



**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 NA  
DILUIÇÃO INFINITA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM LÍQUIDO  
IÔNICO POR HS-SPME/GC**

**ANDREW MILLI ELIAS**

*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 / 2015

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

**ANDREW MILLI ELIAS**

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 \_\_\_\_\_

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

\_\_\_\_\_  
Reinaldo Coelho Mirre (Dr. Sc./ Centro de Tecnologia e Ciências/ Instituto de Química/UERJ.)

\_\_\_\_\_  
André de Almeida (Dr. Sc. / Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)

*“Quanto mais suor derramado em treinamento, menos sangue será derramado em batalha.” Dale Carnegie*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar forças para enfrentar todos os problemas e me amparar nos momentos de dificuldade.

Aos meus pais, José Antônio Falcão Elias e Márcia Rosa Milli Elias, que sem sombra de dúvidas, foram os maiores responsáveis por todas as minhas conquistas, muitas vezes sacrificando seus sonhos para que os meus pudessem ser realizados, sempre colocando os filhos em primeiro lugar. Agradeço por ter os pais que tenho, pois sempre me conduziram para o caminho certo, me criticando ou elogiando quando necessário.

A minha irmã, Rafaela Milli Elias, por ser sempre uma amiga, brigando e me “puxando a orelha” sempre que necessário.

A minha namorada, Thais Paula Nogueira Lara, que foi minha maior confidente, minha amiga, minha conselheira. Sem ela eu não suportaria toda a pressão, não só no mestrado, mas em toda a minha vida universitária.

Ao meu orientador, Dr. Gerson Luiz Vieira Coelho, que sem sombra de dúvidas, foi um dos grandes responsáveis pelo meu crescimento profissional. Sempre corrigindo quando necessário, ouvindo meus problemas, dando-me liberdade para expor minhas ideias e principalmente, depositando confiança em mim para que eu me tornasse o profissional que sou hoje.

Aos meus amigos Wagner, Arthur, Pedro Paulo, Maxmilliano, Thiago e Elber que moraram comigo e suportaram minhas loucuras sempre com muito sorriso e alegria.

A minhas amigas Valeria, Marcela e Priscila, por sempre me aconselharem e rirem comigo dos problemas da vida.

Ao pessoal do LPS, no qual agradeço por suportarem as minhas broncas, risos, sempre ajudando no meu crescimento profissional.

Ao Felipe Furtado, que me ensinou um pouco do seu vasto conhecimento e ajudou com que esta dissertação saísse do papel.

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

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

## BIOGRAFIA

Nascido em 20 de setembro de 1986, filho de José Antônio Falcão Elias e Márcia Rosa Milli Elias, concluiu o ensino médio no Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo em 2006.

Ingressou na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro no segundo semestre de 2008, alcançando o seu objetivo em 2013, ao obter o grau de bacharel em Engenharia Química, totalizando 10 períodos de estudos. Na UFRRJ participou de inúmeros eventos, incluindo a organização da XIII SEMEQ (13ª Semana Acadêmica de Engenharia Química, 2011) e organização do X COBEQ-IC (10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2013). Além disso, foi um dos membros fundadores da empresa júnior de Engenharia Química (Núcleo engenharia) em 2011.

Suas atividades em pesquisa foram iniciadas com o ingresso no Laboratório de Processos de Separação (LPS) no segundo semestre de 2009, como aluno de iniciação científica. Nesse laboratório participou e conduziu pesquisas envolvendo extração de compostos de matrizes naturais por métodos convencionais, extração com fluido supercrítico (dióxido de carbono), microextração em fase sólida (SPME) e estudo do equilíbrio líquido-vapor utilizando a SPME. Além disso, adquiriu 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 segundo semestre de 2013, onde continuou suas pesquisas, com ênfase na medição dos coeficientes de atividade em diluição infinita de álcoois no líquido iônico [BMIM] [CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] utilizando a SPME. Durante a sua trajetória publicou 1 artigo científico em periódico indexado de nível B1 segundo a CAPES (2014), além de artigos em congressos.

Atualmente 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

ELIAS, Andrew Milli. **Determinação dos Coeficientes de Atividade na Diluição Infinita de Compostos Orgânicos em Líquido Iônico por HS-SPME/GC**. 2015. 63 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, 2015.

No presente trabalho foi proposta uma nova metodologia utilizando a microextração em fase sólida através da extração no *headspace* (SPME-HS) para a determinação dos coeficientes de atividade na diluição infinita de álcoois (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol e 3-butanol) em um líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato ([BMIM] [CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]). O principal objetivo desse trabalho foi validar a implementação de uma técnica rápida e de baixo custo, tendo como solvente o líquido iônico. A utilização do coeficiente de atividade na diluição infinita é uma ferramenta muito útil na seleção do solvente mais adequado a ser utilizado, por exemplo, na destilação extrativa. Sendo assim, é possível determinar parâmetros termodinâmicos para a caracterização de misturas líquidas, calcular o fator de limite de separação em processos de destilação ou ainda para a construção de modelos preditivos. Através da adição de um componente em uma solução, é possível alterar o coeficiente de atividade, onde, usualmente utiliza-se um co-solvente, ou um sal inorgânico. Uma alternativa é a utilização de líquidos iônicos (LIs) atualmente, os LIs são considerados solventes verdes, pois apresentam uma pressão de vapor muito baixa, o que reduz o gasto energético em processos de separação, como a destilação. As propriedades dos LIs (solubilidade, seletividade, viscosidade e estabilidade térmica) podem ser modificadas, o que facilita a adaptação em diversos sistemas. Estes são utilizados como solvente alternativo em sínteses, catálises, lubrificantes e em processos de purificação. Os coeficientes de atividade na diluição infinita dos álcoois em [BMIM] [CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] determinados nas temperaturas de 298,15, 313,15, 333,15 e 353,15 K foram comparados com metodologias já consolidadas na literatura, como o esgotamento com gás inerte, apresentando desvios que variaram de 0,50 a 26,04%.

## ABSTRACT

ELIAS, Andrew Milli. **Determination of activity coefficients at infinite dilution for organic compounds in ionic liquid using HS-SPME-GC/FID**. 2015. 63 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, 2015.

A new method using the solid phase microextraction by extracting headspace (HS-SPME) was used to determine the activity coefficients at infinite dilution alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol and 2 methyl-2-propanol) in, 1-butyl-3-metilimidazolium methylsulfate. The main objective was to validate the implementation of a rapid technical and cost. The activity coefficient at infinite dilution is a very useful tool in the selection of the solvent used, for example, extractive distillation. It is possible to determine thermodynamic parameters for characterizing liquid mixtures, calculate separation limit factor in distillation processes or for building predictive models. By adding a component in a solution, you can change the coefficient of activity. Usually it is used a co-solvent or an inorganic salt. An alternative is to use ionic liquids (ILs). Currently ILs are as green solvents, since they have a very low vapor pressure which reduces the energy expenditure in separation processes such as distillation. The properties of the ILs (solubility, selectivity, thermal stability and viscosity) can be modified, facilitating the adaptation to different systems. They are used as an alternative solvent for synthesis, catalysis, lubricants and purification processes. The activity coefficients at infinite dilution of the alcohol in [BMIM] [CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] determined at temperatures of 298.15, 313.15, 333.15 and 353.15 K were compared with already established literature methods, such as gas stripping showed deviations ranging from 0.50 to 26.04%.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do [BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ](GE et al., 2014). .....	6
Figura 2- Representação de uma fibra de SPME de 100 µm(VALENTE e AUGUSTO, 2000). .....	7
Figura 3- Etapas do processo de extração e dessorção utilizando SPME(VALENTE e AUGUSTO, 2000).....	8
Figura 4 - Modos de extração utilizando a SPME(PAWLISZYN, 1997).....	9
Figura 5 - GCMS SHIMADZU 2010 utilizado nos experimentos.....	20
Figura 6 - Etapas do procedimento experimental completo. ....	21
Figura 7 - Sistema fechado contendo uma fase líquida agitada, uma fase gasosa e a fibra de SPME (FURTADO e COELHO, 2012). ....	25
Figura 8 – Aparato experimental utilizado nas extrações por SPME.....	27
Figura 9 - Extração por SPME utilizando a unidade experimental. ....	27
Figura 10 - Linearização do coeficiente de partição líquido-gás na diluição infinita para cada álcool estudado no líquido iônico em todas as temperaturas estudadas. Todos os coeficientes de correlação foram maiores que 0,9944.....	35
Figura 11 – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita $\gamma_{i\infty}$ para os seis álcoois utilizados no líquido iônico [BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ].....	38
Figura 12 – Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o metanol. ....	52
Figura 13 - Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o etanol.....	53
Figura 14 - Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o 1-propanol.....	54
Figura 15 - Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o 1-butanol. ....	55
Figura 16 - Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o 2-butanol. ....	56
Figura 17 - Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o 3-butanol. ....	57



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre líquidos iônicos e solventes orgânicos (adaptado de PLECHKOVA; SEDDON, 2008) .....	5
Tabela 2 - Características das principais fibras de SPME e suas aplicações (FURTADO, 2012).....	10
Tabela 3 - Pureza dos reagentes utilizados em fração mássica analisada por cromatografia a gás.....	19
Tabela 4 – Densidade do líquido iônico [BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] como função da temperatura.....	29
Tabela 5 – Tempo de extração determinados ( $t_e$ ) para a fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K. ....	31
Tabela 6 – Dados das curvas de calibração para cada soluto estudado.....	32
Tabela 7 - Reprodutibilidade entre as fibras de PDMS 100 $\mu$ m utilizando teste ANOVA com intervalo de confiança de 95 % na temperatura de 298,15 K (valores $\pm$ desvio padrão, 3 replicatas para cada fibra, $F_{crit} = 5,143$ ).....	33
Tabela 8 – Valores de coeficiente de partição fibra-gás $Kfg$ para todos os compostos estudados nas temperaturas de 298,15 a 353,15 K. ....	34
Tabela 9 - Coeficiente de partição líquido-gás na diluição infinita $Ki^\infty$ dos seis álcoois estudados $i$ no líquido iônico [BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] em diferentes temperaturas (298,15 a 353,15 K). Os valores foram comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008).....	36
Tabela 10 – Coeficiente de atividade na diluição infinita $\gamma i^\infty$ para a série de seis álcoois $i$ no líquido iônico [BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] nas quatro temperaturas estudadas e comparadas com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008).....	39
Tabela 11 - Entalpia molar de excesso na diluição infinita ( $\Delta H_i^{E^\infty}$ ) do soluto $i$ no líquido iônico [BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]. Os dados foram comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008). ....	40
Tabela 12 – Análise dos possíveis danos ao revestimento da fibra de PDMS através do teste-t com 95 % de intervalo de confiança ( $K_{fg} \pm$ desvio padrão; $t_{crit}=2,132$ ; 3 replicatas para cada fibra) .....	42
Tabela 13 - Dados críticos e valores das constantes para o cálculo da pressão de Vapor para o Metanol.....	49
Tabela 14 - Valores do segundo coeficiente de Virial, Volume molar do líquido e Pressão de vapor do Metanol nas temperaturas estudadas. ....	49
Tabela 15 - Dados críticos e valores das constantes para o cálculo da pressão de Vapor para o Etanol.....	49

Tabela 16 - Valores do segundo coeficiente de Virial, Volume molar do líquido e Pressão de vapor do Etanol nas temperaturas estudadas. ....	49
Tabela 17 - Dados críticos e valores das constantes para o cálculo da pressão de Vapor para o 1-Propanol. ....	50
Tabela 18 - Valores do segundo coeficiente de Virial, Volume molar do líquido e Pressão de vapor do 1-Propanol nas temperaturas estudadas.....	50
Tabela 19 - Dados críticos e valores das constantes para o cálculo da pressão de Vapor para o 1-Butanol. ....	50
Tabela 20 - Valores do segundo coeficiente de Virial, Volume molar do líquido e Pressão de vapor do 1-Butanol nas temperaturas estudadas.....	50
Tabela 21 - Dados críticos e valores das constantes para o cálculo da pressão de Vapor para o 2-Butanol. ....	51
Tabela 22 - Valores do segundo coeficiente de Virial, Volume molar do líquido e Pressão de vapor do 2-Butanol nas temperaturas estudadas.....	51
Tabela 23 - Dados críticos e valores das constantes para o cálculo da pressão de Vapor para o 3-Butanol. ....	51
Tabela 24 - Valores do segundo coeficiente de Virial, Volume molar do líquido e Pressão de vapor do 3-Butanol nas temperaturas estudadas.....	51
Tabela 25 – Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás $K_{fg}$ para o Metanol nas quatro temperaturas estudadas .....	52
Tabela 26 - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás $K_{fg}$ para o Etanol nas quatro temperaturas estudadas .....	53
Tabela 27 - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás $K_{fg}$ para o 1-propanol nas quatro temperaturas estudadas.....	54
Tabela 28 - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás $K_{fg}$ para o 1-butanol nas quatro temperaturas estudadas .....	55
Tabela 29 - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás $K_{fg}$ para o 2-butanol nas quatro temperaturas estudadas .....	56
Tabela 30 - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás $K_{fg}$ para o 3-butanol nas quatro temperaturas estudadas .....	57
Tabela 31 - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição líquido-gás $K_{lg}$ e no coeficiente de atividade em diluição infinita $\gamma_i^\infty$ para o Metanol em líquido iônico [BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] nas quatro temperaturas estudadas e comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008) <sup>a</sup> . ....	58
Tabela 32 - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição líquido-gás $K_{lg}$ e no coeficiente de atividade em diluição infinita $\gamma_i^\infty$ para o etanol em líquido iônico	

[BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] nas quatro temperaturas estudadas e comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008) <sup>a</sup> .....	59
Tabela 33 - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição líquido-gás $K_{lg}$ e no coeficiente de atividade em diluição infinita $\gamma_i^\infty$ para o 1-propanol em líquido iônico [BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] nas quatro temperaturas estudadas e comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008) <sup>a</sup> .....	60
Tabela 34 - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição líquido-gás $K_{lg}$ e no coeficiente de atividade em diluição infinita $\gamma_i^\infty$ para o 1-butanol em líquido iônico [BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] nas quatro temperaturas estudadas e comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008) <sup>a</sup> .....	61
Tabela 35 - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição líquido-gás $K_{lg}$ e no coeficiente de atividade em diluição infinita $\gamma_i^\infty$ para o 2-butanol em líquido iônico [BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] nas quatro temperaturas estudadas e comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008) <sup>a</sup> .....	62
Tabela 36 - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição líquido-gás $K_{lg}$ e no coeficiente de atividade em diluição infinita $\gamma_i^\infty$ para o 3-butanol em líquido iônico [BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] nas quatro temperaturas estudadas e comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008) <sup>a</sup> .....	63

## SUMÁRIO

1 - Introdução .....	1
2 - Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 – Líquidos Iônicos .....	3
2.1.1 – Propriedades e aplicações.....	4
2.1.2 – Líquido iônico baseado no cátion imidazol.....	5
2.2 – SPME – Microextração em Fase Sólida.....	6
2.2.1 - Modos de Extração.....	8
2.2.2 - Revestimentos das fibras de SPME.....	9
2.2.3 – Tempo de Extração e Tempo de dessorção .....	10
2.3 - Coeficiente de Atividade em Diluição Infinita .....	12
2.3.1 – Importância dos coeficientes de atividade na diluição infinita.....	13
2.3.2 – Métodos de Determinação de Coeficientes de Atividade em Diluição Infinita ...	15
3 - Material e Métodos .....	19
3.1 – Materiais .....	19
3.2 – Procedimentos experimentais .....	21
3.2.1 – Condições Cromatográficas.....	22
3.2.2 – Tempo de extração.....	22
3.2.3 – Tempo de dessorção .....	23
3.2.4 – Construção das curvas de calibração .....	23
3.2.5 – Determinação dos coeficientes de partição fibra – gás.....	24
3.2.6 – Determinação do $K_{Lg}$ por SPME .....	25
3.2.7 – Testes estatísticos ANOVA .....	26
3.2.8 – Aparato experimental utilizado na determinação de $\gamma_i^\infty$ .....	26
3.2.9 – Procedimento experimental para determinação de $\gamma_i^\infty$ .....	28
3.2.10 – Cálculo do coeficiente de atividade em diluição infinita $\gamma_i^\infty$ .....	28

3.2.11 – Teste estatístico (teste-t) .....	30
4 – Resultados e Discussões .....	31
4.1 – Tempos de Extração e Dessorção .....	31
4.2 – Determinação das Curvas de Calibração .....	32
4.3 – Verificação da reprodutibilidade inter-fibra por testes estatísticos ANOVA.....	32
4.4 – Determinação dos coeficientes de partição fibra-gás $K_{fg}$ .....	33
4.5 - Determinação dos coeficientes de partição Líquido-gás.....	34
4.6 – Determinação de $\gamma_i^\infty$ .....	37
4.8 - Determinação da Entalpia Molar de excesso $\Delta H_i^{E\infty}$ .....	40
4.9 - Avaliação da integridade da fibra de SPME .....	41
5 – Conclusões e Sugestões .....	43
6 - Referências Bibliográficas .....	45
APÊNDICE A .....	49
APÊNDICE B.....	52
APÊNDICE C.....	58

## 1 - Introdução

A produção de componentes químicos mais puros tem se tornado cada vez mais requisitada. Com isso, o estudo do equilíbrio de fases se torna uma ferramenta importantíssima no desenvolvimento de equipamentos de separação mais eficientes. Normalmente, são equipamentos que operam em multiestágios, necessitando de uma determinação precisa das propriedades termodinâmicas do processo.

