

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

**DISSERTAÇÃO**

**DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE EM DILUIÇÃO  
INFINITA DE ÁLCOOIS EM ÁGUA NA PRESENÇA DE SAIS DE SÓDIO POR  
MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA ASSOCIADA A CROMATOGRAFIA A  
GÁS (HS-SPME-GC/FID)**

Rayane Miranda Assis

2018



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

**DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE EM DILUIÇÃO  
INFINITA DE ÁLCOOIS EM ÁGUA NA PRESENÇA DE SAIS DE SÓDIO POR  
MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA ASSOCIADA A CROMATOGRAFIA A  
GÁS (HS-SPME-GC/FID)**

**RAYANE MIRANDA ASSIS**

*Sob a orientação do Professor*  
**D.Sc. Filipe Arantes Furtado**

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

Seropédica, RJ  
Dezembro / 2018

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A848d Assis, Rayane Miranda , 1990-  
Determinação dos coeficientes de atividade em  
diluição infinita de álcoois em água na presença de  
sais de sódio por microextração em fase sólida associada  
a cromatografia a gás (HS-SPME-GC/FID) / Rayane  
Miranda Assis. - 2018.  
108 f.: il.

Orientador: Filipe Arantes Furtado Furtado.  
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural  
do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, 2018.

1. Microextração em fase sólida. 2. Coeficiente de  
atividade na diluição infinita. 3. Salting-out. 4.  
Equilíbrio líquido-vapor. 5. Coeficiente de partição. I.  
Furtado, Filipe Arantes Furtado, 1987-, orient. II  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química III.  
Título.

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

**RAYANE MIRANDA ASSIS**

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 20/12/2018

---

Filipe Arantes Furtado (Dr. Sc./ Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)  
(Orientador e Presidente)

---

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

---

Papa Matar Ndjaye (Dr. Sc./Escola de Química/UFRRJ)

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha mãe, Glória Nilce Miranda Assis, que com muito amor e dedicação nunca mediu esforços para que eu alcançasse os meus objetivos; e ao meu pai, José Eldes de Assis, por todo o trabalho e carinho despendidos em prol da minha educação.*

*“I've done my best, and I begin to understand what is meant by 'the joy of strife'. Next to trying and winning, the best thing is trying and failing.”*

— L.M. Montgomery, *Anne of Green Gables*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Glória e Eldes, que com muito trabalho e amor sempre apoiaram, incondicionalmente e de todas as formas, as minhas decisões. Vocês são meus melhores amigos, meu alicerce e meu maior exemplo de vida.

Aos meus avós maternos e paternos, aos presentes e aos que olham por mim lá de cima, por todo ensinamento e pelo exemplo de honestidade e de união, o qual tento seguir todos os dias da minha vida. Penso em vocês todos os dias.

Ao meu namorado, Alexandre, por estar sempre ao meu lado, por me acalmar, apoiar aconselhar, e por não me deixar desistir nos momentos de dificuldade. Sem você eu teria desistido inúmeras vezes, obrigada por acreditar em mim até mesmo quando eu duvidei.

Ao meu irmão Gabriel e aos demais familiares, por todo apoio, incentivo e carinho que sempre me ofereceram.

À todos os meus amigos, próximos e distantes, por me fazerem rir e me mostrarem que eu sou capaz de realizar os meus sonhos. Vocês tornaram os meus dias muito mais leves.

À todos os amigos e companheiros do Laboratório de Processos de Separação, por todo o ensinamento e conselhos que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao professor D.Sc. Gerson Luiz Vieira Coelho, pela orientação, paciência e confiança despendidos ao longo dos últimos anos. Obrigada por me dar a oportunidade de iniciar meu caminho na pesquisa.

Ao meu orientador, professor D.Sc. Filipe Arantes Furtado, por todo apoio, ensinamento, paciência e amizade.

Aos professores e demais funcionários do Departamento de Engenharia Química, que direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, pelo acompanhamento do trabalho e por terem aceitado participar da avaliação final deste trabalho.

À CAPES e à Faperj pelo apoio financeiro, sem o qual não teria sido possível desenvolver este trabalho.

E por fim, gostaria de agradecer a Deus, sem fé eu jamais teria chegado até aqui.

