidade dos polímeros. Para isso, basta um simples rearranjo da Equação 2.61 para obter a Equação 2.62.

$$\left(\frac{\delta_1^2}{2} - \frac{\chi_{12}}{2} \frac{RT}{v_1^L} \right) = \delta_2 \delta_1 - \left(\frac{\delta_2^2}{2} + \frac{\chi_s}{2} \frac{RT}{v_1^L} \right) \quad (2.62)$$

Conhecendo-se os valores do parâmetro de solubilidade de diferentes solventes (componente 1) e dos respectivos parâmetros de interação de Flory para o polímero utilizado em uma mesma temperatura, o parâmetro de solubilidade do polímero pode ser facilmente determinado. A determinação do parâmetro de solubilidade do polímero se dá pelo coeficiente angular da construção gráfica do termo a esquerda da igualdade contra o parâmetro de solubilidade de diferentes solventes. Deve ser observado que todos os dados utilizados na construção gráfica devem ser determinados em uma mesma temperatura.

Para a determinação dos parâmetros de Flory, podem ser encontrados na literatura inúmeros métodos. Segundo REID *et al.* (1987), um método relativamente rápido para a obtenção dos parâmetros de Flory – Huggins é a cromatografia gás – líquido (GLC). Apesar da possibilidade em aplicar esta técnica em regiões de concentração finita de solvente, a mesma é mais indicada para sistemas onde a concentração de solvente esteja na região de diluição infinita, onde a concentração de polímero é próxima à unidade.

Outras técnicas igualmente populares podem ser utilizadas para a determinação dos parâmetros de Flory, e tem por vantagem a possibilidade de avaliar a variação desses parâmetros com a concentração. Como exemplos podem ser citadas as técnicas de sorção de vapor e osmometria de pressão de vapor. Porém, o foco desta revisão será a técnica de GLC, que além de apresentar equações análogas à técnica desenvolvida nessa dissertação (i.e. utilizando a SPME) vem sendo amplamente utilizada para determinar os parâmetros de Flory e de solubilidade de novos polímeros.

Segundo GRAY (1977), na técnica de GLC os parâmetros de Flory estão relacionados ao coeficiente de atividade em fração peso do solvente em um polímero. A equação para o parâmetro de Flory, utilizando a técnica de GLC pode ser expressa como:

$$\chi_{12} = \ln \Omega_{12}^\infty + \ln \frac{\rho_1}{\rho_2} - \left(1 - \frac{1}{m} \right) \quad (2.63)$$

Onde ρ_1 e ρ_2 são respectivamente as massas específicas de solvente e polímero e Ω_{12}^∞ é o coeficiente de atividade na diluição infinita do solvente no polímero.

Da teoria de GLC o coeficiente de atividade na diluição infinita em fração peso pode ser determinado pela Equação 2.64 (GRAY, 1977).

$$\ln \Omega_{12}^{\infty} = \ln \left(\frac{273,15T}{V_G^0 M_1 P_1^{sat}} \right) - \frac{P_1^{sat} (B_{11} - v_1^L)}{RT} \quad (2.64)$$

Onde B_{11} é o segundo coeficiente de virial do solvente e M_1 é a massa molar do solvente.

Substituindo a Equação 2.64 na Equação 2.63 obtêm-se:

$$\chi_{12} = \ln \left(\frac{273,15T}{V_G^0 M_1 P_1^{sat}} \right) - \frac{P_1^{sat} (B_{11} - v_1^L)}{RT} + \ln \frac{\rho_1}{\rho_2} - \left(1 - \frac{1}{m} \right) \quad (2.65)$$

Em soluções onde o polímero apresenta elevado peso molecular, ou seja, elevados valores de m , a Equação 2.65 pode ser reescrita:

$$\chi_{12} = \ln \left(\frac{273,15T}{V_G^0 M_1 P_1^{sat}} \right) - \frac{P_1^{sat} (B_{11} - v_1^L)}{RT} + \ln \frac{\rho_1}{\rho_2} - 1 \quad (2.66)$$

Apesar da técnica de GLC ser de relativa facilidade, esta ainda requer etapas de preparo complicadas, sendo necessário o empacotamento de uma coluna cromatográfica com o polímero a ser analisado. Nessa dissertação, a SPME será utilizada para determinar os parâmetros de solubilidade do PDMS e do poliacrilato, pois segundo ZHANG & PAWLISZYN (1996), é mais fácil recobrir uma fibra de sílica do que preparar uma coluna cromatográfica contendo o polímero a ser analisado. Os dados obtidos serão comparados com dados determinados por outras técnicas, possibilitando a avaliação da utilização da SPME na determinação de dados de equilíbrio em polímeros.

SUMERS *et al.* (1971) determinaram os parâmetros de Flory de 12 hidrocarbonetos em polidimetilsiloxano na faixa de temperatura de 25 a 70 °C utilizando a técnica de GLC. Os autores confrontaram os dados obtidos com dados da literatura obtidos pela aplicação da técnica de sorção de vapor. Como conclusão obtiveram dados que corroboravam com os determinados por outra técnica, ressaltando ainda a rapidez e precisão com que os dados podem ser obtidos por GLC. Tais fatores fazem com que bancos de dados contendo estes parâmetros possam ser rapidamente construídos.

TIAN & MUNK (1994) determinaram os volumes de retenção e os parâmetros de Flory de 43 solventes em 9 polímeros na faixa de temperatura de 60 a 110 °C. A técnica utilizada consistiu na cromatografia gás – líquido. Os autores comprovaram que a técnica de GLC pode ser utilizada para determinação dos parâmetros de Flory de maneira rápida. Porém, quando a temperatura da coluna está próxima a temperatura crítica do solvente, dados termodinamicamente inconsistentes podem ser obtidos.

VOELKEL & FALL (1997), estudaram a relação entre os coeficientes de atividade em fração mássica na diluição infinita e os parâmetros de Flory visando analisar poços petróleo. Para esta análise, foi utilizada a técnica de GLC na temperatura de 100 °C. Os parâmetros de Flory de inúmeros compostos, compreendendo alcanos, aromáticos, solventes contendo hidrogênio, alcoóis e cetonas foram determinados em diferentes resíduos de destilação a vácuo de óleos pesados obtidos do Mar Báltico, Mar do Norte e do sudeste da Rússia. Pelo fato da dificuldade em se obter propriedades como densidade e massa molar desses resíduos,

o objetivo do trabalho foi avaliar os erros gerados pela aplicação de uma simplificação da equação de Flory. Segundo os autores, essa simplificação é útil na análise das frações estudadas, podendo ser aplicada caso não estejam disponíveis dados de densidade e massa molar. Porém, caso sejam requeridos dados termodinâmicos precisos, a utilização da simplificação pode agregar erros aos resultados.

OKABE *et al.* (2003), determinaram os parâmetros de Flory de diversos grupos de solventes como lactonas, alcanos, alcenos, cetonas e solventes contendo nitrogênio no polímero poli(fluoreto de vinilideno) (PVdF). A técnica utilizada foi a cromatografia gás – líquido na faixa de temperatura de cerca de 20 a 220 °C. O principal objetivo do estudo foi correlacionar a gelificação termorreversível das soluções de PVdF com os parâmetros de Flory utilizando solventes que representam diferentes grupos químicos. Os autores classificaram os sistemas com parâmetros de Flory próximos a 0,5; maiores que 0,5 e menores que 0,5 quanto à conformação da gelificação de PVdF. Curvas de formação de gel e fusão de gel foram obtidas para baixas concentrações de solventes em PVdF.

DIÉZ *et al.* (2011) utilizaram a técnica de GLC para determinar os parâmetros de Flory e o parâmetro de solubilidade de diferentes solventes em borrachas SBS de estrutura radial e linear, contendo diferentes quantidades de estireno. O objetivo dos autores foi estudar o equilíbrio de fases do sistema solvente – polímero em baixas concentrações de solvente através dos parâmetros de interação e compará-los com dados já existentes na literatura. Os resultados para os parâmetros de Flory e solubilidade corroboraram os dados da literatura utilizando outros métodos para determinação.

3 – METODOLOGIAS PROPOSTAS UTILIZANDO A SPME

De modo a facilitar a compreensão, nesta seção serão utilizados o subíndices 1 para o soluto, 2 para o polímero e 3 para o solvente.

Nesta seção estarão descritas as metodologias propostas, utilizando a SPME, para a determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita de sistemas líquidos onde ambos os componentes são líquidos de baixo peso molecular (γ_{13}^{∞}), o coeficiente de atividade em fração mássica na diluição infinita (Ω_{13}^{∞}) em sistemas contendo um componente de baixo peso molecular e um componente de alto peso molecular (polímero), os parâmetros de Flory (χ_{12}) de solutos em polímeros e os parâmetros de solubilidade de Hildebrandt (δ_2).

3.1 – Equacionamento geral para determinação de γ_{ij}^{∞} e Ω_{ij}^{∞}

É possível determinar a partir da Lei de Raoult uma expressão para a determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita de um sistema em equilíbrio, contendo uma fase líquida e uma fase vapor. Pela Lei de Raoult, a pressão parcial do soluto (componente i) que se encontra infinitamente diluído em um componente j pode ser expressa pela Equação 3.1.

$$P_i = x_i \gamma_{ij}^{\infty} P_i^{sat} \quad (3.1)$$

Onde P_i é a pressão parcial do soluto, P_i^{sat} é a pressão de saturação do soluto, e x_i a fração molar de soluto na fase líquida e γ_{ij}^{∞} .

Assumindo a fase vapor como um gás ideal tem-se:

$$\frac{n_i^g}{V_g} = \frac{P_i}{RT} \quad (3.2)$$

Onde n_i^g é o número de moles de soluto na fase vapor, R a constante dos gases, T a temperatura e V_g o volume da fase vapor.

O coeficiente de partição do soluto entre a fase líquida e a fase vapor (K_{Lg}) pode ser definido no equilíbrio pela relação entre as concentrações de soluto nessas fases (Equação 3.3).

$$K_{Lg} = \frac{C_L}{C_g} = \frac{n_i^L V_g}{V_L n_i^g} \quad (3.3)$$

Onde n_i^L é o número de moles de soluto na fase líquida, V_L é o volume da fase líquida; e C_L e C_g são as concentrações de soluto na fase líquida e na fase vapor.

Pela definição de fração molar:

$$x_i = \frac{n_i^L}{n_i^L + n_j^L} \quad (3.4)$$

Onde n_j^L é o número de moles de solvente na fase líquida.

Aplicando as considerações de diluição infinita para o soluto, ou seja, $n_i^L \rightarrow 0$. É obtida a Equação 3.5.

$$\lim_{n_1^L \rightarrow 0} (x_1) = \lim_{n_1^L \rightarrow 0} \left(\frac{n_1^L}{n_1^L + n_3^L} \right) \approx \frac{n_1^L}{n_3^L} \quad (3.5)$$

O coeficiente de partição líquido – gás pode ser reescrito combinando as Equações de 3.1 a 3.5.

$$K_{Lg} = \frac{n_i^L V_g}{V_L n_i^g} = \frac{n_i^L RT}{\gamma_{ij}^\infty x_i P_i^{sat} V_L} = \frac{n_j^L RT}{\gamma_{ij}^\infty P_i^{sat} V_L} \quad (3.6)$$

O coeficiente de atividade em diluição infinita em termos de densidade do solvente (ρ_j) pela substituição da Equação 3.7 na Equação 3.6.

$$\frac{n_j^L}{V_L} = \frac{\rho_j}{M_j} \quad (3.7)$$

$$\gamma_{ij}^\infty = \frac{\rho_j RT}{K_{Lg} P_i^{sat} M_j} \quad (3.8)$$

Onde M_j é a massa molar do solvente.

Porém, a Equação 3.8 considera a fase vapor ideal. Para corrigir a fase vapor para as condições reais, a pressão de saturação do soluto deve ser substituída pela fugacidade f_i^0 .

$$f_i^0 = P_i^{sat} \exp\left(\frac{B_{ii} P_i^{sat}}{RT}\right) \quad (3.9)$$

O segundo coeficiente de virial (B_{ii}) ainda necessita de correção, pois o soluto se encontra em uma mistura de gases, utilizando o volume molar do soluto na fase líquida (v_i^L).

$$\ln \gamma_{ij}^\infty = \ln\left(\frac{\rho_j RT}{K_{Lg} P_i^{sat} M_j}\right) - \frac{P_i^{sat} (B_{ii} - v_i^L)}{RT} \quad (3.10)$$

A Equação 3.10 necessita apenas de valores experimentais de K_{Lg} para determinação de γ_{ij}^∞ . Essa equação é uma variação da equação proposta por EVERET (1965) e CRUICKSHANK *et al.* (1969), e sua dedução pode ser encontrada nos artigos desses autores.

Caso não seja conhecida com precisão a massa molar do solvente, como no caso de soluções onde o “solvente” seja um polímero, a expressão para o coeficiente de atividade em diluição infinita pode ser reescrito em fração mássica. Isso é possível pela substituição da Equação 3.11 (ZHANG & PAWLISZYN, 1996) na Equação 3.10.

$$\gamma_{ij}^\infty = \Omega_{ij}^\infty \frac{M_i}{M_j} \quad (3.11)$$

$$\ln \Omega_{ij}^{\infty} = \ln \left(\frac{\rho_j RT}{K_{Lg} P_i^{sat} M_i} \right) - \frac{P_i^{sat} (B_{ii} - v_i^L)}{RT} \quad (3.12)$$

A Equação 3.12 será utilizada para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita de solutos em polímeros utilizando a SPME. Porém, nesse caso, o revestimento polimérico da fibra de SPME é considerado a fase líquida do sistema, portanto o coeficiente de partição líquido – gás (K_{Lg}) será substituído pelo coeficiente de partição fibra – gás (K_{fg}). (ZHANG & PAWLISZYN, 1996; PAWLISZYN 1997)

3.2 – Determinação do Parâmetro de Flory por SPME

Para determinação do parâmetro de Flory utilizando a SPME, é necessário relacioná-lo com o coeficiente de atividade. A expressão para a atividade de um soluto i (a_i) em um polímero (componente j) foi descrita na seção 2.8.1 e pode ser vista na Equação 3.13.

$$\ln a_i = \ln \Phi_i + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \Phi_j + \chi_{ij} \Phi_j^2 \quad (3.13)$$

$$m = \frac{v_j^L}{v_i^L} \quad (3.14)$$

Onde Φ_i e Φ_j são as frações volumétricas de soluto e polímero, v_i^L e v_j^L são os volumes molares de soluto e polímero na fase líquida e χ_{ij} é o parâmetro de Flory do soluto no polímero.

Reescrevendo a Equação 3.13 em termos do coeficiente de atividade obtém-se:

$$\ln \frac{a_i}{x_i} = \ln \gamma_{ij} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \Phi_j + \chi_{ij} \Phi_j^2 \quad (3.15)$$

Onde x_i é a fração molar de soluto.

Aplicando a consideração de diluição infinita para o soluto ($\Phi_i \rightarrow 0$, $\Phi_j \rightarrow 1$ e $\gamma_{ij} \rightarrow \gamma_{ij}^{\infty}$), a Equação 3.15 pode ser reescrita.

$$\ln \gamma_{ij}^{\infty} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \left(1 - \frac{1}{m}\right) + \chi_{ij} = \ln \left(\frac{v_i^L}{v_j^L} \right) + \left(1 - \frac{1}{m}\right) + \chi_{ij} \quad (3.16)$$

Reescrevendo a Equação 3.16 e utilizando o coeficiente de atividade em fração peso, descrito na Equação 3.11, obtém-se:

$$\ln \Omega_{ij}^{\infty} = \ln \left(\frac{v_i^L M_j}{v_j^L M_i} \right) + \left(1 - \frac{1}{m}\right) + \chi_{ij} = \ln \left(\frac{\rho_j}{\rho_i} \right) + \left(1 - \frac{1}{m}\right) + \chi_{ij} \quad (3.17)$$

Onde ρ_i e ρ_j são as densidade do soluto e do polímero.

Para o parâmetro de Flory, basta isolá-lo na Equação 3.17 e substituir $\ln\Omega_{ij}^{\infty}$ da Equação 3.12 com o coeficiente de partição fibra – gás determinado por SPME obtendo-se a Equação 3.18.

$$\chi_{ij} = \ln\left(\frac{\rho_j RT}{K_{fg} P_i^{sat} M_i}\right) - \frac{P_i^{sat} (B_{ii} - v_i^L)}{RT} + \ln\left(\frac{\rho_i}{\rho_j}\right) - \left(1 - \frac{1}{m}\right) \quad (3.18)$$

Como o volume molar do polímero é muito maior que o do solvente, o termo $1/m$ tende a zero e a Equação 3.18 torna-se:

$$\chi_{ij} = \ln\left(\frac{\rho_j RT}{K_{fg} P_i^{sat} M_i}\right) - \frac{P_i^{sat} (B_{ii} - v_i^L)}{RT} + \ln\left(\frac{\rho_i}{\rho_j}\right) - 1 \quad (3.19)$$

A Equação 3.19 pode ser utilizada em conjunto com a SPME para determinar o parâmetro de Flory, sendo necessário apenas a determinação do coeficiente de partição do soluto entre o revestimento da fibra a fase vapor.

3.3 – Equacionamento do equilíbrio líquido – vapor contendo a fibra de SPME

Para que seja possível a determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita utilizando a extração no *headspace* por SPME é necessário definir um sistema fechado contendo uma fase líquida com soluto infinitamente diluído no solvente, uma fase gasosa e o revestimento da fibra de SPME exposto na fase vapor do sistema. Esse sistema pode ser observado na Figura 6.

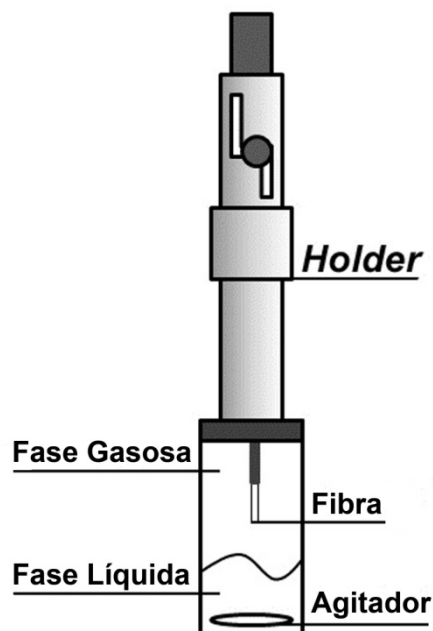


Figura 6 - Sistema fechado contendo uma fase líquida agitada, uma fase gasosa e a fibra de SPME.

Em um sistema fechado, o número de moles iniciais do soluto (n_1^0) não varia com o tempo, portanto, o número de moles de soluto iniciais no sistema estará distribuído entre a

fase líquida, a fase vapor e o revestimento da fibra de SPME e será igual ao número de moles totais de soluto no sistema (n_1^T), sendo possível escrever a relação expressa na Equação 3.20.

$$\frac{dn_1^0}{dt} = \frac{dn_1^T}{dt} = 0 \therefore n_1^0 = n_1^T \quad (3.20)$$

Quando o sistema atinge o equilíbrio, as fugacidades do soluto em cada uma das fases serão iguais.

$$f_1^f = f_1^g = f_1^L \quad (3.21)$$

As fugacidades dos solutos nas fases do sistema podem ser representadas em termos das constantes de Henry, considerando a fase vapor ideal ($\phi_1 \rightarrow 1$) e o soluto infinitamente diluído no solvente ($x_1 \rightarrow 0$).

$$f_1^L = \gamma_{13}^\infty x_1 P_1^{sat} = \frac{H_{13}^L M_L C_L}{\rho_L} = \frac{H_{13}^L M_3 C_L}{\rho_3} \quad (3.22)$$

$$f_1^f = \frac{H_{12}^L M_2 C_f}{\rho_2} \quad (3.23)$$

$$f_1^L = \phi_1 y_1 P = y_1 P = P_1 = C_g RT \quad (3.24)$$

Onde P é a pressão total do sistema, ϕ_1 é o coeficiente de fugacidade do soluto, γ_{13}^∞ é o coeficiente de atividade na diluição infinita do soluto no solvente, R a constante dos gases e T a temperatura do sistema. ρ_L é a densidade da fase líquida, que foi aproximada a densidade do solvente (ρ_3), visto que na diluição infinita a fração molar de solvente na fase líquida é próxima a 1; as mesmas considerações foram realizadas para a massa molar da fase líquida (M_L), sendo aproximada pela massa molar do solvente (M_3). C_f é a concentração de soluto na no revestimento da fibra de SPME. x_1 e y_1 são respectivamente as frações molares de soluto na fase líquida e na fase vapor. H_{12}^L e H_{13}^L são as constantes de Henry do soluto no revestimento da fibra e na fase líquida.

No equilíbrio, os coeficientes de partição para o soluto entre a fase líquida e a fase gasosa (K_{Lg}); e entre o revestimento da fibra e a fase gasosa (K_{fg}) podem ser definidos pelas Equações 3.25 e 3.26.

$$K_{Lg} = \frac{C_L}{C_g} = \frac{n_1^f V_g}{V_f n_1^g} \quad (3.25)$$

$$K_{fg} = \frac{C_f}{C_g} = \frac{n_1^f V_L}{V_f n_1^L} \quad (3.26)$$

Combinando as Equações 3.22 até 3.26 e utilizando a condição de equilíbrio expressa na Equação 3.21 é obtida uma equação (Equação 3.27) que relaciona o coeficiente de partição fibra – gás e o coeficiente de partição líquido – gás do soluto.

$$K_{Lg} = \frac{C_L}{C_f} K_{fg} \quad (3.27)$$

A Equação 3.27 estabelece uma relação direta para determinação do coeficiente de partição líquido – gás, utilizado na determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita (γ_{13}^∞). É perceptível que a concentração de soluto na fibra e o coeficiente de partição fibra – gás na temperatura do sistema podem ser facilmente obtidos por simples experimentos de SPME. Porém a concentração do líquido não será igual à concentração inicial de soluto no líquido, visto que a massa de soluto inicial foi distribuída entre as fases.

Para determinar a concentração na fase líquida, devem ser empregados balanços de massa para o soluto, possibilitando a determinação direta de K_{Lg} pelo conhecimento da interação soluto – revestimento polimérico da fibra de SPME, volumes das fases e massa inicial de soluto. É fácil perceber que considerações necessitarão ser feitas para possibilitar a determinação da concentração de equilíbrio da fase líquida.

Uma vez determinados os coeficientes de partição líquido – gás, os coeficientes de atividade em diluição infinita podem ser determinados diretamente pela aplicação da Equação 3.10.

3.4 – Metodologia 1 para determinação do K_{Lg} por SPME

Para o desenvolvimento da primeira metodologia utilizando a SPME as seguintes proposições foram consideradas.

1. As variações de volume da fase líquida causadas por evaporação são irrisórias e podem ser negligenciadas;
2. A adsorção/absorção de solvente pelo revestimento da fibra não modifica a massa de soluto absorvida por esse revestimento.

Com base nessas considerações, o balanço de massa do soluto no sistema pode ser representado pela Equação 3.28.

$$n_1^0 = C_L^0 V_L = C_f V_f + C_L V_L + C_g V_g \quad (3.28)$$

Onde C_L^0 é a concentração de soluto inicial na fase líquida.

De acordo com a primeira proposição, o balanço de massa da Equação 3.28 pode ser reescrito:

$$C_L = \frac{n_1^0}{V_L} - C_f \frac{V_f}{V_L} + C_g \frac{V_g}{V_L} \quad (3.29)$$

Substituindo a Equação 3.29 na Equação 3.27, é obtida a primeira expressão para a determinação do coeficiente de partição líquido – gás para o soluto.

$$K_{Lg} = \left[K_{fg} V_f \left(\frac{n_0^L}{n_1^f} - 1 \right) - V_g \right] \frac{1}{V_L} \quad (3.30)$$

3.5 – Metodologia 2 para determinação do K_{Lg} por SPME

Para o desenvolvimento da segunda metodologia utilizando a SPME as seguintes proposições foram consideradas.

1. As variações de volume da fase líquida causadas por evaporação são irrisórias e podem ser negligenciadas;
2. A adsorção/absorção de solvente pelo revestimento da fibra modifica a massa total de soluto extraído;
3. O sistema que ocorre na fibra é modelado como 2 fases imiscíveis, como mostrado na Figura 7;
4. O solvente é absorvido pelo revestimento da fibra na mesma composição que a fase líquida, interagindo com a fase vapor da mesma maneira que a fase líquida interage com a fase vapor, como apresentado na Equação 3.24. Essa sorção de solvente aumenta a massa de soluto extraída pelo revestimento da fibra e leva em consideração qualquer condensação que tenha ocorrido sobre o dispositivo da SPME na temperatura em que se encontra o sistema.

Com base nas considerações da metodologia 2, o balanço de massa para o soluto pode ser representado pela Equação 3.31.

$$n_1^0 = C_L^0 V_L = C_f V_f + C_L V_L + C_g V_g + C_F V_F \quad (3.31)$$

Onde C_F e V_F são respectivamente a concentração de soluto absorvida pelo solvente absorvido no revestimento da fibra de SPME e o volume de solvente absorvido.

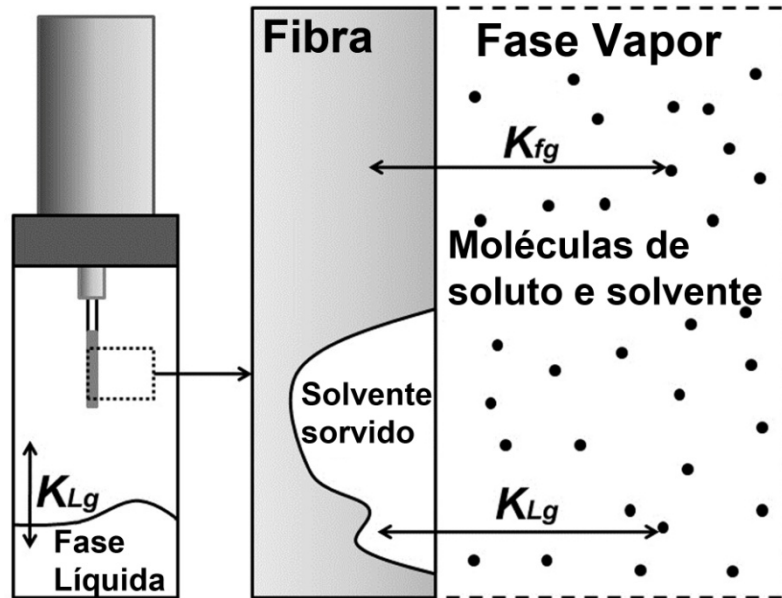


Figura 7 - Representação de interações consideradas na aproximação 2.

De acordo com a primeira proposição o balanço de massa da Equação 3.31 pode ser reescrito:

$$C_L = \frac{n_1^0}{V_L} - C_f \frac{V_f}{V_L} + C_g \frac{V_g}{V_L} + C_F \frac{V_F}{V_L} \quad (3.32)$$

A expressão para a massa total de soluto presente na fibra (n_1^S) pode ser obtida pela Equação 3.33.

$$n_1^S = n_1^f + n_1^F \quad (3.33)$$

Onde n_1^F é a massa de soluto no solvente absorvido pela fibra.

De acordo com as proposições 3 e 4, a fase líquida absorvida pela fibra está em equilíbrio com a fase vapor segundo a Equação 3.34.

$$K_{Lg} = \frac{C_F}{C_g} = \frac{n_1^F}{V_F} \frac{1}{C_g} \quad (3.34)$$

Substituindo C_g da Equação 3.25 e n_1^F da Equação 3.33 na Equação 3.34, é obtida a Equação 3.36, que relaciona a massa total de soluto extraída, a massa de soluto extraída pelo revestimento e os coeficientes de partição fibra – gás e líquido – gás.

$$n_1^f = n_1^S \frac{K_{fg} V_f}{K_{fg} V_f + K_{Lg} V_F} \quad (3.36)$$

Substituindo n_1^f da Equação 3.36 no balanço de massa (Equação 3.32) e utilizando as definições dos coeficientes de partição expressas nas Equações 3.25, 3.26, 3.27 e 3.34 é obtida a Equação 3.37.

$$K_{Lg} = \frac{K_{fg} V_f (n_1^0 - n_1^S) - n_1^S V_g}{(V_F + V_L) n_1^S - n_1^0 V_F} \quad (3.37)$$

A Equação 3.37 pode ser utilizada em termos de densidade do solvente utilizando a relação expressa na Equação 3.38.

$$\rho_3 = \frac{n_3^F}{V_F} \therefore V_F = \frac{n_3^F}{\rho_3} \quad (3.38)$$

$$K_{Lg} = \frac{\rho_3 [K_{fg} V_f (n_1^0 - n_1^S) - n_1^S V_g]}{n_1^S (n_3^F + \rho_3 V_L) - n_1^0 n_3^F} \quad (3.39)$$

Onde n_3^F é a massa de solvente no revestimento da fibra.

A Equação 3.39 considera que todo solvente absorvido pelo revestimento estará em equilíbrio com a fase líquida da mesma maneira que a própria fase líquida do sistema. Isto é o mesmo que afirmar que toda condensação no dispositivo de SPME ocorre na temperatura do sistema.

3.6 – Metodologia 3 para determinação do K_{Lg} por SPME

Para o desenvolvimento da terceira metodologia utilizando a SPME as seguintes proposições foram consideradas.

1. As variações de volume da fase líquida causadas por evaporação são irrisórias e podem ser negligenciadas;
2. Ocorre invasão de líquido em equilíbrio com a fase vapor no dispositivo da SPME quando o septo é perfurado ou quando a fibra é removida através do septo;
3. O líquido presente no dispositivo da SPME está em equilíbrio com a fase vapor, logo, a concentração de soluto será a concentração de equilíbrio;
4. Não existe gradiente de concentração na fase vapor devido à alta difusividade dos componentes, porém, o septo pode estar a uma temperatura mais baixa que a temperatura do experimento, fazendo com que se desenvolva uma pequena zona onde a temperatura no frasco de amostragem difere da temperatura do experimento, que é onde a extração por SPME ocorre;
5. A quantidade máxima de solvente absorvido/adsorvido pelo revestimento da fibra obedece a Equação de Flory – Huggins para um sistema polímero – vapor;
6. O solvente absorvido/adsorvido pela fibra não altera a massa de soluto extraída, fazendo com que essa aproximação possa ser utilizada apenas para solventes de baixa interação com o polímero utilizado como revestimento;

Com base nas considerações da metodologia 3, o balanço de massa para o soluto é descrito pela Equação 3.40.

$$n_1^0 = C_L^0 V_L = C_f V_f + C_L V_L + C_g V_g + C_c V_c \quad (3.40)$$

De acordo com a primeira proposição, o balanço de massa pode ser reescrito como:

$$C_L = \frac{n_1^0}{V_L} - C_f \frac{V_f}{V_L} + C_g \frac{V_g}{V_L} + C_c \frac{V_c}{V_L} \quad (3.41)$$

Onde C_c e V_c são respectivamente a concentração do soluto presente no solvente condensado no dispositivo da fibra e o volume de líquido condensado.

A massa total de soluto presente na fibra de SPME pode ser obtida pela Equação 3.41.

$$n_1^s = n_1^f + n_1^c \quad (3.41)$$

Onde n_1^c é a massa de soluto no líquido condensado.

Pela proposição 3, o coeficiente de partição do soluto para o líquido condensado no dispositivo de SPME pode ser obtido pela aplicação da Equação 3.42.

$$K_{Lg}^c = \frac{n_1^c}{V_c} \frac{V_g}{n_1^g} = \frac{n_1^c}{V_c} \frac{1}{C_g} \quad (3.42)$$

Onde K_{Lg}^c é o coeficiente de partição do soluto na temperatura em que o líquido condensa.

De acordo com a proposição 4, a concentração da fase vapor pode ser determinada pela aplicação da Equação 3.26 em termos de C_g (Equação 3.43).

$$C_g = \frac{C_f}{K_{fg}} = \frac{n_1^f}{V_f K_{fg}} \quad (3.43)$$

Substituindo a Equação 3.43 na Equação 3.42 e isolando a massa de soluto proveniente do líquido condensado é obtida a Equação 3.44.

$$n_1^C = \frac{K_{Lg}^C n_1^f V_C}{K_{fg} V_f} \quad (3.44)$$

Substituindo a Equação 3.44 na Equação 3.41, é obtida a expressão que relaciona a massa total de soluto analisada (n_1^S) e a massa de soluto extraída pelo revestimento da fibra (n_1^f).

$$n_1^f = n_1^S \left(\frac{K_{fg} V_f}{K_{fg} V_f + K_{Lg}^C V_C} \right) \quad (3.45)$$

Substituindo a Equação 3.45 no balanço de massa (Equação 3.40) e utilizando as relações expressas nas Equações 3.25, 3.26, 3.27 e 3.42, é obtida a Equação 3.46.

$$K_{Lg} = \frac{1}{V_L} \left[\left(K_{fg} V_f + K_{Lg}^C V_C \right) \left(\frac{n_1^0}{n_1^S} - 1 \right) - V_g \right] \quad (3.46)$$

A expressão 3.45 pode ser utilizada para determinar o coeficiente de partição entre a fase líquida e a fase gasosa, porém é necessário conhecer a temperatura em que o líquido condensa no septo do frasco de amostragem. Outro ponto é determinar os volumes de condensado e o coeficiente de partição líquido – gás na temperatura em que o líquido condensa no septo. Como a finalidade do experimento é determinar o coeficiente de partição líquido – gás do soluto, é impossível determinar K_{Lg}^C e o volume de condensado no dispositivo da fibra sem que estratégias matemáticas e modelos de equilíbrio vapor – polímero sejam utilizados.

De modo a determinar o volume de condensado, é necessário conhecer o volume de solvente absorvido pelo revestimento da fibra de SPME nas condições experimentais utilizadas. A partir da massa total de solvente no dispositivo da fibra, determinada por cromatografia a gás, e da massa absorvida pelo revestimento é possível determinar o volume de condensado por simples balanço de massa.

Para determinar a massa de solvente extraída pela fibra devemos recorrer as condições de equilíbrio líquido – vapor para o solvente. Utilizando a lei de Rault para o solvente (Equação 3.47) é possível determinar sua pressão parcial.

$$y_3 \phi_3 P = x_3 \gamma_3 P_3^{sat} \quad (3.47)$$

Na condição experimental, a fase líquida tem fração molar próxima de um, visto que o soluto está infinitamente diluído no solvente. O membro a esquerda da igualdade, representa a pressão parcial de solvente (P_3). Nessas condições, a fase líquida pode ser considerada ideal para o solvente ($\gamma_3 \rightarrow 1$), fazendo com que a Equação 3.47 possa ser reescrita como:

$$P_3 = P_3^{sat} \quad (3.48)$$

Logo, nas condições experimentais utilizadas na determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita, a pressão parcial de solvente na fase vapor será igual a pressão parcial do solvente.

Segundo REID *et al.* (1987) a atividade de uma substância em um polímero pode ser determinada pela Equação 3.49.

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{sat} \varepsilon_i} \quad (3.49)$$

Onde a_i é a atividade do componente i , P_i a pressão parcial de i , e P_i^{sat} a pressão de saturação de i . ε_i é o fator de correção de Poyting, que para pressões baixas ou moderadas pode ser considerado igual a 1.

Como $P_3 = P_3^{sat}$ nas condições experimentais, a Equação 3.49 pode ser escrita para o solvente, considerando ε_i igual a 1.

$$a_3 = 1 \quad (3.50)$$

Nesse caso, basta conhecer uma expressão que descreva a atividade do solvente no polímero utilizado para conhecer o volume absorvido pelo revestimento da fibra de SPME. É possível utilizar como exemplo o modelo de Flory – Huggins para descrever a atividade do solvente, expresso na Equação 2.55. Aplicando o logaritmo natural a Equação 3.50 é obtido:

$$\ln a_3 = 0 \quad (3.51)$$

Substituindo a Equação 2.55 na Equação 3.51 é obtido:

$$\ln a_1 = \ln \Phi_3 + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \Phi_2 + \chi_{32} \Phi_2^2 = 0 \quad (3.52)$$

Como o volume molar do polímero é muito maior que o do solvente, o termo $1/m$ irá tender a zero e a Equação 3.52 poderá ser escrita em termos de fração volumétrica do solvente.

$$\ln \Phi_3 + (1 - \Phi_3) + \chi_{32} (1 - \Phi_3)^2 = 0 \quad (3.53)$$

$$\Phi_3 = \frac{V_3^f}{V_3^f + V_f} \therefore V_3^f = \frac{\Phi_3 V_f}{(1 - \Phi_3)} \quad (3.54)$$

Onde Φ_3 é a fração volumétrica de solvente, V_3^f é o volume de solvente no revestimento polimérico da fibra de SPME e V_f é o volume do revestimento da fibra.

Conhecendo valores do parâmetro de interação do solvente no polímero do revestimento, é possível determinar as frações volumétricas de solvente no revestimento da fibra pela resolução numérica da Equação 3.53.

O volume solvente condensado poderá ser determinado pelo balanço de massa de solvente no dispositivo da SPME (Equação 3.55).

$$n_3^s = n_3^c + n_3^f \quad (3.55)$$

Onde n_3^s , n_3^c e n_3^f são respectivamente a massa total de solvente no dispositivo de SPME, a massa de solvente condensada e a massa de solvente extraída pelo revestimento da fibra.

Reescrevendo a Equação 3.55 em termos de densidade do solvente:

$$\rho_3 V_3^c = n_3^s - \rho_3 V_3^f \quad (3.56)$$

Onde V_3^c é o volume de solvente condensado no dispositivo de SPME e ρ_3 é a densidade do solvente.

Substituindo a Equação 3.54 na Equação 3.56, é obtida a Equação 3.57.

$$V_3^c = \frac{n_3^s}{\rho_3} - \frac{\Phi_3 V_f}{(1 - \Phi_3)} \quad (3.57)$$

Como na fase vapor o soluto também está infinitamente diluído, o líquido condensado também estará na diluição infinita, logo:

$$V_c \approx V_3^c \therefore V_c = \frac{n_3^s}{\rho_3} - \frac{\Phi_3 V_f}{(1 - \Phi_3)} \quad (3.58)$$

A Equação 3.58 possibilita a determinação do volume de líquido condensado no dispositivo de SPME.

Para a determinação de K_{Lg}^c deverá ser conhecido a temperatura em que o líquido condensa no dispositivo de SPME. Sabendo que o sistema soluto-solvente condensado está em equilíbrio com o vapor no frasco (K_{Lg}^c), porém em uma temperatura menor; pela determinação dos coeficientes de partição líquido gás em várias temperaturas, os valores de K_{Lg}^c podem ser determinados como se fossem parâmetros das equações que os contém. Para isso deve ser conhecido como os coeficientes de partição líquido-gás variam com a temperatura. De acordo com STAUDINGER & ROBERTS (2001), o coeficiente de partição líquido – gás tem relação com a temperatura seguindo a equação de van't Hoff (Equação 3.59). Logo, é possível determinar os coeficientes de partição líquido – gás utilizando as relações de equilíbrio descritas nessa dissertação e uma “estimativa inicial” para os valores de K_{Lg}^c , que pode ser obtida utilizando um dos modelos propostos. A metodologia é descrita abaixo em passos:

$$\ln K_{Lg} = \frac{a}{T} + b \quad (3.59)$$

1. Utilizar a metodologia 2 para determinar os coeficientes de partição líquido - gás em todas as temperaturas utilizadas;
2. Utilizar a Equação 3.59 e interpolar os valores de coeficiente de partição líquido – gás para as temperaturas onde ocorre condensação;
3. Recalcular os coeficientes de partição líquido – gás nas temperaturas experimentais utilizando as equações descritas na aproximação 3 e os últimos coeficientes de partição líquido – gás determinados pela Equação 3.59;

4. Utilizar os valores de K_{Lg} determinados e interpolar os valores de coeficiente de partição nas temperaturas onde ocorre condensação utilizando a Equação 3.59;
5. Comparar os valores de coeficiente de partição líquido – gás determinados nas 2 últimas iterações e definir uma tolerância;
6. Repetir os passos de 3 a 5 até que a diferença entre os valores calculados de coeficiente de partição líquido – gás sejam menores que a tolerância escolhida.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Materiais

Os reagentes de grau analítico foram obtidos de VETEC QUÍMICA FINA LTDA, sendo estes n-pentano (99,0%), n-hexano (99,0%), n-heptano (99,5%), ciclopentano (99,0%), ciclohexano (99,5%), benzeno (99,5%), tolueno (99,5%), o-xileno (98,0%), etilbenzeno (99,0%), furfural (98,0%) e metanol (99,5%), que tiveram suas purezas comprovadas por análises de cromatografia a gás.