A avaliação do potencial de separação de um solvente pode ser verificada facilmente, por meio da análise dos coeficientes de atividade na diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ). Devido às características dessa conformação, a molécula do soluto está infinitamente diluída no solvente, gerando uma situação de máxima não-idealidade. Assim, sistemas que apresentam boa relação entre os coeficientes de atividade são excelentes candidatos para a produção de compostos com pureza elevada (ELIAS, FURTADO e COELHO, 2014).

Os líquidos iônicos têm despertado um grande interesse dos pesquisadores na sua utilização como solvente, devido as suas características peculiares são utilizados para tornar processos químicos ambientalmente mais limpos e seletivos, visando à substituição de solventes orgânicos, especialmente organo-halogenados (PLECHKOVA e SEDDON, 2008).

Como pode ser observada acima, a determinação de dados termodinâmicos precisos e a preocupação com o meio ambiente fazem da correta determinação dos coeficientes de atividade na diluição infinita e o estudo de novos líquidos iônicos, essenciais para o desenvolvimento de processos e equipamentos para a purificação de componentes.

A precisão necessária para se determinar corretamente os coeficientes de atividade faz com que seja custoso, e que se necessite de equipamentos caros e/ou sofisticados. Dentre os mais utilizados para o estudo de misturas líquidas, estão: a cromatografia gás-líquido e o esgotamento com gás inerte não solúvel. Entretanto, são técnicas complexas e possuem algumas limitações em sistemas específicos, como na cromatografia gás-líquido, que possui dificuldade de se determinar o coeficiente de atividade em diluição infinita com solventes voláteis.

Sabendo destes problemas, este trabalho tem como objetivo demonstrar a precisão da técnica de microextração em fase sólida (SPME; *Solid Phase Microextraction*), por meio da

metodologia já desenvolvida no laboratório, e expandir a utilização dos líquidos iônicos. O intuito do trabalho também é confirmar a metodologia como uma técnica de baixo custo e de fácil implementação, fácil aplicação, além de permitir a determinação de  $\gamma^\infty$  onde as técnicas convencionais não se aplicam (FURTADO e COELHO, 2010, 2012).

Nos próximos capítulos serão apresentados a revisão bibliográfica, a metodologia proposta utilizando a SPME, o procedimento experimental e os resultados obtidos.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica. Neste capítulo são discutidos os tipos de líquidos iônicos, suas características e as técnicas de determinação de coeficiente de atividade, como a SPME.

No capítulo 3 é mostrado o procedimento experimental realizado de maneira detalhada, assim como os materiais utilizados na metodologia.

No capítulo 4 são discutidos os resultados experimentais obtidos, sendo estes comparados com dados encontrados na literatura.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

## **2 - Revisão Bibliográfica**

As aplicações dos líquidos iônicos (LI) têm crescido amplamente na última década. Eles surgem como uma alternativa ecologicamente correta, frente aos solventes orgânicos voláteis tradicionais. As aplicações são amplas, tais como processos de separação, catálise enzimática, absorção, entre outros (PLECHKOVA e SEDDON, 2008).

Os líquidos iônicos partem de diferentes combinações de cátions e ânions. Assim, as propriedades físico-químicas podem ser projetadas para melhor se adequar ao processo no qual será implementado. Devido a gama de possibilidades, dados termofísicos e de equilíbrio de fases ainda são escassos na literatura (PLECHKOVA e SEDDON, 2008).

Diversas são as técnicas de estudo do equilíbrio de fases, como a cromatografia gás-líquido, o esgotamento por gás inerte e, mais recentemente, a microextração em fase sólida (SPME). A SPME apresenta algumas vantagens sobre as demais, pois é uma técnica de baixo custo, precisa, de fácil implementação e manuseio (FONSECA e COELHO, 2007).

O coeficiente de atividade na diluição infinita é um importante parâmetro, pois pode ser utilizado para a determinação de diversas propriedades de sistemas, tais como propriedades de excesso. Podem ser utilizados para realizar a modelagem de um sistema, excluindo a necessidade da aquisição de vários dados experimentais, reduzindo custos (FURTADO e COELHO, 2010).

### **2.1 – Líquidos Iônicos**

Os líquidos iônicos possuem características que os destacam frente aos solventes orgânicos tradicionais. Na sua maioria, são líquidos a temperatura ambiente, possuem baixa pressão de vapor, são condutores, possuem estabilidade química e térmica. Os LIs são sais orgânicos, formados por um cátion ou ânion volumoso e orgânico. Outra característica importante, especialmente aplicável a processos de separação, é a possibilidade de reciclagem. Estas características despertam grande interesse de diversos grupos de estudo (EARLE e SEDDON, 2000; ANDERSON e ARMSTRONG, 2003; MADURO e AZNAR, 2010).

Os líquidos iônicos não são recentes. Os primeiros foram sintetizados no início do século XIX, no qual foi denominado óleo vermelho. Foi originado da reação de Friedel-Crafts, sendo documentado como hepta clorodialuminato. Devido à instabilidade, este e



outros líquidos iônicos sintetizados não tiveram aplicação na indústria (WILKES, 2002; SEDDON, 2003;).

Décadas após, foram sintetizados novos líquidos iônicos, com baixo ponto de fusão: em 1941 foi sintetizado o nitrato de etilamônio ( $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3] [\text{NO}_3]$ ), com ponto de  $12\text{ }^\circ\text{C}$ ; na década de 1950 foram sintetizados líquidos iônicos com baixo ponto de fusão, baseado na mistura de cátions de haletos de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio; na década de 1960, o governo dos Estados Unidos incentivou a pesquisa em líquidos iônicos, devidos às propriedades energéticas, financiadas na área de baterias e eletroquímica (CONSORTI et al., 2001; WILKES, 2002).

O primeiro líquido iônico estável no ar e na água foi sintetizado pela troca do ânion cloroaluminato por mais estáveis, como o tetrafluorofosfato e hexafluorofostato. Os LIs atuais são baseados nos cátions imidazol, piridínio, fosfônio e amônio. Dentre eles, destacam-se o imidazol, isto porque as propriedades físico-químicas variam de maneira significativa, dependendo do ânion utilizado e dos substituintes presentes no anel imidazol (CONSORTI et al., 2001; FREDLAKE et al., 2004).

### **2.1.1 – Propriedades e aplicações**

O conhecimento das propriedades dos líquidos iônicos é de suma importância no que se refere à escolha de um produto adequado ao seu sistema. Basicamente, os LIs possuem propriedades particulares como: baixa pressão de vapor; condutividade específica moderada, normalmente na mesma faixa de soluções eletrolíticas tradicionais, que pode ser modificada de acordo com a necessidade do processo, e também são excelentes catalisadores para reações orgânicas (JOHNSON, 2007).

Outras propriedades, como a viscosidade e a densidade do líquido iônico, podem ser modificadas de acordo com o processo. Para o dimensionamento de bombas, por exemplo, a viscosidade é uma propriedade fundamental. Em unidades líquidas bifásicas, a densidade é um fator de extrema importância na escolha do líquido iônico. Estes fatores fazem com que o aumento dos dados disponíveis de cada líquido iônico, ainda escasso na literatura, seja de extrema importância no desenvolvimento de equipamentos cada vez mais eficientes (EARLE e SEDDON, 2000; ANOUTI et al., 2009).

Estas propriedades fazem com que os líquidos iônicos sejam excelentes substitutos dos solventes orgânicos tradicionais. Plechkova e Seddon (2008) enumeram diversas propriedades, que podem ser verificadas na Tabela 1 abaixo.

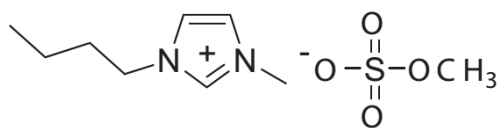
**Tabela 1** - Comparação entre líquidos iônicos e solventes orgânicos (adaptado de PLECHKOVA e SEDDON, 2008)

Propriedades	Solventes Orgânicos	Líquidos iônicos
Custo	Normalmente, baixo custo.	São relativamente caros.
Habilidade catalítica	Não é comum.	São bons catalisadores, com a possibilidade de ajuste a cada tipo de processo.
Inflamabilidade	Em sua maioria, inflamáveis.	Não são inflamáveis.
Solvatação	Possuem baixo poder de solvatação.	Possuem alto poder de solvatação.
Pressão de vapor	Normalmente, a pressão de vapor é considerável.	Pressão de vapor desprezível.
Viscosidade (mPas)	0,2-100	22-40.000
Aplicabilidade	Possuem função única.	São multifuncionais.

### 2.1.2 – Líquido iônico baseado no cátion imidazol

O cátion imidazol é, sem dúvida, um dos LIs mais relatados na literatura. Os LIs provenientes deste cátion são descritos como supramoléculas poliméricas, e as análises das estruturas mostram que normalmente a estrutura do sal é composta por unidades monoméricas de um cátion orgânico, cercado por três ânions unidos por ligações de hidrogênio (DUPONT, 2004).

Nesta dissertação será utilizado o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>], e sua estrutura pode ser visualizada na Figura 1.



**Figura 1** - Estrutura química do [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>](GE et al., 2014).

O 1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato já teve suas propriedades termodinâmicas bem caracterizadas, mas são poucos os trabalhos que o envolvem.

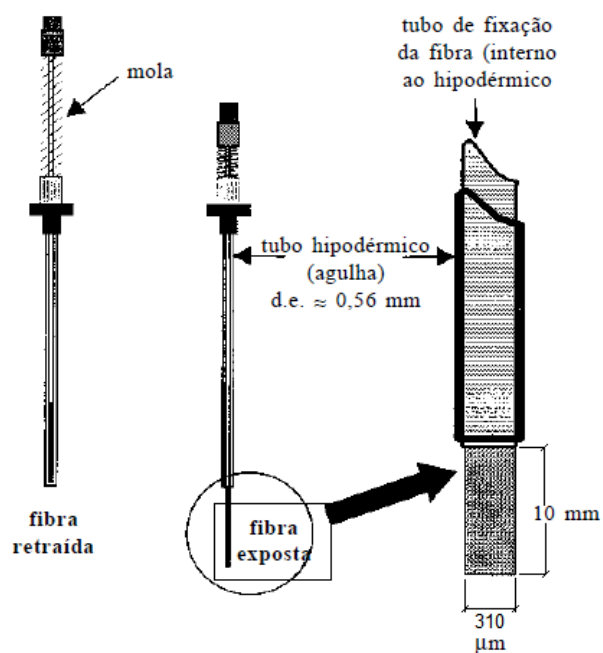
Domańska, Pobudkowska e Wiśniewska (2006) estudaram as propriedades termodinâmicas, como solubilidade e propriedades molares de excesso, a densidade do líquido iônico e o volume molar de excesso foi determinado para sistemas contendo metanol, 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol e 1-decanol na temperatura de 25 °C a pressão ambiente.

Pereiro et al. (2007) fez um estudo mais completo, analisando a variação de propriedade do [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] com a temperatura. Tal estudo foi realizado numa faixa de temperatura que variou de 5 a 70 °C. Nele foram determinadas a densidade, a velocidade do som, o índice de refração, a viscosidade dinâmica e a tensão superficial, como uma função da temperatura.

## 2.2 – SPME – Microextração em Fase Sólida

A técnica de SPME (“Solid Phase Micro Extraction”) consiste na utilização de um bastão de sílica fundida, recoberto por um material com características absorventes/adsorventes. Podem-se utilizar polímeros, como o PDMS (polidimetilsiloxano), carvão ativo (carbowax) e até mesmo líquidos iônicos (HE et al., 2009; LIU et al., 2005).

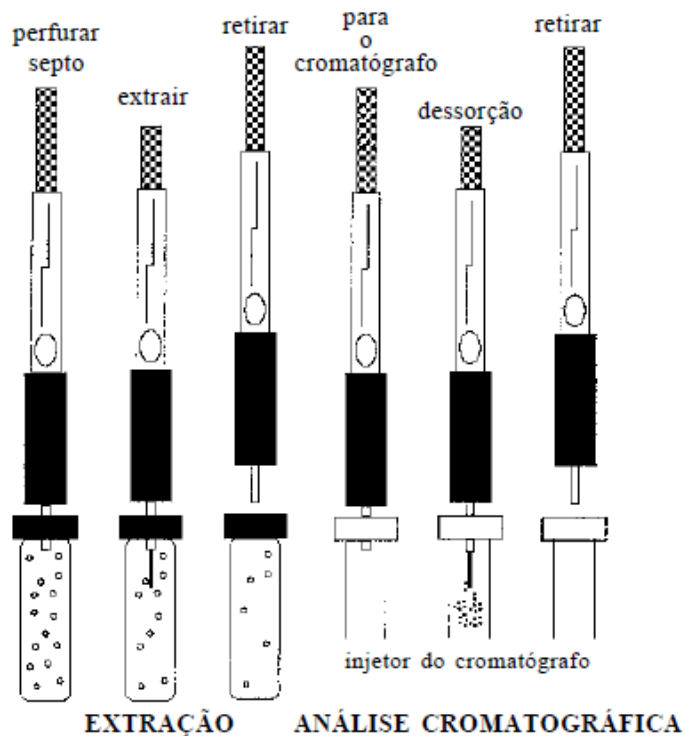
O dispositivo básico consiste em um fino bastão de 10 mm de comprimento e 110 µm de diâmetro, revestido por espessuras que variam de 7 a 100 µm. O dispositivo comercial de SPME pode ser observado na Figura 2 (VALENTE e AUGUSTO, 2000).



**Figura 2-** Representação de uma fibra de SPME de 100 μm (VALENTE e AUGUSTO, 2000).

Essa técnica possui a característica de ser simples, pois consiste basicamente em duas etapas, a primeira, de extração dos analitos da matriz (líquida ou gasosa) até que o equilíbrio seja alcançado, a segunda, de dessorção do material extraído em um equipamento analítico para quantificação e/ou identificação. O procedimento pode ser verificado de maneira simples na Figura 3 (PAWLISZYN, 1997).

A teoria que compõe o processo de microextração em fase sólida é fundamentado nos princípios de transferência de massa, e na termodinâmica de equilíbrio de fases. A extração ocorre através da migração dos analitos até alcançar a igualdade do potencial químico das fases, podendo coexistir três fases no sistema em estudo: líquido, gasoso e o revestimento da fibra de SPME (PAWLISZYN, 1997).



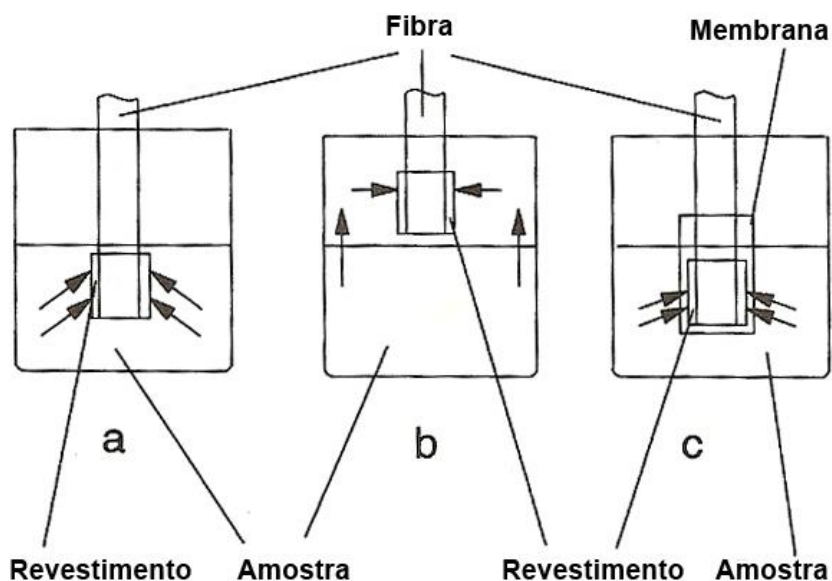
**Figura 3-** Etapas do processo de extração e dessorção utilizando SPME (VALENTE e AUGUSTO, 2000).

### 2.2.1 - Modos de Extração

A extração de compostos pela SPME pode mudar de acordo com a natureza da matriz a ser analisada. De um modo geral, existem 3 modos de extração: extração direta, extração por *headspace* e extração através de membrana, como pode ser visto na Figura 4. Na extração direta (Figura 4.a), a fibra é imersa diretamente na matriz a ser analisada. Ocorre, portanto a migração dos analitos para a fase da fibra, e por se tratar de um sistema líquido, se faz a utilização de agitação para aumentar a taxa de transferência de massa entre matriz-fase da fibra. Este modo é ideal para sistema onde os analitos não são voláteis e que não agredam o revestimento da fibra, normalmente compostos com alto peso molecular e/ou sólidos dissolvidos (PAWLISZYN, 1997).

A Figura 4.b exemplifica a extração no *headspace*. Nesta modalidade, os analitos migram da fase vapor para a fase da fibra, onde o sistema pode ser bifásico (vapor e fase da fibra), ou trifásico (líquido vapor e fibra). Este modo de extração é indicado para sistemas que possuem compostos com volatilidade moderada a alta. Outra característica deste modo de extração é o prolongamento da vida útil das fibras, pois evita o contato com partículas que possam, eventualmente, danificar a fibra (PAWLISZYN, 1997).

A Figura 4.c exemplifica a extração através de membrana. Esse método consiste na utilização de finas membranas seletivas protetoras do revestimento da fibra, impedindo que materiais possam danificar a superfície adsorvente/absorvente. Um ponto negativo deste método é o elevado tempo de extração. Nesta conformação, o equilíbrio precisa ser atingido entre as três partes envolvidas: matriz externa à membrana, interna à membrana e à fase da fibra de SPME (PAWLISZYN, 1997).