## RESUMO

ASSIS, Rayane Miranda. Determinação dos Coeficientes de Atividade em Diluição Infinita de Álcoois em Água na Presença de Sais de Sódio por microextração em fase sólida associada a cromatografia a gás (HS-SPME-GC/FID). 2018. 108 p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

Em geral, processos de separação e purificação são responsáveis pela maior parte dos custos operacionais e de projeto de instalações industriais. Por isso, o conhecimento de propriedades físicas e de transporte, assim como propriedades de equilíbrio são fundamentais para o projeto do processo. No entanto, a disponibilidade limitada de dados experimentais, particularmente devido à composição e estrutura complexa de determinados produtos, raramente atende à real demanda da indústria. Neste trabalho, a microextração em fase sólida – SPME, aliada a cromatografia a gás foi utilizada para avaliar a influência de diferentes concentrações de sais inorgânicos no coeficiente de atividade em diluição infinita de sistemas álcool/água/sal nas temperaturas de 25, 45 e 60 °C. A técnica utilizada é rápida, de baixo custo e de fácil implementação, que aliada às equações específicas da metodologia, permitiu determinar o coeficiente de atividade na diluição infinita avaliando a influência da concentração de sal e da temperatura da solução. Os álcoois estudados foram etanol, propanol e butanol. E os sais estudados foram, respectivamente, Nitrato de Sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e Sulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), em concentrações de 0,528, 1,368 e 2,121 mol/kg de água. Entre os sais estudados, o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  apresentaram melhor influência na separação dos álcoois estudados na diluição infinita. Os resultados obtidos indicam que a técnica utilizada pode ser considerada um método alternativo para a determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita.

**Palavras-chave** – Cromatografia, coeficiente de partição, coeficiente de atividade, equilíbrio líquido-vapor, salting-out, microextração em fase sólida



## ABSTRACT

ASSIS, Rayane Miranda. Determination of infinite dilution activity coefficients of alcohols in water in the presence of sodium salts using solid phase microextraction (HS-SPME-GC/FID). 2018. 108 p. Dissertation. (Master of Science in Chemical Engineering, Chemical Technology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

In general, separation and purification processes account for most of the operational and design costs of industrial facilities. Therefore, the knowledge of physical and transport properties as well as equilibrium properties are fundamental for the design of such process. However, the limited availability of experimental data, particularly due to the complex composition and structure of certain products, experimental data availability rarely meets industries real demands. In this work, solid phase microextraction (SPME), combined with gas chromatography, was used to evaluate the influence of different concentrations of inorganic salts on the infinite dilution activity coefficients of alcohol/water/salt systems at temperatures of 25, 45 and 60 °C. The technique used is fast, inexpensive and easy to implement, which, coupled with the specific equations of the methodology, allowed us to determine the activity coefficient in infinite dilution, evaluating the influence of salt concentration and solution temperature. The alcohols studied were ethanol, propanol and butanol. And the salts studied were, respectively, Sodium Nitrate ( $\text{NaNO}_3$ ), Sodium Carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) and Sodium Sulphate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), in concentrations of 0.528, 1.368 and 2.121 mol/kg of water. Among the salts studied,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  had a better influence on the separation of the studied alcohols at the infinite dilution. The obtained results indicate that the technique used can be considered an alternative method to the determination of infinite dilution activity coefficients.

**Keywords** - Chromatography, partition coefficient, activity coefficient, liquid-vapor equilibrium, salting out, solid phase microextraction

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
NOMENCLATURA.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Considerações gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo Geral.....	3
1.2.2 Objetivos Específicos.....	3
1.3 Estrutura da dissertação.....	3
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 Eletrólitos.....	5
2.2 Utilização de sais como agentes de separação mássica.....	7
2.3 Microextração em Fase Sólida (SPME).....	8
2.3.1 Seleção do modo de extração.....	11
2.3.2 Escolha do tipo de revestimento polimérico da fibra de SPME.....	13
2.3.3 Tempo de extração ( $t_{ex}$ ).....	15
2.3.4 Métodos de dessorção.....	16
2.3.5 Tempo de dessorção ( $t_d$ ).....	17
2.3.6 Utilização de sais na extração por SPME.....	18
2.3.7 Coeficientes de partição fibra-gás ( $K_{fg}$ ).....	19
2.4 Coeficientes de atividade na diluição infinita ( $\gamma_i^{\infty}$ ).....	20
2.4.1 Métodos de determinação de coeficientes de atividade em diluição infinita( $\gamma_i^{\infty}$ ).....	21
2.4.1.1 Determinação de coeficientes de atividade em diluição infinita por microextração em fase sólida ( $\gamma_i^{\infty}$ ).....	21
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>24</b>
3.1 Materiais.....	24
3.2 Procedimento Experimental.....	25
3.2.1 Condições cromatográficas.....	26
3.2.2 Construção das curvas de calibração.....	27
3.2.3 Tempos de extração e de dessorção.....	28
3.2.4 Determinação dos coeficientes de partição fibra-gás ( $K_{fg}$ ).....	30
3.2.4.1 Relações termodinâmicas envolvendo coeficientes de partição.....	21