As fibras de SPME foram obtidas de SUPELCO, e consistiram em fibras de 30 µm de espessura de PDMS (polidimetilsiloxano) e 85 µm de espessura de PA (poliacrilato).

O cromatógrafo a gás utilizado foi um GC-2010 Shimadzu equipado com detector de ionização em chama (FID – Flame Ionization Detector), como mostrado na Figura 6.



Figura 8 - GCMS SHIMADZU 2010 utilizado nos experimentos.

A coluna cromatográfica utilizada para as análises foi uma HP-INNOWAX de dimensões 60 m x 0,32 mm x 0,25 µm. O *liner* utilizado, específico para análises de SPME, foi obtido de SGE Analytical Science Pty Ltda, com diâmetro interno de 0,75 mm. O programa de aquisição de dados utilizado foi o GC Solution 2.31, obtido de SHIMADZU.

Frascos âmbar de 40 e 44 mL com septo de PTFE/Silicone, obtidos de Sigma-Aldrich foram utilizados para confinamento e estudo dos sistemas líquidos e preparo das amostras gasosas.

Balões volumétricos de 5 e 10 mL foram utilizados para o preparo das soluções padrão.

As seringas cromatográficas utilizadas, de volumes 0,5, 10, 100 e 500 µL foram obtidas de HAMILTON, sendo utilizadas para o preparo de soluções e injeções cromatográficas.

Para manter a temperatura dos sistemas constantes foi utilizado um banho termostático LAUDA modelo RM 6B.

4.2 – Procedimento Experimental

O procedimento experimental aplicado nesta dissertação pode ser dividido em diferentes etapas. Essas etapas incluem a determinação dos tempos de extração dos solutos utilizados, determinação do tempo de desorção, construção das curvas de calibração para cada soluto, determinação dos coeficientes de partição fibra – gás em diferentes temperaturas, testes estatísticos ANOVA para comprovar a reprodutibilidade dos experimentos, determinação dos coeficientes de atividade em fração mássica na diluição infinita em PDMS e PA, determinação dos parâmetros de Flory no PDMS e no PA, determinação dos parâmetros de solubilidade do PDMS e PA, determinação das entalpias de mistura e sorção para os sistemas poliméricos, determinação do perfil de temperatura no interior do vial (célula de equilíbrio), determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita dos hidrocarbonetos em furfural, testes estatísticos (t-test) e análises de microscopia ótica para verificar a degradação das fibras, determinação da entalpia parcial molar em excesso na diluição infinita dos hidrocarbonetos em furfural. Algumas dessas etapas ocorrem em paralelo umas as outras, por isso, tais etapas do procedimento experimental pode ser melhor verificado através do diagrama de blocos mostrado na Figura 7.

Para padronizar o procedimento experimental, os diferentes componentes presentes nos sistema estudados serão identificados nas equações por subíndices que representarão: 1 – soluto; 2 – polímero (revestimento da fibra de SPME) e 3 – solvente (furfural).

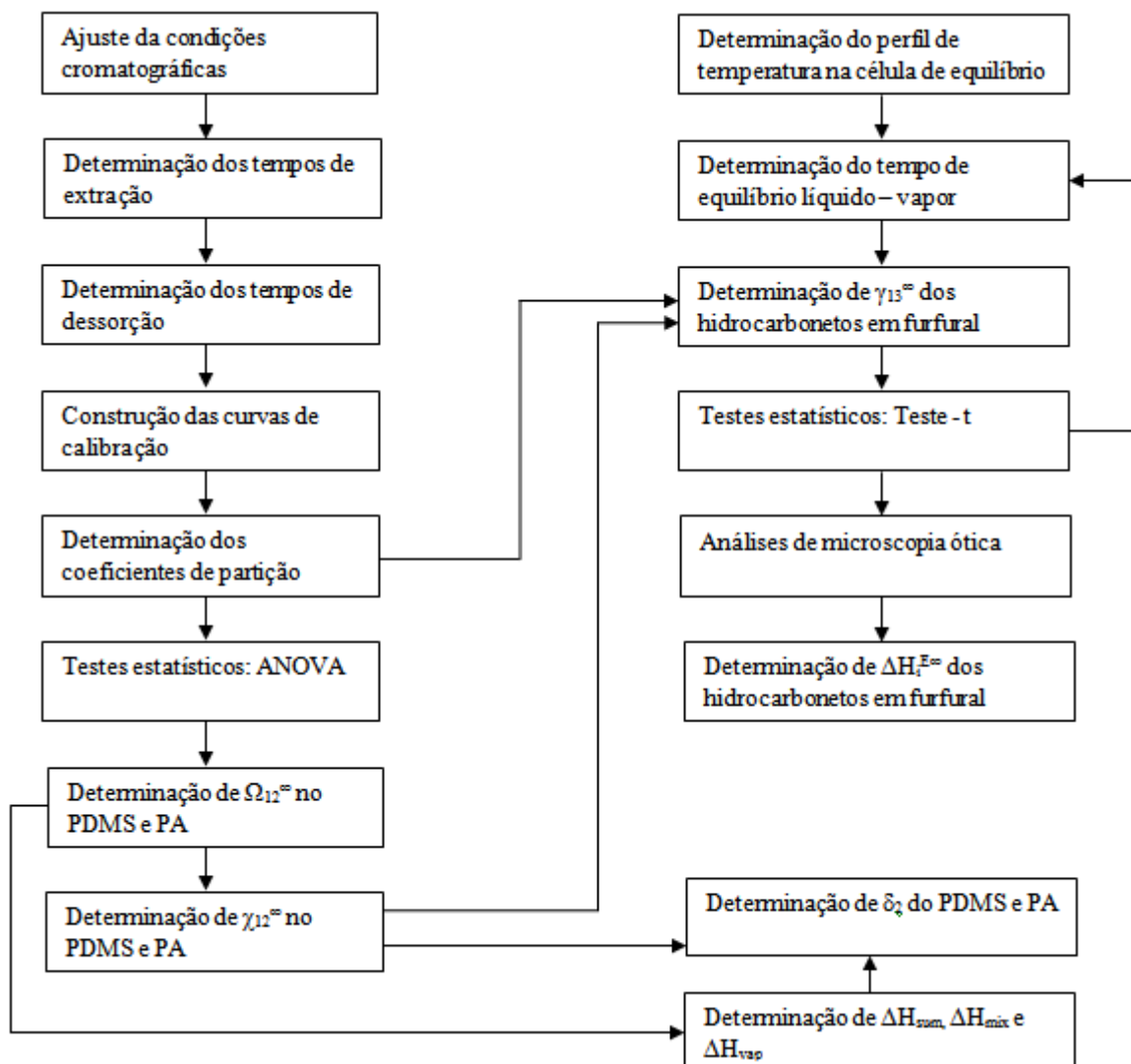


Figura 9 - Etapas do procedimento experimental completo.

4.2.1 – Condições Cromatográficas

As condições cromatográficas utilizadas foram praticamente as mesmas em todos os experimentos, diferenciando-se apenas para classes de substâncias diferentes. Essas condições são mostradas a seguir para cada classe de substâncias. Os tempos de retenção de cada substância foram determinados pela injeção dos líquidos puros no cromatógrafo com injetor em modo *split*.

Alcanos e cicloalcanos: A temperatura do injetor e do detector foram mantidas a 250 °C. O modo de injeção foi do tipo splitless para as injeções de amostra líquida e análises de SPME. A válvula split/splitless foi aberta após 1,5 minutos do início da injeção para as injeções de amostras líquidas e 4,0 minutos para as exposições das fibras de SPME. A temperatura da coluna (HP-INNOWAX) foi mantida 75 °C por 5 minutos sendo aumentada até 150 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo mantido na temperatura final por mais 5,5 minutos. Em todo o decorrer das análises a válvula de purga foi mantida fechada, evitando perda de material por esta válvula, o que prejudicaria todas as análises.

Aromáticos: A temperatura do injetor e do detector foram mantidas a 250 °C. O modo de injeção foi do tipo splitless para as injeções de amostra líquida e análises de SPME. A válvula split/splitless foi aberta após 1,5 minutos do início da injeção para as injeções de amostras líquidas e 4,0 minutos para as exposições das fibras de SPME. A temperatura da

coluna (HP-INNOWAX) foi mantida 50 °C por 5 minutos sendo aumentada até 150 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo mantido na temperatura final por mais 6 minutos. Em todo o decorrer das análises a válvula de purga foi mantida fechada, evitando perda de material por esta válvula, o que prejudicaria todas as análises.

Furfural: Nos sistemas estudados, o furfural foi utilizado como solvente, portanto, foi necessário construir curvas de calibração para esse componente utilizando ambas as condições cromatográficas citadas acima. Para a determinação do coeficiente de partição e do parâmetro de Flory do furfural no PDMS, as condições cromatográficas utilizadas foram idênticas as dos alcanos e cicloalcanos.

4.2.2 – Tempo de extração

Antes que as fibras de SPME fossem utilizadas pela primeira vez, as mesmas foram condicionadas no injetor do cromatógrafo a gás nas temperaturas de 250 °C durante 2 horas para a fibra de PDMS e durante 4 horas para a fibra de poliacrilato. Em cada dia de experimento as fibras a serem utilizadas foram condicionadas nas temperatura de 30 minutos para a fibra de PDMS e durante 1 hora para a fibra de poliacrilato, com o objetivo de remover qualquer possível contaminante.

Os tempos de extração foram determinados pelo preparo de amostras gasosas em frascos âmbar de 44 mL vedados com septo de PTFE/silicone, através da adição de volume conhecido, que variou de 0,5 a 2 µL de soluções padrão com concentração de 10% em volume do soluto em metanol. Depois de preparada a amostra, os frascos foram mantidos a temperatura constante pela imersão dos mesmos em um banho termostático (apenas a tampa não foi imersa) com precisão de 0,1 K (LAUDA modelo RM 6B). Após 8 minutos, tempo após o qual a temperatura no interior do frasco é igual à temperatura ajustada no banho, a fibra de interesse foi exposta na amostra por um tempo pré-selecionado, sendo em seguida exposta no injetor do cromatógrafo por cerca de 5 minutos. O processo foi repetido variando-se o tempo de exposição da fibra em amostras gasosas diferentes, porém de mesma concentração de soluto, até que a área referente ao soluto não variasse mais com o aumento do tempo de extração. Em seguida, foi construída uma curva de área do pico do soluto contra o tempo de extração, possibilitando sua determinação.

Os tempos de extração foram determinados somente na temperatura de 25 °C para o PDMS e 50 °C para o poliacrilato, o que representa as menores temperaturas estudadas para ambos os sistemas. De acordo com ZHANG & PAWLISZYN (1993) e PAWLISZYN (1997), quanto maior a temperatura do sistema, menor será o tempo de extração devido ao aumento da difusividade dos analitos, não sendo necessário determinar os tempos de extração em temperaturas superiores a mínima temperatura estudada.

4.2.3 – Tempo de dessorção

Após determinados os tempos de extração, foram determinados os tempos de dessorção. Neste trabalho foram utilizadas temperatura do injetor cerca de 30 a 50 °C abaixo da temperatura máxima permitida pelo revestimento da fibra. Segundo PAWLISZYN (1997), esse fator garante uma rápida dessorção (cerca de segundos) dos materiais adsorvidos/absorvidos pelo revestimento. Por isso, e para garantir a totalidade da dessorção dos analitos, o tempo de dessorção foi escolhido como 4 minutos. Para verificação de material não dessorvido no tempo selecionado, foram realizados experimentos onde após a extração pelo tempo determinado e dessorção pelo tempo selecionado a fibra foi novamente exposta para verificar a possibilidade de material não dessorvido, de modo a garantir que o tempo selecionado fosse suficiente.

4.2.4 – Construção das curvas de calibração

As curvas de calibração determinadas neste trabalho foram utilizadas para determinação das massas de soluto e solvente extraídos pelo revestimento das fibra de SPME nos diferentes experimentos realizados.

As curvas de calibração para os solutos analisados foram construídas pela injeção de exatos 1 µL de soluções padrão de solutos em metanol em concentrações que variaram de 12 a 200 ng/µL para todos os componentes (alcanos, cicloalcanos e furfural) e outra curva para o furfural com concentrações variando de 2,6 a 53 µg/µL. As soluções padrão foram preparadas a partir de sucessivas diluições de soluções 10% em volume dos solutos. Devido à proximidade do tempo de retenção do benzeno e do metanol, para construção da curva de calibração de todos os aromáticos, o solvente utilizado para injeção foi o n-pentano.

As curvas foram construídas plotando-se o valor das áreas do cromatograma de cada soluto contra a massa injetada. Foi utilizada a regressão linear para correlacionar as áreas obtidas nos cromatogramas com as massas de soluto injetada (Equação 4.1)

$$A_{comp} = c_0 \cdot m_{comp} + c_1 \quad (4.1)$$

Onde A_{comp} , m_{comp} , c_0 e c_1 são respectivamente a área do pico do soluto obtido no cromatograma, a massa de soluto injetada, o coeficiente angular da reta, e o coeficiente linear da reta.

Todas as curvas de calibração foram construídas com 5 pontos de massas distintas pela injeção de 4 a 7 replicatas de um mesmo ponto.

4.2.5 – Determinação dos coeficientes de partição fibra – gás

Os coeficientes de partição entre o revestimento da fibra e a fase gasosa foram determinados de forma análoga ao tempo de extração. Foram preparadas amostras gasosas em frascos âmbar de 44 mL com septo PTFE/silicone pela injeção de volume conhecido de solução padrão do soluto com concentração de 10% em volume em metanol. A temperatura do frasco foi mantida constante pela imersão do frasco em um banho termostático (apenas a tampa, em sua totalidade não foi imersa), e após 8 minutos a fibra de SPME foi exposta na amostra pelo tempo de extração pré-determinado, sendo exposta em seguida no injetor de um cromatógrafo para quantificação do material extraído.

Conhecendo a massa de soluto extraída pela fibra, o volume da fibra e a concentração do soluto na fase gasosa, é possível determinar o coeficiente de partição fibra – gás para o soluto (Equação 4.2).

$$K_{fg} = \frac{C_f}{C_g} = \frac{n_1^f}{V_f} \cdot \frac{V_g}{n_1^g} \quad (4.2)$$

Onde K_{fg} é o coeficiente de partição do soluto entre o revestimento da fibra e a fase gasosa, C_f , n_1^f e V_f são respectivamente a concentração de soluto, a massa de soluto e o volume do revestimento da fibra; e C_g , n_1^g e V_g são respectivamente a concentração de soluto, a massa de soluto e o volume da fase gasosa. Em experimentos de determinação dos coeficientes de partição por SPME, a extração do analito pelo revestimento da fibra não modifica a concentração da fase vapor, portanto o número de moles de soluto no gás é igual ao número de moles iniciais de soluto.

A fibra de SPME consiste em um fino bastão de sílica fundida de 1 cm de comprimento e 110 μm de diâmetro recoberta por um material de revestimento de espessura especificada pelo fabricante. Com esses dados é possível determinar o volume da fibra.

$$V_f = V_{Total} - V_{sílica} \quad (4.3)$$

Onde V_f é o volume do revestimento da fibra de SPME, $V_{sílica}$ é o volume do bastão de sílica e V_{Total} é o volume total do cilindro formado pelo somatório do bastão de sílica e pelo revestimento.

$$V_f = \frac{L_f \pi (d + 2e_f)^2}{4} - \frac{\pi L d^2}{4} = e_f L_f \pi (d + e_f) \quad (4.4)$$

Onde L_f é o comprimento da fibra, d o diâmetro do bastão de sílica e e_f a espessura do revestimento.

Os coeficientes de partição fibra – gás dos hidrocarbonetos foram determinados em triplicata para cada uma das temperaturas de 25, 40, 50, 60 e 80 °C para o PDMS e nas temperaturas de 50, 60, 70, 80, 90 °C para o poliácrlato. Nos experimentos de determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita, os coeficientes de partição fibra – gás foram determinados somente nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, também em triplicata.

4.2.6 – Testes estatísticos ANOVA

Nos experimentos realizados nesse trabalho foram utilizadas 3 fibra distintas de cada um dos tipos de revestimento com o intuito de garantir a maior veracidade possível na determinação dos dados experimentais, bem como levar em consideração os desvios naturais a manufatura das fibras de SPME.

Para isso, o coeficiente de partição nas menores temperaturas estudadas foram determinados utilizando 3 fibras distintas de PDMS de 30 μm e 3 fibras distintas de poliácrlato de 85 μm . Os coeficientes de partição foram determinados em triplicata exatamente nas mesmas condições da determinação dos coeficientes de partição. Os dados foram determinados para cada uma das fibras, totalizando 9 coeficientes de partição a 25 °C e 9 coeficientes de partição a 50 °C para cada um dos sistemas poliméricos estudados. Em seguida, os grupos de dados de coeficientes de partição fibra – gás para cada soluto foram comparados através de testes ANOVA com intervalo de confiança de 95%, possibilitando a comparação entre as fibras.

4.2.7 – Determinação de Ω_{12}^∞ de sistemas poliméricos

A utilização da SPME para determinação de coeficientes de atividade em diluição infinita em fração mássica foi originalmente proposta por ZHANG & PAWLISZYN (1996).

Os coeficientes de atividade em fração mássica na diluição infinita dos sistemas hidrocarboneto – polímero (polidimetilsiloxano e poliácrlato) foram obtidos pela utilização dos coeficientes de partição fibra – gás previamente determinados.

A Equação 3.12 foi utilizada para determinação de Ω_{12}^∞ dos sistemas estudados.

$$\ln \Omega_{ij}^\infty = \ln \left(\frac{\rho_j RT}{K_{fg} P_i^{sat} M_i} \right) - \frac{P_i^{sat} (B_{ii} - v_i^L)}{RT} \quad (3.12)$$

Os valores de P_1^{sat} , v_1^L e M_1 foram obtidos de REID *et al.* (1988) e PERRY & GREEN (1999), estes dados são mostrados no ANEXO I.

Os segundos coeficientes de virial foram determinados utilizando a correlação de Tsonopoulos, que pode ser encontrada em GMEHLING & KOLBE (1988). Tsonopoulos propôs a correlação expressa nas Equações 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 para o segundo coeficiente de virial.

$$z = 1 + \left(\frac{B_{ii} P_c}{RT_c} \right) \frac{P_r}{T_r} = z^{(0)} + \omega \cdot z^{(1)} \quad (4.4)$$

Onde P_c e P_r são respectivamente a pressão crítica e a pressão reduzida do soluto; T_c e T_r são respectivamente a temperatura crítica e a temperatura reduzida do soluto. $z^{(0)}$ é o fator de compressibilidade para fluidos simples e $z^{(1)}$ descreve os desvios relativos à forma esférica e que necessita de correções. O fator acêntrico (ω) mede os desvios relativos a forma esférica. Como $B_{ii} P_c / RT_c$ é adimensional, têm-se:

$$\frac{B_{ii} P_c}{RT_c} = F_w(T_r) = b^{(0)}(T_r) + \omega \cdot b^{(1)}(T_r) \quad (4.5)$$

Onde F_w é uma função generalizada dependente da temperatura reduzida e do fator acêntrico e $b^{(0)}$ e $b^{(1)}$ podem ser determinados por correlações empíricas.

$$b^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,33}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (4.6)$$

$$b^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8} \quad (4.7)$$

4.2.8 – Determinação das entalpias de mistura, vaporização e sorção

As energias de sorção e mistura para os sistemas contendo polímeros foram determinadas pelas Equações 2.17 e 2.18, mostradas na seção 2.3.3.

$$\Delta H_I^s = -R \left(\frac{\partial \ln V_G^0}{\partial T^{-1}} \right)_P \quad (2.17)$$

$$\Delta H_i^{mix} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_{12}^\infty}{\partial T^{-1}} \right)_P \quad (2.18)$$

Como descrito na seção 2.3.1, o volume de retenção pode ser relacionado ao coeficiente de partição pelas Equações 2.6 e 2.7.

$$V_G = \frac{K_{fg}}{\rho_2} \quad (2.6)$$

$$V_G^0 = V_G \left(\frac{273,15}{T} \right) \quad (2.7)$$

De posse das entalpias de mistura e de sorção, a entalpia de vaporização pode ser calculada pela aplicação da Equação 2.14.

$$\Delta H_i^S = \Delta H_i^{mix} - \Delta H_i^V \quad (2.14)$$

Os valores de entalpia de vaporização determinados nesse trabalho foram comparados com valores de entalpia de vaporização determinados utilizando o modelo proposto por WATSON (1943), de modo a validar os dados experimentais obtidos nos experimentos realizados utilizando a SPME

4.2.9 – Determinação do parâmetro de Flory – Huggins (χ_{12}^∞)

Uma vez determinado o coeficiente de partição e o coeficiente de atividade em fração mássica na diluição infinita, o parâmetro de Flory pode ser facilmente determinado pela aplicação da Equação 3.19.

A densidade do soluto pode ser facilmente determinada através de dados de volume molar. Porém, para a densidade do polímero foi necessário o uso de correlações que expressem sua variação com a temperatura. Nos experimentos realizados nesse trabalho a densidade do PDMS foi calculada pela correlação expressa na Equação 4.8 obtida em SHI & FLORY (1972).

$$\rho_{PDMS} = 0,9919 - (8,925 \cdot 10^{-4}) \cdot T + (2,65 \cdot 10^{-7}) \cdot T^2 - (3,0 \cdot 10^{-11}) \cdot T^3 \quad (4.8)$$

Para o poli(ácido acrílico), ou poliacrilato, não foram encontrados na literatura dados de variação de densidade com temperatura, sendo o único valor encontrado igual a 1,22 g/cm³ na temperatura ambiente, sendo utilizado esse valor em todos os experimentos. (WELSH, 1996)

4.2.10 – Determinação do parâmetro de solubilidade do PDMS e do PA

De posse dos valores previamente determinados dos parâmetros de Flory em diversas temperaturas, a Equação 2.62, proposta por BLANKS & PRAUSNITZ (1964), foi utilizada para determinar os parâmetros de solubilidade de Hildebrandt.

$$\left(\frac{\delta_1^2}{2} - \frac{\chi_{12}}{2} \frac{RT}{v_1^L} \right) = \delta_2 \delta_1 - \left(\frac{\delta_2^2}{2} + \frac{\chi_s}{2} \frac{RT}{v_1^L} \right) \quad (2.62)$$

Para determinar os parâmetros de solubilidade de Hildebrandt dos polímeros estudados (δ_2) utilizando a Equação 2.62, faz-se necessário conhecer os parâmetros de interação de Flory em uma mesma temperatura para diversos solutos. Em seguida o termo a esquerda da igualdade deve ser plotado contra o valor do parâmetro de solubilidade na mesma temperatura em que foram determinados os parâmetros de Flory. Os dados devem ser ajustados utilizando uma regressão linear. O coeficiente angular da reta encontrada será igual ao parâmetro de solubilidade do polímero naquela temperatura.

Nessa dissertação os valores de δ_2 para o PDMS e para o poliacrilato foram determinados em temperaturas distintas, sendo elas: 50 °C para o PDMS e 70 °C para o poliacrilato.

4.2.11 – Aparato experimental utilizado na determinação de γ_{13}^{∞}

Para a determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita dos hidrocarbonetos em furfural (γ_{13}^{∞}), foi desenvolvida uma camisa de aquecimento em aço inox como mostrado na Figura 10.

A unidade completa consiste em uma camisa de aquecimento conectada a um banho termostático LAUDA RM 6B com precisão de 0,1 K e um frasco âmbar inserido no interior da camisa. Para que o calor da camisa pudesse ser transferido com maior eficiência para o frasco, um fluido de transferência de calor (glicerina) foi adicionado no espaço entre a camisa e o frasco até que esse espaço (cerca de 1 mm) fosse completamente preenchido. Na Figura 11 é esquematizada a unidade experimental e na Figura 12 é mostrada uma extração por SPME utilizando a mesma unidade.

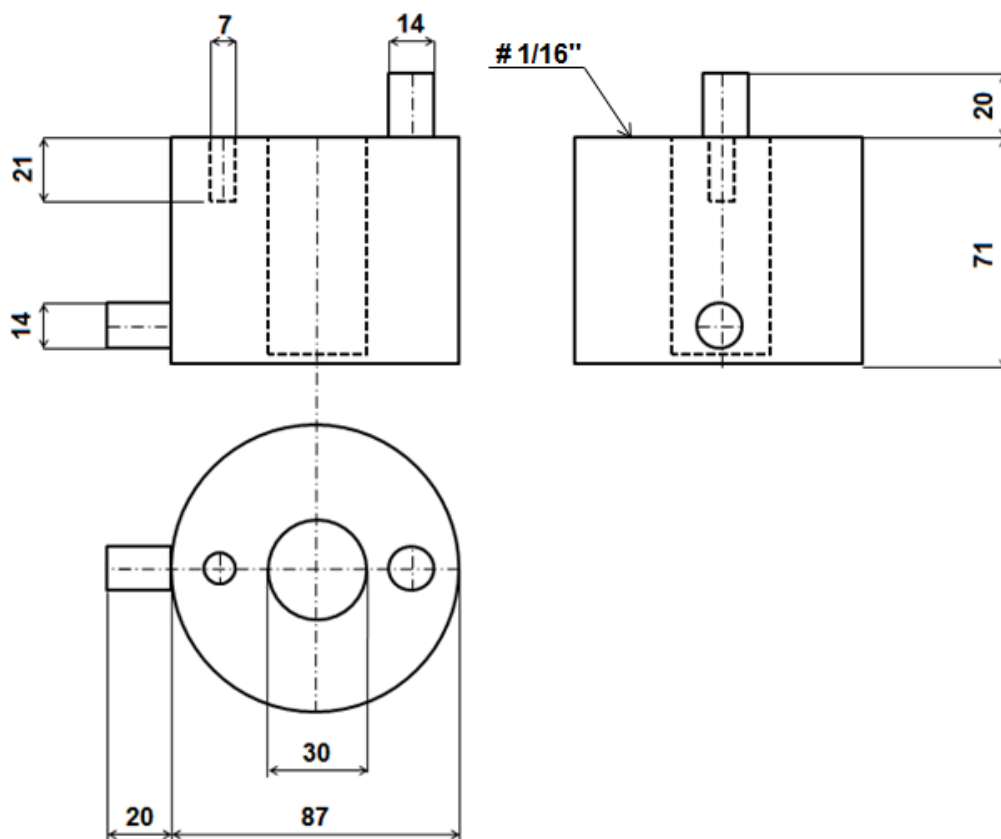


Figura 10 - Croqui da camisa de aquecimento (cotas em milímetros).

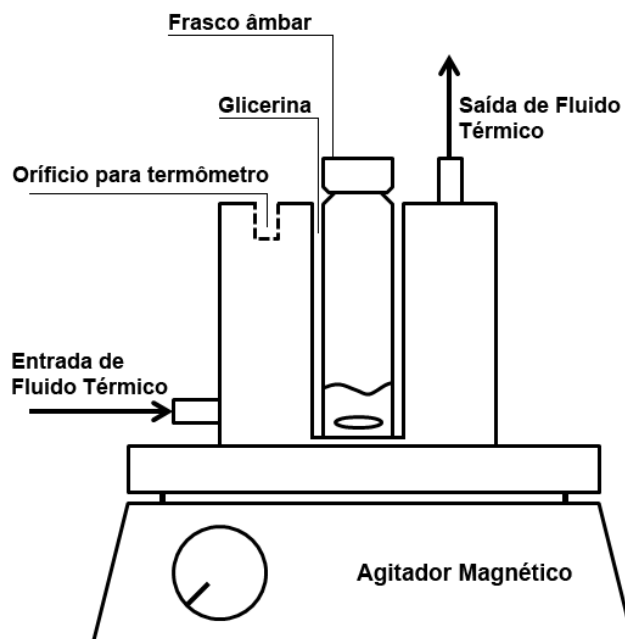


Figura 11 - Representação esquemática da unidade experimental.



Figura 12 - Extração por SPME utilizando a unidade experimental.

4.2.12 – Determinação do perfil de temperatura no frasco

Visto que, nas condições experimentais, a tampa do frasco utilizado como célula de equilíbrio estava em contato com o ambiente, haveria possibilidade real de ser estabelecido um perfil de temperatura a partir do septo desta tampa.

Para avaliar o perfil de temperatura no equilíbrio durante os experimentos, um frasco contendo solvente foi inserido na camisa de aquecimento. Após 45 minutos de aquecimento, as temperaturas em diversos pontos do frasco foram aferidas perfurando-se o septo com um termopar do tipo J conectado a um mostrador digital (Hartmann & Braun). Foram aferidas temperaturas em diversos pontos do frasco a partir da parte inferior do septo, como mostrado na Figura 13.

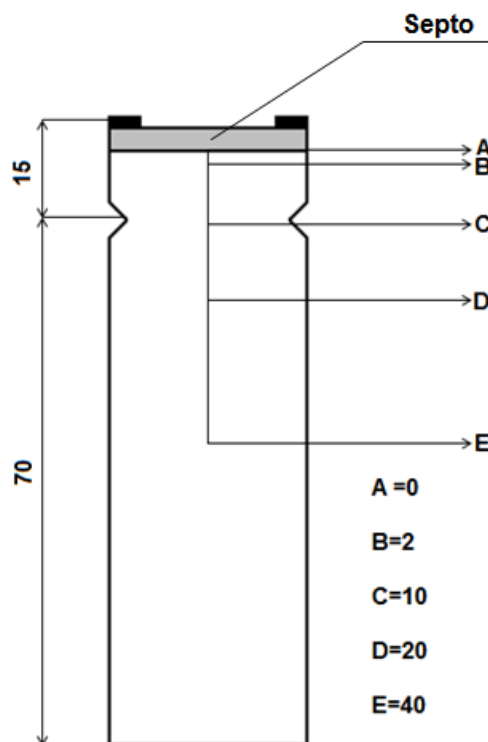


Figura 13 - Pontos de medição para obtenção do perfil de temperatura (cotas em milímetros).

O perfil de temperatura foi aferido nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, temperaturas nas quais foram determinados os coeficientes de atividade em diluição infinita dos hidrocarbonetos em furfural.

4.2.13 – Determinação de γ_{13}^{∞}

Para determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita dos hidrocarbonetos em furfural, foram preparadas soluções infinitamente diluídas em furfural em frascos âmbar de 40 mL. As soluções foram preparadas pela adição de 10 mL de furfural puro em um frasco âmbar de 40 mL com tampa rosqueável e septo de PTFE/silicone contendo uma barra magnética para agitação, em seguida foi adicionado ao seio do solvente, com auxílio de uma seringa cromatográfica de 10 μL , um volume conhecido de soluto (1 a 4 μL). O frasco foi rapidamente fechado para evitar qualquer perda por evaporação, sendo inserido na camisa de aquecimento na temperatura do experimento. Após o preparo da solução e inserção do frasco na camisa, a mistura sofreu agitação magnética em rotações próximas a 1500 rpm por tempos de equilíbrio que variaram de 30, 45 e 60 minutos. Após o tempo de equilíbrio, a agitação foi interrompida e a solução permaneceu sem agitação por mais 45 minutos. A fibra de SPME de PDMS de 30 μm foi exposta no headspace da amostra pelo tempo de extração previamente determinado e em seguida exposta no injetor do cromatógrafo para quantificação da massa extraída de soluto e solvente, possibilitando a utilização das 3 abordagens descritas nessa dissertação. Para comprovar se a mistura estava em equilíbrio, foram realizados experimentos utilizando os diferentes tempos de agitação (equilíbrio), sendo determinados os coeficientes de atividade nesses tempos.

4.2.14 – Teste estatístico (teste-t)

Devido à alta concentração de solvente orgânico no headspace do frasco, houve a possibilidade de inchamento excessivo do revestimento da fibra de SPME, o que acarretaria a remoção de material polimérico por raspagem, quando a fibra fosse retraída no tubo que a contém. Caso ocorresse tal remoção, a massa de polímero seria menor que a inicial nos primeiros experimentos, ocasionando a diminuição do coeficiente de partição, caso contrário, o mesmo permaneceria estatisticamente inalterado.

De modo a avaliar a possível remoção, foram realizados testes-t utilizando as 3 fibras de SPME no intervalo entre a avaliação de cada sistema hidrocarboneto – furfural.

Os dados de coeficiente de partição para o teste foram determinados a 25 °C para as 3 fibras, exatamente nas mesmas condições da determinação do coeficiente de partição. O teste-t foi realizado com intervalo de confiança de 95%. Caso as fibras passassem no teste, poderiam ser reutilizadas.

4.2.15 – Análises de microscopia ótica

A integridade do revestimento polimérico foi ainda avaliada utilizando microscopia ótica, sendo capaz de revelar partes removidas ou danificadas pelo excessivo inchamento do revestimento da fibra de SPME.

A avaliação dos revestimentos foi realizada em um microscópio ótico Zeiss Axioplan e as imagens foram obtidas por uma câmera digital Zeiss AxioCam MRc integrada ao microscópio.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Tempos de Extração e Dessorção

Neste trabalho, todas as extrações ocorreram no *headspace* das amostras, portanto, todos os tempos de extração foram determinados em amostras gasosas. Os tempos de extração foram determinados na temperatura de 25 °C em um intervalo de tempo variando de 10 segundos a 15 minutos para a fibra de PDMS e de 10 a 60 minutos na temperatura de 50 °C para a fibra de poliacrilato. As amostras gasosas foram preparadas como descrito na seção 4.2.2. Os tempos de extração foram determinados nas temperaturas mais baixas estudadas para cada uma das fibras de SPME, visto que, com o aumento da temperatura ocorre diminuição do tempo de extração. (PAWLISZYN, 1997)

Os tempos de extração foram reportados avaliando-se a variação do coeficiente de partição (no tempo de extração utilizado) com o tempo de exposição. O equilíbrio foi atingido quando os valores de K_{fg} não variassem mais com o tempo de exposição.

Na Tabela 2 é mostrado um sumário dos tempos de extração necessário para o equilíbrio ($t_{equilib}$) para cada substância no *headspace* da amostra, a massa total de soluto no *headspace* (m_{soluto}) e o tempo de extração selecionado (t_e). Nas Figuras 14 e 15 são mostrados os gráficos contendo o coeficiente de partição calculado no instante de tempo t contra o tempo de extração utilizado para as fibra de PDMS gráficos semelhantes para o poliacrilato podem ser vistos nos anexos.

Tabela 2 - Tempos de extração determinados (t_e) para as fibras de PDMS e PA na temperatura de 298,15 K.

Soluto	PDMS (30 μ m)			PA (85 μ m)		
	m_{soluto} (μ g)	$t_{equilib}$ (s)	t_e (s)	m_{soluto} (μ g)	$t_{equilib}$ (s)	t_e (s)
n-pentano	189,00	<60	240	252,00	≈900	1500
n-hexano	66,00	<60	240	66,00	≈900	1500
n-heptano	27,20	<60	240	68,00	≈900	1500
Ciclopentano	150,20	<60	240	225,00	≈900	1500
Ciclohexano	39,00	<60	240	156,00	≈900	1500
Benzeno	79,20	≈60	240	79,20	≈900	1500
Tolueno	31,32	≈60	240	31,32	≈900	1500
Etilbenzeno	20,81	≈60	240	20,81	≈900	1500
o-xileno	16,02	≈60	240	16,02	≈900	1500
Furfural	87,00	≈60	240	-	-	-

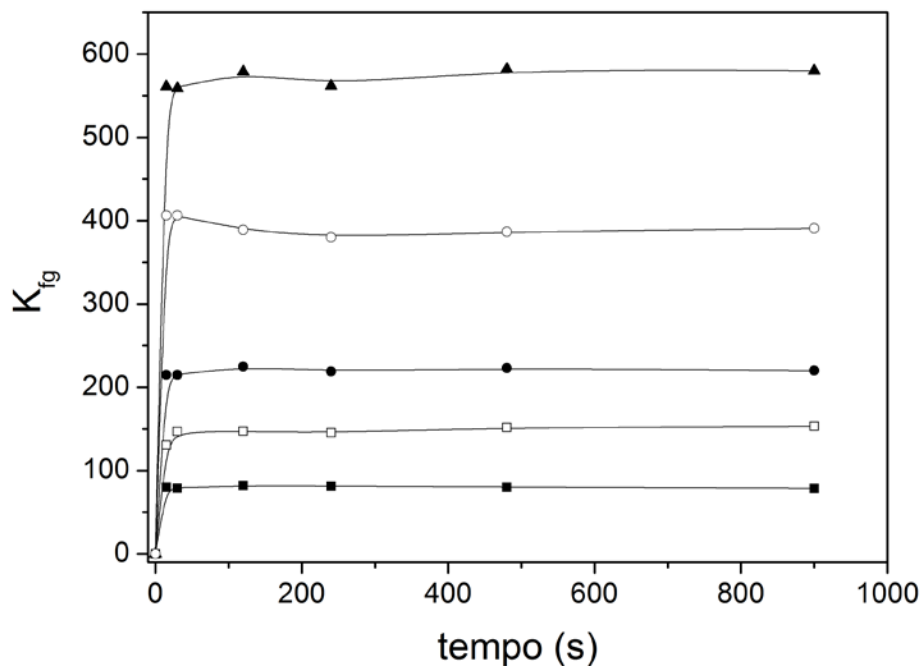


Figura 14 - Tempo de extração dos cicloalcanos e n-alcenos em fibra de SPME de PDMS. ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.

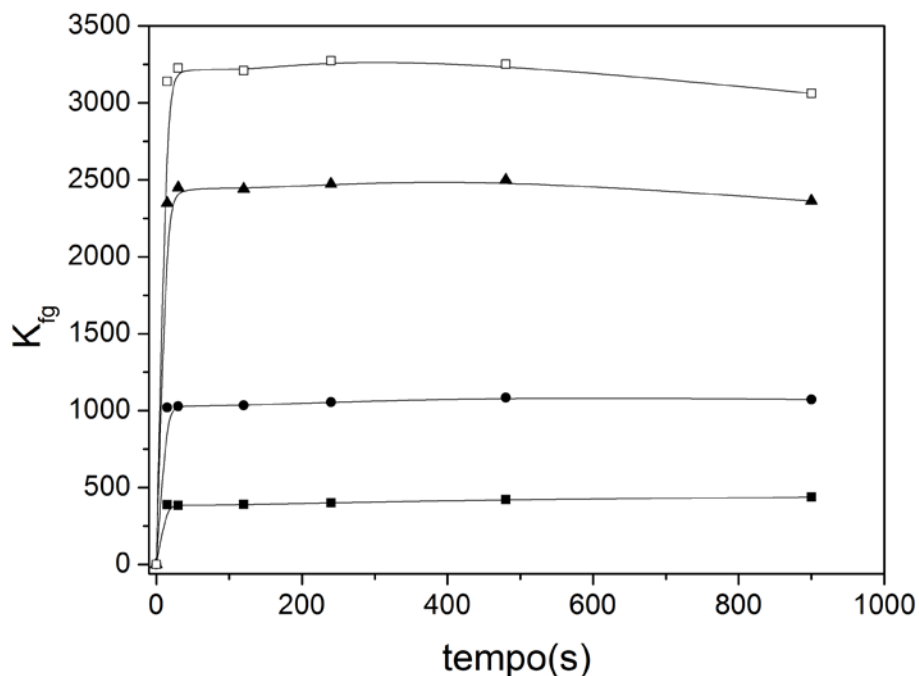


Figura 15 - Tempo de extração dos aromáticos em fibra de SPME de PDMS. ■: benzeno; ●:tolueno; ▲: etilbenzeno; □: o-xileno.