**Figura 4** - Modos de extração utilizando a SPME (PAWLISZYN, 1997).

### 2.2.2 - Revestimentos das fibras de SPME

Comercialmente são vendidos inúmeros tipos de revestimentos de fibra de SPME. A escolha normalmente é relacionada à polaridade do analito que se deseja extrair, sendo da mesma polaridade. A escolha correta da fibra é um importante passo para o desenvolvimento do processo de quantificação/qualificação dos compostos da matriz de interesse. A Tabela 2 expõe os tipos mais comuns de revestimentos das fibras de SPME disponíveis no mercado. (FURTADO, 2012).

**Tabela 2** - Características das principais fibras de SPME e suas aplicações (FURTADO, 2012).

Revestimento	Polaridade	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	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
		85	(PM 30 - 225)
PDMS/Divinilbenzeno (PDMS/DVB)	Bi-polar	60	Voláteis, amins e nitro aromáticos (PM 50 - 300)
		65	Amins 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(etileno)glicol (PEG)	Polar	60	Alcoóis e compostos polares (PM 40 - 275)

Depois da escolha mais adequada do revestimento, o próximo passo é determinar a menor espessura possível que permita a identificação dos compostos a serem extraídos. Este ponto é importante, pois evita problemas relacionados ao inchamento da fibra. O inchaço pode acarretar perda de material devido à raspagem no momento de recolhimento da fibra (PAWLISZYN, 1997).

### 2.2.3 – Tempo de Extração e Tempo de dessorção

O tempo de extração (i.e., tempo que a fase da fibra fica em contato com a amostra até que o equilíbrio entre as fases seja alcançado) é o parâmetro mais importante da técnica de SPME, independente da sua aplicação. A determinação errônea acarreta medições incorretas e irreprodutíveis, com coeficiente de partição (i.e. relação entre as concentrações das fases) menor que os valores reais (ZHANG e PAWLISZYN, 1993).

O tempo de extração pode ser determinado de duas maneiras: experimentalmente ou teoricamente. A mais simples e prática é a experimental, que basta preparar soluções de concentrações idênticas e próximas as reais. A fibra deve ser exposta por intervalo de tempo cada vez maior até que a massa extraída não varie mais com o tempo. Assim, segundo PAWLISZYN (1997), pelo menos 95 % da massa do analito foi extraída pelo revestimento da fibra quando o equilíbrio é atingido.

O tempo de extração pode ser determinado teoricamente através da Equação 1. O inconveniente é a necessidade de conhecer parâmetros específicos dos revestimentos das fibras de SPME e os valores das constantes de equilíbrio dos componentes presentes na amostra. Uma característica deste método é que, normalmente, o tempo determinado é menor que o verificado experimentalmente, visto que os analitos precisam se difundir pelo meio líquido, o que cria uma camada limite de concentração no entorno da fibra de SPME. Em amostras gasosas, o fator limitante é a difusão dos analitos no interior do revestimento (ZHANG e PAWLISZYN, 1993).

$$t_e \approx t_{95} = 3\sigma \frac{K_{fm} L_f}{D_m} \quad (1)$$

Onde  $t_e$  e  $t_{95}$  são os tempos de extração teóricos,  $\sigma$  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.

O tempo de dessorção é o tempo necessário para a completa transferência do material extraído pela fibra de SPME para o injetor do equipamento analítico, como por exemplo, um cromatógrafo a gás. Para que a dessorção ocorra de maneira eficiente, deve-se utilizar uma temperatura de 30° a 50° C, que seja menor que a máxima temperatura suportada pela fibra. Isso permite uma rápida e completa dessorção dos analitos. Outro fator importante é o controle preciso do fluxo de gás, que deve ser o mais linear possível para garantir uma dessorção uniforme, condição que é satisfeita com a utilização de *liners* específicos para SPME, i.e. que tenha um diâmetro interno reduzido (ZHANG e PAWLISZYN, 1993).

A determinação do tempo de dessorção ocorre de maneira semelhante ao tempo de extração, onde são preparadas inúmeras soluções da matriz a ser estudada, com concentrações idênticas, e com um tempo de extração fixo, a fibra é exposta no injetor do equipamento



analítico, com aumento do tempo de exposição. Após cada tempo determinado, a fibra é reexposta para quantificar qualquer material que eventualmente não foi desorvido. O processo se repete até que não se observe qualquer material não desorvido, e que a massa extraída não varie com o tempo (ZHANG e PAWLISZYN, 1993).

### 2.3 - Coeficiente de Atividade em Diluição Infinita

Em sistemas reais, a atividade e o coeficiente de atividade são importantes para avaliar o desvio da idealidade do sistema. O conhecimento destes parâmetros permite a predição de dados de equilíbrio líquido-vapor, permitindo um projeto preciso de equipamentos de separação, como torres de destilação (SANDLER, 1996).

Uma grande vantagem na determinação é a aplicação em modelos teóricos moleculares ou empíricos, de parâmetros ajustáveis, permitindo o estudo da energia livre de Gibbs de excesso para o sistema. De posse destes dados, a determinação das interações entre as moléculas do sistema, bem como a sua modelagem, é mais bem compreendida (FURTADO, 2012).

Nos casos mais extremos, como na diluição infinita, as moléculas do soluto estão totalmente envoltas pelas moléculas do solvente, isto significa que o desvio da idealidade nesta conformação é máximo. Para descrever o comportamento do soluto neste estado, utiliza-se o coeficiente de atividade na diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ). A isofugacidade é um critério para avaliar o equilíbrio entre duas fases quaisquer, e partir deste conceito aplica-se as definições de diluição infinita (a fração do soluto tende a zero e a do solvente tende a um), no que resulta a Equação 2 (SANDLER, 1996; FURTADO, 2012).

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \left( \frac{\varphi_i y_i P}{x_i P_i^{Sat}} \right) = \gamma_i^\infty \quad (2)$$

Onde  $f_i^V$  é a fugacidade na fase vapor;  $\varphi_i$  é o coeficiente de fugacidade;  $P_i^{Sat}$  é a pressão de saturação;  $y_i$  é a fração molar na fase vapor da espécie  $i$ ; e  $P$  é a pressão total do sistema

A Equação 2, apesar de parecer de fácil resolução, requer equipamentos de alta precisão, e a determinação das composições em pontos extremos é custoso e meticuloso, além de estar suscetível a erros, devido aos baixos valores de massa dos sistemas estudados (FURTADO, 2012).

Entretanto, na literatura, existem métodos consolidados para a determinação dos coeficientes de atividade na diluição infinita, como a cromatografia gás-líquido e esgotamento com gás inerte. Recentemente a SPME tem se mostrado como uma alternativa a esse método, sendo rápida, barata e precisa.

Diante do que foi apresentado, dados de coeficiente de atividade na diluição infinita são escassos na literatura e, quando se aplica a sistemas envolvendo líquidos iônicos, a quantidade fica ainda menor, frente ao número de líquidos iônicos possíveis de serem estudados.

### 2.3.1 – Importância dos coeficientes de atividade na diluição infinita

Os coeficientes de atividade na diluição infinita possuem importância em várias áreas da engenharia química, envolvendo pesquisas do meio ambiente, bioquímica, processos de separação, entre outros. Nos processos de separação, o  $\gamma_i^\infty$  tem grande importância na determinação de modelos de energia livre de Gibbs em excesso. A partir da aplicação do estado de diluição infinita, é possível determinar os parâmetros do modelo que descrevem o equilíbrio líquido-vapor de um sistema, sem a necessidade de diversos experimentos para as mais variadas composições molares (SANDLER, 1996; FURTADO, 2012).

Nos processos de separação, o coeficiente de atividade na diluição infinita tem grande aplicabilidade e a avaliação do grau de separação é de extrema importância na escolha do melhor solvente para a obtenção de compostos mais puros. Uma maneira de avaliar é por meio do fator de separação ( $\alpha_{ij}^\infty$ ), que pode ser verificado na Equação 3 e na Equação 4. A análise destes fatores nos extremos de diluição evita a superestimação de equipamentos, como colunas de destilação (GRUBER, TOPPHOFF e GMEHLING, 1998; KRUMMEN, GRUBER e GMEHLING, 2000a)

$$\alpha_{ij}^\infty = \frac{P_i^{Sat}}{\gamma_j^\infty P_j^{Sat}} \quad (3)$$

$$\alpha_{ij}^\infty = \frac{\gamma_i^\infty P_i^{Sat}}{P_j^{Sat}} \quad (4)$$

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

Nos estágios finais do processo de separação as composições estarão próximas a diluição infinita, neste ponto, o esforço necessário para promover a separação é máximo. Caso o sistema apresente um desvio positivo da lei de Raoult (i.e  $\gamma > 1$ ), o maior esforço ocorrerá no topo do equipamento, sendo correlacionado pela Equação 3. No entanto, se o sistema apresentar um desvio negativo da lei de Raoult (i.e  $\gamma < 1$ ), o maior esforço ocorrerá no fundo do equipamento, pois os valores de  $\gamma_j$  serão os menores em todo o equipamento (KRUMMEN, GRUBER e GMEHLING, 2000a, 2000b).

É comum a adição de um terceiro componente a uma mistura para modificar as interações químicas do sistema. Por meio do coeficiente de atividade pode-se avaliar o potencial de separação do que o terceiro componente adicionado promoverá. A análise pode ser efetuada com base na seletividade (GRUBER, TOPPHOFF e GMEHLING, 1998; KRUMMEN, GRUBER e GMEHLING, 2000b).

Como foi dito, nas condições de diluição infinita a dificuldade na separação é máxima. Sendo assim, a análise da seletividade neste ponto é de suma importância na escolha do componente a ser adicionado. A seletividade pode ser definida com base na da Equação 5 (GRUBER, TOPPHOFF e GMEHLING, 1998).

$$S_{12}^{\infty} = \frac{\gamma_{13}^{\infty}}{\gamma_{23}^{\infty}} \quad (5)$$

A seletividade é a razão dos coeficientes de atividade de dois componentes distintos (componente 1 e 2) no mesmo solvente (componente 3). Por exemplo, caso se queira retirar o componente 2 da solução, deve-se escolher um valor de  $\gamma_{13}^{\infty}$  muito maior que o valor de  $\gamma_{23}^{\infty}$ . Assim, é possível perceber que quanto mais próximo da unidade, maior a interação do componente pelo solvente (GRUBER, TOPPHOFF e GMEHLING, 1998).

### **2.3.1.1 – Coeficientes de atividade na diluição infinita e propriedades em excesso**

As funções de excesso são propriedades termodinâmicas que quantificam o desvio das condições ideais, i.e o excesso de um sistema multicomponente, comparados nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição (PRAUSNITZ et al, 1999).

Assim, de maneira genérica, podemos definir uma grandeza extensiva genérica “M” e sua representação através da Equação 6.

$$M^E(T, P, x) = M(T, P, x) - M^{ideal}(T, P, x) \quad (6)$$

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 partir da definição proposta na Equação 6, pode-se reescrever para qualquer propriedade termodinâmica extensiva. Diante disso, importantes propriedades podem ser determinadas, como a energia livre de Gibbs de excesso, a entalpia molar de excesso, entre outras (PRAUSNITZ et al, 1999; FURTADO, 2012).

De acordo com Praunitz et al (1999), a atividade é uma relação entre a fugacidade na temperatura, pressão e composição do componente *versus* as mesmas condições no estado padrão. Aplicando a definição de fugacidade, propriedades parciais molares e parciais molares de excesso, podemos por exemplo definir a energia livre de Gibbs de excesso, que é demonstrada na Equação (7).

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (7)$$

Fica evidente que a partir do coeficiente de atividade, pode-se determinar várias propriedades termodinâmicas. Por exemplo, através da equação de Gibbs-Helmholtz pode-se determinar de forma direta a entalpia molar de excesso, como pode ser visto na Equação 8 depois de manipulação matemática.

$$\Delta H_i^{E\infty} = \left( \frac{\partial \ln(\gamma_{i3}^\infty)}{\partial T^{-1}} \right)_{P,x} \quad (8)$$

### 2.3.2 – Métodos de Determinação de Coeficientes de Atividade em Diluição Infinita

As principais técnicas utilizadas na obtenção de dados de coeficiente de atividade na diluição infinita são a cromatografia gás-líquido, o esgotamento com gás inerte não solúvel e análise de vapor de *headspace*. A SPME surge com uma técnica confiável e que se adapta a sistemas que as técnicas anteriores não podem ser aplicadas. Nesta dissertação serão abordadas somente as mais utilizadas, a cromatografia gás-líquido (*gas liquid chromatography* - GLC) e o esgotamento por gás inerte não solúvel (*inert gas stripping*). Como toda técnica, estas também apresentam vantagens e limitações nas suas aplicações (KOJIMA, ZHANG e HIAKI, 1997).

### 2.3.2.1 – Cromatografia gás-líquido (GLC)

A cromatografia gás-líquido pode ser dividida em duas classes: A cromatografia gás-líquido com fase estacionária (SGLC – *stationary phase GLC*) e a cromatografia gás-líquido com fase transiente (NSGLC – *non-steady state GLC*). Na técnica de SGLC, o material de suporte é recoberto pelo solvente, nesse processo, o solvente está em constante contato com o gás de arraste, o que se faz necessário à utilização de compostos que tenham baixa pressão de vapor. Tal característica faz com que a técnica seja amplamente utilizada para a determinação do coeficiente de atividade de compostos em líquidos iônicos. O problema deste procedimento é a possível interação entre o material de suporte e o solvente, o que pode gerar erros nas medições. Na técnica de NSGLC o empacotamento da coluna ocorre de maneira diferente: o material de suporte, sólido inerte, é mantido nas condições do experimento, sendo em seguida realizado o preenchimento da coluna com pequenas injeções de solvente, que é então arrastado no estado gasoso para o interior da coluna. A coluna, em temperatura mais baixa, promove a condensação de maneira uniforme na superfície do suporte, isso faz com que a massa do solvente seja removida de maneira linear com o tempo. Assim, o conhecimento da massa do solvente presente na coluna cromatográfica deixa de ser necessário (BAO e HAN, 1995; KOJIMA, ZHANG e HIAKI, 1997; FURTADO, 2012).

Krummen, Gruber e Gmehling (2000a) determinaram dados de coeficiente de atividade na diluição infinita de hidrocarbonetos, álcoois cetonas e éteres em solventes N-etilacetamida, N,N-dietilacetamida, dietilftalato e glutaronitrila nas temperaturas de 30 a 60 °C por cromatografia gás-líquido. Os autores publicaram dados inéditos de coeficientes de atividade na diluição infinita e validaram com o estudo da variação do sinal do  $\Delta H_1^{E\infty}$  e com a comparação a dados já existentes na literatura.

Domańska e Paduszyński (2010) determinaram os coeficientes de atividade de diversos compostos (alcanos, cicloalcanos, alcenos, benzeno, água, álcoois, MTBE, tiofeno e THF) no líquido iônico tri-iso-butilmetilfosfônio tisiolato por GLC em uma faixa de temperatura de 25 a 80 °C. Os autores reportam, no entanto, que o líquido iônico utilizado tem uma seletividade menor que os LIs baseados no cátion imidazólio.

Ge et al. (2014) determinaram o coeficiente de atividade em diluição infinita de diversos compostos orgânicos, utilizando o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato por cromatografia gás-líquido em temperaturas de 40 a 90 °C. Os autores

determinaram vários dados de entalpia molar de excesso, inéditos na literatura, e também determinaram parâmetros de solubilidade para o líquido iônico utilizando a teoria de solução regular.

### 2.3.2.2 – Esgotamento por gás inerte não solúvel

A técnica de esgotamento com gás inerte (*gas stripping*) ou método de diluição (*dilutor method*) consiste em uma célula de equilíbrio com os solutos infinitamente diluídos, por onde um fluxo constante de um gás inerte não solúvel arrasta os compostos para análise do decréscimo da concentração em função do tempo. A partir desta taxa e das propriedades dos solutos e solventes é possível determinar os coeficientes de atividade em diluição infinita. Nesta técnica, a fase vapor, que contém o gás de arraste, bem como os compostos da solução, deve estar em equilíbrio com a fase líquida. O problema é que não existe um método direto para verificação do equilíbrio, sendo necessária a verificação dos coeficientes de atividade com vazões cada vez menores de gás de arraste. Apesar deste processo garantir que a fase vapor esteja em equilíbrio com a fase líquida, ela não garante que o soluto esteja em equilíbrio com o solvente (BAO e HAN, 1995; KOJIMA, ZHANG e HIAKI, 1997, FURTADO, 2012).

Uma característica interessante desta técnica é a possibilidade de medição de coeficientes de atividade de vários solutos ao mesmo tempo, bem como ser desnecessário conhecer a concentração do soluto em ambas as fases do sistema. A técnica, no entanto, não pode ser aplicada em sistemas com baixa volatilidade relativa (KOJIMA, ZHANG e HIAKI, 1997; FURTADO, 2012).

Dobryakov, Tuma e Maurer (2008) determinaram os coeficientes de atividade na diluição infinita de álcoois nos líquidos iônicos 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato, 1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato e 1-hexil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsufonil) amida utilizando a técnica de esgotamento por gás inerte não solúvel nas temperaturas de 25 a 80 °C. Os autores calcularam os coeficientes de partição líquido-gás para todos os sistemas estudados, além de determinarem as entalpias molares de excesso. Os resultados se mostraram válidos pela comparação com alguns dados disponíveis na literatura.

Dohnal et al. (2010) determinaram os coeficientes de atividade e as entalpias molares de excesso em diluição infinita de quatro ésteres em água, em uma faixa de temperatura de 0 a 60 °C, por esgotamento por gás inerte não solúvel. Além deste método, foi utilizado a SPME

para o metil acrilato, composto de baixa volatilidade. Os resultados foram comparados com a literatura para validação das metodologias empregadas.