É possível observar que o tempo de extração para a fibra de SPME com revestimento de poliacrilato é superior ao da fibra com revestimento de PDMS. Segundo PAWLISZYN

(1997) essa diferença é observada devido ao coeficiente de difusão no PDMS ser superior ao coeficiente de difusão no poliacrilato.

Para garantia de que o equilíbrio fosse atingido em todos os experimentos realizados, os tempos de extração selecionados foram quatro vezes maiores para o PDMS e cerca de duas vezes maior para o poliacrilato.

O tempo de dessorção selecionado foi o de 4 minutos. Como explicado na seção 4.2.3, a fibra foi novamente exposta no injetor do cromatógrafo para verificação de material não dessorvido, o que mostrou que o tempo de 4 minutos foi suficiente para total dessorção dos analitos. A rápida dessorção nos experimentos realizados neste trabalho se deve a elevada temperatura utilizada no injetor do cromatógrafo e ao fluxo de gás linear no injetor, proporcionado pela utilização de um *liner* (porta de injeção do cromatógrafo) com diâmetro de 0,75 mm.

5.2 – Determinação das Curvas de Calibração

As curvas de calibração foram utilizadas para determinação da massa de soluto e solvente extraídos pelos revestimentos das fibras de SPME. Na Tabela 3 são mostrados, para cada componente, a faixa de massas utilizadas na construção das curvas padrão, o número de pontos de calibração, o coeficiente angular (c_0), o coeficiente linear (c_1) e o coeficiente de correlação (R^2).

Tabela 3 - Dados das curvas de calibração.

Soluto	Faixa de Calibração (ng)	c_0	c_1	Pontos de Calibração	R^2
n-pentano	18,9 – 189,0	20614,7	-40786	5	0,9987
n-hexano	13,2 – 132,0	18440,6	27587	5	0,9992
n-heptano	17,0 – 170,0	17300,5	-31630	5	0,9992
Ciclopentano	22,5 – 225,3	19781,9	-10380	5	0,9994
Ciclohexano	23,4 – 234,0	21277,6	-63034	5	0,9996
Benzeno	19,8 – 264,0	21287,3	-123324	6	0,9997
Tolueno	19,6 – 261,0	21179,4	-122309	6	0,9998
Etilbenzeno	19,5 – 260,0	20913,3	-126475	6	0,9999
o-xileno	20,0 – 267,0	20716,2	-127422	6	0,9999
Furfural	85,7 – 1714,0	9925,6	-13686	6	0,9997
Furfural	2610,0 – 52200,0	10473075	-11532518,2	4	0,9991

Foi observado experimentalmente que os valores de massa injetada para determinação da curva de calibração do furfural nas duas condições cromatográficas diferiam em menos de 2,5%. Portanto, os pontos experimentais nas 2 condições, para o furfural, foram utilizados para determinação das curvas de calibração.

5.3 – Coeficientes de Partição Fibra – Gás e Testes Estatísticos ANOVA

Para determinação dos coeficientes de partição foram utilizadas 3 fibras de SPME de 30 μm de polidimetilsiloxano (PDMS) e 3 fibras de poliacrilato (PA) para todos os componentes utilizados, com exceção do metanol. Os valores de K_{fg} foram determinados na faixa de temperatura de 25 a 80 °C para o PDMS e de 50 a 90 °C para o poliacrilato.

Para garantir que a fibra escolhida não influenciasse no resultado, 3 fibras de cada tipo de revestimento foram selecionadas e testadas utilizando o teste estatístico ANOVA, verificando a reprodutibilidade entre as fibras a serem utilizadas em cada experimento. O teste

foi realizado pela determinação dos coeficientes de partição fibra – gás a 298,15 K (25 °C) de todos os solutos em cada uma das fibras. Cada coeficiente de partição foi determinado em triplicata para cada fibra utilizada. Em seguida, os grupos de 3 dados de cada uma das 3 fibras para cada componente foi comparado utilizando teste ANOVA com 95 % de intervalo de confiança. Os resultados do teste são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Reprodutividade entre as fibras de PDMS 30 µm utilizando teste ANOVA. (valores±desvio padrão, 3 replicatas para cada fibra, Fcrit=5,143)

Solute	$K_{fg} \pm$ desvio padrão			Resultados do teste	
	Fibra 1	Fibra 2	Fibra 3	Valor-F	Resultado
n-pentano	82,1±3,0	77,5±1,0	81,6±2,8	3,144	OK
n-hexano	219,8±2,8	220,4±1,8	216,5±4,8	1,170	OK
n-heptano	590,8±13,6	601,9±20,6	588,0±16,5	0,518	OK
Ciclopentano	139,5±4,3	138,8±3,6	147,6±5,4	3,524	OK
Ciclohexano	389,8±13,9	392,8±8,0	408,1±13,6	1,961	OK
Benzeno	407,0±5,0	415,3±4,9	415,5±4,1	3,200	OK
Tolueno	1037,7±16,0	1060,6±45,4	1052,4±6,5	0,517	OK
Etilbenzeno	2432,3±78,2	2545,9±105,3	2405,7±20,3	2,836	OK
o-Xileno	3192,2±116,7	3379,7±168,1	3170,3±27,3	2,800	OK

Os dados de reprodutividade para a fibra de poliacrilato a 50 °C, determinados por teste ANOVA, são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Reprodutividade entre as fibras de PA 85 µm utilizando teste ANOVA.

Solute	$K_{fg} \pm$ desvio padrão			Resultados do teste	
	Fibra 1	Fibra 2	Fibra 3	Valor-F	Resultado
n-pentano	8,1±0,2	8,4±0,3	8,4±0,1	1,728	OK
n-hexano	20,5±0,3	19,4±0,6	19,7±0,3	4,694	OK
n-heptano	49,9±1,4	47,0±1,0	47,4±1,1	5,075	OK
Ciclopentano	21,6±0,7	20,4±0,6	20,3±0,6	4,256	OK
Ciclohexano	45,2±2,0	46,3±1,3	44,9±1,4	0,676	OK
Benzeno	157,1±3,3	160,5±4,0	158,9±2,3	0,830	OK
Tolueno	317,3±10,1	334,1±9,2	316,8±7,2	3,663	OK
Etilbenzeno	615,5±28,7	644,4±21,3	606,5±16,5	2,282	OK
o-Xileno	888,4±40,5	927,6±38,8	874,5±30,4	1,676	OK

De acordo com os dados mostrados nas Tabelas 4 e 5, todas as fibras utilizadas nos experimentos foram estatisticamente iguais com intervalo de confiança de 95 %, visto que os valores-F calculados foram menores que o valor de F-crítico. Logo, todas as fibras testadas foram utilizadas arbitrariamente na realização de todos os experimentos, garantindo que o resultado permanecesse inalterado independente da fibra escolhida.

Uma vez observada a não variação dos coeficientes de partição com as fibras utilizadas, os valores dos coeficientes de partição em diversas temperaturas foram determinados para as espécies químicas entre o PDMS e a fase gasosa, utilizando a SPME. Esses dados são mostrados e confrontados com os valores encontrados na literatura nas Tabelas de 6 a 14.

Nas tabelas de 6 a 14, o sobrescrito “a” indica que os valores foram interpolados das referências, utilizando a Equação 2.12.

Tabela 6 - Coeficientes de partição PDMS - gás para n-pentano determinado por SPME.

T (K)	SPME (este trabalho)	SPME (MARTOS & PAWLISZYN, 1997)	LTPRI (MARTOS <i>et al.</i> , 1997)	GLC (TIAN & MUNK, 1994)	GLC (KLOSKOWSKI <i>et al.</i> , 2005)
298,15	80,4±0,3	95,0	82,0	74,4 ^a	59 ^a
308,15	62,4±1,1	73,7 ^a		56,4 ^a	45 ^a
313,15	53,3±1,3	63,3 ^a		49,6 ^a	39 ^a
318,15	47,6±0,8	54,6 ^a		43,6 ^a	34 ^a
323,15	41,3±0,7	47,3 ^a		38,6 ^a	30
333,15	33,0±0,2	36,0 ^a		30,6	24 ^a
353,15	20,3±0,2	21,8 ^a		24,7	15 ^a

Tabela 7 - Coeficientes de partição PDMS - gás para n-hexano determinado por SPME.

T (K)	SPME (este trabalho)	SPME (MARTOS & PAWLISZYN, 1997)	LTPRI (MARTOS <i>et al.</i> , 1997)	GLC (TIAN & MUNK, 1994)	GLC (KLOSKOWSKI <i>et al.</i> , 2005)
298,15	218,9±2,9	170,0	215,0	204,8 ^a	166 ^a
308,15	153,3±2,1	96,5 ^a		147,2 ^a	119 ^a
313,15	133,0±4,1	76,5 ^a		125,9 ^a	101 ^a
318,15	112,0±1,2	61,1 ^a		108,1 ^a	87 ^a
323,15	95,4±1,9	49,2 ^a		93,2 ^a	75
333,15	72,2±1,0	32,4 ^a		70,3 ^a	56 ^a
353,15	43,2±1,3	15,2 ^a		41,9	33 ^a

Tabela 8 - Coeficientes de partição PDMS - gás para n-heptano determinado por SPME.

T (K)	SPME (este trabalho)	SPME (MARTOS & PAWLISZYN, 1997)	LTPRI (MARTOS <i>et al.</i> , 1997)	GLC (TIAN & MUNK, 1994)	GLC (KLOSKOWSKI <i>et al.</i> , 2005)
298,15	593,6±21,3		565,0	558,5 ^a	451 ^a
308,15	401,9±8,7			380,2 ^a	304 ^a
313,15	309,1±12,5			316,0 ^a	253 ^a
318,15	283,4±7,4			265,2 ^a	212 ^a
323,15	228,2±8,0			222,9 ^a	190
333,15	172,8±2,3			161,6	128 ^a
353,15	89,0±1,18			87,3	70 ^a

Tabela 9 - Coeficientes de partição PDMS - gás para ciclopentano determinado por SPME.

T (K)	SPME (este trabalho)	SPME (MARTOS & PAWLISZYN, 1997)	LTPRI (MARTOS <i>et al.</i> , 1997)	GLC (TIAN & MUNK, 1994)	GLC (KLOSKOWSKI <i>et al.</i> , 2005)
298,15	142,0±4,9			145,3 ^a	
308,15	107,4±2,3			107,3 ^a	
313,15	85,0±0,9			92,7 ^a	
318,15	84,7±1,7			80,8 ^a	
323,15	67,0±1,6			70,4 ^a	
333,15	51,2±0,6			54,3	
353,15	32,2±1,4			33,9	

Tabela 10 - Coeficientes de partição PDMS - gás para ciclohexano determinado por SPME.

T (K)	SPME (este trabalho)	SPME (MARTOS & PAWLISZYN, 1997)	LTPRI (MARTOS <i>et al.</i> , 1997)	GLC (TIAN & MUNK, 1994)	GLC (KLOSKOWSKI <i>et al.</i> , 2005)
298,15	396,9±4,3			366,1 ^a	
308,15	278,7±3,1			259,5 ^a	
313,15	226,8±2,1			219,8 ^a	
318,15	202,7±1,7			187,9 ^a	
323,15	163,3±3,6			160,8 ^a	
333,15	118,9±4,4			120,2	
353,15	71,8±2,7			69,8	

Tabela 11 - Coeficientes de partição PDMS - gás para benzeno determinado por SPME.

T (K)	SPME (este trabalho)	SPME (MARTOS & PAWLISZYN, 1997)	LTPRI (MARTOS <i>et al.</i> , 1997)	GLC (TIAN & MUNK, 1994)	GLC (KLOSKOWSKI <i>et al.</i> , 2005)
298,15	412,6±4,9	300,0	296,0	337,1	314
308,15	292,3±4,2	185,1 ^a		239,3	220
313,15	245,1±5,7	145,4 ^a		202,9	186
318,15	218,3±3,1	115,1 ^a		173,6	158
323,15	189,8±1,2	91,7 ^a		148,7	135
333,15	135,5±4,2	59,5 ^a		111,9	100
353,15	84,6±0,1	26,9 ^a		84,6	57

Tabela 12 - Coeficientes de partição PDMS - gás para tolueno determinado por SPME.

T (K)	SPME (este trabalho)	SPME (MARTOS & PAWLISZYN, 1997)	LTPRI (MARTOS <i>et al.</i> , 1997)	GLC (TIAN & MUNK, 1994)	GLC (KLOSKOWSKI <i>et al.</i> , 2005)
298,15	1060,2±15,7	880,0 ^a	815,0	934,4 ^a	864 ^a
308,15	710,3±12,6	483,8 ^a		627,4 ^a	568 ^a
313,15	581,0±8,4	372,6 ^a		517,9 ^a	468 ^a
318,15	507,1±7,9	289,3 ^a		431,9 ^a	389 ^a
323,15	433,4±3,0	226,4 ^a		360,7 ^a	324
333,15	290,1±8,3	141,8 ^a		259,3	229 ^a
353,15	172,2±4,8	60,2 ^a		136,9	122 ^a

Tabela 13 - Coeficientes de partição PDMS - gás para etilbenzeno determinado por SPME.

T (K)	SPME (este trabalho)	SPME (MARTOS & PAWLISZYN, 1997)	LTPRI (MARTOS <i>et al.</i> , 1997)	GLC (TIAN & MUNK, 1994)	GLC (KLOSKOWSKI <i>et al.</i> , 2005)
298,15	2461,3±76,7	2100,0	2020,0	2309,4 ^a	2122 ^a
308,15	1572,3±45,2	1259,3 ^a		1475,2 ^a	1350 ^a
313,15	1251±16,9	962,6 ^a		1189,3 ^a	1050 ^a
318,15	1066,4±17,3	742,0 ^a		969,3 ^a	884 ^a
323,15	891,4±10,0	576,6 ^a		791,8 ^a	750
333,15	563,5±14,7	356,6 ^a		545,3	491 ^a
353,15	304,5±6,2	147,5 ^a		267,2	242 ^a

Tabela 14 - Coeficientes de partição PDMS - gás para o-xileno determinado por SPME.

T (K)	SPME (este trabalho)	SPME (MARTOS & PAWLISZYN, 1997)	LTPRI (MARTOS <i>et al.</i> , 1997)	GLC (TIAN & MUNK, 1994)	GLC (KLOSKOWSKI <i>et al.</i> , 2005)
298,15	3247,4±117,9	3100,0	2710,0		3030 ^a
308,15	2027,6±50,4	1709,3 ^a			1892 ^a
313,15	1593,6±10,2	1296,6 ^a			1515 ^a
318,15	1359,4±25,8	992,2 ^a			1222 ^a
323,15	1133,5±16,5	765,5 ^a			1060
333,15	703,9±17,4	466,5 ^a			666 ^a
353,15	376,6±17,9	188,4 ^a			321 ^a

Dados de coeficiente de partição revestimento – gás para o furfural em PDMS nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C e de hidrocarbonetos em poliacrilato na faixa de temperatura de 50 a 90 °C foram ainda determinados utilizando a SPME, e são apresentados nas Tabelas 15 e 16 respectivamente.

Tabela 15 - Coeficientes de partição PDMS – gás para o furfural.

Temperatura (K)	K _{fg}
298,15	2087,6±25,5
308,15	1295,5±49,5
318,15	971,7±29,7

Tabela 16 - Coeficientes de partição PA - gás de hidrocarbonetos determinado por SPME.

Soluto	Temperatura (K)				
	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15
n-pentano	8,1±0,2	6,8±0,0	5,7±0,3	4,8±0,1	4,1±0,1
n-hexano	17,9±0,3	14,0±0,8	11,3±0,7	8,9±0,3	7,8±0,1
n-heptano	49,9±1,2	35,6±0,6	27,8±1,2	21,2±0,5	17,3±0,5
Ciclopentano	21,6±0,7	17,0±0,6	13,3±0,4	10,0±0,1	8,1±0,1
Ciclohexano	49,1±0,8	38,3±2,0	30,0±1,1	24,3±0,3	17,8±0,6
Benzeno	160,5±4,0	116,8±1,7	89,1±1,9	67,0±0,7	51,2±3,3
Tolueno	349,9±4,0	239,9±4,0	178,4±4,4	129,5±3,1	97,0±6,5
Etilbenzeno	644,4±21,3	431,8±10,1	314,8±10,3	219,6±8,9	162,0±10,4
o-xileno	927,6±38,8	621,2±15,4	446,8±15,7	307,1±15,1	225,3±12,1

Devido à inexistência de dados de coeficiente de partição PA – gás para hidrocarbonetos na literatura, os dados obtidos para o poliacrilato são inéditos, impossibilitando a comparação dos mesmos.

Pela comparação dos valores de coeficiente de partição PDMS – gás reportados nas Tabelas de 6 a 14, é possível observar que a maioria dos dados corrobora os dados encontrados na literatura, apresentando desvios médios que variam de 6 a 20% para os n-alcenos e cicloalcenos. Porém, para o caso dos compostos aromáticos, os desvios médios alcançaram valores próximos a 35%, sendo maiores que os desvios para os outros componentes. Os dados obtidos para os compostos aromáticos foram ainda comparados com os obtidos por diferentes métodos encontrados na literatura. Tais dados podem ser observados na Tabela 17.

Tabela 17 - Coeficientes de partição PDMS - gás de compostos aromáticos comparados com dados da literatura.

Soluto	K_{fg}				
	SPME (este trabalho)	SPME ^a (ZHANG & PAWLISZYN, 1996)	Denudation Traps ^b (DUDEK <i>et al.</i> , 2002)		
Benzene	412,6	423	450	440	440
Toluene	1060,2		1080	1100	1120
Ethylbenzene	2461,3		2750	2770	2690
o-Xylene	3247,4		3570	3500	3500

Coeficientes de partição determinados a: a) 298,15 K; b) 301,15 K.

Como observado na Tabela 17, DUDEK *et al.* (2002) reportaram valores próximos aos determinados nesse trabalho para coeficientes de partição de compostos aromáticos entre o PDMS e uma fase gasosa, o que permite concluir que o método de determinação dos coeficientes de partição pode influenciar os resultados obtidos, como afirmado em OVEJERO *et al.* (2009).

Segundo KLOSKOWSKI *et al.* (2005), o grande desvio encontrado entre os valores de coeficiente de partição reportados na literatura é um fator que contribui a utilização de metodologias cada vez mais precisas para esse tipo de determinação.

Apesar de alguns dados determinados neste trabalho desviarem-se de dados na literatura, os mesmos ainda podem ser considerados válidos. Um dos motivos para tal afirmação é que os dados determinados estão compreendidos entre os valores mais reportados na literatura. Porém, segundo OVEJERO *et al.* (2009), uma forma de comprovar a veracidade dos dados obtidos é pela determinação da entalpia de vaporização dos solutos utilizando os coeficientes de partição. Para que essa metodologia, descrita na seção 2.3.3, seja utilizada, é ainda necessário determinar os coeficientes de atividade em diluição infinita em fração mássica dos solutos nos diferentes polímeros estudados, possibilitando a validação dos dados obtidos.

5.4 – Determinação de Ω_{12}^{∞} para os sistemas poliméricos

A determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita em fração mássica dos hidrocarbonetos nos polímeros estudados foi possível pela utilização da Equação 3.12. Sendo necessária a determinação do segundo coeficiente de virial, pressão de saturação e volume molar do soluto, além da densidade do revestimento da fibra. Os valores de B_{11} , P_1^{sat} e v_1^L foram obtidos de REID *et al.* (1988) e PERRY & GREEN (1999), sendo mostrados no ANEXO I. A densidade do PDMS foi calculada pela utilização da Equação 4.8 e a densidade do poliacrilato foi considerada constante e igual a 1,22 g/cm³, visto a carência de dados de variação de densidade com a temperatura.

Na Tabela 18 é mostrado o valor de Ω_{12}^{∞} para o furfural em PDMS. E nas Tabelas 19 e 20 são mostrados os valores de Ω_{12}^{∞} dos hidrocarbonetos no PDMS e no poliacrilato nas temperaturas experimentais utilizadas.

Tabela 18 - Coeficiente de atividade em fração mássica na diluição infinita de furfural em PDMS.

Temperatura (K)	$\ln \Omega_{12}^{\infty}$
298,15	4,0
308,15	3,9
318,15	3,6

Tabela 19 - Valores de Ω_{12}^{∞} de hidrocarbonetos em PDMS determinados por SPME.

Soluto	Temperatura (K)						
	298,15	308,15	313,15	318,15	323,15	333,15	353,15
n-pentano	6,41	5,89	6,00	5,74	5,83	5,61	5,74
n-hexano	6,55	6,23	6,10	5,91	6,03	5,80	5,54
n-heptano	6,73	6,33	6,71	5,91	6,10	5,56	5,59
Ciclopentano	5,94	5,46	5,99	5,02	5,53	5,44	5,21
Ciclohexano	5,69	5,27	5,48	5,00	5,31	5,24	4,79
Benzeno	6,04	5,56	5,51	5,07	4,92	4,94	4,27
Tolueno	6,64	6,07	6,05	5,50	5,33	5,41	4,56
Etilbenzeno	7,41	6,69	6,68	6,07	5,87	6,02	5,14
o-xileno	8,07	7,34	7,34	6,62	6,36	6,54	5,49

Tabela 20 - Valores de Ω_{12}^{∞} de hidrocarbonetos em PA determinados por SPME.

Soluto	Temperatura (K)				
	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15
n-pentano	38,3	35,2	33,6	31,8	30,9
n-hexano	41,3	39,0	36,5	35,4	32,0
n-heptano	35,5	34,6	31,8	30,7	28,4
Ciclopentano	21,7	21,0	20,8	21,9	21,2
Ciclohexano	22,2	20,7	19,6	18,4	19,5
Benzeno	7,47	7,37	7,13	7,14	7,21
Tolueno	8,50	8,49	8,05	8,02	7,95
Etilbenzeno	10,44	10,19	9,45	9,43	9,14
o-xileno	9,99	9,62	8,92	8,91	8,56

É possível observar que os coeficientes de atividade para os n-alcanos e cicloalcanos é maior no sistema hidrocarboneto – PA que no sistema hidrocarboneto – PDMS. Segundo PRAUSNITZ *et al.* (1999), quanto mais próximo da unidade é o coeficiente de atividade, maior será a idealidade do soluto em solução. Segundo mostrado na seção 2.6, quanto maior o valor do coeficiente de atividade em diluição infinita menor será a afinidade do soluto pelo solvente, logo, os elevados valores de Ω_{12}^{∞} encontrados para os n-alcanos e cicloalcanos no PA refletem a baixa afinidade desses componentes nesse polímero. A mesma conclusão pode ser obtida pela comparação dos coeficientes de partição fibra – gás dos solutos, visto que quanto maior o coeficiente de partição, maior será a massa de soluto presente no polímero analisado. Comparando os sistemas hidrocarboneto – PA e hidrocarboneto – PDMS é possível observar a maior afinidade do PDMS a compostos de natureza apolar e compostos aromáticos, e ainda a baixa afinidade do PA por compostos apolares e afinidade moderada para compostos aromáticos.

5.5 – Determinação dos Parâmetros de Flory-Huggins

De acordo com a teoria de Flory-Huggins, um polímero é solúvel em um solvente desde que o parâmetro de Flory (χ_{12}) seja menor ou igual a 0,5. A partir dessa afirmação é possível avaliar a afinidade dos hidrocarbonetos utilizados frente aos polímeros estudados nesse trabalho.

Para determinar os parâmetros de Flory, foi utilizada a Equação 3.19, visto que os coeficientes de atividade em fração mássica já foram previamente determinados. Os valores de densidade dos solutos foram determinados utilizando valores de volume e massas molares (ANEXO I) pela aplicação da Equação 5.1; as densidades dos polímeros foram determinadas como descrito na seção 4.2.9.

$$\rho_1 = \frac{M_1}{v_1^L} \quad (5.1)$$

Na Tabela 21 é mostrado o valor do parâmetro de Flory para o furfural em PDMS. Nas Tabelas 22 e 23 são mostrados os valores dos parâmetros de Flory dos hidrocarbonetos em polidimetilsiloxano (PDMS) e poliacrilato (PA), ambos determinados por SPME.

Tabela 21 - Parâmetro de Flory do furfural em PDMS.

Temperatura (K)	χ_{12}
298,15	3,210
308,15	3,050
318,15	2,747

Tabela 22 - Valores de χ_{12} de hidrocarbonetos em PDMS determinados por SPME.

Solutos	Temperatura (K)						
	298,15	308,15	313,15	318,15	323,15	333,15	353,15
n-pentano	0,406	0,315	0,329	0,281	0,292	0,244	0,246
n-hexano	0,480	0,426	0,402	0,368	0,385	0,341	0,280
n-heptano	0,546	0,482	0,540	0,412	0,440	0,344	0,340
Ciclopentano	0,506	0,418	0,507	0,330	0,423	0,402	0,346
Ciclohexano	0,509	0,430	0,467	0,376	0,434	0,416	0,319
Benzeno	0,692	0,608	0,597	0,513	0,481	0,483	0,332
Tolueno	0,771	0,680	0,676	0,581	0,549	0,561	0,386
Etilbenzeno	0,866	0,762	0,762	0,665	0,632	0,656	0,495
o-xileno	0,986	0,886	0,892	0,783	0,747	0,775	0,598

Tabela 23 - Valores de χ_{12} de hidrocarbonetos em PA determinados por SPME.

Soluto	Temperatura (K)				
	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15
n-pentano	1,923	1,822	1,754	1,679	1,628
n-hexano	2,059	1,985	1,902	1,856	1,737
n-heptano	1,951	1,913	1,814	1,762	1,670
Ciclopentano	1,541	1,494	1,467	1,501	1,454
Ciclohexano	1,615	1,531	1,464	1,387	1,430
Benzeno	0,649	0,623	0,576	0,565	0,560
Tolueno	0,764	0,751	0,687	0,672	0,649
Etilbenzeno	0,956	0,922	0,836	0,822	0,778
o-xileno	0,944	0,896	0,809	0,798	0,747

De modo a comparar e validar a SPME para determinação do parâmetro de Flory, os valores de χ_{12} para o PDMS foram comparados com dados já existentes na literatura. Esses dados são mostrados nas Tabelas 24 e 25. Como não existem dados disponíveis para sistemas hidrocarboneto – poliacrilato, os valores não puderam ser comparados.

Tabela 24 - Comparação dos valores de χ_{12} a 298,15 e 313,15 K de hidrocarbonetos em PDMS determinados por SPME com dados da literatura.

Soluto	298,15 K		313,15 K	
	SPME (este trabalho)	GLC (SUMMERS <i>et al.</i> , 1971)	SPME (este trabalho)	GLC (SUMMERS <i>et al.</i> , 1971)
n-pentano	0,406	0,409	0,329	0,433
n-hexano	0,480	0,448	0,402	0,446
n-heptano	0,546	0,497	0,540	0,496
Benzeno	0,692	0,814	0,597	0,792
Tolueno	0,771	0,802	0,676	0,797
Etilbenzeno	0,866	0,828	0,762	0,810

Tabela 25 - Comparação dos valores de χ_{12} a 333,15 e 353,15 K de hidrocarbonetos em PDMS determinados por SPME com dados da literatura.

Soluto	333,15 K		353,15 K	
	SPME (este trabalho)	GLC (TIAN & MUNK, 1994)	SPME (este trabalho)	GLC (TIAN & MUNK, 1994)
n-pentano	0,244	0,350	0,246	0,333
n-hexano	0,341	0,387	0,280	0,365
n-heptano	0,344	0,432	0,340	0,406
Ciclopentano	0,402	0,352	0,346	0,329
Ciclohexano	0,416	0,427	0,319	0,396
Benzeno	0,483	0,680	0,332	0,641
Tolueno	0,561	0,680	0,386	0,663
Etilbenzeno	0,656	0,718	0,495	0,678

Pelos dados apresentados na Tabela 22, é possível afirmar que todos os n-alcanos estudados podem ser utilizados como solventes para o PDMS em temperaturas maiores que 298,15 K, visto que para ser considerado um bom solvente, o valor de χ_{12} deve ser menor que 0,5. Os valores de χ_{12} encontrados para os cicloalcanos e compostos aromáticos sugerem que

é possível a ocorrência de miscibilidade parcial para esses sistemas, visto a proximidade desses valores ao limite de 0,5. Foi observado que os parâmetros de Flory para o PDMS tendem a diminuir com o aumento da temperatura; segundo ORWOLL & ARNOLD (1996) polímeros que apresentem diminuição do parâmetro de Flory a uma fração volumétrica constante com aumento da temperatura, possuem energia livre de mistura positiva. Para uma dada fração volumétrica de polímero, quanto menor for o valor de χ_{12} , maior será a taxa de diminuição da energia livre de mistura com a adição de solvente. Tais fatores fazem com que os solventes que possuam os menores valores de χ_{12} possuam também maior poder de solvência.

Para o poliácrlato, nenhum dos hidrocarbonetos estudados podem ser utilizados para sua solubilização completa. Portanto, ainda é possível observar que o poliácrlato possui afinidade maior aos compostos aromáticos e pouquíssima afinidade a n-alcenos e cicloalcanos. Esses fatores possibilitam a utilização de fibras de SPME com este tipo de revestimento em amostras que contenham concentrações relativamente altas de hidrocarbonetos. Para o PA, os valores de χ_{12} também tendem a diminuir com o aumento da temperatura, podendo ser concluído que sua energia livre de mistura também é maior que zero.

Comparando os valores de χ_{12} dos hidrocarbonetos em PDMS nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K com dados da literatura, foram obtidos desvios médios absolutos de 10,8%, sendo possível observar a validade dos dados determinados utilizando a SPME. Isso confirma a possibilidade da técnica ser utilizada para o estudo do equilíbrio de fases em polímeros. Os desvios médios nas temperaturas de 333,15 e 353,15 K foram no entorno de 20%. Segundo OVEJERO *et al.* (2009), métodos distintos podem apresentar valores diferentes para os valores χ_{12} , o que pode estar relacionado a fração de material polimérico em solução. Apesar de alguns dados apresentarem desvios da ordem de 30%, a SPME é uma técnica válida para determinação destes parâmetros, podendo ser uma alternativa a técnicas como o GLC.

Apesar de nenhum dos hidrocarbonetos estudados apresentar alto poder de solvência para o poliácrlato, a determinação dos valores de χ_{12} ainda podem ser utilizados para determinação do parâmetro de solubilidade de Hildebrandt, dado até agora escasso na literatura e que é determinado na seção 5.7 dessa dissertação. Além disso, as análises de χ_{12} ainda aumentam a compreensão dos baixos valores de coeficiente de partição de compostos apolares em PA em extrações por SPME, podendo ainda ampliar a utilização desse tipo de revestimento em análises que contenham elevadas concentrações de hidrocarbonetos.

5.6 – Determinação da Entalpia de Vaporização dos Hidrocarbonetos e das Entalpias de Sorção e Mistura em PDMS e PA

As entalpias de sorção (ΔH_i^S) e mistura (ΔH_i^{mix}) para os hidrocarbonetos em PDMS e PA foram determinadas a partir de dados de coeficiente de partição e coeficiente de atividade em fração mássica na diluição infinita.

Para determinação dessas propriedades termodinâmicas, foram utilizadas as Equações 2.17 e 2.18. Porém, a Equação 2.17 utiliza o volume de retenção na temperatura de referência de 273,15 K (V_G^0), sendo necessário a sua determinação através de dados de coeficiente de partição, pela aplicação das Equações 2.6 e 2.7.

Nas Tabelas 26 e 27 são mostrados os valores de V_G^0 dos hidrocarbonetos no PDMS e no PA nas temperaturas estudadas.

Tabela 26 - Volumes de retenção (V_G^0) de hidrocarbonetos em PDMS.

Soluto	Temperatura (K)						
	298,15	308,15	313,15	318,15	323,15	333,15	353,15
n-pentano	75,7	57,4	48,6	42,8	36,8	28,8	17,0
n-hexano	206,1	141,0	120,9	100,8	84,9	63,0	36,2
n-heptano	565,0	369,7	281,1	255,0	203,1	150,7	74,7
Ciclopentano	133,6	98,8	76,7	76,2	59,7	44,6	27,0
Ciclohexano	373,6	256,4	206,3	182,0	145,4	103,6	60,2
Benzeno	388,4	268,9	223,0	196,4	169,0	117,2	70,9
Tolueno	998,0	657,3	528,5	458,7	385,8	253,0	144,4
Etilbenzeno	2316,8	1446,3	1138,4	959,6	793,6	491,3	255,3
o-xileno	3056,8	1865,2	1449,7	1223,2	1009,0	613,8	315,8

Tabela 27 - Volumes de retenção (V_G^0) de hidrocarbonetos em PA.

Soluto	Temperatura (K)				
	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15
n-pentano	6,8	5,6	4,5	3,7	3,1
n-hexano	15,1	11,5	9,0	6,9	5,8
n-heptano	42,2	29,2	22,2	16,4	13,0
Ciclopentano	18,3	13,9	10,6	7,8	6,3
Ciclohexano	41,5	31,4	23,9	18,8	13,4
Benzeno	135,7	95,8	70,9	51,8	38,5
Tolueno	295,5	196,7	142,0	100,1	72,9
Etilbenzeno	544,7	354,1	250,6	169,8	121,9
o-xileno	784,0	509,3	355,7	237,5	169,5

Uma vez determinados os volumes de retenção dos hidrocarbonetos, os valores de entalpia de sorção e de mistura foram determinados pela aplicação direta das Equações 2.17 e 2.18. Além dos valores dessas propriedades, as entalpias de vaporização (ΔH_i^V) dos solutos foram determinadas pela Equação 2.14 e comparadas com as entalpias de vaporização utilizando o modelo de Watson (WATSON, 1943) na temperatura de 25° C para o PDMS e 50 °C para o PA. Os valores de entalpia de vaporização do soluto na temperatura de ebulição foram calculados utilizando o modelo de Kistiakowsky modificado por Vetere (REID *et al.*, 1987). Os dados de ΔH_i^S , ΔH_i^{mix} e ΔH_i^V são mostrados nas tabelas 28 e 29 para o PDMS e para o PA.

Tabela 28 - Dados de entalpia utilizando os dados de equilíbrio hidrocarboneto - PDMS.

Soluto	ΔH_i^S (kJ/mol)	ΔH_i^{mix} (kJ/mol)	ΔH_i^V (kJ/mol)	ΔH_i^V (kJ/mol) (modelo de Watson)	Desvio (%)
n-pentano	-23,8	1,6	25,4	26,6	4,51
n-hexano	-27,7	2,5	30,2	31,7	4,73
n-heptano	-31,7	3,3	35,1	36,5	3,84
Ciclopentano	-25,6	1,8	27,5	28,9	4,84
Ciclohexano	-29,3	2,3	31,6	33,5	5,67
Benzeno	-27,2	5,3	32,5	33,7	3,56
Tolueno	-30,9	5,7	36,6	38,3	4,44
Etilbenzeno	-35,3	5,5	40,8	42,3	3,55
o-xileno	-36,3	5,9	42,1	42,4	0,71

Tabela 29 - Dados de entalpia utilizando os dados de equilíbrio hidrocarboneto - PA.

Soluto	ΔH_i^S (kJ/mol)	ΔH_i^{mix} (kJ/mol)	ΔH_i^V (kJ/mol)	ΔH_i^V (kJ/mol) (modelo de Watson)	Desvio (%)
n-pentano	-19,5	5,2	24,7	25,1	1,59
n-hexano	-23,6	5,9	29,4	30,2	2,65
n-heptano	-28,7	5,5	34,2	35,1	2,56
Ciclopentano	-26,6	2,0	28,6	27,6	-3,62
Ciclohexano	-27,0	3,8	30,8	32,2	4,35
Benzeno	-30,6	1,0	31,6	32,4	2,47
Tolueno	-33,9	1,8	35,8	37,1	3,50
Etilbenzeno	-36,4	3,4	39,8	41,0	2,93
o-xileno	-37,3	3,8	41,1	41,2	0,24

De maneira geral os valores de ΔH_i^{mix} aumentam com o aumento da massa molar dos solutos utilizados, e os valores de ΔH_i^S diminuem com o aumento da massa molar, como observado nas Tabelas 28 e 29. Esses dados sugerem que a sorção de hidrocarbonetos nos dois polímeros ocorre de maneira exotérmica e a mistura entre soluto e polímero ocorre de maneira endotérmica.

Os dados de entalpia de vaporização, comparados com os valores determinados pelo modelo de Watson, mostram boa correlação com desvios médios da ordem de 4% para os dados determinados em PDMS e 2,7% para os dados utilizando o PA. Como relatado na seção 5.3, os valores de coeficiente de partição podem ser validados utilizando os valores de entalpia de vaporização dos solutos. Visto os baixos desvios, os dados obtidos nesse trabalho, para os sistemas poliméricos podem ser considerados válidos, apresentando desvios aceitáveis em relação aos dados da literatura e sendo também comprovados pelos baixos desvios nos valores de ΔH_i^V determinados.

Porém, para completa validação dos dados, foi ainda determinado o parâmetro de solubilidade do PDMS na temperatura de 25 °C, sendo comparado com dados obtidos da literatura, como será mostrado na seção 5.7.

5.7 – Determinação do parâmetro de solubilidade do PDMS e PA utilizando a SPME

Os parâmetros de solubilidade do PDMS e do PA foram determinados nas temperaturas de 25 e 50 °C respectivamente utilizando a Equação 2.62. Para determinação, foi necessário obter dados de parâmetro de solubilidade dos polímeros nas temperaturas estudadas, esses dados foram determinados pela Equação 2.58 utilizando os dados de entalpia de vaporização determinados previamente.

Construindo o gráfico da Equação 2.62 nas temperaturas de 25 °C para PDMS e 50 °C para o PA, onde o eixo y representa o membro a esquerda da igualdade e o eixo x representa o parâmetro de solubilidade dos solutos (δ_1); é possível determinar o parâmetro de solubilidade do solvente (δ_2) pelo coeficiente angular da reta formada.

Os gráficos da Equação 2.62 e os parâmetros de solubilidade do PDMS e do PA são mostrados nas Figuras 16 e 17.