### **2.3.2.3 – Microextração em fase sólida**

As duas metodologias mostradas anteriormente, possuem limitações quanto aos sistemas em que podem ser aplicadas. A microextração em fase sólida pode ser aplicada a qualquer sistema que tenha afinidade com o revestimento da fibra, e é uma técnica que pode ser utilizada em sistemas extremamente diluídos na fase vapor. É relativamente simples, de fácil implementação e com custo muito baixo, quando comparado com as anteriores (FURTADO, 2012).

A técnica pode ser utilizada em sistemas não voláteis, bastando-se apenas a correta escolha do revestimento a ser utilizado. A técnica possui algumas limitações, como o possível inchamento do material que reveste a fibra, a possibilidade de condensação no dispositivo de SPME, e a impossibilidade de se analisar sistemas onde a polaridade do soluto e do solvente são as mesmas (FURTADO, 2012)

Fonseca e Coelho (2007) determinaram os coeficientes de atividade na diluição infinita de tolueno, etilbenzeno e xileno em metanol, na temperatura de 25 °C por SPME. O estudo foi pioneiro na utilização da técnica para estudo do equilíbrio líquido-vapor.

Furtado e Coelho (2012) determinaram os coeficientes de atividade na diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C por SPME. Foram desenvolvidas metodologias que contornaram os problemas referentes à condensação no revestimento polimérico, na utilização de solventes voláteis.

Elias e Coelho (2014) determinaram o coeficiente de atividade em diluição infinita em sistemas etanol-água-sal por SPME. Foram estudados os efeitos da adição de diferentes concentrações de cloreto de sódio e cloreto de amônio no coeficiente de atividade. O estudo serviu para avaliar a possível quebra do azeótropo água-etanol.

### 3 - Material e Métodos

#### 3.1 – Materiais

Os reagentes de grau analítico utilizados foram obtidos da Vetec Química Fina Ltda, sendo: Metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol e 3-butanol. O o-xileno foi adquirido da Sigma Aldrich. A pureza dos reagentes foi realizada por cromatografia a gás e pode ser verificada na Tabela 3.

**Tabela 3** - Pureza dos reagentes utilizados em fração mássica analisada por cromatografia a gás (GC).

Reagentes	Pureza em fração mássica	
	Fornecida pelo produtor	Análise por GC
Metanol	0,9900	0,9968
Etanol	0,9900	0,9959
1-propanol	0,9950	0,9980
1-butanol	0,9900	0,9977
2-butanol	0,9950	0,9961
3-butanol	0,9950	0,9974
o-xileno	0,9800	0,9922

A fibra de PDMS (polidimetilsiloxano) de espessura 100 µm foi obtida da Supelco. O cromatógrafo a gás utilizado no experimento foi um GC-2010 Shimadzu equipado com detector de ionização em chama (FID - *Flame Ionization Detector*), como pode ser observado na Figura 5.





**Figura 5** - GCMS SHIMADZU 2010 utilizado nos experimentos.

A coluna capilar utilizada foi a HP-Innowax (polietileno glicol reticulado; *crosslinked* PEG) de dimensões 60 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ , acoplada a um *liner* da SGE Analytical Science Pty Ltd, de diâmetro interno 0,75 mm (próprio para SPME) e hélio ultrapuro (99,999%) como gás de arraste.

Frascos âmbar de 40 mL com septo de PTFE/silicone serviram para o confinamento e estudo das misturas líquidas.

Foram utilizadas seringas cromatográficas com volumes de 10, 50 e 500  $\mu\text{L}$ , obtidas da HAMILTON.

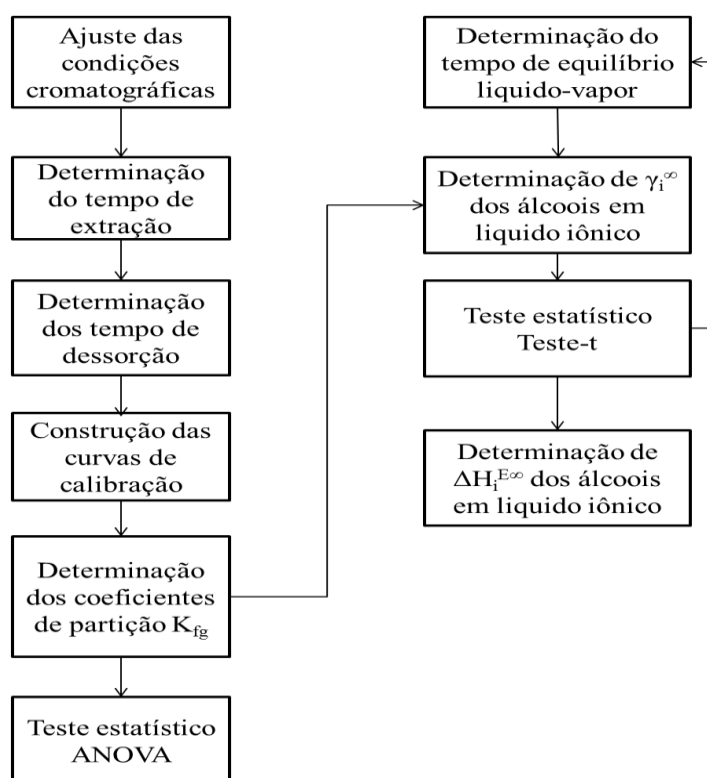
O líquido iônico utilizado, o 1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato [BMIM]  $[\text{CH}_3\text{SO}_4]$ , foi purificado a partir da rota-*evaporação* a vácuo de 0,2 mBar por 4 dias a uma temperatura de 50  $^{\circ}\text{C}$ . A análise da eficiência do processo de purificação foi realizada de duas maneiras: Na primeira, uma fibra de SPME foi exposta ao *headspace* da amostra por um tempo de 30 minutos. O processo foi realizado antes e depois da purificação e não se notou traços de impurezas depois da purificação. Na segunda análise, foi realizada a análise do teor de água residual por Karl Fisher, verificando-se um percentual de água menor que  $5 \times 10^{-4}$  em massa.

### 3.2 – Procedimentos experimentais

O procedimento experimental aplicado nesta dissertação pode ser dividido em etapas:

- -Determinação dos tempos de extração dos solutos utilizados;
- -Determinação do tempo de dessorção;
- -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 diluição infinita dos álcoois em líquido iônico;
- -Testes estatísticos (teste t) para verificar a degradação da fibra no experimento;
- -Determinação da entalpia parcial molar em excesso na diluição infinita dos álcoois em líquido iônico.

Para melhor entendimento do processo de obtenção dos dados experimentais, o procedimento está exemplificado na Figura 6, já que algumas etapas ocorrem em paralelo.



**Figura 6** - Etapas do procedimento experimental completo.

### 3.2.1 – Condições Cromatográficas

As condições cromatográficas utilizadas foram as mesmas em todos os experimentos. A determinação do tempo de retenção para cada álcool utilizado foi realizado através da injeção dos componentes puros com o injetor cromatográfico no modo *split*.

A temperatura do injetor e do detector foi mantida 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 2 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 a 50 °C por 5 minutos, sendo aumentada a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 80 °C, onde permaneceu por 1 minuto. Em seguida, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 15 °C/min até 140 °C, sendo mantido na temperatura final por mais 1 minuto. Em todo o decorrer das análises, a válvula de purga foi mantida fechada, evitando perda de material por esta válvula.

### 3.2.2 – Tempo de extração

As fibras de SPME (PDMS 100 µm) foram condicionadas pela primeira vez antes do uso, por 2 horas na temperatura de 250 °C no injetor do cromatógrafo a gás. As fibras de SPME foram condicionadas por 30 minutos antes do início das extrações. Este procedimento tem como objetivo eliminar possíveis contaminantes presentes na fibra.

Os tempos de extração foram determinados pelo preparo de amostras gasosas em frascos âmbar de 40 mL vedados com septo de PTFE/silicone, por meio da adição de 1 µL de soluções padrão com concentração de 10% em volume do soluto em o-xileno. A temperatura dos frascos foi controlada pela imersão em um banho termostático, com precisão de 0,1 K (LAUDA modelo RM 6B). Após 10 minutos, tempo em que a temperatura no interior do frasco é a mesma da externa, regulada pelo banho, a fibra de interesse foi exposta na amostra por um tempo pré-selecionado, sendo em seguida exposta no injetor do cromatógrafo por todo o tempo de análise do material extraído. O processo foi repetido variando-se o tempo de exposição da fibra em amostras gasosas diferentes, mantendo sempre a mesma concentração do soluto, até que a área referente ao soluto não variasse mais com o aumento do tempo de extração. Para facilitar a visualização, foi construída uma curva da área do pico *versus* o tempo de exposição para a determinação do tempo de extração.

Os tempos de extração foram determinados somente na temperatura de 25 °C, o que representa a menor temperatura estudada. O que ocorre é que, quanto maior a temperatura do sistema, menor o tempo de extração. A difusividade dos analitos aumenta não sendo necessário determinar os tempos de extração em temperaturas superiores a mínima temperatura estudada (ZHANG e PAWLISZYN, 1993).

### 3.2.3 – Tempo de dessorção

O próximo passo após a determinação do tempo de extração é a determinação do tempo de dessorção. Segundo PAWLISZYN (1997), a utilização de temperaturas no injetor de 30 a 50 °C abaixo da máxima permitida pela fibra garante uma rápida dessorção (cerca de segundos) dos materiais adsorvidos/absorvidos pelo revestimento. Portanto, neste trabalho foi utilizado um tempo de dessorção de 2 minutos e uma temperatura de 250 °C (temperatura máxima suportada pela fibra de PDMS é de 280 °C) para garantir a totalidade da dessorção dos analitos. Para verificação de material não dessorvido no tempo selecionado, após a extração e dessorção pelos tempos determinados, a fibra foi reexposta para quantificação de possíveis materiais não dessorvidos. Nenhum composto foi detectado no processo.

### 3.2.4 – Construção das curvas de calibração

As curvas de calibração determinadas neste trabalho foram utilizadas para correlacionar a área do pico cromatográfico *versus* a massa injetada. Assim se pode determinar a massa de analito extraída pelo revestimento da fibra de SPME nos diferentes experimentos realizados.

As curvas de calibração para os solutos analisados foram construídas pela injeção de 1,4 µL de soluções padrão de solutos em o-xileno, em concentrações que variaram de 8,9 a 2.614,0 ng/µL para todos os álcoois estudados. As soluções padrão foram preparadas a partir de sucessivas diluições de soluções até a concentração desejada. O o-xileno foi escolhido como solvente devido ao seu tempo de retenção ser alto em relação aos álcoois estudados.

As curvas foram construídas plotando-se o valor das áreas do cromatograma de cada soluto *versus* a massa injetada. Foi utilizada a regressão linear para correlacionar as áreas obtidas nos cromatogramas com as massas de soluto injetada conforme a Equação 9.

$$A_{comp} = c_0 \cdot m_{comp} \quad (9)$$

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

Todas as curvas de calibração foram construídas com 6 pontos de massas distintas pela injeção de 4 a 8 replicatas de um mesmo ponto.

### 3.2.5 – 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. O procedimento se deu pelo preparo de amostras gasosas em frascos âmbar de 40 mL vedados com septo de PTFE/silicone, por meio da adição de 1  $\mu\text{L}$  de soluções padrão com concentração de 10% em volume do soluto em oxileno. A temperatura dos frascos foi controlada através da imersão em um banho termostático, com precisão de 0,1 K (LAUDA modelo RM 6B). Após 10 minutos, tempo em que a temperatura no interior do frasco é a mesma da externa, regulada pelo banho, a fibra de interesse foi exposta na amostra pelo tempo de extração pré-determinado, sendo exposta em seguida no injetor de um cromatógrafo para quantificação do material extraído.

O coeficiente de partição fibra-gás pode ser determinado através do conhecimento de alguns parâmetros, como a massa de soluto extraída pela fibra, o volume da fibra e a concentração do soluto na fase gasosa e ser obtido pela Equação 10.

$$K_{fg} = \frac{C_f}{C_g} = \frac{n_1^f}{V_f} \cdot \frac{V_g}{n_1^g} \quad (10)$$

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.

Uma característica da extração por SPME é que o revestimento da fibra não modifica a concentração do analito da fase vapor. Assim, o número de moles de soluto no gás é igual ao número de moles iniciais do soluto (PAWLISZYN, 1997).

O volume da fibra de SPME pode ser determinado através da Equação 11. O dispositivo consiste em um fino bastão de sílica fundida de 1 cm de comprimento e 110  $\mu\text{m}$  de diâmetro recoberta por um material de revestimento de espessura especificada pelo fabricante.

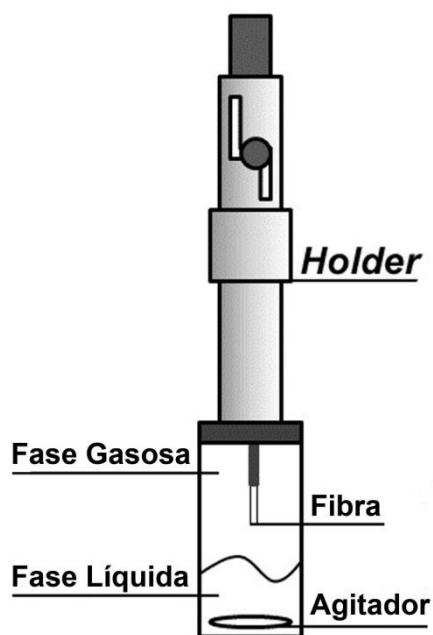
$$V_f = \frac{L_f \pi (d + 2e_f)^2}{4} - \frac{\pi d^2}{4} = e_f L_f \pi (d + e_f) \quad (11)$$

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 álcoois foram determinados em triplicata para cada uma das temperaturas de 25, 40, 60 e 80 °C para o PDMS.

### 3.2.6 – Determinação do $K_{Lg}$ por SPME

No trabalho desenvolvido por Furtado e Coelho (2012), foram apresentadas três metodologias distintas no processo de obtenção do coeficiente de partição líquido-gás, em sistemas fechados utilizando a técnica de SPME para estudo dos coeficientes de partição, como pode ser observado na Figura 7.



**Figura 7** - Sistema fechado contendo uma fase líquida agitada, uma fase gasosa e a fibra de SPME (FURTADO e COELHO, 2012).

Cada metodologia apresentada leva em consideração características inerentes do sistema estudado. Neste trabalho foi utilizada uma metodologia que consiste nas seguintes considerações:

- 1- A variação de volume da fase líquida é insignificante. Este ponto é válido, pois o líquido iônico tem pressão de vapor muito baixa.

- 2- A adsorção/absorção de solvente pelo revestimento da fibra não altera o coeficiente de partição fibra-gás do soluto. A justificativa é a mesma do ponto anterior, a pressão de vapor do líquido iônico por ser muito baixa, elimina a possibilidade do mesmo estar presente na fase vapor, nas temperaturas estudadas.

O desenvolvimento teórico, bem como as outras metodologias, pode ser encontrado em Furtado e Coelho (2012). Para o cálculo do coeficiente de partição líquido-gás, foi utilizada a Equação 12 apresentada a seguir.

$$K_{Lg} = \left[ K_{fg} V_f \left( \frac{n_0^L}{n_1^f} - 1 \right) - V_g \right] \frac{1}{V_L} \quad (12)$$

Onde  $K_{Lg}$  é o coeficiente de partição do soluto entre a fase líquida e a fase gasosa,  $n_0^L$  e  $V_L$  são, respectivamente, a massa de inicial do soluto e o volume da solução no sistema.

Os coeficientes de partição líquido-gás dos álcoois foram determinados em triplicata para cada uma das temperaturas de 25, 40, 60 e 80 °C para o PDMS.

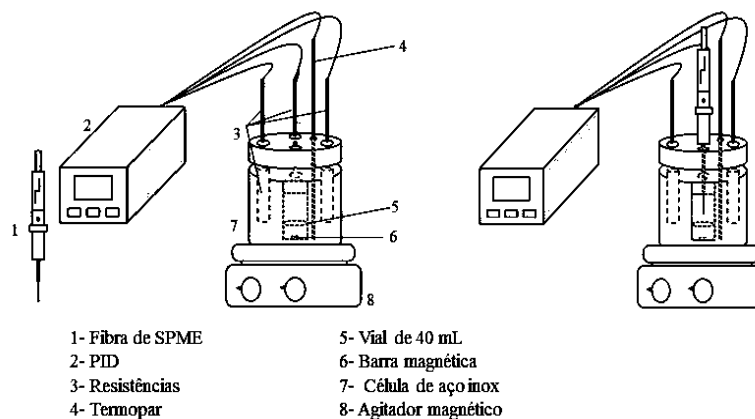
### 3.2.7 – Testes estatísticos ANOVA

Nos experimentos realizados nesse trabalho foram utilizadas 3 fibras distintas com o intuito de assegurar a maior veracidade possível na determinação dos dados experimentais. O outro fator a ser levado em consideração é eliminar possíveis desvios naturais do processo de produção das fibras de SPME.

Para isso, o coeficiente de partição na temperatura de 25 °C foi utilizado para realizar o teste ANOVA para as 3 fibras distintas de PDMS de 100 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 para cada um dos solutos utilizados. Na análise dos dados foi utilizado um intervalo de confiança de 95% no teste ANOVA.

### 3.2.8 – Aparato experimental utilizado na determinação de $\gamma_i^\infty$

Para a determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita dos álcoois em líquido iônico ( $\gamma_i^\infty$ ), foi desenvolvida um sistema de aquecimento em aço inox, como mostrado na Figura 9.