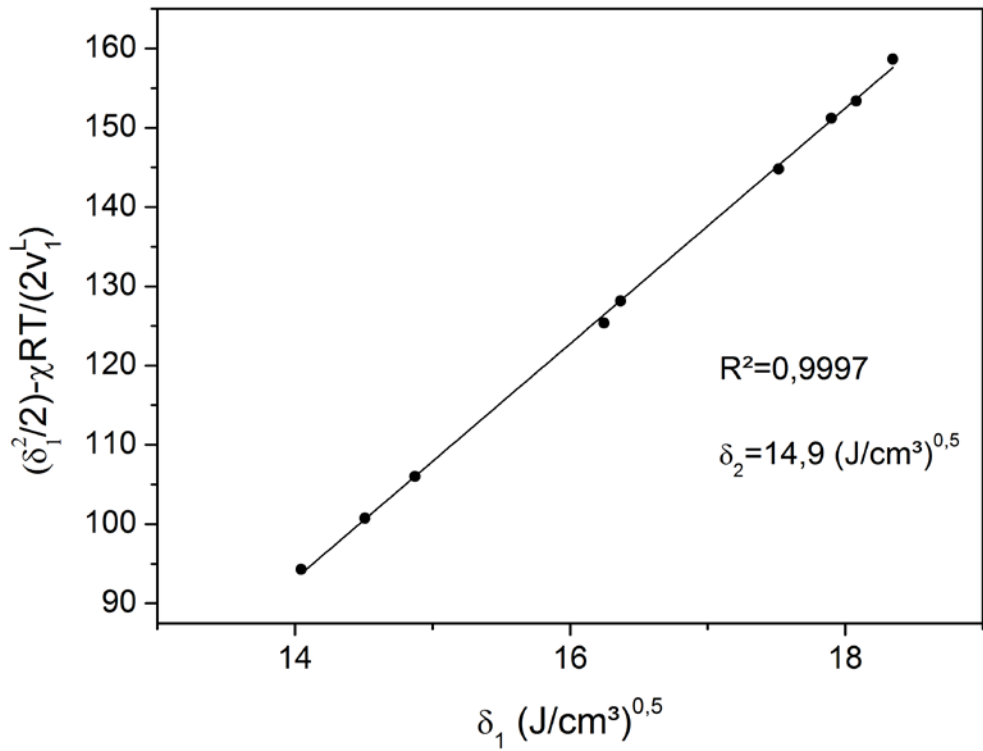


Figura 16 - Gráfico para determinação do parâmetro de solubilidade do PDMS.

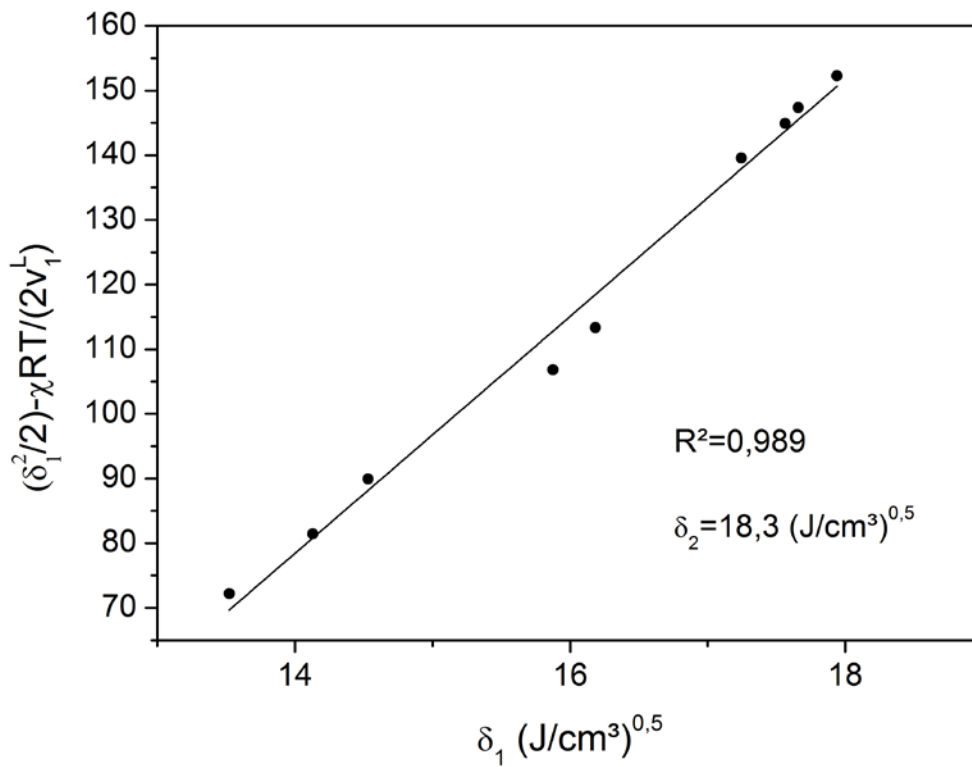


Figura 17 - Gráfico para determinação do parâmetro de solubilidade do poliácrlato.

É mostrado nos gráficos das Figuras 16 e 17 os parâmetros de solubilidade para o PDMS e o PA. O valor de δ_2 para o PDMS é ainda comparado com outros valores da literatura na Tabela 30.

Tabela 30 – Valores δ_2 de determinados por SPME na temperatura de 25 °C e comparados com dados da literatura.

PDMS δ_2 (J/cm ³) ^{0,5} a 25°C		
SPME (este trabalho)	Sorção de vapor (ASHWORTH & PRICE, 1986)	GLC (ROTH, 1990)
14,9	15,0	15,1

Os parâmetros de solubilidade para o PDMS e o poliacrilato apresentaram valores de 14,9 e 18,3 (J/cm³)^{0,5} respectivamente. Apesar dos hidrocarbonetos utilizados nesse trabalho não serem considerados bons solventes para o PA, a determinação dos valores de χ_{12} possibilitou a obtenção do parâmetro de solubilidade desse polímero, um dado que até então não era encontrado na literatura. Tal fato irá possibilitar a avaliação de solventes compatíveis com o poliacrilato. Segundo XIA *et al.* (2004), o poliacrilato (poli-ácido acrílico) pode sofrer modificação de sua estrutura em temperaturas iguais ou superiores a 250 °C. Visto que nesse trabalho foram utilizadas temperaturas do injetor do cromatógrafo nesta faixa, o poliacrilato sofreu modificação de sua estrutura, o que pode fazer com que poli(ácido acrílico) que não tenha sofrido tratamento térmico superior a 150 °C não apresente exatamente as mesmas propriedades de sorção.

O parâmetro de solubilidade determinado por SPME apresentou desvios médios absolutos da ordem de 1,0% quando comparados com dados da literatura. Esse fato, aliados aos fatos já apresentados faz com que a técnica de SPME possa ser aplicada com segurança para determinação do equilíbrio em sistemas poliméricos.

5.8 – Determinação do Coeficiente de Atividade na Diluição Infinita de Hidrocarbonetos em Furfural por SPME

5.8.1 – Determinação do perfil de temperatura no frasco

Para que as metodologias propostas nesse trabalho pudessem ser aplicadas, foi necessário determinar os perfis de temperatura no frasco onde ocorre a extração por SPME, de modo a otimizar a extração e conhecer os valores necessários de temperatura para aplicação da metodologia 3.

A determinação do perfil de temperatura foi realizada como descrito na seção 4.2.12, e os dados relativos ao perfil nas temperaturas de análise (25, 35 e 45 °C) são apresentadas na Tabela 31.

Como pode ser observado na Tabela 31, em temperaturas maiores que 25 °C existe uma variação da temperatura a partir do septo do frasco onde ocorre a determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita dos hidrocarbonetos no furfural. É possível observar que a partir de 20 mm após o septo, a temperatura no interior do frasco é constante e igual a temperatura do experimento, logo, as extrações por SPME devem ocorrer em posições com cotas superiores a 20 mm, porém sem que a fibra toque a superfície do líquido. Além disso, foi observada condensação de furfural (uma possível mistura furfural-hidrocarboneto) na parte inferior do septo. Essa condensação ocorre na temperatura do septo. Segundo PAWLISZYN (1997), em amostras que contenham uma fase líquida, e por consequência uma

fase vapor saturada em solvente, pode fazer com que ocorra condensação e invasão de líquido por capilaridade no tubo que contém a fibra de SPME durante a extração. Tais fatores podem acarretar problemas na determinação correta de massa extraída pelo revestimento, fazendo-se necessário considerar essa condensação.

Tabela 31 - Perfil de temperatura desenvolvido no frasco nas temperaturas experimentais.

Temperatura do experimento (°C)	Ponto de medição	Posição do Ponto de medição (mm)	Temperatura no Ponto de medição (°C)
25	A	0	25
	B	2	25
	C	10	25
	D	20	25
	E	40	25
35	A	0	30
	B	2	31
	C	10	33
	D	20	35
	E	40	35
45	A	0	36
	B	2	38
	C	10	42
	D	20	45
	E	40	45

Nas seções seguintes serão mostrados as diferentes metodologias empregadas para quantificar a condensação, possibilitando o uso mais seguro da SPME em fases vapor saturadas e ampliando a utilização da SPME na determinação de coeficientes de atividade em misturas líquidas.

5.8.2 – Determinação de γ_{13}^{∞}

Para determinação dos valores de γ_{13}^{∞} foi necessário determinar o tempo de equilíbrio entre a fase líquida contendo a mistura soluto na diluição infinita em furfural e a fase vapor. Para isso, foram realizados experimentos como descrito na seção 4.2.13, avaliando separadamente os tempos de equilíbrio de 30, 45 e 60 minutos sob agitação seguida de mais 45 minutos sem agitação, sendo a fibra exposta após o término do procedimento. O tempo de equilíbrio foi avaliado na maior e menor temperatura do experimento (i.e. 25 e 45 °C) para cada soluto e foi determinado pela observação da variação de massa de soluto extraída nos diferentes tempos de equilíbrio (ANEXO II). Os experimentos para determinação do tempo de equilíbrio foram realizados em conjunto com os experimentos de determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.

O tempo de equilíbrio para todos os experimentos foi de 30 minutos, sendo selecionado o tempo de 45 minutos para garantir o equilíbrio de todos os sistemas estudados.

Todas as extrações por SPME ocorreram em posições superiores a 20 mm, garantindo que o revestimento ficasse em contato com a fase vapor na temperatura ajustada no banho termostático.

Os valores de γ_{13}^{∞} dos hidrocarbonetos foram determinados como descrito na seção 4.2.13. Foram utilizadas as 3 metodologias propostas para determinação dos coeficientes de partição líquido-gás.

Para metodologia 3 foi desenvolvida uma rotina em ambiente MATLAB (ANEXO IV) possibilitando a determinação dos valores de K_{Lg} foram ainda utilizadas as temperaturas do septo como temperaturas de condensação.

Os valores de γ_{13}^{∞} são mostrados na Tabela 32 e comparados com valores encontrados na literatura. São mostrados também os valores de fração volumétrica de solvente considerando todo furfural (Φ_3^{Total}) na fibra utilizando a Equação 3.54 e os valores teóricos ($\Phi_3^{\text{teórico}}$) utilizando a Equação 3.53.

Os dados determinados para os coeficientes de atividade em diluição infinita dos n-alcanos e cicloalcanos corroboram os dados da literatura, apresentando desvios médios em torno de 9% para a metodologia 1, 12% para metodologia 2 e 13% para a metodologia 3. Tais fatores mostram que as considerações realizadas para a metodologia 1 são mais aplicáveis a esse tipo de sistema. A metodologia 1 mostrou-se precária para determinação de γ_{13}^{∞} dos hidrocarbonetos aromáticos, resultando em desvios médios superiores a 30% quando comparados aos dados da literatura. Para compostos aromáticos as metodologias 2 e 3 foram as que apresentaram os menores desvios dos dados da literatura, sendo mais aplicáveis a esse tipo de sistema. No entanto, a metodologia 2 mostrou-se ineficaz na determinação dos valores de γ_{13}^{∞} para sistemas em temperatura superior a 35 °C, apresentando valores superestimados de γ_{13}^{∞} . Nesse mesmo caso a metodologia 3 mostrou-se a mais aplicável para os sistemas estudados, apresentando os menores desvios e não superestimando os valores de γ_{13}^{∞} para os compostos aromáticos em temperaturas acima de 35 °C. Foi ainda observado acentuada diferença entre os valores de fração volumétrica calculadas e determinadas utilizando a equação de Flory, o que indica a ocorrência de condensação no dispositivo da SPME.

As diferenças entre os valores de γ_{13}^{∞} pode estar relacionada a diferentes fatores, dentre eles: absorção de solvente que modifica o coeficiente de atividade, diferenças nas interações revestimento-solvente, revestimento-soluto e soluto-solvente. Tais diferenças podem ser observadas pela análise dos coeficientes de partição fibra-gás e líquido-gás determinados pelas diferentes metodologias e apresentados na Tabela 33.

Pela análise dos coeficientes de partição expressos na Tabela 33, é possível observar que, para sistemas em que o coeficiente de partição líquido-gás é superior ao coeficiente de partição fibra-gás, as metodologias 2 e 3 mostram-se superiores a metodologia 1. Essa característica pode estar relacionada ao aumento de afinidade do revestimento da fibra causada pela elevada absorção de solvente. Outro fato importante a ser analisado é a condensação de solvente no dispositivo da fibra. A metodologia 1 não considera condensação; porém a metodologia 2 o faz, e quantifica condensação ocorrendo a mesma temperatura em que o experimento ocorre. Porém, quando a metodologia 3 é utilizada, a condensação é considerada como se ocorresse a uma temperatura inferior a temperatura do experimento. Essa afirmação está em completa concordância com os dados apresentados e com a observação de um perfil, mesmo que muito pequeno no frasco de amostragem, visto que a diferença entre os valores de γ_{13}^{∞} é maior com o aumento da massa de solvente extraído, sugerindo a ocorrência de condensação. Essa afirmação pode ser explicada pela diminuição do coeficiente de partição com o aumento da temperatura. Como a condensação está ocorrendo a uma temperatura mais baixa que a do experimento, a fração molar de soluto nesse solvente condensado será mais expressiva quanto mais baixa for a temperatura. Esse comportamento não foi observado nos sistemas contendo n-alcanos e cicloalcanos, pois os mesmo apresentam coeficiente de partição fibra-gás superior ao coeficiente de partição líquido-gás (i.e. maior afinidade pelo revestimento da fibra que pelo furfural). Ou seja, a massa de soluto extraída pelo revestimento da fibra é mais expressiva que a massa de soluto condensada em conjunto com o solvente, tornando essa última desprezível frente à massa de soluto extraída pelo revestimento. Outro fator que reforça a ocorrência de condensação é a diferença nas frações volumétricas teóricas e determinadas de solvente. Apesar de não ter sido

considerado a variação do parâmetro de Flory com a concentração, esta ainda pode influenciar na determinação teórica das frações volumétricas, porém essa variação foi considerada desprezível, dada a baixa afinidade do furfural pelo PDMS (i.e. χ_{12} da ordem de 3,000).

Tabela 32 - Coeficientes de atividade em diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural determinados pelas 3 metodologias propostas e comparados com dados da literatura. (valores \pm desvio padrão)

Soluto	γ_{13}^{∞}			GLC (DEAL & DERR, 1964)	GLC (SANTACESARIA, 1979)	GLC (LETCHER <i>et al.</i> , 2004)
	Metod. 1	Metod. 2	Metod. 3			
T = 298,15 K; $\Phi_3^{\text{Total}}(\%) = 3,8 \pm 0,9$; $\Phi_3^{\text{teórico}}(\%) = 1,68$						
n-pentano	20,8 \pm 0,9	20,4 \pm 0,8	20,5 \pm 0,8			21,6
n-hexano	25,6 \pm 0,3	25,3 \pm 0,3	24,6 \pm 0,3	28,5	29,0 ^a	27,8
n-heptano	32,0 \pm 0,7	31,6 \pm 0,7	31,8 \pm 0,7			33,4
Ciclopentano	11,6 \pm 0,2	11,4 \pm 0,2	11,5 \pm 0,2			13,3
Ciclohexano	15,7 \pm 0,6	15,5 \pm 0,5	15,6 \pm 0,5		17,6 ^a	13,6
Benzeno	2,61 \pm 0,05	2,45 \pm 0,03	2,52 \pm 0,05	2,6	2,43 ^a	2,45
Tolueno	3,72 \pm 0,12	3,46 \pm 0,12	3,60 \pm 0,11		3,07 ^a	
Etilbenzeno	4,84 \pm 0,18	4,52 \pm 0,18	4,71 \pm 0,18			
o-xileno	4,12 \pm 0,07	3,74 \pm 0,05	3,92 \pm 0,04			
T = 308,15 K; $\Phi_3^{\text{Total}}(\%) = 9,5 \pm 3,5$; $\Phi_3^{\text{teórico}}(\%) = 2,01$						
n-pentano	17,9 \pm 0,4	16,9 \pm 0,6	16,9 \pm 0,2			20,5 ^a
n-hexano	23,6 \pm 0,8	22,8 \pm 0,8	22,9 \pm 0,6	24,7 ^a	25,4 ^a	26,1 ^a
n-heptano	30,8 \pm 0,2	29,6 \pm 0,3	29,6 \pm 0,4			31,5 ^a
Ciclopentano	10,7 \pm 0,2	10,1 \pm 0,3	10,1 \pm 0,1			12,9 ^a
Ciclohexano	13,5 \pm 0,3	12,9 \pm 0,1	13,0 \pm 0,1		15,4 ^a	12,4 ^a
Benzeno	2,93 \pm 0,21	2,40 \pm 0,06	2,54 \pm 0,06	2,6 ^a	2,39 ^a	2,41 ^a
Tolueno	3,79 \pm 0,29	3,33 \pm 0,18	3,41 \pm 0,14		2,99 ^a	
Etilbenzeno	5,02 \pm 0,18	4,35 \pm 0,16	4,40 \pm 0,01			
o-xileno	4,44 \pm 0,36	3,55 \pm 0,15	3,59 \pm 0,23			
T = 318,15 K; $\Phi_3^{\text{Total}}(\%) = 18,4 \pm 4,1$; $\Phi_3^{\text{teórico}}(\%) = 2,83$						
n-pentano	16,8 \pm 0,9	15,0 \pm 1,1	14,6 \pm 0,2			19,5 ^a
n-hexano	22,2 \pm 0,9	21,2 \pm 1,0	20,8 \pm 0,4	21,7 ^a	22,4	24,6 ^a
n-heptano	28,3 \pm 1,1	26,4 \pm 0,9	25,3 \pm 0,1			29,8 ^a
Ciclopentano	10,4 \pm 0,2	9,3 \pm 0,3	9,0 \pm 0,3			12,6 ^a
Ciclohexano	12,0 \pm 0,2	10,9 \pm 0,2	10,7 \pm 0,3		13,6	11,3 ^a
Benzeno	3,87 \pm 0,15	2,89 \pm 0,07	2,30 \pm 0,02	2,5 ^a	2,30	2,37 ^a
Tolueno	5,30 \pm 0,49	3,80 \pm 0,23	2,84 \pm 0,05		2,87	
Etilbenzeno	7,21 \pm 0,09	5,25 \pm 0,07	3,67 \pm 0,05			
o-xileno	6,77 \pm 0,21	4,61 \pm 0,04	2,91 \pm 0,07			

a) Valores interpolados das referências utilizando a relação: $\ln(\gamma_{13}^{\infty}) = A/T + B$.

Tabela 33 - Comparação entre os coeficientes de partição líquido-gás determinados utilizando as 3 metodologias com o coeficiente de partição fibra-gás.

Soluto	Metodologia	Metodologia	Metodologia	SPME
	1	2	3	
	K_{Lg}	K_{Lg}	K_{Lg}	K_{fg}
T=298,15 K				
n-pentano	21,9±1,0	22,3±0,9	22,2±0,9	80,4
n-hexano	58,8±0,6	59,4±0,6	61,1±0,7	218,9
n-heptano	155,9±3,5	157,4±3,6	156,6±3,3	593,6
Ciclopentano	62,3±1,2	63,5±1,4	62,9±1,2	142,0
Ciclohexano	145,9±5,4	148,2±4,8	147,2±5,0	396,9
Benzeno	914,7±19,3	976,7±12,3	947,0±12,3	412,6
Tolueno	2136,5±70,6	2296,0±78,2	2208,2±69,5	1060,2
Etilbenzeno	4839,0±173,9	5178,4±196,8	4975,8±189,6	2461,3
o-xileno	8187,3±140,9	9010,3±109,2	8599,7±86,3	3247,4
T=308,15 K				
n-pentano	18,5±0,4	19,7±0,7	19,6±0,2	62,4
n-hexano	43,7±1,5	45,1±1,6	44,9±1,3	153,3
n-heptano	103,8±0,8	107,7±1,3	107,9±1,5	401,9
Ciclopentano	47,9±0,9	51,1±1,5	50,8±0,4	107,4
Ciclohexano	115,0±2,9	119,7±1,2	119,0±0,8	278,7
Benzeno	545,2±36,8	662,5±16,7	624,6±16,7	292,3
Tolueno	1325,3±101,0	1503,1±79,7	1469,8±59,9	710,3
Etilbenzeno	2781,8±99,7	3216,0±121,9	3170,3±6,9	1572,3
o-xileno	4474,2±357,4	5577,1±243,6	5522,8±351,7	2027,6
T=318,15 K				
n-pentano	14,8±0,8	16,7±1,2	17,0±0,2	47,6
n-hexano	32,8±1,3	34,4±1,7	35,0±0,8	112,0
n-heptano	75,2±2,9	80,5±2,8	84,1±0,4	283,4
Ciclopentano	36,2±0,6	40,6±1,4	42,1±1,6	84,7
Ciclohexano	89,3±1,2	98,6±2,1	101,0±2,4	202,7
Benzeno	282,3±10,7	378,2±9,9	481,7±9,9	218,3
Tolueno	620,5±60,6	862,5±53,8	1150,0±19,5	507,1
Etilbenzeno	1203,1±14,4	1652,4±22,5	2365,1±30,5	1066,4
o-xileno	1784,1±55,3	2617,6±23,1	4144,4±105,2	1359,4

Em contrapartida, GIL & BROWN (2001) estudaram a utilização da SPME em amostras contendo alta concentração de hidrocarbonetos. Nesses experimentos foi relatado um aumento não linear da sorção de n-pentano com o aumento da concentração na fase vapor, indicando que o excesso de n-pentano extraído pelo revestimento da fibra aumentava a afinidade desta pelo hidrocarboneto, como mostrado na Figura 18. Em seus experimentos, GIL & BROWN (2001) relataram que não foi observada condensação no interior do frasco de amostragem ou sobre a superfície do revestimento da fibra. Esses dados reforçam a afirmativa de que além da condensação que pode ocorrer em experimentos com fase vapor saturada, o solvente absorvido modifica as propriedades de sorção do polímero, fazendo com que este absorva ainda mais o componente em que o vapor se encontra saturado.

Na Figura 18, é possível observar que existe uma faixa onde a sorção de n-pentano é linear, indicando que o coeficiente de partição permanece constante, porém após a faixa linear, a sorção de n-pentano passa a aumentar de maneira não linear. É possível perceber que a faixa linear tem seu limite próximo à pressões parciais de n-pentano (i.e. concentração de n-pentano) iguais a a pressão de saturação, sugerindo que o aumento de sorção ocorre nessas condições. Em todos os experimentos realizados para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita dos hidrocarbonetos em furfural, o solvente apresentava pressão parcial igual a pressão de saturação na temperatura do experimento. Este fator indica que além da condensação outras interações que aumentam a sorção de solvente poderiam estar ocorrendo simultaneamente.

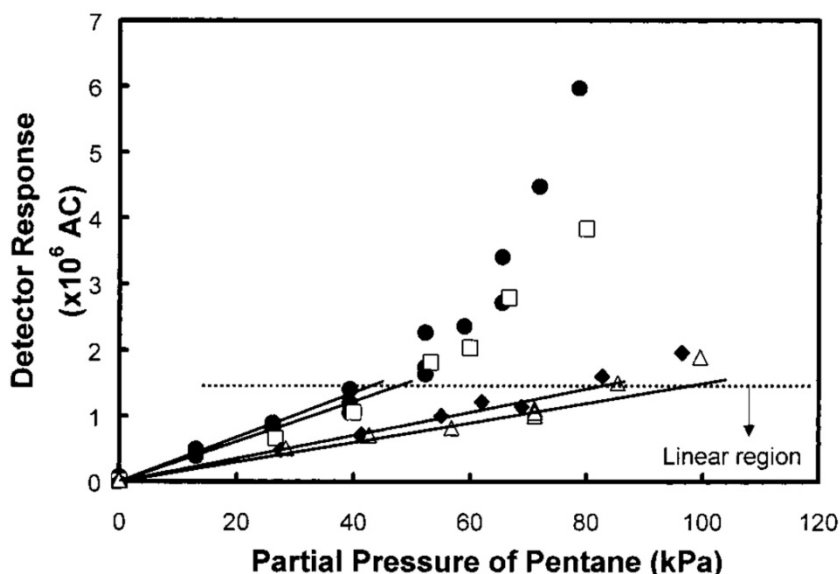


Figura 18 - Relação entre a massa de pentano extraída por uma fibra de SPME de 7 μm e a massa de n-pentano no headspace da amostra. 20 (●), 25 (□), 35 (◆) e 45 °C (△) (GIL & BROWN, 2001).

Os dados de coeficiente de atividade corroboram os valores da literatura, sendo necessário considerar a condensação de solvente. A metodologia 3 é a que melhor descreve os sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos, visto que considera condensação ocorrendo em temperatura menores que a experimental, o que retrata as condições experimentais estudadas e compensa interações não quantificadas como diferenças de polaridade e elevada sorção de solvente.

De modo a validar a SPME para determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita, as entalpias parciais molares em excesso na diluição infinita ($\Delta H_i^{E\infty}$) dos hidrocarbonetos em furfural foi determinada e comparada com os valores da literatura. Para determinação de $\Delta H_i^{E\infty}$ foi utilizada a Equação 5.3, sendo apresentados na Tabela 34.

$$\Delta H_i^{E\infty} = \left(\frac{\partial \ln(\gamma_{13}^{\infty})}{\partial T^{-1}} \right)_{P,x} \quad (5.3)$$

Tabela 34 - Entalpias parciais molares em excesso na diluição infinita determinadas utilizando as 3 metodologias propostas.

Soluto	$\Delta H_{12}^{E\infty} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$					
	Metodologia 1	Metodologia 2	Metodologia 3	(DEAL & DERR, 1964)	(SANTACESARIA, 1979)	(LETCHER <i>et al.</i> , 2004)
n-pentano	8,5	12,0	13,4			4,1
n-hexano	5,6	7,0	6,6	10,7	10,0	4,7
n-heptano	4,7	7,1	9,0			4,5
Ciclopentano	4,3	8,1	9,7			2,3
Ciclohexano	10,6	14,0	14,9		10,0	7,3
Benzeno		1,6	4,1	2,0	1,3	1,4
Tolueno		2,9	9,3		2,0	
Etilbenzeno		2,9	9,8			
o-xileno		4,0	11,7			

Para a metodologia 1 não foram determinados os valores de $\Delta H_i^{E\infty}$ para os compostos aromáticos, visto que estes possuíam sinais opostos aos corretos. Para a metodologia 2, somente os dados a 298,15 e 308,15 K foram utilizados para os aromáticos, todos os dados foram utilizados para os n-alcenos e cicloalcenos. Para a metodologia 3 foram utilizados todos os dados determinados em todas as temperaturas.

Os valores de $\Delta H_i^{E\infty}$ corroboram os valores encontrados na literatura para todos os métodos. Apesar de alguns valores apresentarem desvios consideráveis, os resultados ainda podem ser considerados válidos, visto que na própria literatura ainda há divergência quanto aos valores absolutos desses dados, como observado na Tabela 34. Segundo KRUMMEN *et al.* (2000), um bom critério para avaliar a dependência de γ_{13}^{∞} com a temperatura é a correta determinação dos valores aproximados de $\Delta H_i^{E\infty}$ e o sinal desta propriedade.

Tomando por base essas afirmações, a SPME pode ser utilizada para determinação de γ_{13}^{∞} de sistemas contendo solventes, visto que a utilização das metodologias propostas corroboram os resultados encontrados na literatura e ainda apresentaram valores de $\Delta H_i^{E\infty}$ válidos para maior parte das metodologias. Além disso a SPME é um método mais prático, de fácil implementação, fácil manuseio e de menor custo quando comparados a métodos como o GLC e o *gas stripping*. Fica claro que a SPME possui limitações e uma delas é a possibilidade de inchamento do revestimento da fibra de SPME, acarretando na danificação do dispositivo. Este fator foi analisado e é discutido na seção 5.8.3.

De posse dos dados de coeficiente de atividade na diluição infinita é possível ainda determinar os valores de seletividade para o benzeno em furfural, frente aos outros componentes utilizando a Equação 2.47. Os dados de seletividade do furfural ao benzeno nas temperaturas estudadas são apresentados na Tabela 35, utilizando os dados obtidos na metodologia 3.

Tabela 35 – Seletividade (S_{12}^{∞}) do furfural para o benzeno frente aos outros hidrocarbonetos estudados.

Soluto	S_{12}^{∞}		
	25 °C	35 °C	45 °C
n-pentano	8,1	6,7	6,3
n-hexano	9,8	9,0	9,0
n-heptano	12,6	11,7	11,0
Ciclopentano	4,6	4,0	3,9
Ciclohexano	6,2	5,1	4,7
Benzeno	1,0	1,0	1,0
Tolueno	1,4	1,3	1,2
Etilbenzeno	1,9	1,7	1,6
o-xileno	1,6	1,4	1,3

Uma vez determinados os valores de seletividade, é possível utilizá-los para prever a possibilidade de utilização de um dado solvente em processos de extração. Com base nos dados da Tabela 35 é possível perceber que o furfural pode ser utilizado para remoção de compostos aromáticos de misturas de hidrocarbonetos. Esse fator justifica sua utilização na indústria do petróleo, onde o mesmo é utilizado para remoção de compostos aromáticos polinucleados de óleos lubrificantes. A presença de aromáticos nesses óleos prejudica a viscosidade do mesmo quando submetido a processos onde existe variação de temperatura, o que pode danificar o equipamento em que é utilizado.

5.8.3 – Avaliação da integridade da fibra de SPME

Pela possibilidade do revestimento da fibra de SPME sofrer inchamento e raspagem, o que modificaria os valores de massa de soluto extraída, fez-se necessário avaliar os danos causados pelo inchamento do revestimento após o estudo de cada sistema.

Para avaliar os danos causados ao revestimento da fibra, foram conduzidos testes estatísticos (teste-t) para as 3 fibras utilizadas. Os testes foram realizados ao final de cada sistema hidrocarboneto furfural pela determinação do coeficiente de partição do soluto utilizado, comparando-o com valores previamente determinados.

Os dados referentes ao teste-t são apresentados na Tabela 36.

Foi observado que não houve danos causados ao revestimento da fibra de SPME, visto que os coeficientes de partição determinados antes e depois de cada análise mostraram-se estatisticamente equivalentes com 95% de confiança.

Para confirmar a não danificação das fibras, as mesmas foram analisadas por microscopia ótica como descrito na seção 4.2.15 e comparadas com fibras novas e outras apenas condicionadas.

Foram avaliadas uma fibra nova de 100 μm de PDMS nunca utilizada, fibras de 30 μm que foram apenas condicionadas no injetor do cromatógrafo e as fibras de PDMS de 30 μm utilizadas nos experimentos. As fotomicrografias são mostradas na Figura 19

Tabela 36 - Avaliação de danos ao revestimento polimérico da fibra utilizando teste-t com 95% de intervalo de confiança. (Kfg±desvio padrão; tcrit=2,132; 3 replicatas para cada fibra)

Soluto	Fibra 1		Resultados do teste	
	Antes	Depois	Valor-t	Resultado
n-pentano	82,1±3,0	80,0±2,2	0,964	OK
n-hexano	219,8±2,8	221,2±2,0	-0,693	OK
n-heptano	590,8±13,6	608,8±9,1	-1,904	OK
Ciclohexano	389,8±13,9	383,2±3,0	0,795	OK
Benzeno	407,0±5,0	415,0±8,0	-1,471	OK
Tolueno	1037,7±16	1055,1±15,7	-1,346	OK
Etilbenzeno	2432,3±78,2	2424,1±13,8	0,178	OK
o-xileno	3192,2±116,7	3239,0±46,2	-0,645	OK

	Fibra 2		Resultados do teste	
	Antes	Depois	Valor-t	Resultado
n-pentano	77,5±1,0	79,0±2,8	-0,831	OK
n-hexano	220,4±1,8	223,9±4,8	-1,168	OK
n-heptano	601,9±20,6	611,8±9,0	-0,760	OK
Ciclohexano	392,8±8,0	391,5±4,0	0,253	OK
Benzeno	415,3±4,9	411,2±8,0	0,744	OK
Tolueno	1060,6±45,4	1073,2±10,2	-0,468	OK
Etilbenzeno	2545,9±105,3	2459,8±54,4	1,259	OK
o-xileno	3379,7±168,1	3279,9±70,8	0,949	OK

	Fibra 3		Resultados do teste	
	Antes	Depois	Valor-t	Resultado
n-pentano	81,6±2,8	77,6±2,4	1,886	OK
n-hexano	216,5±4,8	217,8±2,7	-0,414	OK
n-heptano	588,0±16,5	610,9±26,2	-1,248	OK
Ciclohexano	408,1±13,6	394,2±15,2	1,178	OK
Benzeno	415,5±4,1	418,3±9,7	-0,461	OK
Tolueno	1052,4±6,5	1052,0±17,6	0,037	OK
Etilbenzeno	2405,7±20,3	2397,4±45,8	0,285	OK
o-xileno	3170,3±27,3	3150,0±64,4	0,503	OK

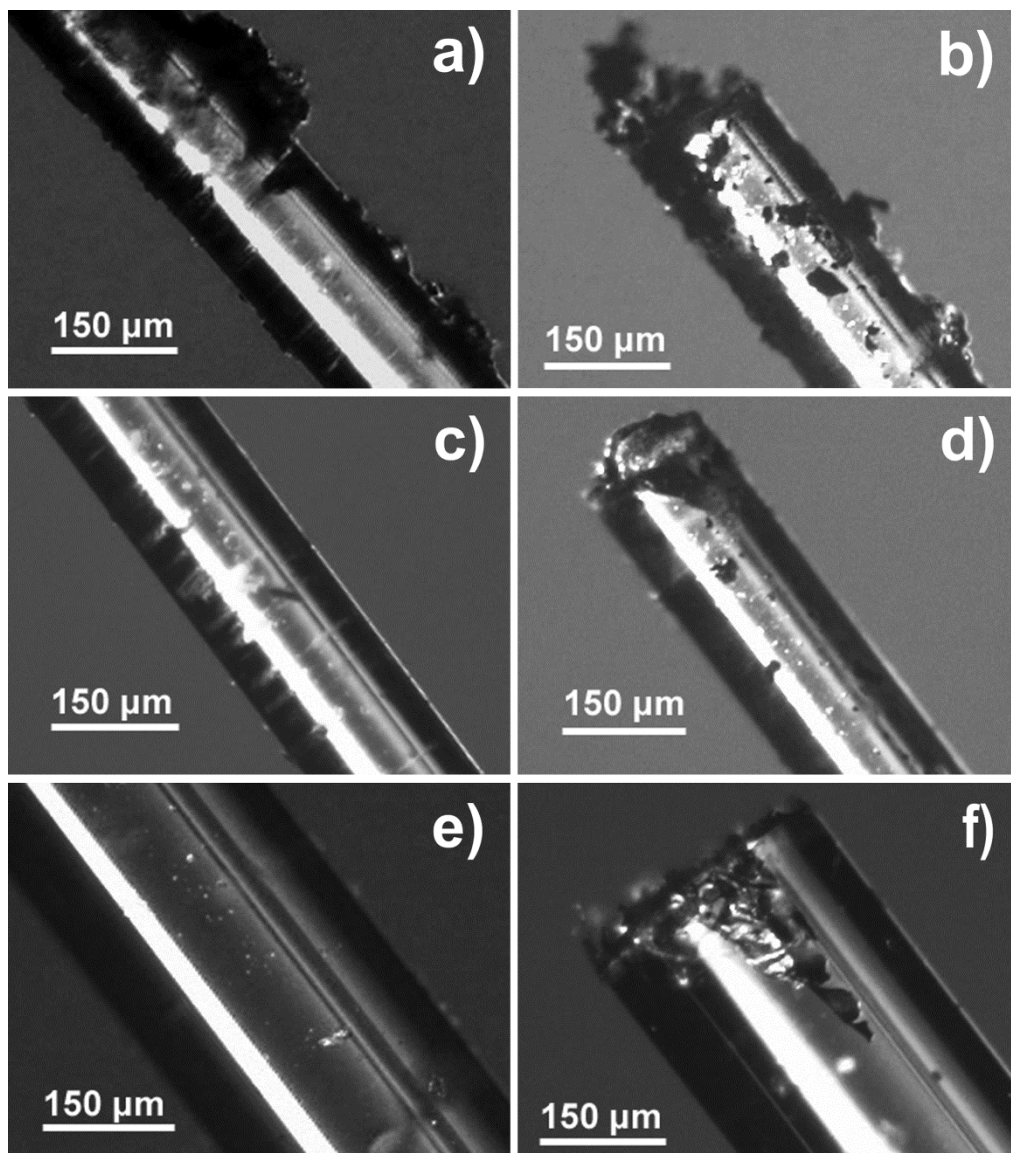


Figura 19 - Fotomicrografias de uma fibra de 30 µm de PDMS utilizada nos experimentos (Figuras 19.a e 19.b), uma fibra de 30 µm de PDMS somente condicionada (Figuras 19.c e 19.d) e uma fibra de 100 µm de PDMS nova (Figuras 19.e e 19.f).

É possível observar que não houve remoção de material polimérico das fibras de SPME, porém podem ser encontradas imperfeições em algumas das fibras analisadas. Nas figuras 19a, 19b, 19c e 19d é possível observar a presença de contaminantes sólidos na superfície do revestimento, porém tais contaminantes são restos de septo proveniente do injetor do cromatógrafo a gás, o que não prejudica a eficiência das fibras de SPME. Na Figura 19f é possível notar uma rachadura na fibra de PDMS de 100 µm. Segundo HABERHAUER-TROYER *et al.* (2000), fibras novas de SPME podem apresentar imperfeições relativas a manufatura, confirmando o encontrado na Figura 19f.

Desta maneira, é possível afirmar que além de ser um método promissor para determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita, as fibras de SPME não foram danificadas pela exposição a elevadas concentrações de solventes, contando como ponto positivo para implementação da metodologia.

5.8.4 – Comparação entre os métodos de determinação de γ_{13}^{∞} .

Para comparar as diferentes técnicas de determinação de coeficientes de atividade em diluição infinita, as mesmas são comparadas na Tabela 37, sendo mostradas as vantagens e limitações de cada técnica. Com isso, é possível selecionar a técnica adequada para cada sistema a ser estudado. As vantagens e desvantagens de cada método, excetuando-se a SPME, foram obtidos dos trabalhos de: SANTACESARIA *et al.* (1979); THOMAS *et al.* (1982); SHAW & ANDERSON (1983); KNOOP *et al.* (1989); BAO & HAN (1995); SANDLER (1996); KOJIMA *et al.* (1997); WHITEHEAD & SANDLER (1999); KRUMMEN *et al.* (2000); HAIMI *et al.* (2006).

Como mostrado na Tabela 37, a SPME pode ser utilizada para diferentes sistemas, sendo possível sua utilização para determinação de ambos os limites de coeficientes de atividade na diluição infinita dos componentes de uma mistura binária. Esse fato se deve pelas diferentes fibras disponíveis no mercado. Por exemplo, se fosse pretendido determinar o coeficiente de atividade em diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural, a fibra de polietilenoglicol seria a mais apropriada. Porém, a técnica apresenta algumas limitações, como por exemplo, a possibilidade do inchamento do material de revestimento da fibra de SPME, o que pode ocasionar sua raspagem no momento em que a fibra é retraída. Isso limita a técnica a sistemas onde a polaridade do soluto seja oposta a polaridade do solvente. Visto que é necessário que apenas o soluto tenha afinidade pelo revestimento, deve-se fazer o uso de fibras com revestimentos que possuam a menor afinidade possível pelo solvente. Outra limitação é a possibilidade de condensação de líquido, como mostrado anteriormente. Esse fato pode ser contornado pelo conhecimento da temperatura em que ocorre a condensação e por modificações na célula de equilíbrio.