**Figura 8** – Aparato experimental utilizado nas extrações por SPME (SANTOS, 2015).

A unidade completa consiste em uma camisa de aquecimento conectada a um controlador do tipo PID equipado com uma termoresistência de 0,1 K de precisão e quatro resistências de 75 watts. Um frasco âmbar foi inserido no interior da camisa, e 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. A unidade experimental pode ser vista na Figura 9.



**Figura 9** - Extração por SPME utilizando a unidade experimental.



### 3.2.9 – Procedimento experimental para determinação de $\gamma_i^\infty$

Para determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita dos álcoois em líquido iônico, foram preparadas soluções infinitamente diluídas em [BMIM] [CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] em frascos âmbar de 40 mL. As soluções foram preparadas pela adição de 3 mL de [BMIM] [CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] purificado 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 de 1 µL de soluto. 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 1.500 rpm pelo tempo de equilíbrio de 50 minutos. Após o tempo de equilíbrio, a agitação foi interrompida e a solução permaneceu sem agitação por mais 50 minutos. A fibra de SPME de PDMS de 100 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. 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.

### 3.2.10 – Cálculo do coeficiente de atividade em diluição infinita $\gamma_i^\infty$

O coeficiente de atividade em diluição infinita foi determinado através da Equação 13. Para o cálculo, necessita-se apenas de valores experimentais de  $K_{Lg}$ . Os outros parâmetros são de fácil obtenção. Essa equação é uma variação da equação proposta por Everet (1965) e Cruickshank et al. (1969). A dedução pode ser encontrada nos artigos desses autores.

$$\ln \gamma_i^\infty = \ln \left( \frac{\rho_j RT}{K_{Lg} P_i^{sat} M_j} \right) - \frac{P_i^{sat} (B_{ii} - v_i^L)}{RT} \quad (13)$$

Onde  $M_j$  é a massa molar do líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]

Os valores das constantes necessárias para os cálculos foram obtidos de Reid, Prausnitz e Poling (1987) e Perry e Green (1999). Estes dados são mostrados no APÊNDICE I para cada álcool utilizado.

O valor da pressão de saturação do analito  $P_i^{sat}$  foi determinado utilizando a equação de Wagner, encontrada em Reid, Prausnitz e Poling (1987). Conforme a Equação 14.

$$\ln\left(\frac{P^{vap}}{P_c}\right) = \frac{A(1-Tr) + B(1-Tr)^{1.5} + C(1-Tr)^3 + D(1-Tr)^6}{Tr} \quad (14)$$

Onde, A, B, C e D são as constantes da equação; Tr é a temperatura reduzida, e Pc é a pressão crítica. Estas constantes são encontradas no APÊNDICE A.

O valor da densidade do líquido iônico  $\rho_j$  foi calculado a partir da correlação proposta pela literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008) e está apresentada na Tabela 4.

**Tabela 4** – Densidade do líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] como função da temperatura

Temperatura	$\rho_s/(g \cdot cm^{-3})$
298,15	1,2100
313,15	1,1998
333,15	1,1863
353,15	1,1727

$$\rho_s/(g \cdot cm^{-3}) = a + b (T/K); a=1,4119 ; b=6,772 \cdot 10^{-4}$$

Os segundos coeficientes de virial  $B_{ii}$  foram determinados utilizando a correlação de Tsonopoulos, que pode ser encontrada em Gmehling e Kolbe (1988). Tsonopoulos propôs a correlação expressa nas Equações 15, 16, 17 e 18, para o segundo coeficiente de virial. Os valores encontrados estão apresentados no APÊNDICE A.

$$z = 1 + \left(\frac{B_{ii} P_c}{RT_c}\right) \frac{P_r}{T_r} = z^{(0)} + \omega \cdot z^{(1)} \quad (15)$$

Onde Pc e Pr são, respectivamente, a pressão crítica e a pressão reduzida do soluto; Tc e Tr 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 ( $\omega$ ) mede os desvios relativos a forma esférica. Como  $B_{ii}P_c/RT_c$  é adimensional, têm-se:

$$\frac{B_{ii} P_c}{RT_c} = F_w(T_r) = b^{(0)}(T_r) + \omega \cdot b^{(1)}(T_r) \quad (16)$$

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.

$$b^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,33}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (17)$$

$$b^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8} \quad (18)$$

O valor do volume líquido molar do analito  $v_i^L$  foi calculado utilizando a equação de Rackett vista na Equação 19, apresentadas no APÊNDICE I (REID, PRAUSNITZ e POLING, 1987)

$$v_i^L = \frac{RT_c}{P_c} (0,29056 - 0,8775\omega)^{(1+(1-T/T_c)^{2/7})} \quad (19)$$

### 3.2.11 – Teste estatístico (teste-t)

De modo a avaliar a possível remoção de material polimérico devido a possíveis raspagens quando do recolhimento da fibra no tubo hipodérmico, foram realizados testes-t, utilizando as 3 fibras de SPME no intervalo entre a avaliação de cada sistema álcool-líquido iônico.

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% para verificar a validade dos dados, extraídos pelas fibras durante todos os experimentos realizados.

## 4 – Resultados e Discussões

### 4.1 – Tempos de Extração e Dessorção

Todas as extrações realizadas neste trabalho ocorreram somente no *headspace* dos sistemas estudados. As amostras foram preparadas conforme descrito na seção 3.2.2, e todas as análises ocorreram a 25 °C. O tempo de extração variou de 30 segundos a 30 minutos, sendo determinado através da avaliação do  $K_{fg}$  de cada sistema estudado. O tempo de equilíbrio foi atingido quando o coeficiente de partição não mais variou com o tempo de exposição. A Tabela 5 mostra o sumário com os tempos de equilíbrio ( $t_{equilib}$ ), bem como a massa total do analito ( $m_{analito}$ ), para cada sistema estudado. Os tempos de extração ( $t_e$ ) selecionados para cada analito no *headspace* da amostra é o dobro do determinado experimentalmente, para garantir que o equilíbrio seja atingido.

**Tabela 5** – Tempo de extração determinados ( $t_e$ ) para a fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K.

Analito	PDMS (100 $\mu$ m)		
	$M_{analito}$ ( $\mu$ g)	$t_{equilib}$ (min)	$t_e$ (min)
Metanol	110,4	<10	20
Etanol	110,6	<10	20
1-propanol	113,4	<10	20
1-butanol	113,3	$\approx$ 10	20
2-butanol	113,3	<10	20
3-butanol	113,3	$\approx$ 10	20

O tempo de dessorção selecionado foi de 2 minutos. Como explicado na seção 3.2.3, para verificar se o tempo selecionado foi suficiente para dessorver todo o material extraído, as fibras utilizadas foram novamente expostas no injetor do cromatógrafo a gás para avaliar possíveis materiais não dessorvidos. O tempo selecionado se mostrou suficiente devido à utilização de *liner* próprio para SPME, o que garante um fluxo linear no injetor do cromatógrafo bem como a utilização de uma temperatura de dessorção 30 °C abaixo da máxima suportada pelo revestimento da fibra (PAWLISZYN, 1997).

## 4.2 – Determinação das Curvas de Calibração

As massas dos analitos extraídos pelas fibras de SPME foram determinadas através das curvas de calibração construídas conforme seção 3.2.4. Os dados referentes a cada um dos componentes estudados estão dispostos na Tabela 6, onde estão apresentados a faixa de massa, de cada componente, utilizada na construção da curva padrão, bem como o número de pontos de calibração, o coeficiente angular ( $c_0$ ) e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

**Tabela 6** – Dados das curvas de calibração para cada soluto estudado.

Soluto	Faixa de Calibração (ng)	Coeficiente angular ( $c_0$ )	Pontos de Calibração	$R^2$
Metanol	12,5 – 1892,0	7206,44	6	0,9991
Etanol	8,9 – 1321,0	9722,96	6	0,9999
1-propanol	11,7 – 2156,2	14709,78	6	0,9995
1-butanol	13,8 – 2514,4	17084,51	6	0,9999
2-butanol	13,4 – 2384,0	21277,64	6	0,9996
3-butanol	13,4 – 2614,0	21287,31	6	0,9997

## 4.3 – Verificação da reprodutibilidade inter-fibra por testes estatísticos ANOVA

Para assegurar que a escolha da fibra não exerce influência no resultado obtido, foi utilizado o teste ANOVA. No experimento realizado, foram utilizadas 3 fibras de polidimetilsiloxano (PDMS) de 100  $\mu\text{m}$  obtidas comercialmente. Foram determinados os coeficientes de partição fibra-gás de cada composto estudado na temperatura de 298,15 K em triplicata, para cada uma das três fibras utilizadas. Os grupos de dados de cada componente (3 valores de  $K_{fg}$  de cada fibra) foram analisados pelo teste ANOVA em um intervalo de confiança de 95%, onde os resultados estão dispostos na Tabela 7.

**Tabela 7** - Reprodutividade entre as fibras de PDMS 100  $\mu\text{m}$  utilizando teste ANOVA com intervalo de confiança de 95 % na temperatura de 298,15 K (valores  $\pm$  desvio padrão, 3 replicatas para cada fibra,  $F_{\text{crit}} = 5,143$ )

Soluto	$K_{fg} + SD$			Resultados estatísticos	
	Fibra 1	Fibra 2	Fibra 3	Valor F	Resultado
Metanol	49,77 $\pm$ 0,78	48,70 $\pm$ 0,75	49,27 $\pm$ 0,67	0,453	OK
Etanol	110,20 $\pm$ 1,60	108,08 $\pm$ 1,92	109,26 $\pm$ 0,63	1,519	OK
1-Propanol	250,77 $\pm$ 0,83	249,23 $\pm$ 2,09	250,61 $\pm$ 1,01	1,057	OK
1-Butanol	632,51 $\pm$ 1,38	633,48 $\pm$ 1,49	632,33 $\pm$ 1,33	0,585	OK
2-Butanol	239,79 $\pm$ 1,00	237,76 $\pm$ 1,16	238,09 $\pm$ 1,01	3,155	OK
3-Butanol	136,87 $\pm$ 1,59	135,60 $\pm$ 1,07	138,65 $\pm$ 1,33	3,887	OK

Como pode ser observado na tabela acima, todas as fibras são estatisticamente iguais dentro do intervalo de confiança de 95%, isso pode ser comprovado, pois os valores-F determinados são menores que o valor de F-crítico. Nos experimentos foram utilizadas as fibras de maneira arbitrária para garantir que os dados coletados não fossem tendenciosos. Verificado a reprodutibilidade entre as fibras, foram determinados os valores dos coeficientes de partição em todas as temperaturas estudadas, para todos os compostos (FURTADO e COELHO, 2012).

#### 4.4 – Determinação dos coeficientes de partição fibra-gás $K_{fg}$

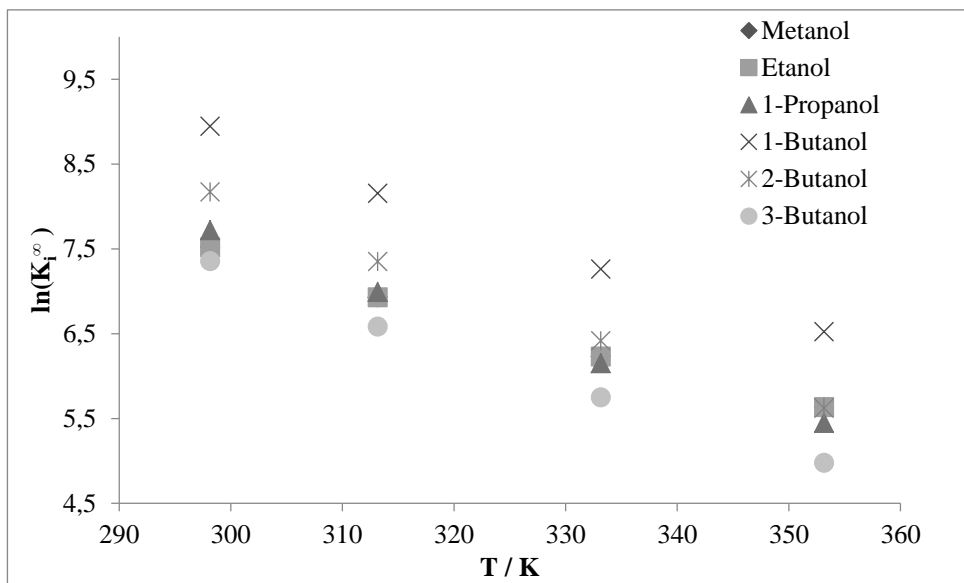
Os coeficientes de partição fibra-gás foram determinados para todas as temperaturas estudadas. Segundo Pawliszyn (1997), uma maneira de verificar a consistência dos coeficientes de partição fibra-gás é através da linearização dos dados, pelo inverso da temperatura. Além disso, serve para avaliar o comportamento com o aumento da temperatura no sistema. Em todos os compostos, o  $K_{fg}$  teve um decréscimo. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 8 e todas as regressões tiveram um coeficiente de determinação maior que 0,9912 e podem ser verificadas no APÊNDICE B.

**Tabela 8** – Valores de coeficiente de partição fibra-gás  $K_{fg}$  para todos os compostos estudados nas temperaturas de 298,15 a 353,15 K.

Solutos i	$K_{fg}$	
	T = 298,15 K	T = 313,15 K
Metanol	47,1 ± 3,4	29,1 ± 0,8
Etanol	107,3 ± 4,3	51,7 ± 0,9
1-Propanol	249,5 ± 2,4	117,3 ± 0,9
1-Butanol	634,4 ± 31,7	244,4 ± 17,6
2-Butanol	246,0 ± 10,3	126,1 ± 3,0
3-Butanol	141,7 ± 8,5	77,5 ± 1,8
	T = 333,15 K	T = 353,15 K
Metanol	14,5 ± 0,9	8,5 ± 0,6
Etanol	26,7 ± 0,3	15,4 ± 0,2
1-Propanol	55,8 ± 2,6	31,9 ± 1,7
1-Butanol	98,6 ± 8,3	51,8 ± 1,5
2-Butanol	57,6 ± 2,8	30,5 ± 1,8
3-Butanol	37,9 ± 1,9	20,8 ± 1,9

#### 4.5 - Determinação dos coeficientes de partição Líquido-gás

O coeficiente de partição líquido-gás na diluição infinita  $K_i^\infty$  foi determinado para série de álcoois i no líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] nas temperaturas de 298,15 a 353,15 K. De acordo com Pawliszyn (1997), a consistência dos dados experimentais pode ser verificada através da linearização do coeficiente de partição líquido-gás. A Figura 10 apresenta os dados linearizados.



**Figura 10** - Linearização do coeficiente de partição líquido-gás na diluição infinita para cada álcool estudado no líquido iônico em todas as temperaturas estudadas. Todos os coeficientes de correlação foram maiores que 0,9944.

A Figura 10, além de ajudar na avaliação da consistência dos dados, serve para facilitar a visualização da dependência do coeficiente de partição com a temperatura. Como esperado para os sistemas estudados,  $K_i^\infty$  decresce com o acréscimo da temperatura, este fator está relacionado com a entalpia de vaporização, interações soluto-solvente, além das características de sorção da fibra de PDMS (HIERLEMANN et al., 2000).

Como pode ser verificado na Tabela 9, os valores de coeficiente de partição líquido-gás na diluição infinita dos sistemas estudados tiveram uma boa correlação com os dados da literatura.



**Tabela 9** - Coeficiente de partição líquido-gás na diluição infinita  $K_i^\infty$  dos seis álcoois estudados  $i$  no líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] em diferentes temperaturas (298,15 a 353,15 K). Os valores foram comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008).

Solutos $i$	$K_i^\infty$	
	SPME	Gas Stripping
<b>T = 298,15 K</b>		
Metanol	1841 ± 9	1840
Etanol	2251 ± 29	2350
1-Propanol	3958 ± 83	4470
1-Butanol	7661 ± 157	7844
2-Butanol	3537 ± 103	3587
3-Butanol	1564 ± 6	1561
<b>T = 313,15 K</b>		
Metanol	1022 ± 49	1004
Etanol	1088 ± 37	1142
1-Propanol	1917 ± 24	2044
1-Butanol	3476 ± 88	3490
2-Butanol	1555 ± 24	1590
3-Butanol	723 ± 11	719
<b>T = 333,15 K</b>		
Metanol	508 ± 2	492
Etanol	469 ± 22	458
1-Propanol	866 ± 9	731
1-Butanol	1424 ± 49	1204
2-Butanol	611 ± 16	577
3-Butanol	314 ± 8	292
<b>T = 353,15 K</b>		
Metanol	280 ± 6	298
Etanol	232 ± 2	222
1-Propanol	454 ± 10	337
1-Butanol	681 ± 33	525
2-Butanol	276 ± 3	252
3-Butanol	145 ± 3	128

Os desvios entre a SPME e o *gas stripping* para os dados determinados foram menores que 9% para todos os sistemas estudados nas temperaturas mais baixas, 298,15 e 313, 15 K. Entretanto nas temperaturas mais altas os coeficientes de partição apresentaram desvios que chegaram até 30 % quando comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008).

Os desvios podem ser explicados pela característica da fibra de PDMS, onde o processo de sorção pode acabar influenciando a massa extraída pela fibra nas temperaturas mais altas (HIERLEMANN et al., 2000).

Entretanto, segundo Kojima, Zhang e Hiaki (1997), a técnica de *gas stripping* é altamente influenciada pela configuração da célula de equilíbrio. Outro problema da técnica é a necessidade de constante verificação do equilíbrio do sistema, que pode gerar elevados erros experimentais.

Assim, para reduzir os grandes desvios encontrados nos coeficientes de partição reportados nos artigos, deve-se sempre utilizar metodologias que sejam cada vez mais precisas (KLOSKOWSKI e CHRZANOWSKI, 2005).