Além disso, a SPME mostra-se mais fácil de ser utilizada, visto a sua não complexidade, sendo ainda uma técnica de custo relativamente baixo, o que pode ampliar sua utilização. A técnica pode ainda ser utilizada em sistemas onde o soluto seja um componente não volátil ou apresente-se extremamente diluído no *headspace*, sobrepujando limitações de técnicas como a análise de *headspace* por cromatografia à gás. Isso é possível pela utilização de fibras com revestimento que possuam alta afinidade pelo soluto. Os fatores apresentados acima e na Tabela 37 garantem a superação das limitações de outras técnicas pela SPME.

Tabela 37 - Quadro comparativo entre os diferentes métodos de determinação de γ_{13}^{∞} incluindo a SPME.

Técnica	Vantagens	Limitações
GLC	<ul style="list-style-type: none"> • Rapidez na determinação; • Elevada precisão para solventes não voláteis; 	<ul style="list-style-type: none"> • Imprecisão para solventes moderadamente voláteis; • Impossibilidade de determinar γ_{13}^{∞} em solventes relativamente voláteis ou voláteis; • Impossibilidade de ser usada em sistemas com baixa interação soluto-solvente; • Procedimento operacional com relativa complexidade.
<i>Gas stripping</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilidade de determinar o valor de γ_{13}^{∞} de vários solutos em um único experimento; • Pode ser utilizada em sistemas de baixa interação soluto-solvente; • Necessário conhecer a composição de apenas uma fase. 	<ul style="list-style-type: none"> • Impossibilidade em ser utilizada em sistemas de baixa volatilidade relativa; • Não há garantia de equilíbrio, sendo necessária a realização de inúmeros testes para verificação; • A configuração da célula de equilíbrio tem grande impacto no resultado obtido.
Ebuliometria diferencial	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicável apenas a sistemas com volatilidade relativa próxima a um; 	<ul style="list-style-type: none"> • Impossibilidade em aferir valores de γ_{13}^{∞} de sistemas cuja volatilidade relativa é superior a um, ocasionando em elevado erro experimental;
Análise de <i>headspace</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilidade em determinar inúmeros valores de γ_{13}^{∞} em um único experimento; • Pode ser utilizada em regiões de concentração finita; • É aplicável a qualquer tipo de sistema 	<ul style="list-style-type: none"> • Necessidade de calibração do detector; • Impossibilidade de utilização com solutos de baixa volatilidade; • Necessário a compressibilidade da fase vapor;
HS-SPME	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicável a qualquer tipo de sistema; • Pode ser utilizada com solutos não voláteis, desde que esses possuam afinidade pelo revestimento polimérico da fibra de SPME; • Possibilidade em ser utilizada com solutos extremamente diluídos na fase vapor; • Técnica fácil de ser implementada; • Material de fácil operação; • Pode ser utilizada para obter γ_{13}^{∞} nos limites de diluição de todos os componentes de um sistema 	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilidade de inchamento do material de revestimento; • Possibilidade de condensação no dispositivo da SPME; • Impossibilidade em analisar sistemas onde soluto e solvente possuam a mesma polaridade.

6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Foram propostas 3 metodologias para determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita dos hidrocarbonetos em furfural e uma metodologia para determinação de parâmetros que descrevem o equilíbrio de fases de sistemas contendo polímeros, ambas utilizando a SPME.

Para a determinação dos parâmetros de Flory dos hidrocarbonetos em PDMS e poliacrilato (poli-ácido acrílico), a utilização da SPME se mostrou promissora, pois os valores determinados para o PDMS apresentaram desvios médios de 15% quando comparados com dados da literatura. Apesar de estes desvios poderem ser considerados altos a primeira vista, OVEJERO *et al.* (2009) afirmam que a metodologia empregada pode acarretar na variação dos dados medidos, esse fato está relacionado a diferenças nas frações volumétricas de polímero utilizadas em cada método. Para o PA não existiam dados na literatura para possibilitar comparação, sendo os dados determinados considerados novos na literatura.

Outro ponto a ser analisado é a possibilidade em se obter os parâmetros de solubilidade de Hildebrandt dos polímeros com simples experimentos de extração por SPME, não requerendo a utilização de métodos mais complexos que envolvem o revestimento de colunas cromatográficas com o polímero a ser analisado, como na técnica de GLC. Neste trabalho, foram determinados os valores dos parâmetros de solubilidade de Hildebrandt para o PDMS e para o PA, sendo obtidos desvios dos dados da literatura, para o PDMS, da ordem de 1,0%, considerados ótimos para experimentos dessa natureza. Visto que não existem dados de parâmetro de solubilidade do poliacrilato na literatura, os mesmos não puderam ser comparados.

Além dos dados obtidos neste trabalho serem válidos através de comparação com dados da literatura, os mesmos foram validados através da determinação das entalpias de vaporização dos solutos utilizando os dados de equilíbrio dos sistemas poliméricos. Esses dados foram comparados com os obtidos aplicando-se o modelo de Watson. Os desvios relativos médios das entalpias de vaporização foram no entorno de 4%, sendo considerados válidos não somente os dados obtidos nesse estudo, mas também a metodologia empregada.

A SPME se mostra promissora para determinação do equilíbrio de fases de sistemas poliméricos. Segundo ZHANG & PAWLISZYN (1996), a SPME possui vantagem sobre as demais técnicas, pois é de fácil manuseio, baixo custo, fácil implementação e fabricação, quando comparadas a outras técnicas.

Para os coeficientes de atividade em diluição infinita de solutos em solventes, a SPME se mostrou promissora, podendo ser aplicada com segurança para uma ampla gama de sistemas. Algumas limitações foram observadas, como a possibilidade do inchamento do revestimento da fibra, podendo resultar em raspagem do material polimérico e consequente danificação da fibra. Apesar desse fato, os testes estatísticos e as análises de microscopia ótica não revelaram danificação do material de revestimento. Tais fatos ocorrem quando a afinidade do revestimento da fibra é demasiadamente elevada por um composto que se apresente em altas concentrações no recipiente de amostragem. Além desse fator, fibras com elevadas espessuras de revestimento tendem a sofrer raspagem com maior facilidade, sendo recomendado para esses casos fibras com menor espessura. A análise desses fatos sugere que a SPME só pode ser utilizada para determinação de coeficientes de atividade em diluição infinita de sistemas onde soluto e solvente possuam polaridades opostas e ainda que o revestimento da fibra possua alta afinidade pelo soluto e baixa afinidade pelo solvente. Apesar de parecer uma limitação severa, a utilização da SPME supera algumas limitações de técnicas como o GLC. Por exemplo, a SPME pode ser utilizada para determinação de coeficientes de atividade em diluição infinita de solutos não voláteis em solventes extremamente voláteis. Um exemplo de sistema em que esse fato ocorre é onde furfural está infinitamente diluído nos

hidrocarbonetos, nesse caso a fibra de polietilenoglicol é a mais indicada, pois possui alta afinidade a compostos polares e baixa afinidade a hidrocarbonetos, podendo ser inclusive imersa neles.

De acordo com os resultados apresentados para dados de γ_{13}^{∞} , o aumento na absorção de solvente faz com que ocorra um aumento na absorção de soluto, este efeito pode ser explicado pela ocorrência de condensação no dispositivo da SPME e pelo aumento de sorção gerado pelo inchamento da fibra do revestimento com solvente. Outras interações podem estar presentes, para cooperarem no aumento da sorção de solutos, como diferenças de polaridade, porém estes não foram considerados nas metodologias apresentadas nessa dissertação.

Pelos dados apresentados, a técnica de SPME pode ser utilizada para o estudo dos diversos problemas de equilíbrios de fases envolvendo polímeros e misturas líquidas, produzindo dados consistentes com os já apresentados na literatura.

Tendo em vista os resultados obtidos nesse trabalho e os objetivos que foram alcançados, são realizadas as seguintes sugestões:

- Determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita do furfural nos hidrocarbonetos utilizados, possibilitando a determinação de parâmetros termodinâmicos;
- Determinar os parâmetros de solubilidade Hansen para o PA, que descrevem melhor o equilíbrio em polímeros de caráter polar;
- Aperfeiçoar a unidade experimental desenvolvida adicionando controle de temperatura na tampa do frasco, o que irá diminuir sobremaneira a condensação, ampliando a utilização da SPME a diferentes sistemas;
- Avaliação de outros revestimentos para fibras de SPME e determinação dos parâmetros de solubilidade para os já existentes no mercado, viabilizando uma melhor escolha do revestimento para matrizes complexas;
- Investigar a aplicação da SPME a outros sistemas, para obtenção de coeficientes de atividade em diluição infinita de sistemas de difícil acesso aos métodos convencionais.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHWORTH, A.J.; PRICE, G.J.; Comparison of Static with Gas Chromatographic Interaction Parameters and Estimation of the Solubility Parameter for Poly(dimethylsiloxane), **Macromolecules**, 19, 362-363, 1986.

BAO, J.B.; HAN, S.J.; Infinite dilution activity coefficients for various types of systems, **Fluid Phase Equilibria**, 112, 307-316, 1995.

BLANKS, R.F.; PRAUSNITZ, J.M.; Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems, **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, 3, 1-8, 1964.

COTO, B.; GRIEKEN, R.; PEÑA, J.L.; ESPADA J.J.; A generalized model to predict the liquid-liquid equilibrium in the systems furfural+lubricating oils, **Chemical Engineering Science**, 61, 8028-8039, 2006.

CRUICKSHANK, A.J.B., GAINEY, B.W., HICKS, C.P., LETCHER, T.M., MOODY, R.W., YOUNG, C.L., Gas – Liquid Chromatographic Determination of Cross – Term Second Virial Coefficients using Glycerol. Benzene + nitrogen and benzene + carbon dioxide at 50°C, **Trans. Faraday Soc.**, 65, 1014 – 1031, 1969.

DANNER, R.P.; HIGH, M.S.; **Handbook of Polymer Solution Thermodynamics**, New York, American Institute of Chemical Engineers, 1993.

DÍEZ, E.; OVEJERO, M.; DÍAZ, I. Polymer-solvent interaction parameters of SBS rubbers by inverse gas chromatography measurements, **Fluid Phase Equilibria**, 308, 107-113, 2011.

EVERETT, D.H., Effect of Gas Imperfection on G.L.C. Measurements: a refined Method for Determining Activity Coefficients and Second Virial Coefficients, **Trans. Faraday soc.**, 61, 1637 – 1645, 1965.

FONSECA, D.B.; COELHO, G.L.V.; Determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita (γ^∞) através da microextração em fase sólida (SPME), **Quim. Nova**, 7, 1606-1608, 2007.

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**, 33, 1905-1909, 2010.

FURTADO, F.A.; COELHO, G.L.V.; Determination of infinite dilution activity coefficients using HS-SPME/GC/FID for hydrocarbons in furfural at temperatures of (298.15, 308.15, and 318.15) K, **J. Chem. Thermodynamics**, 49, 119-127, 2012.

GILL, K.; BROWN, A.; Extending the Solid-Phase Microextraction Technique To High Analyte Concentrations: Measurements and Thermodynamic Analysis, **Anal. Chem.**, 74, 1031-1037, 2002.

GMEHLING, G.; Kolbe, B.; **Thermodynamik**, George Thieme Verlag, Stuttgart, 1988.

GNANOU, Y.; FONTANILLE, M.; **Organic and Physical Chemistry Of Polymers**, USA, Wiley-VHC, 2008.

GRAY, G.D.; Gas Chromatographic measurements of polymer structure and interactions, **Prog. Polym. Sci**, 5, 1-60, 1977.

HAIMI, P.; UUSI-KYYNY, P.; POKKI, J.P.; AITTAMAA, J.; KESKINEN, K.I.; Infinite dilution activity coefficient measurements by inert gas stripping method, **Fluid Phase Equilibria**, 243, 126 – 132, 2006.

HARBERHAUER-TROYER, C.; CRNOJA, M.; ROSENBERG, E.; Surface characterization of commercial fibers for solid-phase microextraction and related problems in their application, **Fresenius J Anal Chem**, 336, 329-331, 2000.

HIELERMANN, A.; RICCO, A.J.; BODENHÖFER, K.; DOMINIK, A.; GÖPEL, W.; Conferring Selectivity to Chemical Sensors via Polymer Side – Chain Selection: Thermodynamics of Vapor Sorption by a Set of Polysiloxanes on Thickness – Shear Mode Resonators, **Anal. Chem.**, 72, 3696 – 3708, 2000.

HOYDONCKX, H.E.; VAN RHIJN, W.M.; VAN RHIJN, W.; DE VOS, D. E.; JACOBS, P.A.; **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Furfural and Derivatives**, Wiley-VHC, 2007.

KISTER, H.Z.; **Distillation design**, 1st ed., McGraw-Hill, 1992.

KLOSKOWSKI, A.; CHRZANOWSKI, W.; PILARCZYK, M.; NAMIESNIK, J.; Partition coefficients of selected environmentally important volatile organic compounds determined by gas – liquid chromatography with polydimethylsiloxane stationary phase, **J. Chem. Thermodynamics**, 37, 21 – 29, 2005.

KNOOP, C.; TIEGS, D.; GMEHLING, J.; Measurement of γ^∞ Using Gas-Liquid Chromatography. 3. Results for the Stationary Phases 10-Nonadecanone, N-Formylmorpholine, 1-Pentanol, m-Xylene, and Toluene, **J. Chem. Eng. Data**, 34, 240-247, 1989.

KOJIMA, K.; ZHANG, S.; HIAKI, T.; Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water, **Fluid Phase Equilibria**, 131, 145-179, 1997.

KRUMMEN, M.; GRUBER, D.; GMEHLING, J.; Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution in Solvent Mixtures Using the Dilutor Technique, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 39, 2114-2123, 2000.

KRUMMEN, M.; GRUBER, D.; GMEHLING, J.; Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution Using Gas-Liquid Chromatography. 12. Results for Various Solutes with the Stationary Phases N-Ethylacetamide, N,N-Diethylacetamide, Diethylphthalate, and Glutaronitrile, **J. Chem. Eng. Data**, 45, 771-775, 2000.

LETCHER, T.M.; MOOLLAN, W.C.; The determination of activity coefficients at infinite dilution using g.l.c. with a moderately volatile solvent (dodecane) at the temperatures 179.04 K and 187.04 K, **J. Chem. Thermodynamics**, 27, 1025-1032, 1995.

LETCHER, T. M.; KOZLOWSKA M. K.; ZELASNA, U. D. The Determination of activity coefficients at infinite dilution using g.l.c. for hydrocarbons in furfural at T = 278,15 K and T = 298,15 K, **J. Chem. Thermodynamics**, 36, 37 – 40, 2004.

MARCINIAK, A.; Activity coefficients at infinite dilution and physicochemical properties for organic solutes and water in the ionic liquid 1-(3-hydroxypropyl)pyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-amide, **J. Chem. Thermodynamics**, 43, 1446-1452, 2011.

MARTOS, P.A.; PAWLISZYN, J.; Calibration of Solid Phase Microextraction for Air Analyses Based on Physical Chemical Properties of the Coating, **Anal. Chem.**, 69, 206 – 215, 1997.

MARTOS, P.A.; SARAULLO, A.; PAWLISZYN, J.; Estimation of Air/Coating Distribution Coefficients for Solid Phase Microextraction Using Retention Time Indexes from Linear Temperature – Programmed Capillary Gas Chromatography. Application to the Sampling and Analysis of Total Petroleum Hydrocarbons in Air, **Anal. Chem.**, 69, 402 – 408, 1997.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P.; **Unit Operations of Chemical Engineering**, 5th ed., Singapore, McGraw-Hill, 1993.

OKABE, M.; WADA, R.; TAZAKI, M.; HOMMA, T.; The Flory–Huggins Interaction Parameter and Thermoreversible Gelation of Poly(vinylidene fluoride) in Organic Solvents, **Polymer Journal**, 35, 798-803, 2003.

OLIVER, E.; LETCHER, T.M.; NAIDOO, P.; RAMJUGERNATH, D.; Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluoroantimonate using gas–liquid chromatography at T = (313.15, 323.15, and 333.15) K, **J. Chem. Thermodynamics**, 43, 829-833, 2011.

ORWOLL, R.A.; ARNOLD, P.A.; **Physical Properties of Polymers Handbook**, 2nd ed., editado por J. E. Mark. AIP Press, Woodbury, N.Y., p. 233-257, 1996.

OVEJERO, G.; PÉREZ, P.; ROMERO, M.D.; DÍAZ, I.; DÍEZ, E.; SEBS triblock copolymer–solvent interaction parameters from inverse gas chromatography measurements, **European Polymer Journal**, 45, 590-594, 2009.

PAWLISZYN, J., **Solid Phase Microextraction, Theory and Practice**. 1^a Edição, New York, Wiley – VCH, 1987.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTETHALER, N.; AZEVEDO, E.G.; **Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria**, 3^a Edição, Prentice-Hall, 1999.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1997.

REDDY, P.; CHIYEN, K.J.; DEENADAYALU, N.; RAMJUGERNATH, D.; Determination of activity coefficients at infinite dilution of water and organic solutes (polar and non-polar) in the Ammoeng 100 ionic liquid, **J. Chem. Thermodynamics**, 43, 1178-1184, 2011.

REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E., **The Properties of Gases and Liquids**. 4^a Edição, New York, Mc Graw Hill, 1987.

ROTH, M.; Solubility Parameter of Poly(dimethylsiloxane) as a Function of Temperature and Chain Length, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 28, 2715-2719, 1990.

SANDLER, S.I., Infinite Dilution Activity Coefficients in Chemical, Environmental and Biochemical Engineering, **Fluid Phase Equilibria**, 116, 343-353, 1996.

SANTACESARIA, E.; BERLENDIS, D.; CARRÀ, S.; Measurement of activity coefficients at infinite dilution by stripping and retention time methods, **Fluid Phase Equilibria**, 3, 167 – 176, 1979.

SANTIUSTE, J.M., Contribution to the study of solute – stationary phase retention interactions in terms of activity coefficients obtained by gas – liquid chromatography, **Analytica Chimica Acta**, 441, 63 – 72, 2001.

SHAW, D.A., ANDERSON, T.F., Use of Gas Chromatographic Headspace Analysis in Vapor – Liquid Equilibrium Data Collection, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, 22, 79 – 83, 1983.

SHIH, H.; FLORY, P.J.; Equation of State Parameters for Poly (dimethylsiloxane), **Macromolecules**, 5, 758-761, 1972.

STAUDINGER, J.; ROBERTS, P.V.; A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions, **Chemosphere**, 44, 561-576, 2001.

SUMMERS, W.R.; TEWARI, Y.B.; SCHREIBER, H.P., Thermodynamic Interaction in Polydimethylsiloxane-Hydrocarbon Systems from Gas-Liquid Chromatography, **Macromolecules**, 5, 12-16, 1972.

TIAN, M.; MUNK, P.; Characterization of Polymer-Solvent Interactions and Their Temperature Dependence Using Inverse Gas Chromatography, **J. Chem. Eng. Data**, 39, 742-755, 1994.

THOMAS, E.R.; NEWMAN, B.A.; NICOLALDES, G.L.; ECKERT, C.A.; Limiting Activity Coefficients from Differential Ebulliometry, **J. Chem Eng. Data**, 27, 233-240, 1982.

TIHMINLIOGLU, F; DANNER, R.P.; Application of inverse gas chromatography to the measurement of diffusion and phase equilibria in polyacrylate–solvent systems, **Journal of Chromatography A**, 845, 93-101, 1999.

TOPPHOFF, M.; GRUBER, D.; GMEHLING, J.; Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution Using Gas-Liquid Chromatography. 10. Results for Various Solutes with the

Stationary Phases Dimethyl Sulfoxide, Propylene Carbonate, and N-Ethylformamide, **J. Chem. Eng. Data**, 44, 1355-1359, 1999.

VALENTE, A.L.P.; AUGUSTO, F.; Microextração por Fase Sólida, **Química Nova**, 23, 523 – 530, 2000.

VOELKEL, A.; FALL, J.; Inverse Gas Chromatography. Relationship between Mass Activity Coefficient and Flory-Huggins Interaction Parameter in the Examination of Petroleum Pitches, **Chromatographia**, 44, 197-204, 1997.

VOELKEL, A.; MILCZEWSKA, J.; JECZALIK, J.; Characterization of the interactions in polymer/silica systems by inverse gas chromatography, **Macromol. Symp.**, 169, 45-55, 2001.

VOELKEL, A.; STRZEMIECKA, B.; ADAMSKA, K.; MILCZEWSKA, K.; Inverse gas chromatography as a source of physicochemical data, **Journal of Chromatography A**, 1216, 1551-1566, 2009.

WALAS, S.M., **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. 1^a Edição, Boston, Butterworth – Heinemann, 1985.

WARD, T.C.; SHEEHY, D.P.; RIFFLE, J.S.; McGRATH, J.E.; Inverse Gas Chromatography Studies of Poly(dimethylsiloxane)-Polycarbonate Copolymers and Blends, **Macromolecules**, 14, 1791-1797, 1981.

WATSON, K.M.; Thermodynamics of Liquid State, **Industrial and Engineering Chemistry**, 35, 398-406, 1943.

WELSH, W. J.; **Physical Properties of Polymers Handbook**, 2nd ed., editado por J. E. Mark. AIP Press, Woodbury, N.Y., pp. 401-407, 1996.

WHITEHEAD, P.G.; SANDLER, S.I.; Headspace gas chromatography for measurements of infinite dilution activity coefficients of C₄ alcohols in water, **Fluid Phase Equilibria**, 157, 111 – 120, 1999.

XIA, X.R.; BAYNES, R.E.; MONTEIRO-RIVIERE, N.A.; RIVIERE, J.; **Anal. Chem.**, 4245-4250, 2004.

YAN, P.F.; YANG, M.; LIU, X.M.; WANG, C.; TAN, Z.C.; WELZ-BIERMANN, U.; Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate [EMIM][TCB] using gas-liquid chromatography, **J. Chem. Thermodynamics**, 42, 817-822, 2010.

ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J.; Headspace solid – phase microextraction, **Anal. Chem.**, 65, 1843 – 1852, 1993.

ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J.; Studying Activity Coefficients of Probe Solutes in Selected Liquid Polymer Coatings Using Solid Phase Microextraction, **J. Phys. Chem.**, 100, 17648 – 17645, 1996.

8 – ANEXOS

I – Propriedades físico-químicas dos componentes puros.

I.A – Propriedades críticas, fator acêntrico, massa molar.

I.B – Dados para cálculo da pressão de vapor.

I.C – Dados para cálculo do volume molar.

II – Dados experimentais.

II.A – Curvas de Calibração.

II.B – Tempos de extração.

II.C – Coeficiente de partição.

II.D – Tempos de Equilíbrio.

II.E – Dados para determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita.

III – Gráficos.

III.A – Gráficos de tempo de extração.

III.B – Gráficos de $\ln(V_G^0) \times 1/T$.

III.C – Gráficos de $\ln(\gamma_{13}^\infty) \times 1/T$ para a metodologia 1.

III.D – Gráficos de $\ln(\gamma_{13}^\infty) \times 1/T$ para a metodologia 2.

III.E – Gráficos de $\ln(\gamma_{13}^\infty) \times 1/T$ para a metodologia 3.

IV – Rotina em MATLAB para determinação de γ_{13}^∞ utilizando a metodologia 3.

V – Artigos envolvendo dados da dissertação publicados em periódicos

V.A – Química Nova. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE EM DILUIÇÃO INFINITA DE HIDROCARBONETOS EM FURFURAL A 298,15 K POR SPME–GC/FID.

V.B – Journal of Chemical. Thermodynamics. Determination of infinite dilution activity coefficients using HS-SPME/GC/FID for hydrocarbons in furfural at temperatures of (298.15, 308.15, and 318.15) K.

ANEXO I – Propriedades físico-químicas dos componentes puros.

I.A – Propriedades críticas, fator acêntrico, massa molar.

Pc – Pressão crítica;
 Tc – Temperatura crítica;
 Vc – Volume crítico;
 M – Massa molar;
 ω – Fator acêntrico.

Tabela 38 - Dados críticos, massa molar e fator acentrico das substâncias.

Substância	M (g/mol)	Pc (bar)	Tc (K)	Vc (cm ³ /mol)	ω
n-pentano	72,151	33,7	469,7	304,0	0,251
n-hexano	86,178	30,1	507,5	370,0	0,299
n-heptano	100,205	27,4	540,3	432,0	0,349
Ciclopentano	70,135	45,1	511,7	260,0	0,196
Ciclohexano	84,162	40,7	553,5	308,0	0,212
Benzeno	78,114	48,9	562,2	259,0	0,212
Tolueno	92,141	41,0	591,8	316,0	0,263
Etilbenzeno	106,168	36,0	617,2	374,0	0,302
o-xileno	106,168	37,3	630,3	369,0	0,310
Furfural	96,085	58,9	670,0	-	0,383

I.B – Dados para cálculo da pressão de vapor.

Tabela 39 - Constantes para cálculo da pressão de vapor.^a

Substância	C1	C2	C3	C4	C5	Equação
n-pentano	78,741	-5420,3	-8,8253	9,62E-06	2	1
n-hexano	104,65	-6995,5	-12,702	1,24E-05	2	1
n-heptano	87,829	-6996,4	-9,8802	7,21E-06	2	1
Ciclopentano	51,434	-4770,6	-4,3515	1,96E-17	6	1
Ciclohexano	116,51	-7103,3	-15,49	0,016959	1	1
Benzeno	83,918	-6517,7	-9,3453	7,12E-06	2	1
Tolueno	80,877	-6902,4	-8,7761	5,80E-06	2	1
Etilbenzeno	88,09	-7688,3	-9,7708	5,88E-06	2	1
o-xileno	90,356	-7948,7	-10,081	5,98E-06	2	1
Furfural ^b	23,13277	4599,964	-39,3985	-	-	2

a – Pressão P_1^{sat} em Pa e temperatura T em K; b – Dados obtidos através de regressão utilizando a Equação 2 com dados experimentais encontrados em PERRY & GREEN (1999).

$$\ln P_1^{sat} = C1 + \frac{C2}{T} + C3 \cdot \ln(T) + C4 \cdot T^{C5} \quad (1)$$

$$\ln P_1^{sat} = C1 - \frac{C2}{T + C3} \quad (2)$$

I.C – Dados para cálculo do volume molar.

ZRA – Constante tabelada;

ZRAc – Constante calculada;

v_1^L – Volume molar do líquido;

v_1^{LR} – Volume molar de líquido em uma temperatura conhecida;

T_r^R – Temperatura reduzida de uma densidade conhecida;

T_r – Temperatura reduzida.

Tabela 40 - Dados para cálculo do volume molar.

Substância	ZRA	ZRAc	T para densidade (K)	Densidade (g/cm ³)
Benzeno	0,2698	0,2720	289	0,885
Tolueno	0,2644	0,2675	293	0,867
o-Xileno	0,2620	0,2634	293	0,880
Etilbenzeno	-	0,2641	293	0,867
n-pentano	0,2684	0,2685	293	0,626
n-hexano	0,2635	0,2643	293	0,659
n-heptano	0,2604	0,2599	293	0,684
ciclopentano	0,2745	0,2734	293	0,745
ciclohexano	0,2729	0,2720	293	0,779
Furfural		0,2570	293	1,159

$$v_1^L = v_1^{LR} Z_{RA}^{\Psi} \quad (3)$$

$$\Psi = (1 - T_r)^{\frac{2}{7}} - (1 - T_r^R)^{\frac{2}{7}} \quad (4)$$

$$Z_{RAC} = 0,29056 - 0,08775 \cdot \omega \quad (5)$$

ANEXO II - Dados experimentais.

II.A – Curvas de Calibração.

Tabela 41 - Dados das curvas de calibração do n-pentano (DP - desvio padrão).

massa (ng)	Área	DP
18,9	378567	19225
47,25	953521	29367
94,5	1815663	103974
141,8	2896819	61100
189,0	3881585	64812

Tabela 42 - Dados das curvas de calibração do n-hexano (DP - desvio padrão).

massa (ng)	Área	DP
13,2	248800	8692
33,0	646794	28065
66,0	1281045	55997
99,0	1828381	67769
132,0	2461733	73756

Tabela 43 - Dados das curvas de calibração do n-heptano (DP - desvio padrão).

massa (ng)	Área	DP
17,0	267354	22976
42,5	673446	15385
85,0	1432670	20975
127,5	2133210	69523
170,0	2950384	11900

Tabela 44 - Dados das curvas de calibração do ciclopentano (DP - desvio padrão).

massa (ng)	Área	DP
22,500	417998	10285
56,325	1093484	14785
112,650	2234735	13281
168,975	3390103	76787
225,300	4399000	160815

Tabela 45 - Dados das curvas de calibração do ciclohexano (DP - desvio padrão).

massa (ng)	Área	DP
23,4	455118	35350
58,5	1173578	40769
117,0	2432197	120535
175,5	3611141	31559
234,0	4958088	88374

Tabela 46 - Dados das curvas de calibração do benzeno (DP - desvio padrão).

massa (ng)	Área	DP
19,8	298213	7207
39,6	717414	30241
66,0	1277787	3335
132,0	2666983	25995
198,0	4149951	63580
264,0	5463834	225614

Tabela 47 - Dados das curvas de calibração do tolueno (DP - desvio padrão).

massa (ng)	Área	DP
19,6	292278	5973
39,2	710046	23476
65,3	1260717	14315
130,5	2613576	19437
195,8	4069845	48414
261,0	5385110	245235

Tabela 48 - Dados das curvas de calibração do etilbenzeno (DP - desvio padrão).

massa (ng)	Área	DP
19,5	281335	3883
39,0	688071	9427
65,0	1240543	36013
130,0	2566891	59622
195,0	3983063	116798
260,0	5298348	268070

Tabela 49 - Dados das curvas de calibração do o-xileno (DP - desvio padrão).

massa (ng)	Área	DP
20,0	286902	6087
40,1	704357	7163
66,8	1265292	38854
133,5	2608274	59767
200,3	4048167	118720
267,0	5396632	266739

Tabela 50 - Curva de calibração para o furfural (DP - desvio padrão)

massa (ng)	Área	DP
85,7	814727	36104
214,3	2023879	32793
428,6	4214120	54448
642,9	6419248	324608
857,2	8668077	89305
1714,4	16915432	297722

Tabela 51 - Curva de calibração do furfural a alta concentração (DP – desvio padrão).

massa (ng)	Área	DP
2610	24458827	1186655,462
4640	31686080	118365,4325
26100	255164311	1350867,56
52200	538532333	6332607

IIB – Tempos de extração**IIB.1 – Tempos de extração para a fibra de PDMS de 30 µm****Tabela 52** - Dados de tempo de extração do n-pentano para fibra de PDMS de 30 µm.

t_e (s)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (µg)	K_{fg}
15	45,5	189	80,3
30	44,8	189	79,1
120	46,5	189	82,0
240	46,2	189	81,5
480	45,6	189	80,4
900	44,6	189	78,8

Tabela 53 - Dados de tempo de extração do n-hexano para fibra de PDMS de 30 µm.

t_e (s)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (µg)	K_{fg}
15	42,5	66	215
30	42,5	66	215
120	44,5	66	225
240	43,3	66	219
480	44,1	66	223
900	43,5	66	220

Tabela 54 - Dados de tempo de extração do n-heptano para fibra de PDMS de 30 µm.

t_e (s)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (µg)	K_{fg}
15	45,7	27,2	561
30	45,6	27,2	559
120	47,2	27,2	579
240	45,8	27,2	562
480	47,5	27,2	582
900	47,3	27,2	580

Tabela 55 - Dados de tempo de extração do ciclopentano para fibra de PDMS de 30 µm.

t_e (s)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (µg)	K_{fg}
15	58,9	150,2	130,8
30	66,1	150,2	146,9
120	66,3	150,2	147,3
240	65,5	150,2	145,4
480	68,3	150,2	151,8
900	69,0	150,2	153,2

Tabela 56 - Dados de tempo de extração do ciclohexano para fibra de PDMS de 30 μm .

t_e (s)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
15	80,4	66	406
30	80,4	66	406
120	76,9	66	389
240	75,2	66	380
480	76,5	66	387
900	77,4	66	391

Tabela 57 - Dados de tempo de extração do benzeno para fibra de PDMS de 30 μm .

t_e (s)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
15	92,1	79,2	387,8
30	91,3	79,2	384,4
120	92,7	79,2	390,4
240	95,1	79,2	400,7
480	100,2	79,2	422,0
900	104,1	79,2	438,6

Tabela 58 - Dados de tempo de extração do tolueno para fibra de PDMS de 30 μm .

t_e (s)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
15	95,7	31,3	1020,0
30	96,6	31,3	1029,5
120	97,1	31,3	1034,8
240	99,0	31,3	1055,5
480	101,8	31,3	1085,1
900	100,7	31,3	1072,9

Tabela 59 - Dados de tempo de extração do etilbenzeno para fibra de PDMS de 30 μm .

t_e (s)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
15	146,6	20,81	2350,6
30	152,8	20,81	2449,4
120	152,3	20,81	2441,6
240	154,3	20,81	2474,2
480	156,0	20,81	2501,1
900	147,5	20,81	2363,8

Tabela 60 - Dados de tempo de extração do o-xileno para fibra de PDMS de 30 μm .

t_e (s)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
15	150,6	16	3139,6
30	154,7	16	3226,1
120	154,0	16	3210,4
240	157,0	16	3273,8
480	156,0	16	3253,3
900	146,9	16	3062,5

Tabela 61 - Tempo de extração do furfural para a fibra de PDMS de 30 μm .

t_e (s)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
30	507,3	87,0	1945,0
120	542,4	87,0	2079,7
240	541,9	87,0	2077,7
480	543,4	87,0	2083,5
900	562,2	87,0	2155,6

IIB.2 – Tempos de extração para a fibra de 85 μm de PA.**Tabela 62** - Dados de tempo de extração do n-pentano para fibra de PA de 85 μm .

t_e (min)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
10	24,1	252	8,1
20	24,2	252	8,1
60	24,9	252	8,3

Tabela 63 - Dados de tempo de extração do n-hexano para fibra de PA de 85 μm .

t_e (min)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
10	14,5	66	18,6
20	14,1	66	18,1
60	13,8	66	17,7

Tabela 64 - Dados de tempo de extração do n-heptano para fibra de PA de 85 μm .

t_e (min)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
10	40,7	68	50,6
20	39,7	68	49,3
60	41,2	68	51,2

Tabela 65 - Dados de tempo de extração do ciclopentano para fibra de PA de 85 μm .

t_e (min)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
10	59,1	225	22,2
20	57,6	225	21,6
60	58,1	225	21,8

Tabela 66 - Dados de tempo de extração do ciclohexano para fibra de PA de 85 μm .

t_e (min)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
10	63,4	156	34,3
20	91,3	156	49,5
60	90,2	156	48,9

Tabela 67 - Dados de tempo de extração do benzeno para fibra de PA de 85 μm .

t_e (min)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
10	145,4	79,2	155,2
20	146,6	79,2	156,5
60	142,2	79,2	151,7

Tabela 68 - Dados de tempo de extração do tolueno para fibra de PA de 85 μm .

t_e (min)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
10	123,6	31,3	333,7
20	123,2	31,3	332,6
60	115,4	31,3	311,5

Tabela 69 - Dados de tempo de extração do etilbenzeno para fibra de PA de 85 μm .

t_e (min)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
10	154,2	20,8	626,3
20	154,2	20,8	626,4
60	148,6	20,8	603,7

Tabela 70 - Dados de tempo de extração do o-xileno para fibra de PA de 85 μm .

t_e (min)	Massa extraída (ng)	Massa no gás (μg)	K_{fg}
10	165,7	16	875,2
20	171,2	16	904,2
60	157,6	16	832,3

IIC.1 – Coeficientes de partição fibra-gás para a fibra de PDMS de 30 μm **Tabela 71** - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o n-pentano na fibra de 30 μm de PDMS.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Massa extraída		K	DPK
	(ng)	massa gás (μg)		
25	45,6	189	80,4	0,3
35	35,4	189	62,4	1,1
40	50,3	315	53,3	1,3
45	36,0	252	47,6	0,8
50	31,2	252	41,3	0,7
60	24,9	252	33,0	0,2
80	19,2	315	20,3	0,2

Tabela 72 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o n-hexano na fibra de 30 μm de PDMS.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Massa extraída (ng)	massa gás (μg)	K	DPK
25	26,0	39,6	218,9	2,9
35	36,4	79,2	153,3	2,1
40	31,6	79,2	133	4,1
45	26,6	79,2	112	1,2
50	22,6	79,2	95,4	1,9
60	17,1	79,2	72,2	1,0
80	15,4	118,8	43,2	1,3

Tabela 73 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o n-heptano na fibra de 30 μm de PDMS.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Massa extraída (ng)	massa gás (μg)	K	DPK
25	96,8	54,4	593,6	21,3
35	65,5	54,4	401,9	8,7
40	50,4	54,4	309,1	12,5
45	46,2	54,4	283,4	8
50	37,2	54,4	228,2	2,3
60	28,2	54,4	172,8	1,2
80	18,1	68,0	89,0	1,3

Tabela 74 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o ciclopentano na fibra de 30 μm de PDMS.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Massa extraída (ng)	massa gás (μg)	K	DPK
25	63,9	150,2	142	4,9
35	48,4	150,2	107,4	2,3
40	38,3	150,2	85	0,9
45	38,1	150,2	84,7	1,7
50	30,2	150,2	67	1,6
60	23,1	150,2	51,2	0,6
80	21,7	225,3	32,2	1,4

Tabela 75 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o ciclohexano na fibra de 30 μm de PDMS.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Massa extraída (ng)	massa gás (μg)	K	DPK
25	92,8	78	396,9	4,3
35	65,2	78	278,7	3,1
40	53,0	78	226,8	2,1
45	47,4	78	202,7	1,7
50	38,2	78	163,3	3,6
60	27,8	78	118,9	4,4
80	16,8	78	71,8	2,7

Tabela 76 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o benzeno na fibra de 30 μm de PDMS.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Massa extraída (ng)	massa gás (μg)	K	DPK
25	98,0	79,2	412,6	4,9
35	69,4	79,2	292,3	4,2
40	58,2	79,2	245,1	5,7
45	51,8	79,2	218,3	3,1
50	45,1	79,2	189,8	1,2
60	53,6	132	135,5	4,2
80	40,2	158,4	84,6	0,1

Tabela 77 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o tolueno na fibra de 30 μm de PDMS.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Massa extraída (ng)	massa gás (μg)	K	DPK
25	99,5	31,3	1060,2	15,7
35	66,6	31,3	710,3	12,6
40	54,5	31,3	581	8,4
45	47,6	31,3	507,0	7,9
50	40,6	31,3	433	3,0
60	45,4	52,2	290,1	8,3
80	32,3	62,6	172,2	4,4

Tabela 78 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o etilbenzeno na fibra de 30 μm de PDMS.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Massa extraída (ng)	massa gás (μg)	K	DPK
25	153,5	20,8	2461,3	76,7
35	98,0	20,8	1572,3	45,2
40	78,0	20,8	1251	16,9
45	66,5	20,8	1066,4	17,3
50	55,6	20,8	891,4	10,0
60	58,6	34,7	563,5	14,7
80	38,0	41,6	304,5	6,2

Tabela 79 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o o-xileno na fibra de 30 μm de PDMS.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Massa extraída (ng)	massa gás (μg)	K	DPK
25	202,5	20,8	3247,4	117,9
35	126,4	20,8	2027,6	50,4
40	99,4	20,8	1593,6	10,2
45	84,8	20,8	1359,4	25,8
50	70,7	20,8	1133,5	16,5
60	73,2	34,7	703,9	17,4
80	47,0	41,6	376,6	17,9

IIC.2 – Coeficientes de partição fibra-gás para a fibra de PA de 85 μm

Tabela 80 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o n-pentano na fibra de 85 μm de PA.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Massa extraída (ng)	massa gás (μg)	K	DPK
50	24,2	252	8,1	0,2
60	30,4	378	6,8	0
70	34,0	504	5,7	0,3
80	28,6	504	4,8	0,1
90	30,6	630	4,1	0,1

Tabela 81 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o n-hexano na fibra de 85 μm de PA.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Massa extraída (ng)	massa gás (μg)	K	DPK
50	14,0	66	17,9	0,3
60	21,9	132	14,0	0,8
70	17,7	132	11,3	0,7
80	13,9	132	8,9	0,3
90	18,3	198	7,8	0,1

Tabela 82 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o n-heptano na fibra de 85 µm de PA.

T (°C)	Massa extraída		K	DPK
	(ng)	massa gás (µg)		
50	40,2	68	49,9	1,2
60	28,6	68	35,6	0,6
70	22,4	68	27,8	1,2
80	17,1	68	21,2	0,5
90	27,8	136	17,3	0,5

Tabela 83 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o ciclopentano na fibra de 85 µm de PA.

T (°C)	Massa extraída		K	DPK
	(ng)	massa gás (µg)		
50	57,5	225	21,6	1,2
60	45,3	225	17,0	0,6
70	35,4	225	13,3	1,2
80	21,3	180	10,0	0,5
90	21,6	225	8,1	0,5

Tabela 84 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o ciclohexano na fibra de 85 µm de PA.

T (°C)	Massa extraída		K	DPK
	(ng)	massa gás (µg)		
50	90,6	156	49,1	0,8
60	70,7	156	38,3	2
70	83,1	234	30,0	1,1
80	67,3	234	24,3	0,3
90	49,3	234	17,8	0,6

Tabela 85 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o benzeno na fibra de 85 µm de PA.

T (°C)	Massa extraída		K	DPK
	(ng)	massa gás (µg)		
50	150,4	79,2	160,5	4
60	109,5	79,2	116,8	1,7
70	83,5	79,2	89,1	1,9
80	62,8	79,2	67,0	0,7
90	64,0	105,6	51,2	3,3

Tabela 86 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o tolueno na fibra de 85 µm de PA.

T (°C)	Massa extraída		K	DPK
	(ng)	massa gás (µg)		
50	129,6	31,3	349,9	4
60	88,9	31,3	239,9	4
70	66,1	31,3	178,4	4,4
80	48,0	31,3	129,5	3,1
90	48,0	41,8	97,0	6,5

Tabela 87 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o etilbenzeno na fibra de 85 µm de PA.

T (°C)	Massa extraída		K	DPK
	(ng)	massa gás (µg)		
50	158,6	20,8	644,4	21,3
60	106,3	20,8	431,8	10,1
70	77,5	20,8	314,8	10,3
80	54,1	20,8	219,6	8,9
90	39,9	20,8	162,0	10,4

Tabela 88 - Dados para determinação do coeficiente de partição fibra gás para o o-xileno na fibra de 85 µm de PA.

T (°C)	Massa extraída		K	DPK
	(ng)	massa gás (µg)		
50	228,3	20,8	927,6	38,8
60	152,9	20,8	621,2	15,4
70	110,0	20,8	446,8	15,7
80	75,6	20,8	307,1	15,1
90	55,5	20,8	225,3	12,1

II.D – Tempos de Equilíbrio.

Tabela 89 - Tempos de equilíbrio para temperatura de 25 °C (massas iniciais e condições idênticas a dos experimentos de determinação de γ_{13}^{∞}).

Solute	Massa extraída (ng)		
	30 min	45 min	60 min
n-pentano	80,6	83,8	77,5
n-hexano	96,8	95,0	95,1
n-heptano	83,0	78,9	79,9
Ciclopentano	63,3	66,6	63,5
Ciclohexano	64,5	64,4	68,7
Benzeno	26,7	26,1	26,3
Tolueno	27,5	29,1	29,4
Etilbenzeno	28,5	30,6	28,0
o-xileno	22,8	23,5	23,1

Tabela 90 - Tempos de equilíbrio para temperatura de 45 °C (massas iniciais e condições idênticas a dos experimentos de determinação de γ_{13}^{∞}).

Soluto	Massa extraída (ng)		
	30 min	45 min	60 min
n-pentano	64,1	69,3	62,4
n-hexano	56,7	54,2	54,8
n-heptano	97,5	95,7	95,0
Ciclopentano	65,0	63,7	63,4
Ciclohexano	67,2	67,8	69,3
Benzeno	55,4	51,4	53,1
Tolueno	60,3	56,9	61,9
Etilbenzeno	60,1	61,5	60,5
o-xileno	53,5	55,0	51,5

IIE – Dados experimentais para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita dos hidrocarbonetos em furfural.

Tabela 91 - Dados do n-pentano para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.

T (°C)	Massa inicial (µg)	Massa de soluto extraída (ng)	DP	Massa de solvente extraída (ng)	DP
25	1890	80,6	3,2	9489,9	2415,4
35	1890	72,4	1,5	26787,0	6732,6
45	1890	66,7	2,9	45834,8	13959,7

Tabela 92 - Dados do n-hexano para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.

T (°C)	Massa inicial (µg)	Massa de soluto extraída (ng)	DP	Massa de solvente extraída (ng)	DP
25	2112	95,6	1,0	5705,60	122,9
35	1320	57,2	1,9	15135,1	3335,7
45	1320	54,5	1,9	21720,1	4750,1

Tabela 93 - Dados do n-heptano para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.

T (°C)	Massa inicial (µg)	Massa de soluto extraída (ng)	DP	Massa de solvente extraída (ng)	DP
25	1632	80,5	1,8	5602,1	1041,6
35	1700	84,4	0,6	21317,1	9932,3
45	2040	97,6	3,8	36768,9	13872,4

Tabela 94 - Dados do ciclopentano para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.

T (°C)	Massa inicial (µg)	Massa de soluto extraída (ng)	DP	Massa de solvente extraída (ng)	DP
25	2253	64,6	1,2	5850,9	647,4
35	2253	62,7	1,1	19949,8	7845,7
45	2253	64,3	1	36181,5	12711,0

Tabela 95 - Dados do ciclohexano para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.

T (°C)	Massa inicial (µg)	Massa de soluto extraída (ng)	DP	Massa de solvente extraída (ng)	DP
25	1872	65,9	2,5	6406,6	2219,1
35	2340	72,9	1,8	14241,5	6264,7
45	2340	67,8	0,9	31530,1	9672,8

Tabela 96 - Dados do benzeno para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.

T (°C)	Massa inicial (µg)	Massa de soluto extraída (ng)	DP	Massa de solvente extraída (ng)	DP
25	4400	26,1	0,5	5016,6	27,1
35	5280	37,3	2,6	11760,9	3301,6
45	5280	53,3	2	29736,4	3532,3

Tabela 97 - Dados do tolueno para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.

T (°C)	Massa inicial (µg)	Massa de soluto extraída (ng)	DP	Massa de solvente extraída (ng)	DP
25	4350	28,5	0,9	5267,9	110,5
35	5220	37,0	2,9	9888,2	2739,5
45	5220	56,4	5,2	35544,7	6182,1

Tabela 98 - Dados do etilbenzeno para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.

T (°C)	Massa inicial (µg)	Massa de soluto extraída (ng)	DP	Massa de solvente extraída (ng)	DP
25	4335	29,2	1,1	5092,4	41,5
35	5202	38,8	1,4	11671,1	2809,3
45	5202	60,7	0,7	36786,2	861,2

Tabela 99 - Dados do o-xileno para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita.

T (°C)	Massa inicial (µg)	Massa de soluto extraída (ng)	DP	Massa de solvente extraída (ng)	DP
25	4400	23,0	0,4	5548,6	433,9
35	5280	31,7	2,5	13975,2	7704,5
45	5280	53	1,6	37141,7	2930,6

ANEXO III – Gráficos.

III.A – Gráficos de tempo de extração.

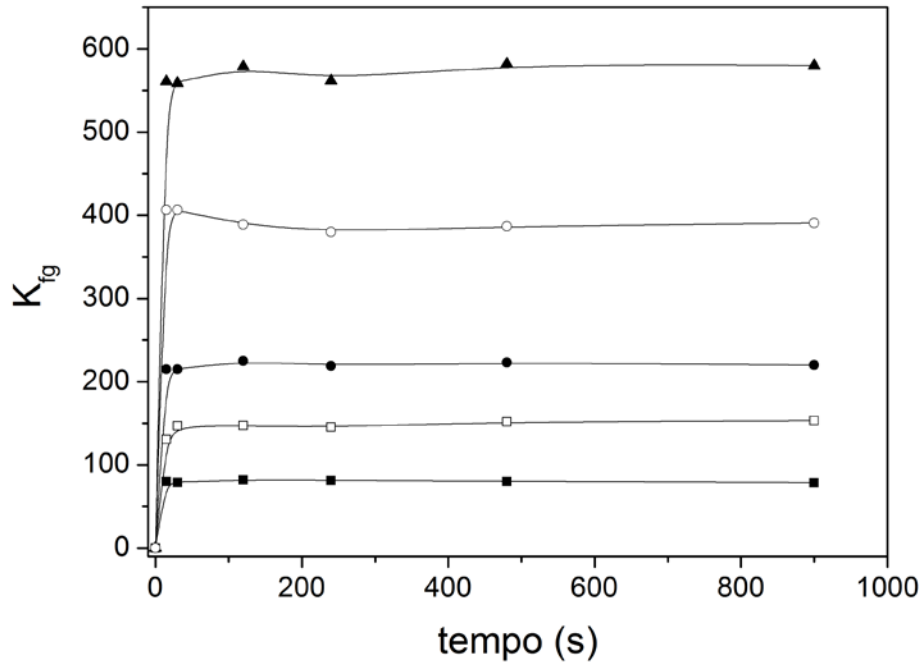


Figura 20 - Tempo de extração dos cicloalcanos e n-alcanos em fibra de SPME de PDMS 30 μm . ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.

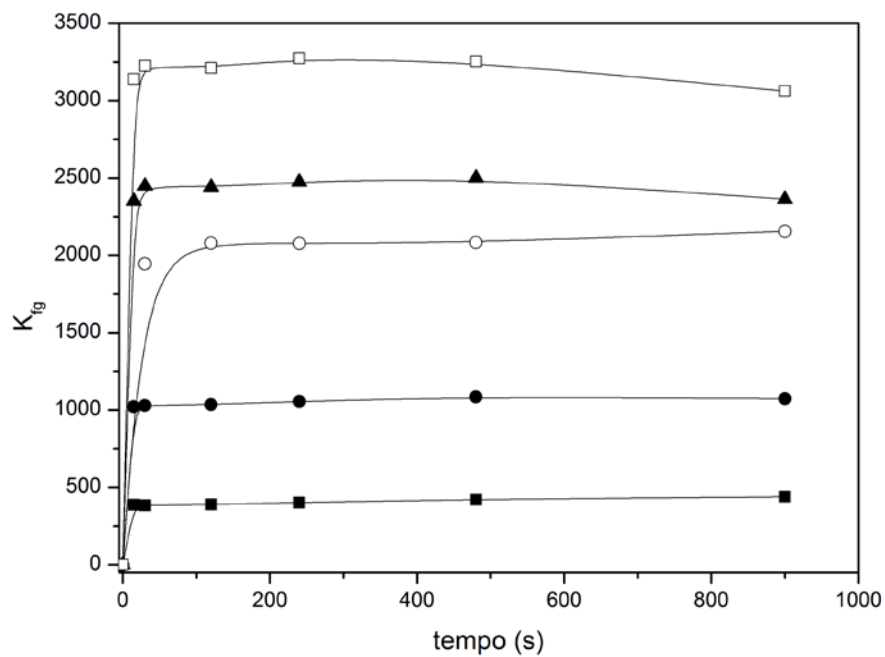


Figura 21 - Tempo de extração dos aromáticos e furfural em fibra de SPME de PDMS 30 μm . ■:benzeno; □: o-xileno; ●: tolueno; ○: furfural; ▲: etilbenzeno.

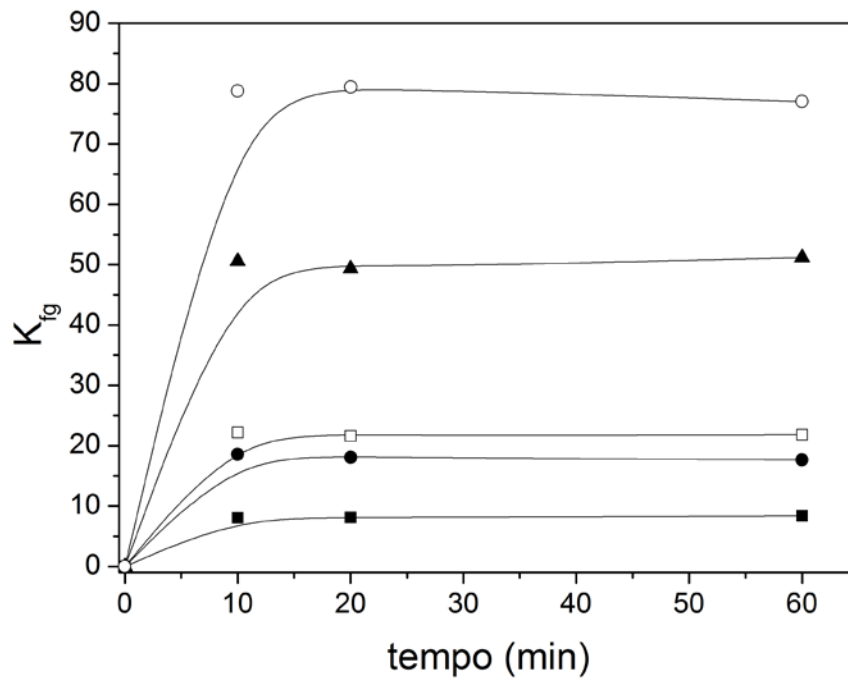


Figura 22 - Tempo de extração dos cicloalcanos e n-alcenos em fibra de SPME de PA 85 µm. ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.

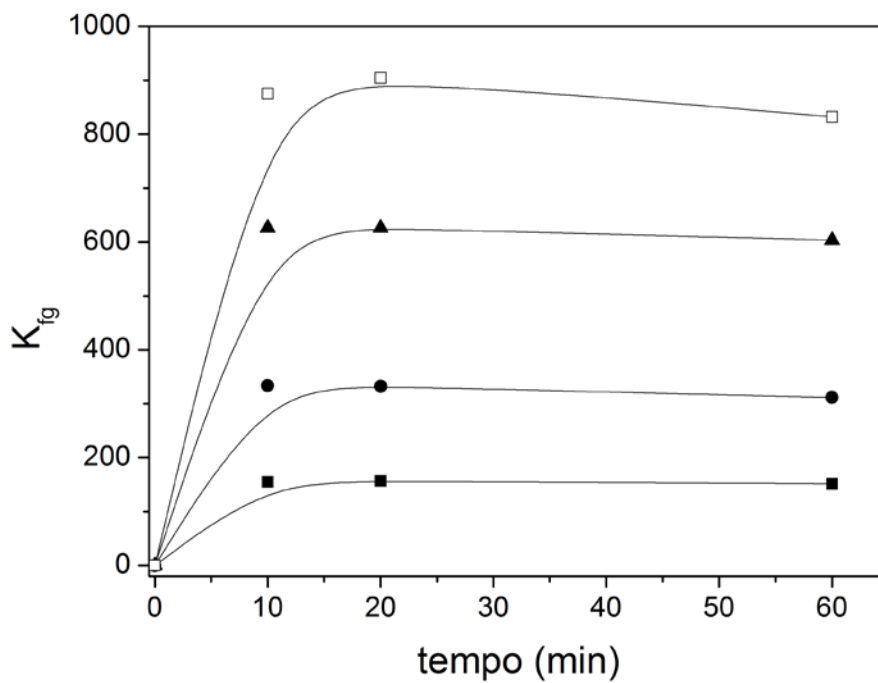


Figura 23 - Tempo de extração dos aromáticos em fibra de SPME de PA 85 µm. ■:benzeno; □: o-xileno; ●: tolueno; ▲: etilbenzeno.

III.B – Gráficos de $\ln(V_G^0) \times 1/T$

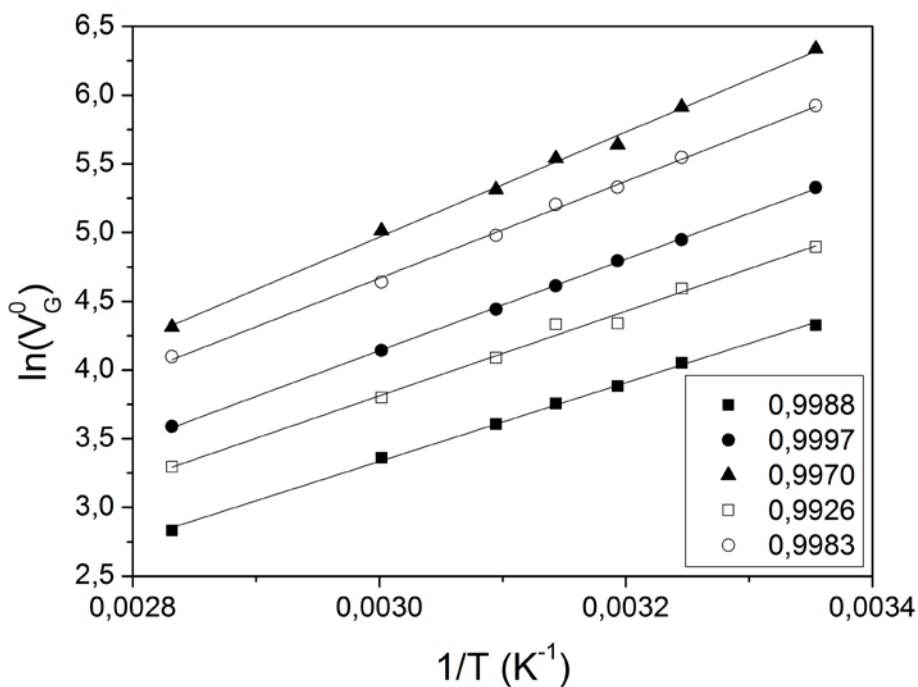


Figura 24 – Gráfico de $\ln(V_G^0) \times 1/T$ para o PDMS. ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.

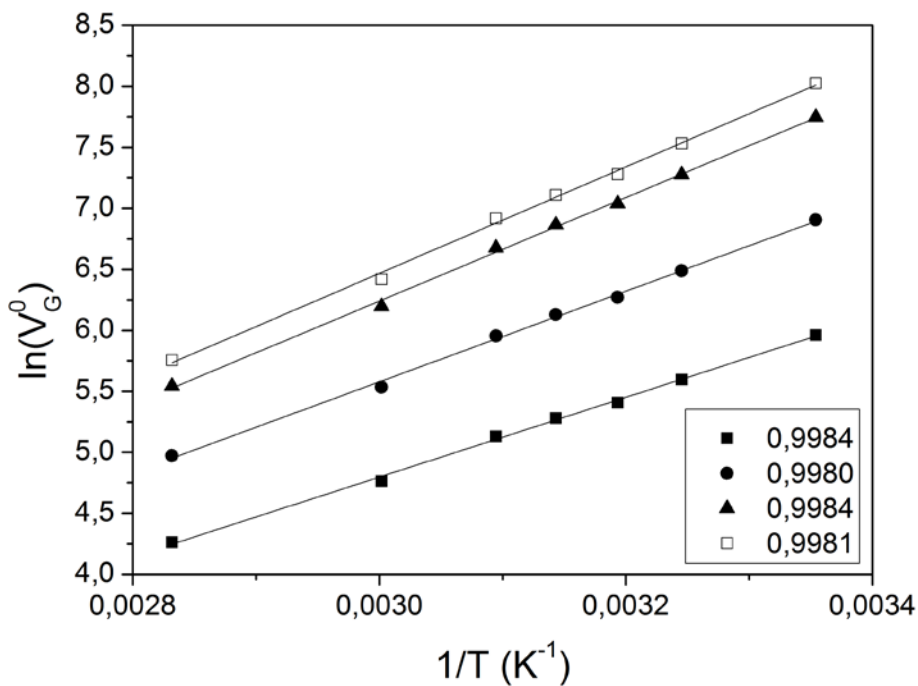


Figura 25 - Gráfico de $\ln(V_G^0) \times 1/T$ para o PDMS. ■:benzeno; □: o-xileno; ●: tolueno; ▲: etilbenzeno.

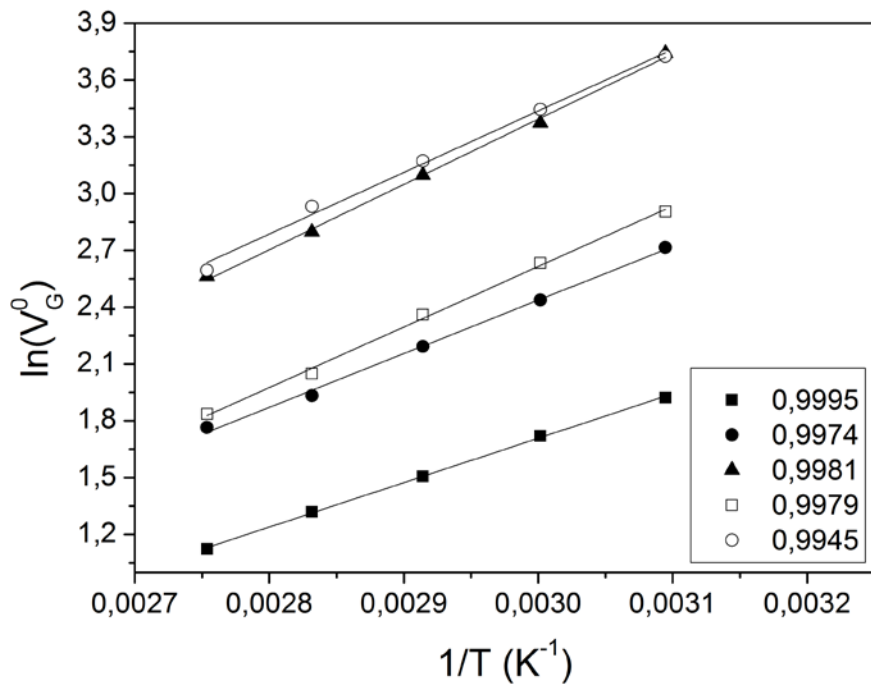


Figura 26 - Gráfico de $\ln(V_G^0) \times 1/T$ para o PA. ■:n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.

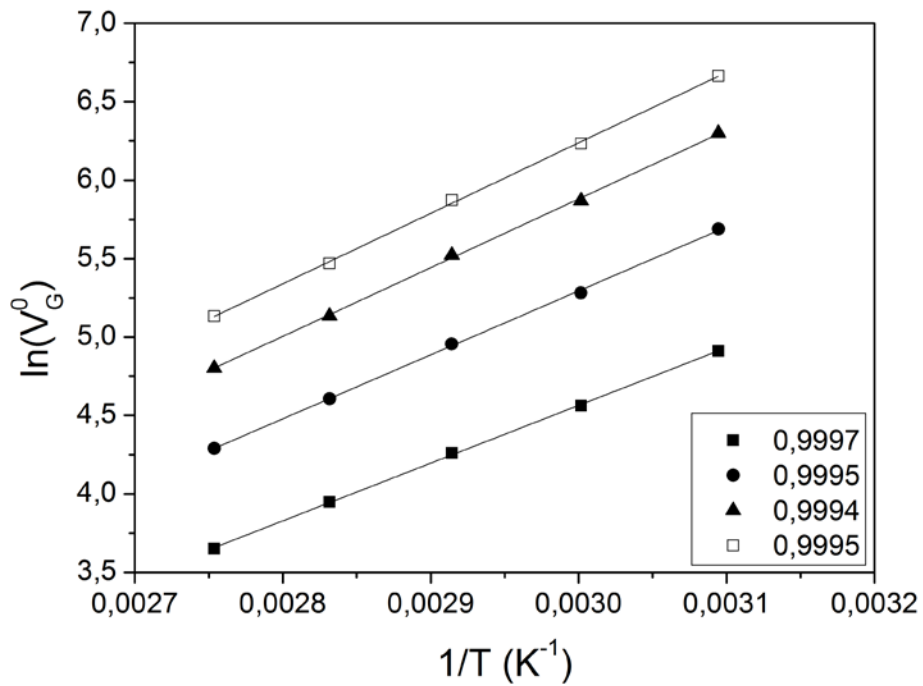


Figura 27 - Gráfico de $\ln(V_G^0) \times 1/T$ para o PA. ■:benzeno; □: o-xileno; ●: tolueno; ▲: etilbenzeno.

II.C – Gráfico de $\ln(\gamma_{13}^{\infty}) \times 1/T$ para metodologia 1.

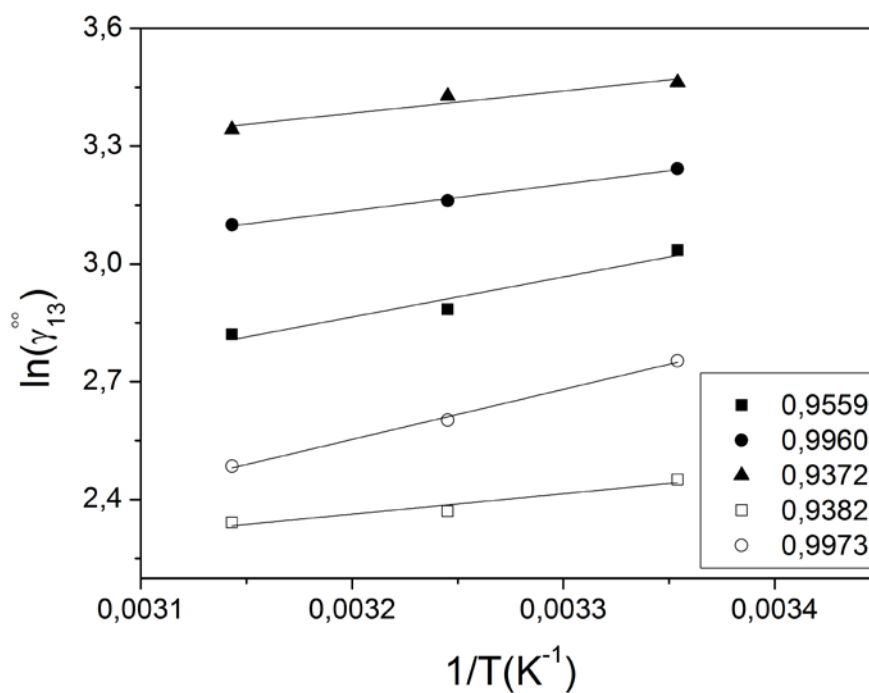


Figura 28 - Gráfico de $\ln(\gamma_{13}^{\infty}) \times 1/T$ em furfural utilizando a metodologia 1. ■: n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.

II.D – Gráfico de $\ln(\gamma_{13}^{\infty}) \times 1/T$ para metodologia 2.

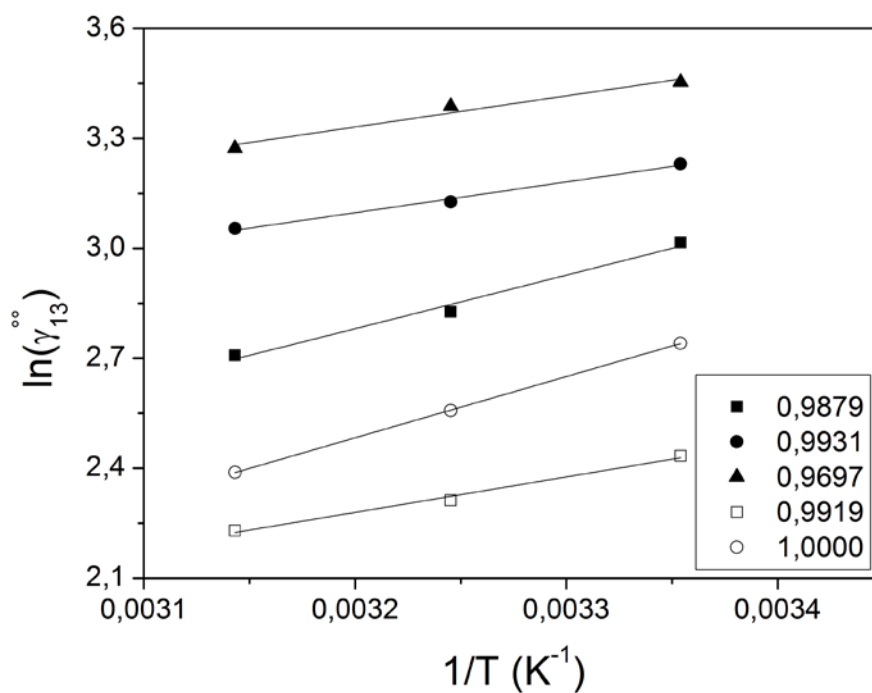


Figura 29 - Gráfico de $\ln(\gamma_{13}^{\infty}) \times 1/T$ em furfural utilizando a metodologia 2. ■: n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano.

II.E – Gráficos de $\ln(\gamma_{13}^{\infty}) \times 1/T$ para metodologia 3.

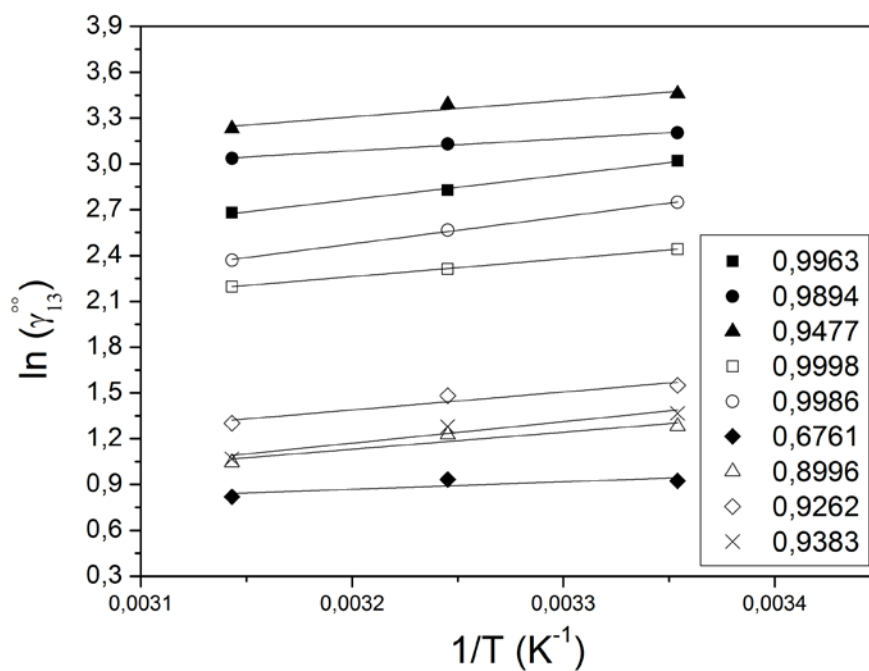


Figura 30 - Gráfico de $\ln(\gamma_{13}^{\infty}) \times 1/T$ em furfural utilizando a metodologia 3. ■: n-pentano; □: ciclopentano; ●: n-hexano; ○: ciclohexano; ▲: n-heptano; ◆: benzeno; △: tolueno; ◇: etilbenzeno; ×: o-xileno.

IV – Rotina em MATLAB para determinação de γ_{13}^{∞} utilizando a metodologia 3.

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO - UFRRJ%
%PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA      %%
%ALUNO: FILIPE ARANTES FURTADO                        %%
%ORIENTADOR: GERSON LUIZ VIEIRA COELHO               %%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%Rotina para cálculo dos valores de coeficiente de partição líquido-gás %%
%%quando ocorre invasão de líquido condensado em temperatura conhecida no%%
%%dispositivo de SPME.                                %%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%OBSERVAÇÃO: As unidades referentes a massa e volume devem ser as mesmas
%para cada variável. É recomendado microlitros para volume, nanogramas
%para massa e nanogramas por microlitro para densidade.

%Limpeza de memória e tela.
clc
clear all

%Temperaturas experimentais
T1=; %
T2=; %Inserir antes do ponto e vírgula as temperaturas experimentais 1, 2
T3=; %e 3

%Cálculo do inverso das temperaturas experimentais
inT1=1/T1;
inT2=1/T2;
inT3=1/T3;

%Construção do vetor dos inversos da temperatura
inT=[inT1 inT2 inT3];

%Temperaturas em que ocorre condensação (i.e. temperatura do topo do septo)
Tc1=; %Inserir antes do ponto e vírgula as temperaturas em que ocorre
Tc2=; %condensação nas temperaturas experimentais 1, 2 e 3.
Tc3=; %

%Cálculo do inverso das temperaturas de condensação
inTc1=1/Tc1;
inTc2=1/Tc2;
inTc3=1/Tc3;

%Frações volumétricas de solvente nas temperaturas estudadas
fi1=; %Inserir antes do ponto e vírgula as frações volumétricas de solvente
fi2=; %nas temperaturas 1, 2 e 3.
fi3=; %É possível utilizar a equação de Flory para o cálculo.

%Volumes da fase líquida, gasosa e revestimento da fibra de SPME
VL=; %
Vg=; %Inserir antes do ponto e vírgula os valores dos volumes da fase
Vf=; %gasosa, líquida e do revestimento polimérico da fibra de SPME.

%Coeficientes de Partição fibra-gás para o soluto
Kfg1=; %Inserir antes do ponto e vírgula os valores de coeficiente de
```

```

Kfg2=; %partição fibra-gás para o soluto estudado nas temperaturas T1, T2 e
Kfg3=; %T3.

%Massa inicial de soluto adicionada a célula de equilíbrio
n01=; %Inserir antes do ponto e vírgula os valores de massa inicial de
n02=; %nos experimentos ocorrendo nas temperaturas 1, 2 e 3.
n03=;

%Massa de soluto medida na extração por SPME
ns1=;
ns2=; %Inserir antes do ponto e vírgula a massa total de soluto analisada
ns3=; %por SPME nos experimentos ocorrendo nas temperaturas 1, 2 e 3.

%Massa de solvente medida na extração por SPME
nF1=;
nF2=; %Inserir antes do ponto e vírgula a massa de solvente extraída por
nF3=; %SPME e medida nos experimentos 1, 2 e 3.

%Densidade do solvente
roF=; %inserir antes do ponto e vírgula a densidade do solvente.