Os dados experimentais dos coeficientes de partição líquido-gás estão disponíveis no APÊNDICE C.

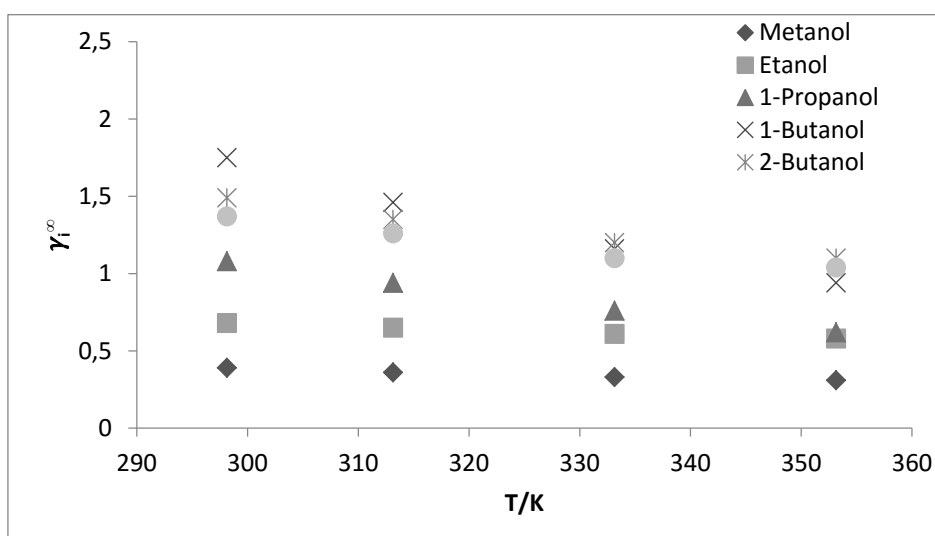
#### **4.6 – Determinação de $\gamma_i^\infty$**

Os coeficientes de atividade na diluição infinita foram determinados através da metodologia proposta na seção 3.2.9. O sistema álcool-líquido iônico foi avaliado quanto ao tempo de equilíbrio determinado em duas etapas: O sistema ficou sob agitação de 1500 rpm em um intervalo que variou de 20 a 60 minutos (com intervalos de verificação de 10 minutos); O sistema ficou em repouso de 20 a 60 minutos (com o aumento gradativo para cada análise de 10 minutos). O tempo estabelecido foi de 50 minutos com agitação, seguidos de 50 minutos com o sistema em repouso. Após o procedimento, a fibra foi exposta pelo tempo de extração previamente estabelecido.

Em todos os procedimentos, a fibra ficou pelo menos 25 mm da superfície do líquido iônico para ficar em contato somente com o *headspace* do sistema. A temperatura foi controlada por um controlador do tipo PID regulado especificamente para a camisa de aço

inox desenvolvida para o confinamento dos fracos de 40 mL, utilizados durante todo o processo.

Os valores de  $\gamma_i^\infty$  dos álcoois foram determinados utilizando o procedimento descrito na seção 3.2.10. Os valores dos coeficientes de atividade para os álcoois utilizados podem ser verificados na Figura 11.



**Figura 11** – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita  $\gamma_i^\infty$  para os seis álcoois utilizados no líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>].

Como pode ser observado na Figura 11, o valor do coeficiente de atividade em diluição infinita para todos os álcoois estudados reduzem com o aumento da temperatura, indicando que as forças de repulsão solvente-soluto diminuem (DOMAŃSKA, LUKOSHKO e WLAZŁO, 2012).

O tamanho da cadeia carbônica também afeta o valor do coeficiente de atividade no líquido iônico. Dois efeitos são visualizados: Quanto maior a cadeia carbônica, maior o coeficiente de atividade e quanto menor a cadeia, menor o impacto da variação da temperatura no sistema. Em moléculas menores, como o metanol, as ligações de hidrogênio prevalecem, o que corrobora para os valores pequenos de coeficiente de atividade. Além disso, a presença de elétrons deslocalizados aumenta a possibilidade de interação com o cátion do líquido iônico (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008; DOMAŃSKA, LUKOSHKO e WLAZŁO, 2012; DOMAŃSKA e LUKOSHKO, 2014).

Os valores de  $\gamma_i^\infty$  são apresentados na Tabela 10 e comparados com valores encontrados na literatura (DOMAŃSKA e MARCINIAK, 2009).

**Tabela 10** – Coeficiente de atividade na diluição infinita  $\gamma_i^\infty$  para a série de seis álcoois  $i$  no líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] nas quatro temperaturas estudadas e comparadas com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008).

Solute $i$	$\gamma_i^\infty$	
	<i>SPME</i>	<i>Gas Stripping</i>
<b>T = 298,15 K</b>		
Metanol	0,39 ± 0,02	0,39
Etanol	0,68 ± 0,01	0,64
1-Propanol	1,08 ± 0,01	0,96
1-Butanol	1,75 ± 0,04	1,68
2-Butanol	1,49 ± 0,02	1,45
3-Butanol	1,37 ± 0,00	1,38
<b>T = 313,15 K</b>		
Metanol	0,36 ± 0,02	0,36
Etanol	0,65 ± 0,02	0,61
1-Propanol	0,94 ± 0,01	0,88
1-Butanol	1,46 ± 0,04	1,44
2-Butanol	1,35 ± 0,02	1,31
3-Butanol	1,26 ± 0,02	1,27
<b>T = 333,15 K</b>		
Metanol	0,33 ± 0,01	0,33
Etanol	0,61 ± 0,03	0,62
1-Propanol	0,76 ± 0,01	0,89
1-Butanol	1,16 ± 0,04	1,37
2-Butanol	1,20 ± 0,03	1,27
3-Butanol	1,10 ± 0,03	1,19
<b>T = 353,15 K</b>		
Metanol	0,31 ± 0,01	0,38
Etanol	0,58 ± 0,02	0,59
1-Propanol	0,62 ± 0,01	0,82
1-Butanol	0,94 ± 0,05	1,21
2-Butanol	1,10 ± 0,01	1,21
3-Butanol	1,04 ± 0,02	1,22

A utilização de líquidos iônicos na determinação de coeficientes de atividade na diluição infinita apresenta uma importante característica que facilita seu uso na extração por *headspace*: a baixa pressão de vapor do solvente. Altas concentrações de solventes no *headspace* do sistema podem modificar as características de sorção da fibra. Isto pode fazer com que haja uma absorção/adsorção em maior escala, promovendo condensação ou inchamento do polímero (GILL e BROWN, 2002).

Os dados experimentais para o coeficiente de atividade em diluição infinita estão disponíveis no APÊNDICE C.

#### 4.8 - Determinação da Entalpia Molar de excesso $\Delta H_i^{E\infty}$

Por meio dos coeficientes de atividade em diluição infinita calculados, foram determinadas as entalpias molares em excesso na diluição infinita ( $\Delta H_i^{E\infty}$ ) dos álcoois estudados no líquido iônico através da Equação 8. Os valores foram comparados com a literatura e estão apresentados na Tabela 11. Para a obtenção dos dados, foi realizada uma regressão linear, onde o coeficiente angular é a entalpia molar de excesso.

**Tabela 11** - Entalpia molar de excesso na diluição infinita ( $\Delta H_i^{E\infty}$ ) do soluto i no líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]. Os dados foram comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008).

Solutos i	$\Delta H_i^{E,\infty}/\text{kJ}\cdot\text{mol}$	
	SPME	<i>Gas Stripping</i>
Metanol	3,8	-
Etanol	2,5	1,2
1-Propanol	8,5	2,2
1-Butanol	9,9	4,8
2-Butanol	4,8	2,7
3-Butanol	4,6	2,1

Os valores positivos de  $\Delta H_i^{E\infty}$  indicam que as interações energéticas soluto-solvente tendem a aumentar com o acréscimo da temperatura, corroborando com o comportamento apresentado pelo coeficiente de atividade (DOMAŃSKA, LUKOSHKO e WLAZŁO, 2012; DOMAŃSKA e MARCINIAK, 2009; GE et al., 2014).

Segundo KRUMMEN *et al.* (2000), a correta determinação dos valores aproximados da entalpia molar de excesso, bem como seu sinal, é um excelente critério para avaliar a dependência do coeficiente de atividade na diluição infinita com a temperatura.

Tendo em vista todas as informações citadas acima, pode-se admitir que a microextração em fase sólida pode ser utilizada na determinação dos coeficientes de atividade na diluição infinita em sistemas contendo líquido iônico como solvente. A discrepância entre os valores de entalpia molar de excesso se deve às características inerentes de cada metodologia empregada, e a precisão da técnica influencia muito o resultado, visto que na literatura existem divergências até mesmo em sistemas tradicionais, como relatados por Kojima, Zhang e Hiaki (1997).

Outro fator que deve ser levado em consideração é a praticidade da técnica de SPME, pois a microextração em fase sólida é de fácil manuseio, fácil implementação e com um menor custo, quando comparado a métodos mais tradicionais, como a cromatografia gás-líquido e o esgotamento por gás inerte. Entretanto, como relatado por Furtado e Coelho (2012), na utilização com solventes voláteis, devido às altas concentrações no *headspace*, pode ocorrer inchamento do revestimento da fibra de SPME, o que pode danificar o dispositivo.

#### **4.9 - Avaliação da integridade da fibra de SPME**

A integridade do revestimento polimérico foi analisada estatisticamente pelo teste-t. O teste é necessário para avaliar possíveis perdas de material na superfície da fibra, o que acarretaria imprecisão nas extrações em todo o decorrer do procedimento experimental.

Os testes foram realizados após o fim de cada sistema etanol-líquido iônico, para cada uma das três fibras utilizadas. Para avaliar a possível perda de material, foram analisados os coeficientes de partição fibra-gás, antes do início e do término do procedimento, para cada sistema estudado. Os resultados estão dispostos na Tabela 12.

**Tabela 12** – Análise dos possíveis danos ao revestimento da fibra de PDMS através do teste-t com 95 % de intervalo de confiança ( $K_{fg} \pm$  desvio padrão;  $t_{crit}=2,132$ ; 3 replicatas para cada fibra)

Soluto	<b>Fibra 1</b>		Resultado estatístico	
	Antes	Depois	Valor-t	Resultado
Metanol	49,03±0,78	49,13±0,47	-0,183	OK
Etanol	110,20±1,61	109,02±1,31	0,983	OK
1-Propanol	250,77±0,83	250,27±0,56	-1,904	OK
1-Butanol	632,51±1,38	631,72±1,36	0,712	OK
2-Butanol	239,79±1,00	239,19±1,01	0,983	OK
3-Butanol	136,87±1,59	137,91±1,49	-0,828	OK
	<b>Fibra 2</b>		Resultado estatístico	
	Antes	Depois	Valor-t	Resultado
Metanol	48,70±0,75	49,72±0,41	-2,055	OK
Etanol	108,08±1,92	108,51±0,69	-0,369	OK
1-Propanol	249,23±2,10	250,87±1,34	-1,144	OK
1-Butanol	633,48±1,49	632,60±1,41	0,742	OK
2-Butanol	237,76±4,90	237,97±0,78	-0,265	OK
3-Butanol	135,60±1,07	136,45±1,06	-0,981	OK
	<b>Fibra 3</b>		Resultado estatístico	
	Antes	Depois	Valor-t	Resultado
Metanol	49,27±0,67	49,07±0,55	0,303	OK
Etanol	109,26±0,63	109,36±1,23	-0,122	OK
1-Propanol	250,61±1,01	249,95±0,81	0,874	OK
1-Butanol	632,33±1,33	633,23±0,99	-0,941	OK
2-Butanol	238,09±1,01	238,20±0,65	-0,153	OK
3-Butanol	138,65±1,34	139,44±0,84	-0,862	OK

Como pode ser observado na Tabela 12, não houve danos no revestimento polimérico da fibra de SPME, causado por possíveis contaminantes ou pelo procedimento experimental. Isto pode ser confirmado pela análise dos coeficientes de partição, que se mostraram estatisticamente equivalentes, com um intervalo de confiança de 95 %.

## 5 – Conclusões e Sugestões

Neste trabalho de Dissertação, foi utilizada a metodologia proposta por Furtado e Coelho (2010) para a determinação de coeficientes de atividade na diluição infinita de álcoois em líquido iônico e todo o estudo do equilíbrio de fases foi realizado utilizando a SPME.

Os coeficientes de atividade foram determinados e comparados com a literatura, e os resultados apresentaram desvios da literatura de 0,50 a 26,04%. Estes podem ser considerados válidos, pois segundo Dobryakov, Tuma e Maurer (2008), para alguns sistemas estudados, como no caso do metanol, ocorreram problemas experimentais que impossibilitaram a determinação correta dos coeficientes de atividade na diluição infinita.

Os líquidos iônicos são uma excelente alternativa aos solventes tradicionais. A capacidade de modificação das propriedades físico-químicas amplia a possibilidade de uso dos LIs. Neste trabalho, o líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] apresentou uma grande interação com os solutos analisados, devido as ligações de hidrogênio. O [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] devido a sua alta polaridade (atribuída ao ânion metil sulfato) apresenta pouca afinidade com hidrocarbonetos, como reportado por Ge et al. (2014).

A utilização da SPME para estudo do equilíbrio de fases se mostra uma técnica promissora, pois possui características que se destacam das demais, dentre elas o fácil manuseio, baixo custo e facilidade de implementação, além de um gama cada vez maior de revestimentos das fibras (FONSECA e COELHO, 2007).

Os testes estatísticos revelaram que a natureza do sistema não interferiu no recobrimento do polímero utilizado na fibra de SPME, pois durante todo o procedimento, a fibra de PDMS permaneceu com sua estrutura inalterada, o que garante uma maior confiabilidade nos dados coletados.

De acordo com os dados apresentados neste trabalho, e em trabalhos anteriores, pode-se afirmar que a técnica de SPME pode ser utilizada para realizar o estudo do equilíbrio de fases em misturas líquidas que contenham líquidos iônicos, produzindo resultados coerentes com os reportados pela literatura.

A partir dos resultados deste trabalho, pode-se afirmar que os objetivos foram alcançados, sendo sugeridos os seguintes temas para trabalhos futuros:



- Determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita de novos líquidos iônicos para consolidar a técnica como uma alternativa precisa.
- Realizar um estudo de solubilidade utilizando as novas fibras de SPME com revestimento de líquido iônico.

## 6 - Referências Bibliográficas

ANDERSON, J. L.; ARMSTRONG, D. W. High-stability ionic liquids. a new class of stationary phases for gas chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 18, p. 4851–4858, set. 2003.

ANOUTI, M.; JONES, J.; BOISSET, A.; JACQUEMIN, J.; CAILLON-CARAVANIER, M.; LEMORDANT, D. Aggregation behavior in water of new imidazolium and pyrrolidinium alkylcarboxylates protic ionic liquids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 340, n. 1, p. 104–111, 1 dez. 2009.

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

CONSORTI, C. S.; DE SOUZA, R. F.; DUPONT, J.; SUAREZ, P. Z. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: Estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 830–837, 2001.

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.

DOBRYAKOV, Y. G.; TUMA, D.; MAURER, G. Activity coefficients at infinite dilution of alkanols in the ionic liquids amide using the dilutor technique. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, p. 2154–2162, 2008.

DOHNAL, V.; VRBKA, P.; ŘEHÁK, K.; BÖHME, A.; PASCHKE, A. Activity coefficients and partial molar excess enthalpies at infinite dilution for four esters in water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 295, n. 2, p. 194–200, 2010.

DOMAŃSKA, U.; LUKOSHKO, E. V. Thermodynamics and activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in the ionic liquid 1-butyl-1-methylmorpholinium tricyanomethanide. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 68, p. 53–59, 2014.

DOMAŃSKA, U.; LUKOSHKO, E. V.; WLAZŁO, M. Measurements of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 47, p. 389–396, 2012.

DOMAŃSKA, U.; MARCINIAK, A. Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes and water in the ionic liquid triethylsulphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, n. 6, p. 754–758, 2009.

DOMAŃSKA, U.; PADUSZYŃSKI, K. Gas-liquid chromatography measurements of activity coefficients at infinite dilution of various organic solutes and water in tri-iso-butylmethylphosphonium tosylate ionic liquid. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 6, p. 707–711, 2010.

DOMAŃSKA, U.; POBUDKOWSKA, A.; WIŚNIEWSKA, A. Solubility and excess molar properties of 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate, or 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate, or 1-butyl-3-methylimidazolium octylsulfate ionic liquids with n-alkanes and

alcohols: Analysis in terms of the PFP and FBT mode. **Journal of Solution Chemistry**, v. 35, n. 3, p. 311–334, 2006.

DUPONT, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2004. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-4143152918&partnerID=tZOtx3y1>>

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids: green solvents for the future, **Pure and Applied Chemistry**, 2000 ,Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034583251&partnerID=tZOtx3y1>>

ELIAS, A. M.; ARANTES, F. A.; COELHO, G. L. V. Determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita em sistemas etanol água-sal por microextração em fase sólida-GC-FID. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1177–1181, 2014.

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 através da microextração em fase sólida (SPME). **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1606–1608, 2007.

FREDLAKE, C. P.; CROSTHWAITE, J. M.; HERT, D. G.; AKI, S. N. V. K.; BRENNECKE, J. F. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 4, p. 954–964, jul. 2004.

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. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1905–1909, 2010.

FURTADO, F.A, **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, 135 p., Dissertação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

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. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 49, p. 119–127, 2012.

GE, M.-L.; DENG, X.; ZHANG, L.; CHEN, J.; XIONG, J.; LI, W. Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 77, n. 2, p. 7–13, 2014.