%Cálculo dos volumes de solvente que entra no dispositivo de SPME no
%momento da retração da fibra
Vc1=(nF1/roF)-((fi1*Vf)/(1-fi1));
Vc2=(nF2/roF)-((fi2*Vf)/(1-fi2));
Vc3=(nF3/roF)-((fi3*Vf)/(1-fi3));

%Contador iterativo da metodologia
i=1;

%Determinação dos coeficientes de partição utilizando o modelo 2
%(estimativa inicial)
KLg(i,1)=roF*(Kfg1*Vf*(n01-ns1)-ns1*Vg)/(ns1*(nF1+roF*VL)-n01*nF1);
KLg(i,2)=roF*(Kfg2*Vf*(n02-ns2)-ns2*Vg)/(ns2*(nF2+roF*VL)-n02*nF2);
KLg(i,3)=roF*(Kfg3*Vf*(n03-ns3)-ns3*Vg)/(ns3*(nF3+roF*VL)-n03*nF3);

%Construção do vetor ln(KLg)
H(i,:)=log(KLg(i,:));

%Regressão linear para determinação dos valores de KLg na temperatura de
%condensação
[r,m,b]=regression(inT,H(i,:));

ru(i)=r;
mu(i)=m;
bu(i)=b;

%Determinação dos valores de KLg nas temperaturas de condensação
KLgc(i,1)=exp(mu(i)*inTc1+bu(i));
KLgc(i,2)=exp(mu(i)*inTc2+bu(i));
KLgc(i,3)=exp(mu(i)*inTc3+bu(i));

%Contador principal "i" e auxiliar "j"
i=i+1;
j=i-1;

%Determinação de KLg utilizando a aproximação 3
KLg(i,1)=((Kfg1*Vf+KLgc(j,1)*Vc1)*(n01/ns1-1)-Vg)/VL;

```

```

KLg(i,2)=(Kfg2*Vf+KLgc(j,2)*Vc2)*(n02/ns2-1)-Vg)/VL;
KLg(i,3)=(Kfg3*Vf+KLgc(j,1)*Vc3)*(n03/ns3-1)-Vg)/VL;

%Cálculo das diferenças entre os valores de KLg calculados
Err1=abs(KLg(i,1)-KLg(j,1));
Err2=abs(KLg(i,2)-KLg(j,2));
Err3=abs(KLg(i,3)-KLg(j,3));

%Tolerância
eps=1e-7;

%Método Iterativo

while (Err1>eps) && (Err2>eps) && (Err3>eps)
    i=i+1;
    j=i-1;

    H(j,:)=log(KLg(j,:));
    [r,m,b]=regression(inT,H(j,:));
    ru(j)=r;
    mu(j)=m;
    bu(j)=b;

    KLgc(j,1)=exp(mu(j)*inTc1+bu(j));
    KLgc(j,2)=exp(mu(j)*inTc2+bu(j));
    KLgc(j,3)=exp(mu(j)*inTc3+bu(j));

    KLg(i,1)=(Kfg1*Vf+KLgc(j,1)*Vc1)*(n01/ns1-1)-Vg)/VL;
    KLg(i,2)=(Kfg2*Vf+KLgc(j,2)*Vc2)*(n02/ns2-1)-Vg)/VL;
    KLg(i,3)=(Kfg3*Vf+KLgc(j,1)*Vc3)*(n03/ns3-1)-Vg)/VL;

    Err1=abs(KLg(i,1)-KLg(j,1));
    Err2=abs(KLg(i,2)-KLg(j,2));
    Err3=abs(KLg(i,3)-KLg(j,3));

end

%resultados de KLg e KLgc
'KLg'
KLg(i,:)

```

V – Artigos envolvendo dados da dissertação publicados em periódicos

V.A – Química Nova. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE EM DILUIÇÃO INFINITA DE HIDROCARBONETOS EM FURFURAL A 298,15 K POR SPME–GC/FID.

Quím. Nova, Vol. 33, No. 9, 1905-1909, 2010

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE EM DILUIÇÃO INFINITA DE HIDROCARBONETOS EM FURFURAL A 298,15 K POR SPME–GC/FID

Filipe Arantes Furtado e Gerson Luiz Vieira 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 8/2/10; aceito em 25/6/10; publicado na web em 22/9/10

DETERMINATION OF ACTIVITY COEFFICIENT AT INFINITE DILUTION OF HYDROCARBONS IN FURFURAL AT 298.15 K THROUGH SPME–GC/FID. In this work a new method (SPME–GC/FID) was developed to analyze the activity of binary liquid mixtures. The purpose is to demonstrate that SPME is capable to be used to determinate activity coefficients at infinite dilution knowing the fiber properties, with a lower cost than the conventional methods encountered in literature such as GLC. The activity coefficients at infinite dilution in furfural for *n*-hexane, *n*-heptane and cyclohexane at 298.15 K was determined using SPME and deviations of literature data was about 7%.

Keywords: partition coefficients; activity coefficients; gas chromatography.

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 na 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 em maior quantidade que outros, definindo um parâmetro denominado seletividade, que consiste em uma relação entre os coeficientes de atividade em diluição infinita de dois solutos em um mesmo solvente a uma mesma temperatura.¹

Um destes fatores pode ser observado na indústria do petróleo, em que fenol ou furfural são empregados na remoção de compostos aromáticos polinucleados de óleos lubrificantes num processo denominado desaromatização. A presença destes compostos aromáticos prejudica a viscosidade do óleo produzido, quando este é submetido a variações de temperatura,² ou seja, este é um processo que necessita dos parâmetros acima citados para a seleção do solvente adequado.

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*),³⁻⁵ e absorção gasosa com gás inerte não solúvel (*Gas-Stripping*).^{5,6} Na técnica de GLC uma coluna cromatográfica com um suporte inerte é empacotada com um solvente líquido não volátil como fase estacionária. Em seguida, volumes reduzidos de soluto são injetados, de modo a se determinar o tempo de retenção do soluto no solvente utilizado como fase estacionária. O coeficiente de atividade na diluição infinita é determinado a partir

da aferição do tempo de retenção do soluto e de outras propriedades como temperatura e queda de pressão ao longo da coluna, fluxo de gás de arraste e massa de soluto na coluna. No caso do *gas-stripping* uma solução diluída de um sistema binário é alimentada em uma célula de equilíbrio com temperatura controlada. A partir desse ponto um gás inerte é borbulhado com fluxo constante a partir da base da célula e os componentes de interesse migram da fase líquida para a fase vapor. Atingindo o equilíbrio, medições constantes da composição na fase líquida e vapor são realizadas de modo a se determinar a taxa de retirada de um dos componentes da solução e, assim, determinar o coeficiente de atividade na diluição infinita.

Para sistemas poliméricos, os coeficientes de atividade em diluição infinita são determinados a partir dos coeficientes de partição soluto-polímero, sendo estes coeficientes determinados por métodos gravimétricos ou por cromatografia inversa.⁷ Na cromatografia inversa o material a ser analisado fica no interior de uma coluna cromatográfica, semelhante à fase estacionária polimérica de uma coluna capilar, e utiliza-se o método do índice de retenção linear em temperatura programada (IRLTP; LTPRI = *Linear Temperature-Programmed Retention Index*), que é análogo ao índice de Kovats.⁸

Estudos mostram as possibilidades e vantagens do uso de uma técnica alternativa, como SPME (*Solid Phase Microextraction*), para a determinação do coeficiente de partição.^{9,10}

SPME é uma microtécnica em que os processos de extração e pré-concentração de analitos ocorrem em dimensões não usuais. Seu dispositivo básico consiste em um fino bastão de fibra óptica de sílica fundida de 100 μm de diâmetro, contendo 10 mm de uma das extremidades recoberta com um polímero adsorvente (a fase estacionária) de diferentes espessuras e materiais como, por exemplo, o polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA) e o polidimetilsiloxano/divinilbenzeno (PDMS/DVB).¹¹ A SPME deve ser utilizada em conjunto com um equipamento analítico, de modo a quantificar o material extraído pelo polímero da fibra. Os equipamentos analíticos mais utilizados são o cromatógrafo a gás (CG; GC = *Gas Chromatograph*) ou a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE; HPLC = *High Performance Liquid Chromatography*).¹²

Neste trabalho foi desenvolvido um novo método de determinação para os coeficientes de atividade em diluição infinita, considerando-se o equilíbrio de três fases distintas em um sistema fechado contendo

*e-mail: coelho@ufrj.br

uma fase líquida, formada pela mistura solvente-soluto; uma fase gasosa, formada pela mistura vapor do solvente, vapor do soluto e um gás inerte; e, ainda, a fase polimérica da fibra de SPME. Foram também desenvolvidas equações análogas às já existentes na literatura, que possibilitaram o desenvolvimento do método e permitiram a comparação com métodos existentes e já estabelecidos na literatura para o sistema proposto.

Teoria

Para a determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita utilizando a SPME, é necessária a definição de um sistema fechado, contendo fase líquida, fase gasosa e fase estacionária polimérica da fibra de SPME, mostrado na Figura 1.

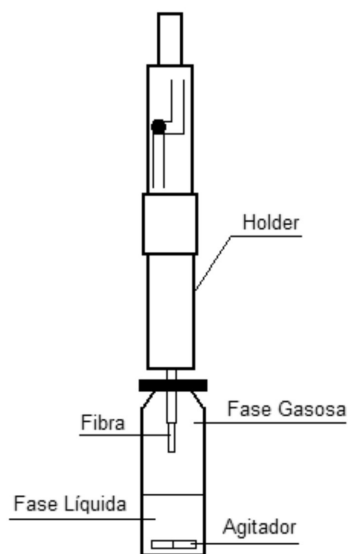


Figura 1. Esquema de um sistema fechado contendo: fase líquida, fase gasosa e a fibra de SPME

Os coeficientes de partição de um dado soluto entre as fases gasosa e polimérica, e entre as fases líquida e gasosa, podem ser determinados pelas Equações 1 e 2.

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

$$K_{lg} = \frac{C_L}{C_g} = \frac{n_1^L V_g}{V_L n_1^g} \quad (2)$$

onde K_{fg} é o coeficiente de partição entre o revestimento da fibra e a amostra gasosa, K_{lg} é o coeficiente de partição entre a fase líquida e a fase gasosa, C_L , C_f e C_g são as concentrações do soluto na fase líquida, no revestimento da fibra e na fase vapor, n_1^L , n_1^g e n_1^f são o número de moles de soluto na fase líquida, na fase gasosa e no revestimento da fibra, V_f , V_g e V_L são, respectivamente, os volumes do revestimento da fibra, da fase vapor e da fase líquida.

Quando o equilíbrio deste sistema é atingido, a concentração de soluto na fase gasosa será a mesma nas Equações 1 e 2; substituindo-se a Equação 2 na Equação 1 é obtida a Equação 3, que relaciona o coeficiente de partição líquido – vapor com o coeficiente de partição fibra – vapor.

$$K_{Lg} = \frac{C_L}{C_f} K_{fg} \quad (3)$$

Considerando-se o sistema fechado, o que implica em uma não variação da massa total com o tempo, pode-se realizar o balanço de massa para o soluto, como é mostrado na Equação 4, onde C_{L0} é a concentração inicial de soluto na fase líquida e n_1 é o número de moles totais do soluto no sistema.

$$n_1 = C_f V_f + C_L V_L + C_g V_g = C_{L0} V_L \quad (4)$$

Considerando-se constantes os volumes das fases gasosa, líquida e polimérica, visto que no equilíbrio a massa transferida da fase líquida para a fase vapor não altera de forma expressiva o volume do líquido, a Equação 4 pode ser reescrita, obtendo-se a Equação 5.

$$C_L = C_{L0} - C_f \frac{V_f}{V_L} - C_g \frac{V_g}{V_L} \quad (5)$$

Substituindo-se a Equação 1 e a Equação 5 na Equação 2, é obtida a Equação 6, que permite a determinação do coeficiente de partição líquido – vapor conhecendo-se as propriedades da fibra, o número de moles inicial de soluto na fase líquida (n_0^L) e o número de moles absorvidos/adsorvidos pelo revestimento polimérico.

$$K_{Lg} = \left[K_{fg} V_f \left(\frac{n_0^L}{n_1^f} - 1 \right) - V_g \right] \frac{1}{V_L} \quad (6)$$

Utilizando a Equação 7, uma modificação da equação proposta por Everett e Cruickshank, é possível determinar o coeficiente de atividade em diluição infinita.^{3,4} Onde n_2^L é o número de moles de solvente na fase líquida, P_1^{sat} é a pressão de saturação do soluto, R a constante dos gases, T a temperatura, B_{11} o segundo coeficiente de Virial do soluto e v_1^0 o volume molar do soluto.

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \left(\frac{n_2^L RT}{K_{Lg} P_1^{sat} V_L} \right) - \frac{P_1^{sat} (B_{11} - v_1^0)}{RT} \quad (7)$$

Para utilizar a Equação de Everett e Cruickshank em termos da densidade do solvente, basta substituir nesta a Equação 8, resultando na Equação 9, onde ρ_2^L é a densidade do solvente.

$$\frac{n_2^L}{V_L} = \frac{\rho_2^L}{M_2} \quad (8)$$

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \left(\frac{\rho_2^L RT}{K_{Lg} P_1^{sat} M_2} \right) - \frac{P_1^{sat} (B_{11} - v_1^0)}{RT} \quad (9)$$

PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes de grau analítico utilizados foram obtidos de Vetec Química Fina Ltda sendo estes *n*-hexano, *n*-heptano, ciclohexano, furfural e metanol, que tiveram suas purezas comprovadas por análises de cromatografia gasosa, sendo maiores que 99,3% para todos os solventes. A fibra de PDMS (polidimetilsiloxano) de espessura 30 μm foi obtida de Supelco. O cromatógrafo a gás utilizado para análise foi um GC-2010 Shimadzu equipado com detector de ionização em chama (DIC; FID = Flame Ionization Detector), neste foi utilizada uma coluna capilar HP-Innowax (polietileno glicol reticulado; *crosslinked PEG*) de dimensões 60 m x 0,32 mm x 0,25 μm ; o *liner* utilizado foi obtido de SGE Analytical Science Pty Ltd e possui diâmetro interno de 0,75 mm (próprio para SPME), o gás de arraste utilizado foi hélio ultrapuro (99,999%). Frascos âmbar de 40 mL com septo de PTFE/silicone foram utilizados para o confinamento e estudo das misturas líquidas.

Todas as análises foram conduzidas com iguais condições cromatográficas, sendo a pressão no injetor mantida constante a 123,6 kPa. Para as análises de injeção de amostra líquida o injetor foi mantido em modo *splitless*. Foram realizados testes de modo a determinar o tempo necessário para que toda a massa de soluto do injetor fosse transferida para a coluna cromatográfica. O tempo determinado foi 0,5 min, em seguida a válvula *split/splitless* foi aberta. Para as análises por SPME a válvula *split/splitless* foi aberta após 4 min para garantir total transferência da massa de soluto e solvente extraída pela fibra. Em todas as análises a válvula de purga foi mantida fechada, de modo a prevenir qualquer perda de amostra injetada. As temperaturas no injetor e detector foram mantidas a 250 °C. A temperatura inicial da coluna foi 75 °C sendo mantida por 4 min, elevando-se a 150 °C a uma taxa de aquecimento de 15°C.min⁻¹, mantendo-se nesta temperatura por mais 6 min.

As fibras de SPME utilizadas foram condicionadas no injetor do cromatógrafo a gás na temperatura de 250 °C por 30 min.

As curvas padrão foram construídas pela injeção de 1 µL de soluções padrão em metanol dos componentes com concentrações que variaram de 16,5 a 170 ng/µL.

Os tempos de extração foram determinados preparando-se amostras gasosas pela injeção de 0,2 a 1 µL de soluções metanólicas dos solutos em frascos âmbar de 40 mL vedados com septo PTFE/silicone. A temperatura no interior dos frascos foi mantida constante por um banho termostático (Lauda, modelo RM 6B) com precisão de 0,1 K. Depois de injetada a amostra e a temperatura ter sido mantida constante, a fibra foi exposta no interior do recipiente por tempo determinado e, em seguida, levada ao injetor do cromatógrafo a gás para a quantificação de material extraído. Os experimentos foram realizados aumentando-se o tempo de exposição até que a massa extraída não variasse mais com o tempo, ou seja, o equilíbrio foi alcançado. O tempo de dessorção adotado foi 4 min com o objetivo de pré-condicionamento da fibra no intervalo dos experimentos e para garantir a total dessorção de eventuais contaminantes.

Para a determinação dos coeficientes de partição entre a fase polimérica de PDMS da fibra de SPME e o soluto na fase gasosa a 298,15 K (25 °C) foram preparadas amostras gasosas dos solutos, de forma análoga às amostras preparadas para determinação dos tempos de extração. A fibra foi exposta na amostra durante o tempo de extração previamente determinado e, então, levado ao injetor do cromatógrafo a gás para quantificação do material extraído.

A determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita foi realizada pelo preparo de soluções de hidrocarbonetos em furfural, em frações molares que variaram de 0,00015 a 0,00025. Para cada uma das soluções tomou-se uma alíquota de 10 mL. Estas foram postas separadamente em frascos âmbar de 40 mL que, em seguida, foram fechados com tampa e septo de PTFE/silicone. Os frascos foram submetidos à agitação por tempos de 30, 45 e 60 min separadamente, de modo a se determinar o tempo de equilíbrio. Após a agitação a temperatura do sistema foi mantida a 25°C por 45 min utilizando um banho termostático. Em seguida, a fibra foi exposta no headspace da amostra e depois exposta no injetor do cromatógrafo a gás para a quantificação da massa extraída. O coeficiente de partição entre a fase líquida e a fase gasosa foi determinado pela Equação 6 e o coeficiente de atividade em diluição infinita foi determinado pela Equação 9.

As pressões de vapor dos solutos a 298,15 K foram calculadas pela Equação de Wagner (Equação 10). As constantes para o soluto podem ser encontradas na literatura.¹³

$$\ln\left(\frac{P^{vap}}{P_c}\right) = \frac{A(1-Tr) + B(1-Tr)^{1,5} + C(1-Tr)^3 + D(1-Tr)^6}{Tr} \quad (10)$$

onde Tr é a temperatura reduzida do soluto e Pc a pressão crítica do soluto.

O segundo coeficiente de Virial foi calculado para cada soluto pelo método de Tsonopoulos^{14,15} que propôs:

$$z = 1 + \left(\frac{B_{ii}P_c}{RT_c}\right)\frac{P_r}{T_r} = z^{(0)} + wz^{(1)} \quad (11)$$

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 $B_{ii}P_c/RT_c$ é adimensional, tem-se:

$$\frac{B_{ii}P_c}{RT_c} = F_w(T_r) = b^{(0)}(T_r) + wb^{(1)}(T_r) \quad (12)$$

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.¹⁴

$$b^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,330}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (13)$$

$$b^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8} \quad (14)$$

Foi determinada a razão de solvente absorvida pelo revestimento da fibra pela Equação 15, de modo a controlar um possível inchamento deste revestimento.

$$\%(inchamento) = \frac{m_{solv}}{\rho_f V_f} \cdot 100 \quad (15)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As equações da reta obtidas pela curva padrão para os componentes analisados e os coeficientes de determinação (R^2) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Dados das curvas padrão

Componente	Equação da reta ($y = ax + b$)		R^2
	a	b	
<i>n</i> -Hexano	18556	-27832	0,9998
<i>n</i> -Heptano	17482	-54002	0,9995
Ciclo-hexano	17566	-75905	0,9977
Furfural	7662	-343971	0,9958

Os valores de B_{11} , P_1^{sat} e v_1° são apresentados na Tabela 2. Os valores de v_1° foram obtidos da literatura.¹

Tabela 2. Valores das propriedades dos solutos a 298,15 K

Soluto	B_{11} (cm ³ /mol)	v_1° (cm ³ /mol)	P_1^{sat} (Pa)
<i>n</i> -Hexano	-1973	131,6	20152
<i>n</i> -Heptano	-3037	147,5	6073
Ciclo-hexano	-1884	108,7	13039

Os tempos de extração determinados para cada soluto são apresentados na Tabela 3. Após a dessorção a fibra foi exposta no injetor do cromatógrafo para se verificar a possibilidade de material não dessorvido, o que mostrou uma não variação da linha de base, indicando a ausência de material não dessorvido.

Tabela 3. Tempos de extração dos solutos

Soluto	Fibra	Massa injetada (µg)	Tempo de extração (min)
<i>n</i> -Hexano	PDMS 30 µm	66,0	2,00
<i>n</i> -Heptano	PDMS 30 µm	27,2	2,00
Ciclo-hexano	PDMS 30 µm	39,0	2,00

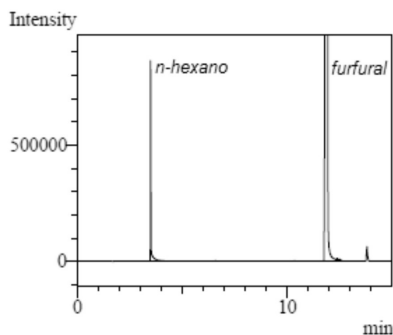
Os valores dos coeficientes de partição entre o PDMS e soluto na fase gasosa são confrontados com os resultados da literatura e estes são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Coeficientes de partição soluto (gás) – PDMS a 298,15 K comparados com os valores da literatura

Soluto	$K_{298,15}$			
	SPME (este trabalho)	SPME ¹⁶	LTPRI ⁸	GLC ¹⁷
<i>n</i> -Hexano	213	170	215	166
<i>n</i> -Heptano	609	-	565	451
Ciclo-hexano	408	-	-	-

Pode-se notar que alguns valores de coeficientes de partição se distanciam dos valores encontrados na literatura, porém estes desvios não são expressivos. Ainda é possível afirmar que mesmo apresentando desvios, os valores dos coeficientes de partição podem variar de acordo com a técnica utilizada para sua determinação, como pode ser visto na literatura.^{8,16,17}

A Figura 2 mostra um típico cromatograma da extração por SPME na fase vapor (*headspace*) em um recipiente contendo uma mistura líquida de *n*-hexano e furfural.

**Figura 2.** Cromatograma do *n*-hexano e furfural extraídos por SPME

Os coeficientes de atividade na diluição infinita determinados pela técnica de SPME são mostrados na Tabela 5 e confrontados com os dados da literatura. Os desvios entre os métodos foram calculados pela Equação 16.

$$\text{Desvio}(\%) = \frac{|\gamma_{Lit.}^{\infty} - \gamma_{SPME}^{\infty}|}{\gamma_{Lit.}^{\infty}} \cdot 100 \quad (16)$$

onde $\gamma_{Lit.}^{\infty}$ é o coeficiente de atividade encontrado na literatura e γ_{SPME}^{∞} é o coeficiente determinado pela técnica de SPME.

CONCLUSÃO

Tendo por base os valores encontrados para os coeficientes de atividade em diluição infinita, é possível afirmar que a SPME é uma

Tabela 5. Coeficientes de atividade na diluição infinita comparados com os valores da literatura

Soluto	γ_i^{∞}			
	SPME	Literatura	Desvio (%)	Referência
<i>n</i> -Hexano	25,2 ± 0,3	30,0 ± 1,8	16,00	GLC ¹⁸
		26,0 ± 0,5	3,10	Gas Stripping ¹⁸
		28,5 ± 1,7	11,58	GLC/Gas Stripping ¹⁹
Ciclohexano	14 ± 0,6	27,8 ± 1,7	9,35	GLC ¹
		17,5 ± 0,4	20,0	GLC ¹⁸
		14,0 ± 0,3	0,00	Gas stripping ¹⁸
<i>n</i> -Heptano	31,9 ± 0,7	13,6 ± 0,5	2,94	GLC ¹
		33,4	4,49	GLC ¹

técnica válida para a determinação destes coeficientes, pois mesmo com as aproximações feitas os resultados foram satisfatórios, obtendo-se um desvio médio dos valores da literatura de 7%. Apenas dois resultados diferem da literatura com desvios de 16% para o *n*-hexano e 20% para o ciclo-hexano. Contudo, estes coeficientes podem ser considerados válidos, visto que entre os próprios resultados da literatura há discrepâncias maiores. Além disso, a SPME é uma técnica mais simples de ser implementada e utilizada do que técnicas como o GLC e o *gas-stripping*.

Algumas limitações foram observadas na utilização da técnica de SPME para a determinação destes coeficientes. Uma destas é a possibilidade de inchamento do revestimento polimérico da fibra de SPME, que quando retraída pode ocasionar a raspagem deste material ou mesmo a quebra da fibra. Logo, não é recomendável utilizar solventes cuja afinidade pela fibra seja demasiadamente alta. Tal observação mostra que na determinação do coeficiente de atividade em solvente polar faz-se necessária uma fibra apolar, o que limita a utilização da técnica a sistemas de polaridades opostas, no qual a fibra tem a mesma característica de polaridade do soluto. Mesmo com a limitação observada, a técnica de SPME ainda pode ser vista de modo vantajoso se comparada à técnica de GLC, que é utilizada apenas para solventes não voláteis. A evolução da tecnologia de fabricação das fibras de SPME com materiais de polaridades e espessuras distintas permitirá que se determine o coeficiente de atividade em qualquer sistema de polaridades opostas, mesmo que ambos sejam voláteis. Isto vai possibilitar a obtenção dos extremos de diluição para cada componente e a imediata determinação de parâmetros de modelos matemáticos que descrevam o equilíbrio de fases como, por exemplo, o modelo de Wilson, cujas constantes (Λ_{ij} e Λ_{ji}) são independentes da composição. Com estas constantes é possível o cálculo de coeficientes de atividade em quaisquer outras composições. Por exemplo, usando as equações de Wilson na diluição infinita, temos $\ln \gamma_i^{\infty} = -\ln \Lambda_{ij} + 1 - \Lambda_{ji}$ e $\ln \gamma_j^{\infty} = -\ln \Lambda_{ji} + 1 - \Lambda_{ij}$. Dispondo de valores experimentais de γ_i^{∞} e γ_j^{∞} , determinam-se imediatamente as constantes de Wilson, características das interações entre os componentes *i* e *j* em solução.

Outro fator importante a ser analisado é a fração mássica de solvente absorvido pelo revestimento. Uma fração de solvente que represente mais de 1% da massa do revestimento pode alterar os coeficientes de partição reais entre um soluto e este mesmo revestimento; isto se dá por interações entre os componentes adsorvidos/absorvidos.²⁰ Uma forma de minimizar a quantidade de solvente extraída seria utilizar fibras com espessuras menores, visto que quanto menor a espessura do revestimento polimérico menor será o tempo de equilíbrio entre soluto e revestimento.

Em todas as medições foram observadas frações de solvente que representavam entre 4 e 4,5% da massa do revestimento, porém foi

observado que este solvente não interferiu nos coeficientes de partição, visto os baixos desvios dos valores de coeficientes de atividade da literatura.

REFERÊNCIAS

1. Letcher T. M.; Kozłowska, M. K.; Zelasna, U. D.; *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 37.
2. Mariano, J. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2001.
3. Cruickshank, A. J. B.; Gainey, B. W.; Hicks, C. P.; Letcher, T. M.; Moody, R. W.; Young, C. L.; *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 1014.
4. Everett, D. H.; *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 1637.
5. Bao, J. B.; Han, S. J.; *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *112*, 307.
6. Haimi, P.; Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J. P.; Aittamaa, J.; Keskinen, K. I.; *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *243*, 126.
7. Berezkin, V. G.; Alishoyev, V. R.; Nemirovskaya, I. B.; *Gas chromatography of polymers*, Elsevier: Amsterdam, 1977.
8. Martos, P. A.; Sarullo, A.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 402.
9. Zhang, Z.; Pawliszyn, J.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17648.
10. Fonseca, D. B.; Coelho, G. L. V.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1606.
11. Valente, A. L. P.; Augusto, F.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 523.
12. Gaurav; Kaur, V.; Kumar, A.; Malik, A. K.; Rai, P. K.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 691.
13. Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.; *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill: New York, 1988.
14. Tsonopoulos, C.; *AIChE J.* **1974**, *20*, 263.
15. Gmehling, G.; Kolbe, B.; *Thermodynamik*; George Thieme Verlag: Stuttgart, 1988, cap. 2.
16. Martos, P. A.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 206.
17. Kloskowski, A.; Chrzanowski, W.; Pilarczyk, M.; Namiesnik, J.; *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 21.
18. Santacesaria, E.; Berlendis, D.; Carrà, S.; *Fluid Phase Equilib.* **1979**, *3*, 167.
19. Deal, C. H.; Derr, E. L.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1964**, *3*, 394.
20. Pawliszyn, J.; *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley-VHC: New York, 1997.



Determination of infinite dilution activity coefficients using HS-SPME/GC/FID for hydrocarbons in furfural at temperatures of (298.15, 308.15, and 318.15) K

Filipe Arantes Furtado, Gerson Luiz Vieira Coelho*

Laboratory of Separation Processes, Department of Chemical Engineering, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 October 2011
Received in revised form 11 January 2012
Accepted 19 January 2012
Available online 30 January 2012

Keywords:

Solid phase microextraction
Partition coefficient
Swelling rate
Chromatography
Optical microscopy

ABSTRACT

A new methodology using the headspace solid phase microextraction (HS-SPME) technique has been used to evaluate the infinite dilution activity coefficient (γ_{12}^{∞}) of nine hydrocarbons (alkanes, cycloalkanes, and aromatics) in furfural solvent. The main objective of this study was to validate a faster and lower cost methodology expanding the use of HS-SPME to determine infinite dilution activity of solutes in organic solvents. Two approaches were proposed for the determination of γ_{12}^{∞} in order to use this technique (HS-SPME). In addition, the fiber–gas partition coefficients (K_{fg}) for each analyte at each of the studied temperatures were determined. The activity and partition coefficients have been reported at temperatures of (298.15, 308.15, and 318.15) K. The data were compared with the literature infinite dilution data determined by other methods such as liquid–gas chromatography (GLC) and gas stripping. Partial molar excess enthalpies of mixing at infinite dilution for each solute have been determined. The fibers were tested before and after each experiment, using statistical methods to ensure that their properties do not change during the experiments. The fibers were also analyzed by optical microscopy to evaluate possible surface damage by comparing them with new fibers. The activity coefficient values correlated well with the data in the literature and showed average deviations less than 10%.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

At infinite dilution, a molecule of a solute is completely surrounded by solvent molecules. In this conformation, the maximum non-ideality is generally indicated and the behavior of the solute is defined by the infinite dilution activity coefficient (γ_{12}^{∞}) [1,2]. The knowledge of γ_{12}^{∞} allows the determination of various thermodynamic parameters of industrial and theoretical importance [3,4]. Knowing the γ_{12}^{∞} of each component in the other in a binary mixture allows the determination of binary interaction parameters of activity coefficient models and adjustment of the binary interaction parameters in equations of state [3,4]. These parameters can be used to make predictions of (vapor + liquid) equilibrium over all ranges of compositions in a given temperature. The importance of activity coefficients at infinite dilution in the industry is reflected in projects involving thermal separation processes such as liquid–liquid extractions, azeotropic distillation, stripping process, and other types of processes where high purity products are necessary [5–7]. An example of this application is in the use of furfural, an extraction solvent and a byproduct from sugarcane bagasse. In the petroleum industry, furfural is used in the extraction of

aromatic compounds from lubricating oils. The presence of aromatics can cause changes in viscosity when the final product is exposed to temperature variation. The knowledge of γ_{12}^{∞} is necessary for the complete removal of these undesired compounds [8,9].

Many techniques are described in the literature for the determination of γ_{12}^{∞} , however, all the methods present limitations that prevent their use in various types of systems. Gas–liquid chromatography (GLC) is the most used of these techniques and is ideal for the determination of γ_{12}^{∞} in non-volatile or low volatile solvents [1,10]. Currently, most of the activity coefficient data in the literature are reported for ionic liquids through the GLC technique because the results are precise and relatively easy to obtain [11–14]. The disadvantage of this technique lies in the difficulty or impossibility to determine both limiting values of infinite dilution activity coefficients of binary mixtures [1,10]. Other techniques used are inert gas stripping and differential ebulliometry [15,16]. The inert gas stripping presents the key advantage of determination of infinite dilution activity coefficients for many compounds on a single experiment; however, this technique is only suitable for systems with high relative volatility. On the other hand, the differential ebulliometry technique is suitable for determination of limiting values of activity coefficients of both components in a binary mixture; nevertheless, the experimental apparatus is difficult to operate for most of the highly non ideal systems [1,10,15,16].

The most common method to measure infinite dilution activity coefficients for polymeric systems is frequently called as the gas

* Corresponding author. Address: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR 465, Km 7, Seropédica, Rio de Janeiro, CEP: 23.890-000, Brazil. Tel.: +55 (21) 3787 3742; fax: +55 (21) 3787 3750.
E-mail address: coelho@ufrj.br (G.L.V. Coelho).

chromatography method, inverse gas chromatography, or gas-liquid chromatography [17–20]. This method uses the partition coefficients or specific retention volumes of solute (V_N) to determine the activity coefficient. The material to be analyzed (polymeric stationary phase) is coated inside a gas chromatography column. The retention times of solute and a non-sorbed compound in an isothermal run are measured, allowing the determination of the partition coefficient and specific retention volume between the solute and polymeric phase [17,20]. There are other methods to determine partition coefficients [21–25]. One of these methods uses the Linear Temperature Programmed Retention Index (LTPRI) approach. The LTPRI technique allows the determination of many partition coefficients on a single chromatographic run. The logarithms of the partition coefficient of homologous series of hydrocarbons are linearly related to its LTPRI number (by definition, 100 times the number of carbon atoms). For any other compound, only the LTPRI number is necessary to estimate the partition coefficients using the linear regression of the curve that correlates the logarithm of partition coefficients and LTPRI number [22].

Solid phase microextraction (SPME) is a technique of extraction and concentration of analytes for posterior analysis on analytical equipment such as gas chromatography (GC) or high performance liquid chromatography (HPLC). SPME uses a fine silica rod, 110 μm long, coated with a polymeric coating to extract and concentrate target analytes present in a matrix. The critical component of SPME fibers is the material of the coatings. These coatings have specific characteristics, like thickness and polarity, that directly influences the kinetics of extraction [26,27].

In the past few years, researchers showed that SPME can be used to determine partition and activity coefficients in polymeric systems and activity coefficients at infinite dilution of solutes in non-polymeric and non-organic liquid solvents such as water [28,29]. Other studies tried to extent the application of this technique in high concentrated and complex matrices by evaluating possible changes in the sorption characteristics of the SPME fibers [30,31].

In this study, in a continuation of a previous project [2], the goal is to extent the headspace SPME (HS-SPME) for the determination of infinite dilution activity coefficients of solutes in organic solvents with accuracy, easiness, and lower costs than the conventional methods. Two approaches are presented here to determine the activity coefficients in organic solvents using SPME. The values of γ_{12}^{∞} and partial molar excess enthalpies at infinite dilution of nine hydrocarbons in furfural were determined and compared with literature data. Statistical tests and optical microscopy analysis were performed to assure reproducibility and measure possible structural damages to fibers caused by high swelling rates. Characteristics of the technique such as advantages, limitations, and result deviations from data reported in the literature were also evaluated.

2. Theoretical basis

The definition of a closed system containing a liquid phase, a gaseous phase, and the polymeric phase of the SPME fiber is necessary for the determination of the infinite dilution activity coefficient by headspace SPME (HS-SPME) as showed in figure 1.

The definition of a closed system implies that the total amount of solute will be distributed between the gas, liquid, and polymeric phases. It means that the total mass of solute (n_1^T) is equal to the initial mass of solute (n_1^0)

$$\frac{dn_1^0}{dt} = \frac{dn_1^T}{dt} = 0 \quad \therefore n_1^0 = n_1^T \quad (1)$$

The liquid–gas (K_{Lg}) and fiber–gas partition coefficient (K_{fg}) can be determined by the following expressions

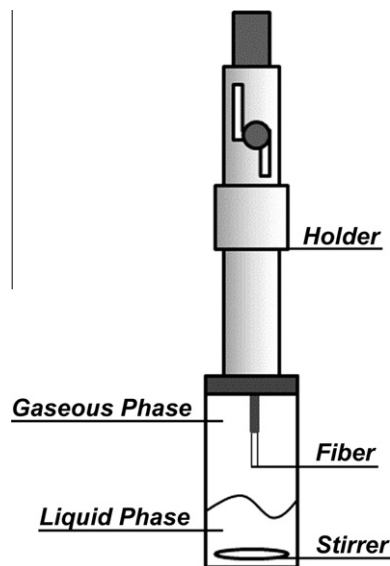


FIGURE 1. Schematic representation of a closed system containing a liquid phase, a gaseous phase, and fiber coating phase.

$$K_{fg} = \frac{C_f}{C_g} = \frac{n_1^f V_g}{n_1^g V_f} \quad (2)$$

$$K_{Lg} = \frac{C_L}{C_g} = \frac{n_1^L V_g}{n_1^g V_L} \quad (3)$$

where C_f , C_g , and C_L are the concentrations of solute on the polymeric coating of the SPME fiber, gas phase, and liquid phase, respectively. V_g , V_L , and V_f are respectively the volumes of gas phase, liquid phase, and polymeric coating of the SPME fiber. n_1^g , n_1^L , and n_1^f are the mass of solute in the gas phase, liquid phase, and polymeric coating in SPME fiber, respectively.

When the solute is in equilibrium in the three phases, the fugacity of solute must be equal in each phase

$$f_1^f = f_1^L = f_1^g \quad (4)$$

where f_1^f , f_1^L , and f_1^g are the fugacities of the solute in the fiber coating, liquid, and gas phases, respectively.

The fugacity of the solute in each phase can be described in terms of Henry's Law constants with the considerations of an ideal vapor phase ($\phi_1 = 1$) and dilute system (*i.e.*, the concentration of solute in each phase tending to zero)

$$f_1^L = \gamma_1 x_1 P_1^{sat} = \frac{H_L C_L M_L}{\rho_L} \quad (5)$$

$$f_1^f = \frac{H_f C_f M_f}{\rho_f} \quad (6)$$

$$f_1^g = y_1 \phi_1 P = y_1 P = P_1 = C_g RT \quad (7)$$

where ϕ_1 is the fugacity coefficient, R is the gas constant, T is the temperature of the system, P is the total pressure of the system, P_1 is the partial pressure of the solute, P_1^{sat} is the saturation pressure of the solute, x_1 is the molar fraction of the solute in liquid phase, and y_1 is the molar fraction of the solute in the gas phase. ρ_L and ρ_f are the density of the liquid and fiber coating phases, respectively. H_L and H_f are the Henry's constant of the solute in the liquid and coating phases, for concentrations in molar units. M_L and M_f are the molar mass of the liquid and coating phases.

Equations (2) to (7) can be combined, resulting in equation (8), which relates the liquid–gas partition and fiber–gas partition coefficients

$$K_{Lg} = \frac{C_L}{C_f} K_{fg} \quad (8)$$

With equation (8) and the established mass balances of systems, two approaches can be developed to determine the activity coefficient of a given solute in a liquid solvent using HS-SPME. These two approaches will utilize some assumptions and knowledge of the fiber-solute interaction in the gas phase represented by K_{fg} .

2.1. Approach 1

1. The variations in volume of the liquid phase inside the equilibrium chamber can be neglected.
2. The absorption/adsorption of the solvent by the fiber coating does not change the amount of solute sorbed.

The mass balance of the system can be made when the solute equilibrium condition is achieved.

$$n_1^0 = C_L^0 V_L = C_f V_f + C_L V_L + C_g V_g, \quad (9)$$

where C_L^0 is the initial concentration of the solute in the liquid solvent. According to the first assumption, equation (9) can be represented as follows:

$$C_L = C_L^0 - C_f \frac{V_f}{V_L} - C_g \frac{V_g}{V_L}. \quad (10)$$

Expression (11) is obtained by substituting C_L from equation (10) in equation (8) and using the relations of the partition coefficient expressed in equations (2) and (3)

$$K_{Lg} = \left[K_{fg} V_f \left(\frac{n_1^0}{n_1^f} - 1 \right) - V_g \right] \frac{1}{V_L}. \quad (11)$$

This equation relates the initial mass of solute, sorbed solute by the coating, and the partition coefficient. All the variables in equation (11) can be experimentally determined, enabling direct determination of the liquid-gas partition coefficient and subsequently, the activity coefficient at infinite dilution.

2.2. Approach 2

1. The variations in volume of the liquid phase inside the equilibrium chamber can be neglected.
2. The absorption/adsorption of solvent by the fiber coating change the total amount of solute extracted.
3. The system in fiber coating is modeled as a two immiscible phase system as showed in figure 2.
4. The solvent is sorbed by fiber coating in the same solute-solvent composition of the liquid phase, interacting with the gaseous phase in the same way the liquid phase interacts with the gaseous phase, as represented in equation (3). This solvent sorption increases the total amount of sorbed solute by the fiber coating and takes into account any liquid condensation in the SPME device.

The material balance of solute for Approach 2 can be expressed as follows:

$$n_1^0 = C_L^0 V_L = C_L V_L + C_f V_f + C_g V_g + C_F V_F, \quad (12)$$

where C_F and V_F are the solute concentration in the solvent sorbed by the fiber coating and the volume of solvent sorbed by this same coating.

According to the first assumption, equation (12) can be expressed as follows:

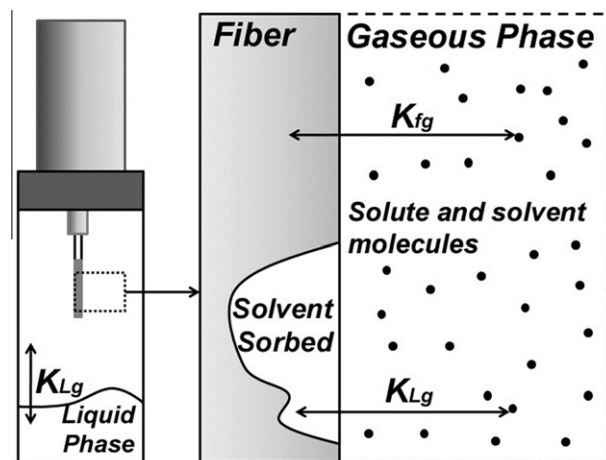


FIGURE 2. Representation of the interactions occurring in the studied system according to assumptions in Approach 2.

$$C_L = C_L^0 - C_f \frac{V_f}{V_L} - C_g \frac{V_g}{V_L} - C_F \frac{V_F}{V_L}. \quad (13)$$

The expression for the amount of solute sorbed by the fiber coating and by solvent in the fiber coating can be expressed as follows:

$$n_1^S = n_1^f + n_1^F, \quad (14)$$

where n_1^S is the total amount of sorbed solute, n_1^f is the mass of solute sorbed by the fiber coating, and n_1^F is the mass of solute sorbed by the solvent in the fiber coating phase. According to assumptions 3 and 4, the solute in the liquid solvent phase sorbed by the fiber coating is in equilibrium with the vapor phase by the following relation:

$$K_{Lg} = \frac{C_f}{C_g} = \frac{n_1^F V_g}{V_f n_1^g} = \frac{n_1^F}{V_f} \frac{1}{C_g}. \quad (15)$$

Replacing C_g from equation (2) in equation (15), and substituting n_1^F from the resulting equation in (14) will lead to:

$$n_1^f = n_1^S \frac{K_{fg} V_f}{K_{fg} V_f + K_{Lg} V_F}. \quad (16)$$

Equation (16) relates the total amount of solute sorbed with the liquid-gas partition coefficient.

Equation (17) is obtained by substituting n_1^f from equation (16) in the mass balance (equation (13)) and using definitions of partition coefficient expressed in equations (2), (3), (4), and (15)

$$K_{Lg} = \frac{K_{fg} V_f (n_1^0 - n_1^S) - n_1^S V_g}{(V_f + V_L) n_1^S - n_1^F V_F}. \quad (17)$$

Equation (17) can be used in terms of solvent density (ρ_2) by replacing equation (18) in (17), which results in equation (19)

$$\rho_2 = \frac{n_2^f}{V_f} \quad \therefore V_f = \frac{n_2^f}{\rho_2} \quad (18)$$

$$K_{Lg} = \frac{\rho_2 [K_{fg} V_f (n_1^0 - n_1^S) - n_1^S V_g]}{n_1^S (n_2^f + \rho_2 V_L) - n_1^F n_2^f} \quad (19)$$

The knowledge of the liquid-gas partition coefficient allows the determination of the infinite dilution activity coefficient by using the modified Everet [32] and Cruickshank *et al.* [33] equation, expressed as equation (20), in terms of liquid-gas partition coefficient and density of solvent

$$\ln(\gamma_{12}^{\infty}) = \ln\left(\frac{\rho_2 RT}{K_{lg} P_1^{sat} M_2}\right) - \frac{P_1^{sat}(B_{11} - v_1^0)}{RT}, \quad (20)$$

where B_{11} is the second virial coefficient of pure solute, v_1^0 is the molar volume of solute as liquid, M_2 is the molar mass of solvent, and P_1^{sat} is the saturation pressure of the solute at temperature T .

3. Experimental method

3.1. Materials

The chemicals used in this study were purchased from Vetec. The chemicals used as solutes were n-pentane, n-hexane, n-heptane, cyclopentane, cyclohexane, benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene. The solvent used was furfural; and methanol was used for the construction of calibration curves. All chemicals were analyzed by gas chromatography and refractometry; all purities were better than provided as shown in table 1. The chemicals were used without further purification. SPME fibers with 30 μm PDMS coating and holders were purchased from Supelco.

3.2. Gas chromatography conditions for SPME and liquid injections

The chromatograph used was a GC-2010 Shimadzu equipped with a 0.75 mm ID liner (SGE Analytical Science Pty Ltd.) coupled to a HP-INNOWAX column (60 m \cdot 0.32 mm \cdot 0.25 μm) coupled to a flame ionization detector. The injector and detector were maintained at 250 $^{\circ}\text{C}$. The injector operated at a constant pressure mode and was maintained in splitless mode for 1.5 min for the liquid injection and 4 min for SPME injections. Helium was the carrier gas used (99.999%) with a column flow of 2.0 mL/min in all experiments. The septum purge vent was maintained closed during all chromatographic runs. For n-alkanes and cycloalkanes, the column was maintained at 75 $^{\circ}\text{C}$ for 5 min, ramped up to 150 $^{\circ}\text{C}$ at a rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, and maintained at this temperature for 5.5 min. For the aromatics, the column was maintained at 50 $^{\circ}\text{C}$ for 5 min, ramped up to 150 $^{\circ}\text{C}$ at a rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, and maintained at this temperature for 6 min.

3.3. Construction of calibration curves

Several stock solutions were prepared by dissolving 1.0 mL of solute into 9.0 mL of methanol. Different concentration levels of standard solutions were prepared by successive dilution of the stock solutions in methanol in concentrations ranging from (12 to 200) ng/ μL for the solutes and (2.6 to 53) $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ for furfural. The five-point calibration curves were determined by the injection of 4 to 7 replicates of 1 μL of each diluted solution at the chromatographic conditions described above.

TABLE 1

Gas chromatograph analysis of purities of chemicals used as solutes and solvent.

Chemicals	Purities in mass fraction	
	Provided by producer	GC analysis
n-Pentane	0.9900	0.9952
n-Hexane	0.9900	0.9963
n-Heptane	0.9950	0.9970
Cyclopentane	0.9900	0.9972
Cyclohexane	0.9950	0.9966
Benzene	0.9950	0.9973
Toluene	0.9950	0.9971
o-Xylene	0.9800	0.9922
Ethylbenzene	0.9900	0.9954
Furfural	0.9800	0.9913

3.4. Determination of the extraction time and fiber–gas partition coefficients

Gas samples were prepared by injection of a known amount of solute into 44 mL amber vials capped with PTFE/silicon septum by spiking (0.5 to 2) μL of methanol stock solution. For the determination of extraction times, fibers were exposed to a single solute gas sample at different times, ranging from 10 s to 15 min, and followed by exposure to gas chromatograph's injector in order to quantify the extracted material. The temperature inside the vials was maintained at 298.15 K by a thermostatic bath with precision of 0.1 K. The determination of the fiber gas partition coefficients was made analogously as described above and using the previously determined extraction time. Fiber–gas partition coefficients were determined at (298.15, 308.15, and 318.15) K.

3.5. Determination of activity coefficients at infinite dilution by SPME

Different solutions were prepared by the addition of 10 mL of solvent (furfural) in 40 mL amber vials capped with PTFE/silicon septum, followed by the spiking of (1 to 4) μL of pure solute in the bulk of liquid solvent. The system was magnetically stirred at rotations above 1500 rpm while the temperature was maintained constant by a thermostatic bath. To measure the equilibration time between the liquid and gas phase, the SPME fiber was exposed to sample headspace after (30, 45, and 60) min of agitation. After the equilibration time, agitation was stopped and the system was maintained at a constant temperature for 45 min. The fiber was exposed to sample headspace for the previously determined extraction time. After extraction, the fiber was exposed to the chromatograph's injector in order to quantify the mass of each component extracted. Activity coefficients were determined using the equations used in the two approaches described above. The oxidation of furfural with air was verified by the presence of abnormal peaks in the chromatograms obtained from each analysis. The saturation pressures and molar volume of solutes as liquid were obtained from the literature [34,35]. The second virial coefficients were determined by the Tsonopoulos correlation [36].

3.6. Statistical tests

Three SPME fibers (30 μm PDMS) were labeled arbitrarily as “fiber 1”, “fiber 2”, and “fiber 3”. To test the interfiber reproducibility, the fiber–gas partition coefficient of solutes at 298.15 K was determined for each fiber and compared using ANOVA tests. To assure that no loss of polymeric material occurred during the activity coefficient determination with the PDMS fibers, the fiber–gas partition coefficients of solutes were determined after the conclusion of experiments for each fiber, and compared with the previously determined fiber–gas partition coefficient using *stat-t* tests.

3.7. Optical microscopy analyses

Evaluation of the SPME fibers was performed using a Zeiss AxioPlan microscope, and the images were photographed with a Zeiss AxioCam MRc digital camera.

4. Results and discussion

The calibration curves were determined for all chemicals, except for methanol. The determination coefficient (R^2) for all calibration curves ranged from 0.9976 for furfural to 0.9995 for n-hexane.

The extraction time for the 30 μm PDMS fibers was determined for each solute and were all less than 1 min. To ensure the

TABLE 2Fiber–gas partition coefficients K_{fg} determined in this study and compared with results reported in the literature at different temperatures.^a

Solute	K_{fg}					
	T/K	SPME (this work)	SPME [21]	LTPRI [22]	GLC [37]	GLC [38]
n-Pentane	298.15	80.4	95.0	82.0	74.4 ^c	59 ^c
	308.15	62.4	73.7 ^b		56.4 ^c	45 ^b
	318.15	47.6	54.6 ^b		43.6 ^c	34 ^b
n-Hexane	298.15	218.9	170.0	215.0	204.8 ^c	166 ^c
	308.15	153.3	96.5 ^b		147.2 ^c	119 ^b
	318.15	112.0	61.1 ^b		108.1 ^c	87 ^b
n-Heptane	298.15	593.6		565.0	558.5 ^c	451 ^c
	308.15	401.9			380.2 ^c	304 ^b
	318.15	283.4			265.2 ^c	212 ^b
Cyclopentane	298.15	142.0			145.3 ^c	
	308.15	107.4			107.3 ^c	
	318.15	84.7			80.8 ^c	
Cyclohexane	298.15	396.9			366.1 ^c	
	308.15	278.7			259.5 ^c	
	318.15	202.7			187.9 ^c	
Benzene	298.15	412.6	300.0	296.0	337.1 ^c	312 ^c
	308.15	292.3	185.1 ^b		239.3 ^c	220 ^b
	318.15	218.3	115.1 ^b		173.6 ^c	158 ^b
Toluene	298.15	1060.2	880.0	815.0	934.4 ^c	864 ^c
	308.15	710.3	483.8 ^b		627.4 ^c	568 ^b
	318.15	507.1	289.3 ^b		431.9 ^c	389 ^b
Ethylbenzene	298.15	2461.3	2100.0	2020.0	2309.4 ^c	2140 ^c
	308.15	1572.3	1259.3 ^b		1475.2 ^c	1350 ^b
	318.15	1066.4	742.0 ^b		969.3 ^c	884 ^b
o-Xylene	298.15	3247.4	3100.0	2710.0		3030 ^c
	308.15	2027.6	1709.3 ^b			1892 ^b
	318.15	1359.4	992.2 ^b			1222 ^b

^a Standard uncertainty $u(T) = 0.1$ K.^b Interpolated data from cited reference; using the relation: $\ln(K) = a/T + b$.^c Extrapolated data from cited reference; using the relation: $\ln(K) = a/T + b$.**TABLE 3**Fiber–gas partition coefficients K_{fg} of aromatic compounds compared with the literature data.

Solute	K_{fg}				
	SPME ^a (this work)	SPME ^a [17]	Denudation traps ^b [24]		
Benzene	412.6	423	450	440	440
Toluene	1060.2		1080	1100	1120
Ethylbenzene	2461.3		2750	2770	2690
o-Xylene	3247.4		3570	3500	3500

^a Partition coefficients determined at $T = 298.15$ K.^b Partition coefficients determined at $T = 301.15$ K.

equilibrium of solute with the fiber coating, the extraction time was assumed equal to 4 min. The desorption time was assumed as 4 min. After each extraction, the fibers were re-exposed to the chromatograph's injector and no non-desorbed material was detected.

The averaged values for the fiber–gas partition coefficient, for each solute in PDMS determined by SPME at (298.15, 308.15, and 318.15) K, are presented and compared with the literature data in table 2. The K_{fg} for n-alkanes and cycloalkanes agreed with most of the literature data, presenting average deviations from 6% to 18%, depending on the studies considered. The deviations for the aromatic compounds showed average values of 26.5% and were higher than the values for n-alkanes and cycloalkanes. A comparison between the K_{fg} determined for aromatics and other values reported in the literature was performed and is presented in table 3. Although some deviations could be considered high, the deter-

TABLE 4

Summary of values of solute properties at different temperatures.

Solute	v_1^0/cm^3	$B_{11}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$P_1^{\text{sat}}/\text{Pa}$
$T = 298.15$ K			
n-Pentane	116.2	−1226.6	68399.5
n-Hexane	131.7	−1973.0	20265.9
n-Heptane	147.5	−3037.3	6066.1
Cyclopentane	94.8	−1198.2	42362.1
Cyclohexane	108.7	−1883.9	13173.6
Benzene	89.2	−1680.0	12638.9
Toluene	106.5	−2777.3	3787.4
Ethylbenzene	124.9	−4197.2	1282.2
o-Xylene	121.2	−4606.0	888.6
$T = 308.15$ K			
n-Pentane	118.2	−1119.8	97757.8
n-Hexane	133.6	−1778.2	30765.1
n-Heptane	149.4	−2700.4	9796.3
Cyclopentane	96.1	−1089.3	61865.4
Cyclohexane	110.0	−1689.8	20286.1
Benzene	90.2	−1502.8	19708.5
Toluene	108.0	−2445.3	6225.4
Ethylbenzene	126.2	−3646.8	2222.7
o-Xylene	122.4	−3979.3	1569.4
$T = 318.15$ K			
n-Pentane	120.3	−1028.0	136149.8
n-Hexane	135.6	−1614.3	45232.7
n-Heptane	151.3	−2422.2	15260.4
Cyclopentane	97.5	−997.0	87895.0
Cyclohexane	111.3	−1528.8	30246.5
Benzene	91.3	−1356.4	29725.1
Toluene	109.2	−2175.8	9862.7
Ethylbenzene	127.5	−3205.6	3697.9
o-Xylene	123.6	−3479.6	2656.4

mined values for K_{fg} in this study can be considered correct because they are within the range of values most reported in the literature.

The B_{11} , v_1^0 , and P_1^{sat} values for each solute in the studied temperatures are presented in table 4.

The equilibration time for the infinite dilution experiments was determined as 45 min. The values of γ_{12}^∞ for each solute in furfural were determined by the two proposed approaches, in each studied temperature, and compared with the data reported in the literature (table 5). No abnormal peak was identified in the chromatograms, which indicates that no product from furfural oxidation was formed. The swelling rate values (φ), in the used extraction time and at each temperature, were determined by the following expression and are presented in table 5

$$\varphi = \frac{V_F}{V_f} = \frac{n_2^F}{\rho_2 V_f} \quad (21)$$

The determined values of infinite dilution activity coefficient for n-alkanes and cycloalkanes agreed with most of the data in the literature and presented average deviations of approximately 9.1% for Approach 1, and 11.9% for Approach 2. These results showed that the assumptions defined for Approach 1 were more suitable for these systems at the studied temperatures. Approach 2 produced better results for the aromatics compounds than Approach 1; the average deviation from the literature data for the results from Approach 2 was approximately 10.4% against 30.0% for Approach 1. The differences in the results for the studied compounds from the proposed approaches can be explained by differences in solute–solvent and solute–fiber interactions. This can be observed in table 6 where the liquid–gas partition coefficients, determined by both approaches, are compared with the fiber–gas partition coefficients. The obtained results suggested that Approach 2 is more suitable when the liquid–gas partition coefficient is higher than the fiber–gas partition coefficient (*i.e.* the solute–

TABLE 5

Infinite dilution activity coefficient determined using the two proposed approaches and compared with the literature data ($\gamma_{12}^{\infty} \pm$ standard deviation; $\varphi \pm$ standard deviation).^a

Solute	γ_{12}^{∞}				
	Approach 1	Approach 2	GLC [7]	GLC [39]	GLC [40]
<i>T</i> = 298.15 K; φ = 3.9 ± 0.9					
n-Pentane	20.8 ± 0.9	20.4 ± 0.8			21.6
n-Hexane	25.6 ± 0.3	25.3 ± 0.3	28.5	29.0 ^c	27.8
n-Heptane	32.0 ± 0.7	31.6 ± 0.7			33.4
Cyclopentane	11.6 ± 0.2	11.4 ± 0.2			13.3
Cyclohexane	15.7 ± 0.6	15.5 ± 0.5		17.6 ^c	13.6
Benzene	2.61 ± 0.05	2.45 ± 0.03	2.6	2.43 ^c	2.45
Toluene	3.72 ± 0.12	3.46 ± 0.12		3.07 ^c	
Ethylbenzene	4.84 ± 0.18	4.52 ± 0.18			
o-Xylene	4.12 ± 0.07	3.74 ± 0.05			
<i>T</i> = 308.15 K; φ = 10.5 ± 3.6					
n-Pentane	17.9 ± 0.4	16.9 ± 0.6			20.5 ^c
n-Hexane	23.6 ± 0.8	22.8 ± 0.8	24.7 ^b	25.4 ^b	26.1 ^c
n-Heptane	30.8 ± 0.2	29.6 ± 0.3			31.5 ^c
Cyclopentane	10.7 ± 0.2	10.1 ± 0.3			12.9 ^c
Cyclohexane	13.5 ± 0.3	12.9 ± 0.1		15.4 ^b	12.4 ^c
Benzene	2.93 ± 0.21	2.40 ± 0.06	2.6 ^b	2.39 ^b	2.41 ^c
Toluene	3.79 ± 0.29	3.33 ± 0.18		2.99 ^b	
Ethylbenzene	5.02 ± 0.18	4.35 ± 0.16			
o-Xylene	4.44 ± 0.36	3.55 ± 0.15			
<i>T</i> = 318.15 K; φ = 22.6 ± 4.3					
n-Pentane	16.8 ± 0.9	15.0 ± 1.1			19.5 ^c
n-Hexane	22.2 ± 0.9	21.2 ± 1.0	21.7 ^b	22.4	24.6 ^c
n-Heptane	28.3 ± 1.1	26.4 ± 0.9			29.8 ^c
Cyclopentane	10.4 ± 0.2	9.3 ± 0.3			12.6 ^c
Cyclohexane	12.0 ± 0.2	10.9 ± 0.2		13.6	11.3 ^c
Benzene	3.87 ± 0.15	2.89 ± 0.07	2.5 ^b	2.30	2.37 ^c
Toluene	5.30 ± 0.49	3.80 ± 0.23		2.87	
Ethylbenzene	7.21 ± 0.09	5.25 ± 0.07			
o-Xylene	6.77 ± 0.21	4.61 ± 0.04			

^a Standard uncertainty $u(T) = 0.1$ K.

^b Interpolated data from cited reference; using the relation: $\ln(\gamma^{\infty}) = a/T + b$.

^c Extrapolated data from cited reference; using the relation: $\ln(\gamma^{\infty}) = a/T + b$.

liquid interaction is higher than solute–fiber interaction). This could be explained by the fact that the increase of sorption of solutes is the result of the high sorption of solvents, which increases the interaction between the solute and solvent-coating system. According to the obtained results, when the fiber–gas partition coefficient is higher than the liquid–gas partition coefficient, the differences between γ_{12}^{∞} determined by the two proposed approaches, are only high at elevated polymer swelling rates. These evidences confirmed the results reported by Gil and Brown [30] and validated the considerations for Approach 2 where an increase in the concentration of organic compounds in the gas phase increases the fiber–gas partition coefficient of the organic compound. These appointments are shown in figure 3, extracted from the work of Gil and Brown [30]. In this figure, an increase in the partial pressure of n-pentane increased the slope of the curves at all temperatures, suggesting an increase in the fiber–gas partition coefficient (a linear curve indicates a constant partition coefficient). The non-linear increase in the n-pentane concentration on fiber coating at elevated partial pressures suggested an increase on pentane–fiber interaction. In addition, sorption increase occurred in partial pressures above the saturation pressure; no liquid formation was observed in the experiments reported by Gil and Brown [30].

According to the assumptions for Approach 2, any liquid condensation in the SPME device will be accounted.

At the experimental conditions, the solvent partial pressure (furfural) was always equal to the saturation pressure. An increase in solvent sorption was observed with an increase in temperature, changing the total amount of sorbed solute. This occurred by the

TABLE 6

Comparison between liquid–gas partition coefficients K_{Lg} determined using the two proposed approaches compared with fiber–gas partition coefficients K_{fg} .^a

Solute	Approach 1 K_{Lg}	Approach 2 K_{Lg}	SPME K_{fg}
<i>T</i> = 298.15 K			
n-Pentane	21.9	22.3	80.4
n-Hexane	58.8	59.4	218.9
n-Heptane	155.9	157.4	593.6
Cyclopentane	62.3	63.5	142.0
Cyclohexane	145.9	148.2	396.9
Benzene	914.7	976.7	412.6
Toluene	2136.5	2296.0	1060.2
Ethylbenzene	4839.0	5178.4	2461.3
o-Xylene	8187.3	9010.3	3247.4
<i>T</i> = 308.15 K			
n-Pentane	18.5	19.7	62.4
n-Hexane	43.7	45.1	153.3
n-Heptane	103.8	107.7	401.9
Cyclopentane	47.9	51.1	107.4
Cyclohexane	115.0	119.7	278.7
Benzene	545.2	662.5	292.3
Toluene	1325.3	1503.1	710.3
Ethylbenzene	2781.8	3216.0	1572.3
o-Xylene	4474.2	5577.1	2027.6
<i>T</i> = 318.15 K			
n-Pentane	14.8	16.7	47.6
n-Hexane	32.8	34.4	112.0
n-Heptane	75.2	80.5	283.4
Cyclopentane	36.2	40.6	84.7
Cyclohexane	89.3	98.6	202.7
Benzene	282.3	378.2	218.3
Toluene	620.5	862.5	507.1
Ethylbenzene	1203.1	1652.4	1066.4
o-Xylene	1784.1	2617.6	1359.4

^a Standard uncertainty $u(T) = 0.1$ K.

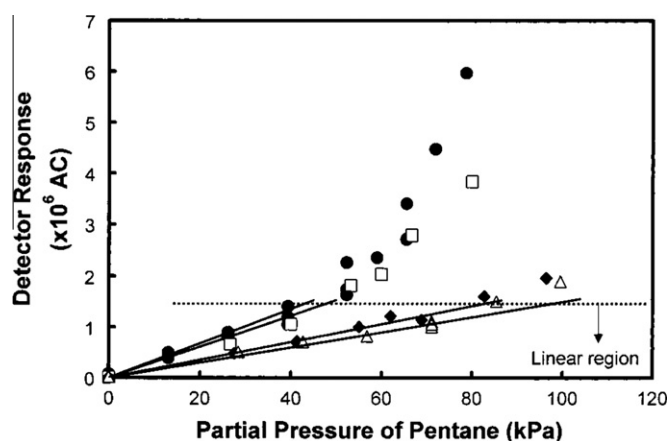


FIGURE 3. Relationship between concentrations of n-pentane in fiber coating and gas phase at temperatures of 20 (●), 25 (□), 35 (◆) and 45 °C (Δ). Reprinted with permission from Gil and Brown [30]. Copyright (2011) American Chemical Society.

interaction between solute and solvent in the fiber coating caused by a high swelling rate. It was observed that Approach 2 cannot be used with temperatures above 308.15 K and Approach 1 can only be used with the temperature of 298.15 K in the studied aromatic systems and used experimental conditions. The use of both approaches at temperatures above these limits resulted in γ_{12}^{∞} values higher than the correct one. This is confirmed by the inverted sign of the partial molar excess enthalpy at infinite dilution when compared with the literature data. These differences at high temperatures between both approaches can be explained by specific interactions not considered in this study and mainly consisted of

TABLE 7

Partial molar excess enthalpies at infinite dilution $\Delta H_{12}^{E\infty}$ determined by two proposed approaches compared with literature reported values.^a

Solute	$\Delta H_{12}^{E\infty} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				
	Approach 1	Approach 2	Reference [7]	Reference [39]	Reference [40]
n-Pentane	8.5	12.0			4.1
n-Hexane	5.6	7.0	10.7	10.0	4.7
n-Heptane	4.7	7.1			4.5
Cyclopentane	4.3	8.1			2.3
Cyclohexane	10.6	14.0		10.0	7.3
Benzene		1.6	2.0	1.3	1.4
Toluene		2.9		2.0	
Ethylbenzene		2.9			
o-Xylene		4.0			

^a Standard uncertainty $u(T) = 0.1 \text{ K}$.

TABLE 8

Interfiber comparison by ANOVA test with 95% confidence level using the fiber–gas partition coefficient determined at $T = 298.15 \text{ K}$ (3 replicates for each fiber; $F_{\text{crit}} = 5.143$).

Solute	$K_{fg} \pm \text{SD}$			Statistical test results	
	Fiber 1	Fiber 2	Fiber 3	F-value	Result
n-Pentane	82.1 ± 3.0	77.5 ± 1.0	81.6 ± 2.8	3.144	Pass
n-Hexane	219.8 ± 2.8	220.4 ± 1.8	216.5 ± 4.8	1.170	Pass
n-Heptane	590.8 ± 13.6	601.9 ± 20.6	588.0 ± 16.5	0.518	Pass
Cyclopentane	139.5 ± 4.3	138.8 ± 3.6	147.6 ± 5.4	3.524	Pass
Cyclohexane	389.8 ± 13.9	392.8 ± 8.0	408.1 ± 13.6	1.961	Pass
Benzene	407.0 ± 5.0	415.3 ± 4.9	415.5 ± 4.1	3.200	Pass
Toluene	1037.7 ± 16.0	1060.6 ± 45.4	1052.4 ± 6.5	0.517	Pass
Ethylbenzene	2432.3 ± 78.2	2545.9 ± 105.3	2405.7 ± 20.3	2.836	Pass
o-Xylene	3192.2 ± 116.7	3379.7 ± 168.1	3170.3 ± 27.3	2.800	Pass

high swelling rates and polarity differences of the system constituents (solute, solvent, and coating).

The partial molar excess enthalpies at infinite dilution for each solute in furfural were determined in order to confirm the validity of the approaches used. The $\Delta H_{12}^{E\infty}$ values were determined by the following relation, using data obtained with both approaches for n-alkanes and cycloalkanes at all temperatures. Only data at (298.15 and 308.15) K were used for the aromatics evaluated with Approach 2. Values of $\Delta H_{12}^{E\infty}$ are shown and compared with the literature data in table 7

$$\Delta H_{12}^{E\infty} = R \left(\frac{\partial \ln \gamma_{12}^{\infty}}{\partial T^{-1}} \right)_{P,x} \quad (22)$$

The $\Delta H_{12}^{E\infty}$ values obtained using Approach 1 agreed with results reported in the literature except for n-pentane and cyclopentane. In this case, the results can be considered valid because the deviations are lower than the deviations reported for other systems in the literature (table 7). The $\Delta H_{12}^{E\infty}$ values obtained for aromatics with Approach 2 agreed with the data reported in the literature. The $\Delta H_{12}^{E\infty}$ values determined for n-alkanes and cycloalkanes with Approach 2 were higher than with Approach 1. This occurred because Approach 2 considered the influence of the sorbed solvent in the calculation of the liquid–gas partition coefficients. According to Krummen *et al.* [41], a good criterion to measure the temperature dependence of γ_{12}^{∞} is the correct determination of the approximate $\Delta H_{12}^{E\infty}$ values and sign. This statement assigns validity to the approaches proposed in this study. However, when Approach 1 is used with systems where K_{Lg} is higher than K_{fg} , the sign of excess enthalpy can be opposite to the correct one.

TABLE 9

Intrafiber comparisons by stat-*t* test with 95% confidence level using the partition coefficients determined at $T = 298.15 \text{ K}$ before and after experiments ($K_{fg} \pm$ standard deviation; 3 replicates for each fiber; $t_{\text{crit}} = 2.132$).

Solute	Fiber 1		Statistical test results		
	Before	After	<i>t</i> -value	Result	
n-Pentane	82.1 ± 3.0	80.0 ± 2.2	0.964	Pass	
n-Hexane	219.8 ± 2.8	221.2 ± 2.0	−0.693	Pass	
n-Heptane	590.8 ± 13.6	608.8 ± 9.1	−1.904	Pass	
Cyclohexane	389.8 ± 13.9	383.2 ± 3.0	0.795	Pass	
Benzene	407.0 ± 5.0	415.0 ± 8.0	−1.471	Pass	
Toluene	1037.7 ± 16	1055.1 ± 15.7	−1.346	Pass	
Ethylbenzene	2432.3 ± 78.2	2424.1 ± 13.8	0.178	Pass	
o-Xylene	3192.2 ± 116.7	3239.0 ± 46.2	−0.645	Pass	
		Fiber 2		Statistical test results	
		Before	After	<i>t</i> -value	Result
n-Pentane		77.5 ± 1.0	79.0 ± 2.8	−0.831	Pass
n-Hexane		220.4 ± 1.8	223.9 ± 4.8	−1.168	Pass
n-Heptane		601.9 ± 20.6	611.8 ± 9.0	−0.760	Pass
Cyclohexane		392.8 ± 8.0	391.5 ± 4.0	0.253	Pass
Benzene		415.3 ± 4.9	411.2 ± 8.0	0.744	Pass
Toluene		1060.6 ± 45.4	1073.2 ± 10.2	−0.468	Pass
Ethylbenzene		2545.9 ± 105.3	2459.8 ± 54.4	1.259	Pass
o-Xylene		3379.7 ± 168.1	3279.9 ± 70.8	0.949	Pass
		Fiber 3		Statistical test results	
		Before	After	<i>t</i> -value	Result
n-Pentane		81.6 ± 2.8	77.6 ± 2.4	1.886	Pass
n-Hexane		216.5 ± 4.8	217.8 ± 2.7	−0.414	Pass
n-Heptane		588.0 ± 16.5	610.9 ± 26.2	−1.248	Pass
Cyclohexane		408.1 ± 13.6	394.2 ± 15.2	1.178	Pass
Benzene		415.5 ± 4.1	418.3 ± 9.7	−0.461	Pass
Toluene		1052.4 ± 6.5	1052.0 ± 17.6	0.037	Pass
Ethylbenzene		2405.7 ± 20.3	2397.4 ± 45.8	0.285	Pass
o-Xylene		3170.3 ± 27.3	3150.0 ± 64.4	0.503	Pass

An interfiber reproducibility study was performed using three 30 μm PDMS fibers labeled arbitrarily as “Fiber 1”, “Fiber 2”, and “Fiber 3”. The fiber–gas partition coefficients at 25 °C of all studied solutes were determined in three replicates for each of the three used fibers. The ANOVA statistical test with 95% confidence level was used to verify the interfiber reproducibility. These results are shown in table 8. All analyzed fibers were statistically equivalent by the ANOVA tests at the confidence level of 95%; the three tested fibers were used in all experiments.

An intrafiber reproducibility test was performed to analyze possible polymeric material losses in the PDMS fibers caused by conditions of high swelling rates. The partition coefficients of solutes were determined before and after the experiments, in three replicates for each fiber, and compared using the *t*-test at 95% confidence level. The results are summarized in table 9. All fibers passed the *t*-test at 95% confidence level. These results confirmed that the polymeric material (PDMS) of 30 μm fibers was not removed by the stripping off or cracks caused by high swelling.

To assure that no polymeric material was removed, three types of fibers were compared by optical microscopy. The compared fibers were a used 30 μm PDMS fiber, a thermally conditioned only 30 μm PDMS fiber, and a brand new 100 μm PDMS fiber. The photomicrographs are shown in figure 4. Figure 4a and b shows a used 30 μm PDMS fiber where it is possible to visualize imperfections on its surface, however, no cracks were observed. These imperfections are pieces of septum from the GC injector port. Figure 4c and d shows a thermally conditioned only 30 μm fiber; only almost imperceptible septum pieces could be visualized in figure 4d. No surface imperfections were observed on the thermally conditioned only fiber, except on its extremity where an imperfection could be observed. According to Haberhauer-Troyer *et al.* [42], new fibers can present imperfection on their surface. This was confirmed, as

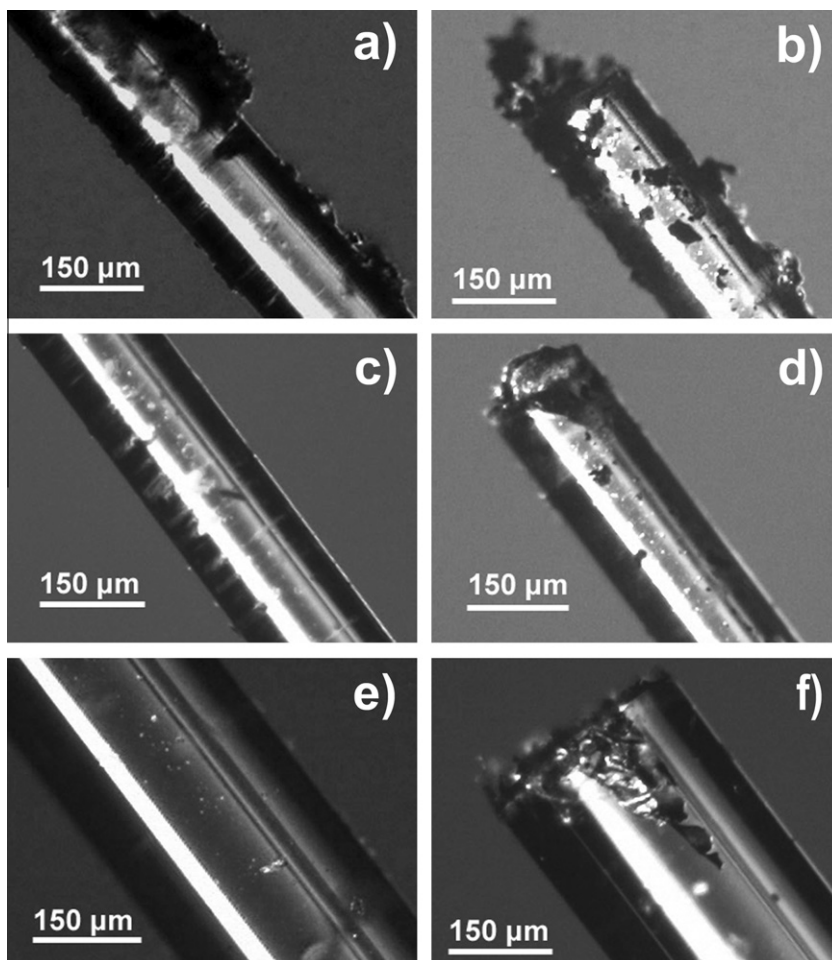


FIGURE 4. Photomicrographs of a used 30 μm PDMS fiber (a and b); conditioned-only 30 μm PDMS fiber (c and d), and a brand new 100 μm PDMS fiber (e and f).

shown in figure 4e, where a crack can be seen at the brand new fiber's extremity. The results of the microphotographs assure that no stripping off or crack occurred during the experiments and all fiber imperfections were caused by septum pieces or original manufacturing defects.

5. Conclusion

Two approaches were proposed to extend the SPME in the determination of activity coefficients at infinite dilution for solutes in organic solvents. The technique proved useful in most of the studied cases using the two proposed approaches. Average deviations of approximately 10% were observed in all tested systems and dependent on the approach used. Approach 1 produced better results than Approach 2 for compounds with liquid–gas partition coefficients lower than fiber–gas partition coefficients. On the other hand the second approach was better on determination of activity coefficient of aromatic compounds in furfural, except on temperatures higher than 308.15 K.

Some limitations were observed in the use of SPME for the determination of activity coefficients at infinite dilution. One of them was the relatively high swelling rate, which can lead to removal of polymeric material from the PDMS fibers. Although, the statistical tests and optical microscopy analysis in this study showed that no polymeric material was removed. Fibers with the lowest coating thickness possible must be selected to avoid this problem. In addition, the affinity between the solvent and the fiber

coating must be as lower as possible. This observation suggests that SPME can only be used in systems where the solvent's polarity is opposite to the fiber coating, reducing the chances of swelling and thus, removal of polymeric material. Therefore, the technique is appropriate for the determination of activity coefficients of systems where the solute's polarity is the same of the polymeric coating and opposite to the solvent's polarity, as concluded in a previous study [2]. Systems in which the solvent is water are exceptions to this case as reported in the literature [28,29].

The technique has proven to have advantages over other common methods regardless of some of its limitations. The main advantages in the use of this technique are simple measurements, the low cost of SPME fibers, and the possibility to measure activity coefficients of solutes in volatile solvents. For example, if the infinite dilution activity coefficient of furfural is desired on all chemicals used as solutes on this study, the correct choice must be made among different types of fiber. In this case, the most appropriate coating will be the polyethylene glycol, which can be immersed in hydrocarbons without swelling. The development of future studies on new coatings for SPME fibers will contribute to this technique to be extended for any system in which the solvent has opposite polarity to the fiber coating, independent of the volatility of the solute and solvent.

According to the results presented in this study, the increase in solvent sorption raises the value of γ_{12}^{∞} for aromatics in furfural at temperatures above 308.15 K leading to values of partial molar excess enthalpies with opposite sign to the correct value. This could be partially explained by some interactions not considered in this

study such as polarity differences and changes in fiber sorption characteristics caused by high swelling rates or possible condensation of a liquid film on the fiber surface at the studied conditions.

The results suggest that SPME can be used to determine activity coefficients at infinite dilution of solutes in organic solvents. However, the results suggest that other interactions can be occurring, therefore, increasing the real value of the activity coefficient at higher temperatures, in the systems in which the liquid–gas partition coefficient is higher than fiber–gas partition coefficients. This fact was not observed in the system where the fiber–gas partition coefficient is higher than the liquid–gas partition coefficient.

References

- [1] J. Bao, S. Han, *Fluid Phase Equilib.* 112 (1995) 307–316.
- [2] F.A. Furtado, G.L.V. Coelho, *Quim. Nova* 33 (2010) 1905–1909.
- [3] S.I. Sandler, *Fluid Phase Equilib.* 116 (1996) 343–353.
- [4] C.S. Schacht, L. Zubeir, T.W. de Loos, J. Gross, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7646–7653.
- [5] U. Domańska, M. Królikowska, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 8460–8466.
- [6] J.C. Bastos, M.E. Soares, A.G. Medina, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 24 (1985) 420–426.
- [7] C.H. Deal, E.L. Derr, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 3 (1964) 394–399.
- [8] B. Coto, R. van Grieken, J.L. Peña, J.J. Espada, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 8028–8039.
- [9] H.E. Hoydonckx, W.M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E De Vos, P.A. Jacobs, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Furfural and Derivatives*, Wiley-VHC, 2007.
- [10] K. Kojima, S. Zhang, T. Hiaki, *Fluid Phase Equilib.* 131 (1997) 145–179.
- [11] P. Yan, M. Yang, X. Liu, C. Wang, Z. Tan, U. Welz-Biermann, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 817–822.
- [12] E. Oliver, T.M. Letcher, P. Naidoo, D. Ramjugernath, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 829–833.
- [13] P. Reddy, K.J. Chiyen, N. Deenadayalu, D. Ramjugernath, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 1178–1184.
- [14] A. Marciniak, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 1446–1452.
- [15] J.D. Raal, D. Ramjugernath, *Fluid Phase Equilib.* 187–188 (2001) 473–487.
- [16] P. Haimi, P. Uusi-Kyyny, J. Pokki, J. Aittamaa, K.I. Keskinen, *Fluid Phase Equilib.* 243 (2006) 126–132.
- [17] Z. Zhang, J. Pawliszyn, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17648–17654.
- [18] A. Voelkel, B. Strzemecka, K. Adamska, K. Milczewska, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 1551–1566.
- [19] V.G. Berezkin, V.R. Alishoyev, I.B. Nemirovskaya, *Gas chromatography of polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [20] J.M. Santiuste, *Anal. Chim. Acta* 441 (2001) 63–72.
- [21] P.A. Martos, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 69 (1997) 206–215.
- [22] P.A. Martos, A. Saraullo, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 69 (1997) 402–408.
- [23] M. Dudek, L. Wolska, M. Pilarczyk, B. Zygunt, J. Namieśnik, *J. High Resol. Chromatogr.* 23 (2000) 449–454.
- [24] M. Dudek, A. Kloskowski, L. Wolska, M. Pilarczyk, J. Namieśnik, *J. Chromatogr., A* 997 (2002) 115–123.
- [25] A. Hierlemann, A.J. Ricco, K. Bodenhofer, A. Dominik, W. Göpel, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3696–3708.
- [26] A.L.P. Valente, F. Augusto, *Quim. Nova* 23 (2000) 523–530.
- [27] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley-VHC, New York, 1997.
- [28] A. Böhme, A. Paschke, P. Vrbka, V. Dohnal, G. Schüürmann, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2873–2877.
- [29] V. Dohnal, P. Vrbka, K. Řehák, A. Böhme, A. Paschke, *Fluid Phase Equilib.* 295 (2010) 194–200.
- [30] K. Gill, W.A. Brown, *Anal. Chem.* 74 (2002) 1031–1037.
- [31] A. Jahnke, P. Mayer, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 4765–4770.
- [32] D.H. Everett, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 1637.
- [33] A.J.B. Cruickshank, B.W. Gainey, C.P. Hicks, T.M. Letcher, R.W. Moody, C.L. Young, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 1014.
- [34] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, fourth ed., McGraw-Hill, New York, 1988.
- [35] R.H. Perry, D.W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, seventh ed., McGraw-Hill, New York, 1997.
- [36] G. Gmehling, B. Kolbe, *Thermodynamik*, George Thieme Verlag, Stuttgart, 1988.
- [37] T. Minmin, P. Munk, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 742–755.
- [38] A. Kloskowski, W. Chrzanowski, M. Pilarczyk, J. Namieśnik, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 21–29.
- [39] E. Santacesaria, *Fluid Phase Equilib.* 3 (1979) 167–176.
- [40] T.M. Letcher, M.K. Kozłowska, U. Domańska-Żelazna, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 37–40.
- [41] M. Krummen, D. Gruber, J. Gmehling, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 771–775.
- [42] C. Haberhauer-Troyer, M. Crnoja, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 366 (2000) 329–331.

JCT 11-459