GILL, K.; BROWN, W. A. Extending the solid-phase microextraction technique to high analyte concentrations : measurements and thermodynamic analysis. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 1031–1037, 2002.

GRUBER, D.; TOPPHOFF, M.; GMEHLING, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution using gas–liquid chromatography. 9. results for various solutes with the stationary phases 2-pyrrolidone and n -methylformamide. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 43, n. 6, p. 935–940, 1998.

- HE, Y.; POHL, J.; ENGEL, R.; ROTHMAN, L.; THOMAS, M. Preparation of ionic liquid based solid-phase microextraction fiber and its application to forensic determination of methamphetamine and amphetamine in human urine. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 4824–4830, 2009.
- HIERLEMANN, 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. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 16, p. 3696–3708, 2000.
- JOHNSON, K. E. What's an Ionic Liquid?. **The Electrochemical Society Interface Spring**, p. 38-41, 2007.
- KLOSKOWSKI, A.; CHRZANOWSKI, W. Partition coefficients of selected environmentally important volatile organic compounds determined by gas – liquid chromatography with polydimethylsiloxane stationary phase. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, p. 21–29, 2005.
- KOJIMA, K.; ZHANG, S.; HIAKI, T. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 131, n. 1-2, p. 145–179, 1997.
- 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. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 45, n. 5, p. 771–775, 2000a.
- KRUMMEN, M.; GRUBER, D.; GMEHLING, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution in solvent mixtures using the dilutor technique. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 6, p. 2114–2123, 2000b.
- LIU, J.; LI, N.; JIANG, G.; LIU, J.; AKE, J. Disposable ionic liquid coating for headspace solid-phase microextraction of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in paints followed by gas chromatography – flame ionization detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1066, p. 27–32, 2005.
- MADURO, R. M.; AZNAR, M. Liquid–liquid equilibrium of ternary systems 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate+aromatic+aliphatic hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, n. 2, p. 88–94, set. 2010.
- PAWLISZYN, J. Water analysis by solid phase microextraction based on physical chemical properties of the coating. **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 12, p. 1992–1998, 1997.
- PEREIRO, A. B.; VERDÍA, P.; TOJO, E.; RODRÍGUEZ, A. Physical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate as a function of temperature. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, n. 2, p. 377–380, 2007.
- PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 7<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1997.
- PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society reviews**, v. 37, n. 1, p. 123–150, 2008.

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

SANTOS, B. R., **Influência da concentração do sal e da temperatura na determinação de coeficiente de atividade em diluição infinitas de sistemas etano/água/sal por SPME-CG/FID**, 2015, 56 p., Monografia em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

SEDDON, K. R. Ionic liquids: a taste of the future. **Nat Mater**, v. 2, n. 6, p. 363–365, 2003.

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

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 523–530, 2000.

WILKES, J. S. Ionic liquids in perspective: the past with an eye toward the industrial future. **ACS Symposium Series**, v. 818, p. 214–229, 2002.

ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J. Headspace solid-phase microextraction. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 2, p. 1843–1852, 1993.

## APÊNDICE A

**Tabela 13** - Dados críticos e valores das constantes para o cálculo da pressão de Vapor para o Metanol.

Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (Pa)	Constantes Wagner			
		A	B	C	D
512,64	8097000	-8,63571	1,17982	-2,479	-1,024

**Tabela 14** - Valores do segundo coeficiente de Virial, Volume molar do líquido e Pressão de vapor do Metanol nas temperaturas estudadas.

Temperatura (K)	Segundo coeficiente de virial ( $B_{11}$ m <sup>3</sup> /mol)	Volume molar do líquido saturado ( $V_s$ m <sup>3</sup> /mol)	Pressão de vapor ( $P^{vap}$ Pa)
298,15	-0,0009419447	0,00004182752	16953,47
313,15	-0,0008091850	0,00004278976	35462,10
333,15	-0,0006702568	0,00004419490	84583,96
353,15	-0,0005629371	0,00004576889	180867,75

**Tabela 15** - Dados críticos e valores das constantes para o cálculo da pressão de Vapor para o Etanol.

Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (Pa)	Constantes Wagner			
		A	B	C	D
513,92	6148000	-8,68587	1,17831	-4,8762	1,588

**Tabela 16** - Valores do segundo coeficiente de Virial, Volume molar do líquido e Pressão de vapor do Etanol nas temperaturas estudadas.

Temperatura (K)	Segundo coeficiente de virial ( $B_{11}$ m <sup>3</sup> /mol)	Volume molar do líquido saturado ( $V_s$ m <sup>3</sup> /mol)	Pressão de vapor ( $P^{vap}$ Pa)
298,15	-0,001331994	5,25879E-05	7894,61
313,15	-0,001139252	5,38144E-05	17950,80
333,15	-0,000938332	5,56054E-05	47052,87
353,15	-0,000783814	5,76113E-05	108659,27

**Tabela 17** - Dados críticos e valores das constantes para o cálculo da pressão de Vapor para o 1-Propanol.

Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (Pa)	Constantes Wagner			
		A	B	C	D
536,78	5168000	-8,53706	1,96214	-7,6918	2,945

**Tabela 18** - Valores do segundo coeficiente de Virial, Volume molar do líquido e Pressão de vapor do 1-Propanol nas temperaturas estudadas.

Temperatura (K)	Segundo coeficiente de virial ( $B_{11}$ m <sup>3</sup> /mol)	Volume molar do líquido saturado ( $V_s$ m <sup>3</sup> /mol)	Pressão de vapor do Metanol ( $P^{vap}$ Pa)
298,15	-0,0018904864	6,451533E-05	2806,16
313,15	-0,0016142900	6,589036E-05	6989,19
333,15	-0,0013271977	6,788021E-05	20279,86
353,15	-0,0011071409	7,008188E-05	50836,57

**Tabela 19** - Dados críticos e valores das constantes para o cálculo da pressão de Vapor para o 1-Butanol.

Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (Pa)	Constantes Wagner			
		A	B	C	D
563,05	4423000	-8,40615	2,23010	-8,2486	-0,711

**Tabela 20** - Valores do segundo coeficiente de Virial, Volume molar do líquido e Pressão de vapor do 1-Butanol nas temperaturas estudadas.

Temperatura (K)	Segundo coeficiente de virial ( $B_{11}$ m <sup>3</sup> /mol)	Volume molar do líquido ( $V_s$ m <sup>3</sup> /mol)	Pressão de vapor ( $P^{vap}$ Pa)
298,15	-0,0026118269	7,965434E-05	894,94
313,15	-0,0022295316	8,118797E-05	2468,34
333,15	-0,0018328196	8,338853E-05	7990,55
353,15	-0,0015293328	8,579598E-05	21834,15

**Tabela 21** - Dados críticos e valores das constantes para o cálculo da pressão de Vapor para o 2-Butanol.

Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (Pa)	Constantes Wagner			
		A	B	C	D
536,05	4179000	-8,09820	1,64406	-7,49	-5,274

**Tabela 22** - Valores do segundo coeficiente de Virial, Volume molar do líquido e Pressão de vapor do 2-Butanol nas temperaturas estudadas.

Temperatura (K)	Segundo coeficiente de virial ( $B_{11}$ m <sup>3</sup> /mol)	Volume molar do líquido saturado ( $V_s$ m <sup>3</sup> /mol)	Pressão de vapor ( $P^{vap}$ Pa)
298,15	-0,0022140414	8,267402E-05	2270,13
313,15	-0,0018966660	8,441574E-05	5967,86
333,15	-0,0015658654	8,693600E-05	18057,47
353,15	-0,0013114987	8,972428E-05	46104,62

**Tabela 23** - Dados críticos e valores das constantes para o cálculo da pressão de Vapor para o 3-Butanol.

Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (Pa)	Constantes Wagner			
		A	B	C	D
506,21	3973000	-8,47927	2,47845	-9,27918	-2,540

**Tabela 24** - Valores do segundo coeficiente de Virial, Volume molar do líquido e Pressão de vapor do 3-Butanol nas temperaturas estudadas.

Temperatura (K)	Segundo coeficiente de virial ( $B_{11}$ m <sup>3</sup> /mol)	Volume molar do líquido saturado ( $V_s$ m <sup>3</sup> /mol)	Pressão de vapor ( $P^{vap}$ Pa)
298,15	-0,0018962865	8,204159E-05	5596,23
313,15	-0,0016253163	8,400388E-05	13774,77
333,15	-0,0013421798	8,687872E-05	38621,77
353,15	-0,0011238374	9,011333E-05	92300,94

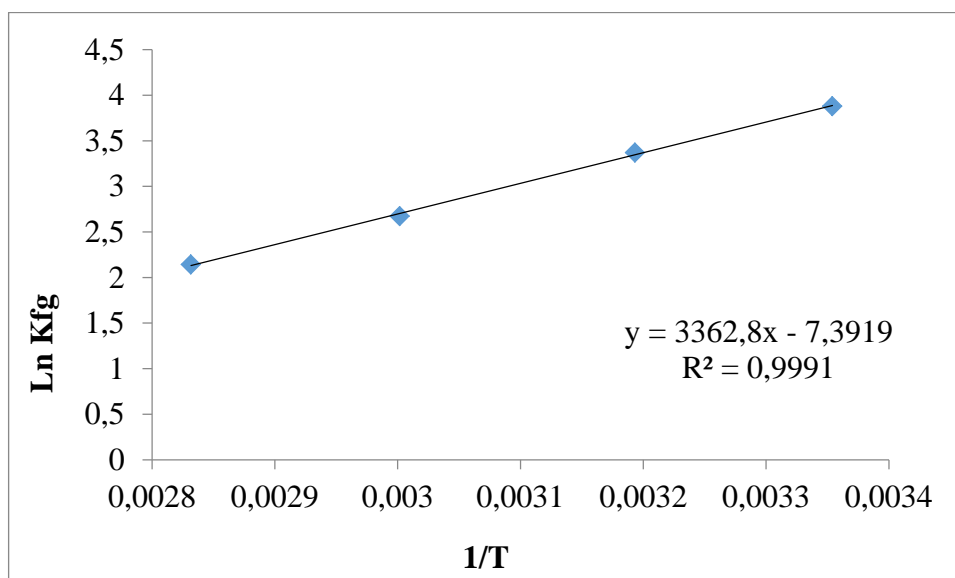


## APÊNDICE B

**Tabela 25** – Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás  $K_{fg}$  para o Metanol nas quatro temperaturas estudadas

<b>T = 298,15 K</b>						
Área do Pico	Massa extraída (ng)	Massa Amostra (ng)	$K_{fg}$	Média de $K_{fg}$	SD	RSD (%)
3680079,2	510,7	790000	43,1	47,1	3,4	7,25
4258466,0	590,9	790000	49,9			
4266720,4	592,1	790000	50,0			
<b>T = 313,15 K</b>						
2532107,8	351,4	790000	29,7	29,1	0,8	2,91
2413124,6	334,9	790000	28,3			
2558117,9	355,0	790000	30,0			
<b>T = 333,15 K</b>						
1321764,8	183,4	790000	15,5	14,5	0,9	6,54
1228101,9	170,4	790000	14,4			
1160609,6	161,0	790000	13,6			
<b>T = 353,15 K</b>						
743317,1	103,1	790000	8,7	8,5	0,6	6,66
765583,4	106,2	790000	9,0			
672805,4	93,4	790000	7,9			

SD- Desvio padrão RSD- Desvio relativo

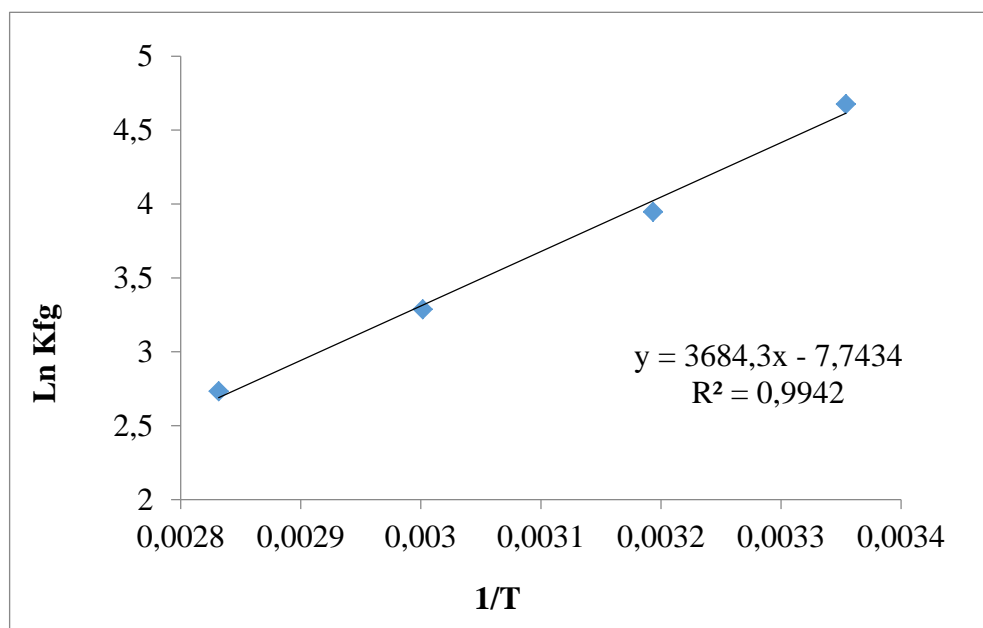


**Figura 12** – Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o metanol.

**Tabela 26** - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás  $K_{fg}$  para o Etanol nas quatro temperaturas estudadas

<b>T = 298,15 K</b>						
Área do Pico	Massa extraída (ng)	Massa da Amostra (ng)	$K_{fg}$	Média de $K_{fg}$	SD	RSD (%)
12875237,5	1324,2	790000	111,8			
12289509,5	1264,0	790000	106,7	107,3	4,3	3,98
12552139,8	1291,0	790000	109,0			
<b>T = 313,15 K</b>						
5972862,3	614,3	790000	51,9			
6087822,5	626,1	790000	52,9	51,7	0,9	1,67
5920263,0	608,9	790000	51,4			
<b>T = 333,15 K</b>						
3053768,9	314,1	790000	26,5			
3077946,9	316,6	790000	26,7	26,7	0,3	0,95
3121235,5	321,0	790000	27,1			
<b>T = 353,15 K</b>						
1761789,7	181,2	790000	15,3			
1758174,1	180,8	790000	15,3	15,4	0,2	1,22
1801863,2	185,3	790000	15,6			

SD- Desvio padrão RSD- Desvio relativo

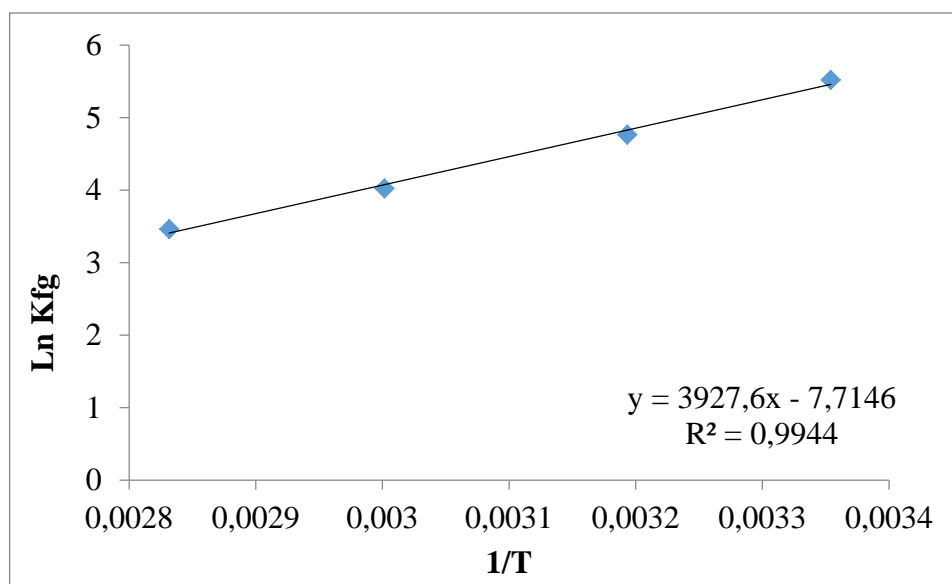


**Figura 13** - Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o etanol.

**Tabela 27** - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás  $K_{fg}$  para o 1-propanol nas quatro temperaturas estudadas

<b>T = 298,15 K</b>						
Área do Pico	Massa extraída (ng)	Massa da Amostra(ng)	$K_{fg}$	Média de $K_{fg}$	SD	RSD (%)
44304433,7	3011,9	804000	249,9	249,5	2,4	0,98
43781399,3	2976,3	804000	246,9			
44639484,9	3034,7	804000	251,7			
<b>T = 313,15 K</b>						
20914061,3	1421,8	804000	117,9	117,3	0,9	0,73
20837495,5	1416,6	804000	117,5			
20622275,3	1401,9	804000	116,3			
<b>T = 333,15 K</b>						
9416768,0	640,2	804000	53,1	55,8	2,6	4,70
10346321,8	703,4	804000	58,3			
9918887,3	674,3	804000	55,9			
<b>T = 353,15 K</b>						
5558544,3	377,9	804000	31,3	31,9	1,7	5,44
5996939,5	407,7	804000	33,8			
5403742,7	367,4	804000	30,5			

SD- Desvio padrão RSD- Desvio relativo

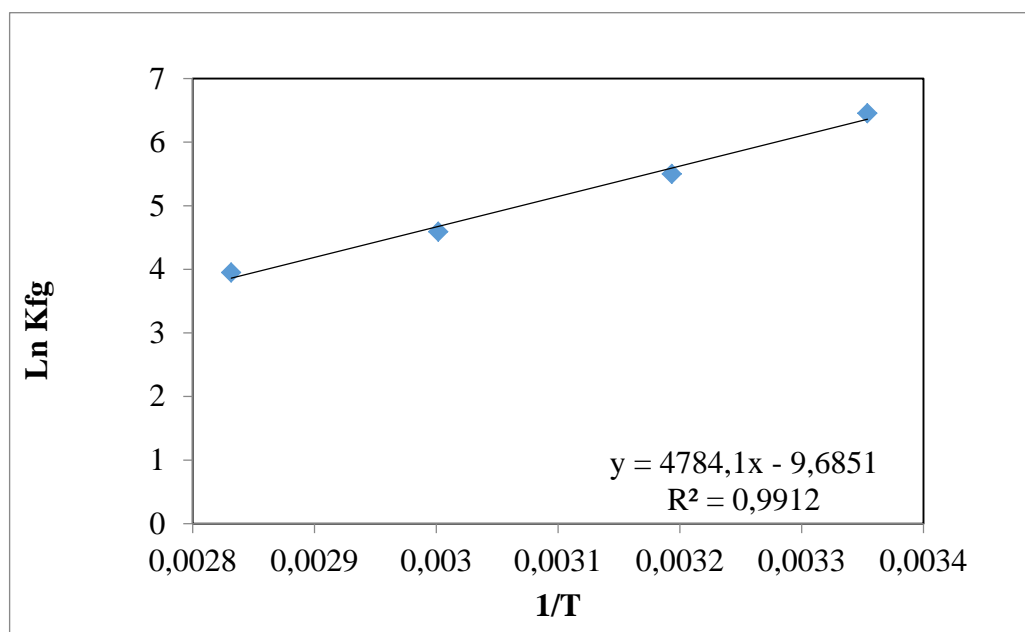


**Figura 14** - Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o 1-propanol.

**Tabela 28** - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás  $K_{fg}$  para o 1-butanol nas quatro temperaturas estudadas

<b>T = 298,15 K</b>						
Área do Pico	Massa extraída (ng)	Massa da Amostra (ng)	$K_{fg}$	Média de $K_{fg}$	SD	RSD (%)
129346238,6	7571,0	810000	623,4	634,4	31,7	5,00
139050699,9	8139,0	810000	670,2			
126496071,2	7404,1	810000	609,7			
<b>T = 313,15 K</b>						
48215518,7	2822,2	810000	232,4	244,4	17,6	7,19
50459676,9	2953,5	810000	243,2			
48215518,7	2822,2	810000	232,4			
55941874,1	3274,4	810000	269,6			
<b>T = 333,15 K</b>						
19593107,9	1146,8	810000	94,4	98,6	8,3	8,43
21387173,7	1251,8	810000	103,1			
22333919,7	1307,3	810000	107,6			
18511183,1	1083,5	810000	89,2			
<b>T = 353,15 K</b>						
10586623,2	619,7	810000	51,0	51,8	1,5	2,97
10535553,5	616,7	810000	50,8			
11111402,8	650,4	810000	53,6			

SD- Desvio padrão RSD- Desvio relativo

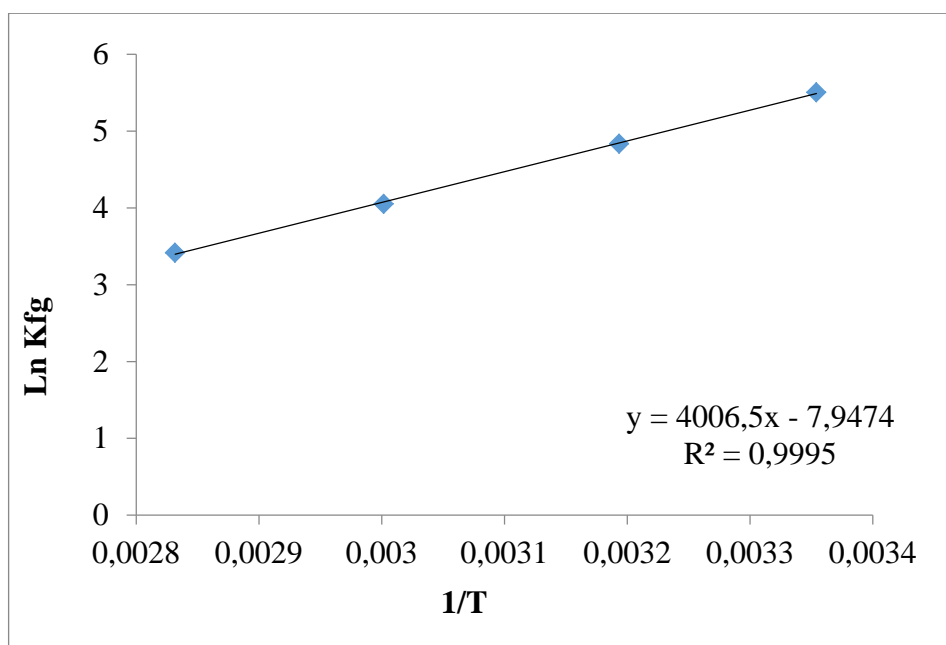


**Figura 15** - Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o 1-butanol.

**Tabela 29** - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás  $K_{fg}$  para o 2-butanol nas quatro temperaturas estudadas

<b>T = 298,15 K</b>						
Área do Pico	Massa extraída (ng)	Massa da Amostra (ng)	$K_{fg}$	Média de $K_{fg}$	SD	RSD (%)
48915988,1	2900,4	810000	238,8			
48440675,1	2872,3	810000	236,5	246,0	10,3	4,21
51116258,7	3030,9	810000	249,6			
<b>T = 313,15 K</b>						
25527833,8	1513,7	810000	124,6			
26068736,7	1545,7	810000	127,3	126,1	3,0	2,41
26585380,2	1576,4	810000	129,8			
<b>T = 333,15 K</b>						
11903020,9	705,8	810000	58,1			
11722031,7	695,1	810000	57,2	57,6	2,8	4,78
12468338,4	739,3	810000	60,9			
<b>T = 353,15 K</b>						
6680303,6	396,1	810000	32,6			
6099456,5	361,7	810000	29,8	30,5	1,8	5,80
6366434,2	377,5	810000	31,1			

SD- Desvio padrão RSD- Desvio relativo

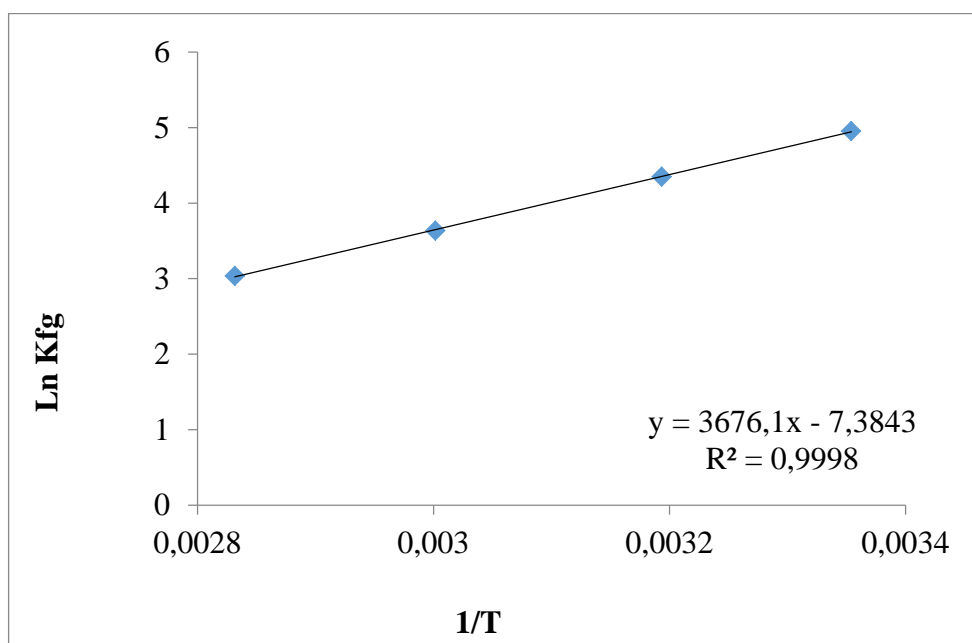


**Figura 16** - Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o 2-butanol.

**Tabela 30** - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás  $K_{fg}$  para o 3-butanol nas quatro temperaturas estudadas

<b>T = 298,15 K</b>						
Área do Pico	Massa extraída (ng)	Massa da Amostra (ng)	$K_{fg}$	Média de $K_{fg}$	SD	RSD (%)
27676171,6	1641,0	810000	135,1	141,7	8,5	5,98
29524073,3	1750,6	810000	144,1			
31249554,8	1852,9	810000	152,6			
<b>T = 313,15 K</b>						
16089714,1	954,0	810000	78,6	77,5	1,8	2,34
16240321,1	963,0	810000	79,3			
15747967,1	933,8	810000	76,9			
<b>T = 333,15 K</b>						
7701765,6	456,7	810000	37,6	37,9	1,9	5,12
7626862,7	452,2	810000	37,2			
8324741,1	493,6	810000	40,6			
<b>T = 353,15 K</b>						
3736628,9	221,6	810000	18,2	20,8	1,9	9,05
4479788,5	265,6	810000	21,9			
4613210,0	273,5	810000	22,5			

SD- Desvio padrão RSD- Desvio relativo



**Figura 17** - Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o 3-butanol.

## APÊNDICE C

**Tabela 31** - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição líquido-gás  $K_{lg}$  e no coeficiente de atividade em diluição infinita  $\gamma_i^\infty$  para o Metanol em líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] nas quatro temperaturas estudadas e comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008)<sup>a</sup>.

Área do Pico	Massa extraída (ng)	$K_{lg}$	$K_{lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ médio	SD	RSD (%)	Literatura <sup>a</sup>	Desvio (%)
<b>T = 298,15 K</b>									
31625,6	4,4	1904,2		0,38					
31868,2	4,4	1889,6	1894,0	0,38	0,38	0,00	0,5	0,39	2,59
31894,4	4,4	1888,1		0,38					
<b>T = 313,15 K</b>									
35487,1	4,9	1014,1		0,36					
33488,9	4,6	1075,3	1022,4	0,34	0,36	0,02	4,6	0,36	1,02
36784,3	5,1	977,9		0,37					
<b>T = 333,15 K</b>									
34864,1	4,8	508,0		0,33					
34960,2	4,9	506,5	508,2	0,33	0,33	0,00	0,3	0,33	0,85
34724,1	4,8	510,1		0,33					
<b>T = 353,15 K</b>									
36482,9	5,1	280,0		0,31					
35809,7	5,0	285,5	279,6	0,30	0,31	0,01	1,9	0,38	18,54
37334,8	5,2	273,4		0,32					

**Tabela 32** - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição líquido-gás  $K_{lg}$  e no coeficiente de atividade em diluição infinita  $\gamma_i^\infty$  para o etanol em líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] nas quatro temperaturas estudadas e comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008)<sup>a</sup>.

Área do Pico	Massa extraída (ng)	$K_{lg}$	$K_{lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$	SD	RSD (%)	Literatura <sup>a</sup>	Desvio (%)
<b>T = 298,15 K</b>									
90859,3	8,2	2253,0		0,68					
91876,6	8,3	2227,9	2250,5	0,69	0,68	0,01	1,3	0,64	6,08
89359,1	8,1	2291,0		0,67					
91784,6	8,3	2230,1		0,68					
<b>T = 313,15 K</b>									
93023,0	8,4	1054,5		0,67					
91641,0	8,3	1070,6	1087,7	0,66	0,65	0,02	3,3	0,61	6,21
86183,2	7,8	1139,2		0,62					
90309,9	8,2	1086,6		0,65					
<b>T = 333,15 K</b>									
109546,2	9,9	455,9		0,63					
100478,3	9,1	498,2	469,2	0,58	0,61	0,03	4,5	0,62	1,23
105458,1	9,6	474,1		0,61					
111258,2	10,1	448,7		0,64					
<b>T = 353,15 K</b>									
120701,2	10,9	231,9		0,58					
119857,1	10,9	233,6	231,9	0,57	0,58	0,00	0,7	0,59	2,21
121874,7	11,0	229,5		0,58					
120254,9	10,9	232,8		0,57					



**Tabela 33** - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição líquido-gás  $K_{lg}$  e no coeficiente de atividade em diluição infinita  $\gamma_i^\infty$  para o 1-propanol em líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] nas quatro temperaturas estudadas e comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008)<sup>a</sup>.

Área do Pico	Massa extraída (ng)	$K_{lg}$	$K_{lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ médio	SD	RSD (%)	Literatura <sup>a</sup>	Desvio (%)
<b>T = 298,15 K</b>									
157915,7	10,7	4025,1		1,06					
159522,5	10,8	3984,4	3958,1	1,07	1,08	0,02	2,1	0,96	12,64
164441,2	11,2	3864,9		1,11					
<b>T = 313,15 K</b>									
155380,7	10,6	1916,0		0,94					
157249,1	10,7	1893,1	1917,2	0,95	0,94	0,01	1,3	0,88	6,36
153274,8	10,4	1942,5		0,92					
<b>T = 333,15 K</b>									
162205,1	11,0	866,7		0,76					
160934,7	10,9	873,6	865,6	0,75	0,76	0,01	1,0	0,89	14,83
164094,2	11,2	856,6		0,77					
<b>T = 353,15 K</b>									
179172,2	12,2	442,4		0,63					
173238,1	11,8	457,9	454,0	0,61	0,62	0,01	2,2	0,82	24,80
171860,6	11,7	461,7		0,61					

**Tabela 34** - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição líquido-gás  $K_{lg}$  e no coeficiente de atividade em diluição infinita  $\gamma_i^\infty$  para o 1-butanol em líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] nas quatro temperaturas estudadas e comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008)<sup>a</sup>.

Área do Pico	Massa extraída (ng)	$K_{lg}$	$K_{lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ médio	SD	RSD (%)	Literatura <sup>a</sup>	Desvio (%)
<b>T = 298,15 K</b>									
253672,1	14,8	7598,1		1,76					
245876,9	14,4	7839,4	7660,5	1,71	1,75	0,04	2,0	1,68	4,12
255483,5	15,0	7544,1		1,78					
<b>T = 313,15 K</b>									
207321,4	12,1	3574,9		1,42					
215002,1	12,6	3446,7	3476,0	1,47	1,46	0,04	2,5	1,44	1,20
217542,7	12,7	3406,3		1,49					
<b>T = 333,15 K</b>									
201248,0	11,8	1478,5		1,12					
214781,1	12,6	1384,5	1423,7	1,19	1,16	0,04	3,4	1,37	15,31
211235,2	12,4	1408,0		1,17					
<b>T = 353,15 K</b>									
207894,2	12,2	745,7		0,86					
214584,4	12,6	722,0	714,8	0,88	0,89	0,04	4,9	1,21	26,04
228741,2	13,4	676,6		0,94					

**Tabela 35** - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição líquido-gás  $K_{lg}$  e no coeficiente de atividade em diluição infinita  $\gamma_i^\infty$  para o 2-butanol em líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] nas quatro temperaturas estudadas e comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008)<sup>a</sup>.

Área do Pico	Massa extraída (ng)	$K_{lg}$	$K_{lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ médio	SD	RSD (%)	Literatura <sup>a</sup>	Desvio (%)
<b>T = 298,15 K</b>									
213256,8	12,6	3452,2		1,53					
209892,2	12,4	3507,7	3537,5	1,51	1,49	0,04	2,9	1,45	3,10
201589,5	12,0	3652,7		1,45					
<b>T = 313,15 K</b>									
238945,5	14,2	1573,5		1,33					
240179,2	14,2	1565,3	1556,0	1,34	1,35	0,02	1,5	1,31	2,95
245815,9	14,6	1529,1		1,37					
<b>T = 333,15 K</b>									
278945,5	16,5	608,0		1,21					
284007,5	16,8	596,9	611,0	1,23	1,20	0,03	2,6	1,27	5,43
270147,9	16,0	628,2		1,17					
<b>T = 353,15 K</b>									
314542,7	18,7	278,9		1,09					
320848,9	19,0	273,2	275,6	1,11	1,10	0,01	1,0	1,21	8,71
318954,2	18,9	274,8		1,11					

**Tabela 36** - Dados experimentais utilizados no cálculo dos coeficientes de partição líquido-gás  $K_{lg}$  e no coeficiente de atividade em diluição infinita  $\gamma_i^\infty$  para o 3-butanol em líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] nas quatro temperaturas estudadas e comparados com a literatura (DOBRYAKOV, TUMA e MAURER, 2008)<sup>a</sup>.

Área do Pico	Massa extraída (ng)	$K_{lg}$	$K_{lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ médio	SD	RSD (%)	Literatura <sup>a</sup>	Desvio (%)
<b>T = 298,15 K</b>									
271009,2	16,1	1557,9		1,38					
268941,8	15,9	1569,8	1564,2	1,37	1,37	0,01	0,04	1,38	0,49
269808,1	16,0	1564,9		1,37					
<b>T = 313,15 K</b>									
318025,4	18,9	719,6		1,27					
311582,6	18,5	734,7	722,5	1,24	1,26	0,02	1,5	1,27	0,54
320788,7	19,0	713,3		1,28					
<b>T = 333,15 K</b>									
340580,4	20,2	321,9		1,08					
348214,9	20,6	314,6	314,3	1,10	1,10	0,03	2,4	1,19	7,43
357014,8	21,2	306,5		1,13					
<b>T = 353,15 K</b>									
382407,2	22,7	151,3		1,02					
382751,3	22,7	151,2	149,3	1,02	1,04	0,02	2,3	1,22	15,00
397241,8	23,6	145,2		1,06					