3.2.5 Testes estatísticos ANOVA.....	33
3.2.6 Determinação dos coeficientes de atividade na diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ).....	34
3.2.6.1 Aparato experimental utilizado na determinação de ( $\gamma_i^\infty$ ).....	34
3.2.6.2 Determinação $\gamma_i^\infty$ para sistemas álcool/água.....	36
3.2.6.3 Determinação de $\gamma_i^\infty$ para sistemas álcool/água/sal.....	36
3.2.7 Cálculo do coeficiente de atividade na diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ).....	37
3.2.7.1 Metodologia 1: Cálculo do coeficiente de atividade em diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ) em base livre de sal.....	37
3.2.7.2 Metodologia 2: Cálculo do coeficiente de atividade em diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ).....	40
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>44</b>
4.1 Curvas de calibração.....	44
4.2 Tempos de Extração e Dessorção.....	44
4.3 Verificação da reprodutibilidade entre as fibras utilizadas – Teste ANOVA.....	46
4.4 Determinação dos coeficientes de partição fibra-gás ( $K_{fg}$ ).....	47
4.4.1 Determinação da Entalpia de vaporização dos álcoois em PDMS.....	48
4.5 Determinação dos coeficientes de atividade na diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ).....	50
4.5.1 Determinação dos coeficientes de atividade na diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ) para os sistemas álcool/água.....	50
4.5.2 Determinação dos coeficientes de atividade na diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ) para os sistemas álcool/água/sal.....	52
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>66</b>
5.1 Conclusões.....	66
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	67
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>69</b>
<b>7. ANEXOS.....</b>	<b>74</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características das principais fibras de SPME e suas aplicações (FURTADO, 2012) .....	14
<b>Tabela 2</b> – Fonte e pureza das substâncias utilizadas.....	24
<b>Tabela 3</b> – Solubilidade dos sais inorgânicos em água (HAYNES, 2014) .....	36
<b>Tabela 4</b> – Dados das curvas de calibração para cada soluto estudado.....	44
<b>Tabela 5</b> - Tempos de extração determinados ( $t_e$ ) para as fibras de PDMS na temperatura de 298,15 K.....	45
<b>Tabela 6</b> - Reprodutibilidade entre as fibras de PDMS utilizando teste ANOVA. (valores $\pm$ desvio padrão, 4 replicatas para cada fibra, $F_{crit} = 4,26$ ).....	46
<b>Tabela 7</b> – Valores de $K_{fg}$ obtidos para todos os compostos estudados nas temperaturas de 298,15, 308,15, 318,15, 333,15 e 353,15 K.....	47
<b>Tabela 8</b> – Volumes de retenção dos solutos em PDMS.....	48
<b>Tabela 9</b> – Coeficientes de atividade em fração mássica na diluição infinita dos solutos em PDMS.....	49
<b>Tabela 10</b> – Dados de entalpia de vaporização utilizando os dados de equilíbrio álcool – PDMS.....	49
<b>Tabela 11</b> – Resultados de coeficientes de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água nas temperaturas de 298,15, 318,15 e 333,15 K.....	50
<b>Tabela 12</b> – Resultados de coeficientes de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água nas temperaturas de 298,15, 318,15 e 333,15 K.....	51
<b>Tabela 13</b> – Resultados de coeficientes de atividade na diluição infinita para o sistema 1-butanol-água nas temperaturas de 298,15, 318,15 e 333,15 K.....	51
<b>Tabela 14</b> – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água-sal a 298,15 K.....	53
<b>Tabela 15</b> – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água-sal a 318,15 K.....	54
<b>Tabela 16</b> – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água-sal a 333,15 K.....	54
<b>Tabela 17</b> – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água-sal a 298,15 K.....	55
<b>Tabela 18</b> – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água-sal a 318,15 K.....	55
<b>Tabela 19</b> – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água-sal a 333,15 K.....	56

<b>Tabela 20</b> – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-butanol-água-sal a 298,15 K.....	56
<b>Tabela 21</b> – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-butanol-água-sal a 318,15 K.....	57
<b>Tabela 22</b> – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-butanol-água-sal a 333,15 K.....	57
<b>Tabela 23</b> - Propriedades críticas dos componentes puros.....	75
<b>Tabela 24</b> - Constantes de Wagner para os solutos estudados.....	75
<b>Tabela 25</b> - Parâmetros termodinâmicos calculados para os solutos estudados nas condições experimentais.....	75
<b>Tabela 26</b> – Dados das curvas de calibração do etanol.....	76
<b>Tabela 27</b> – Dados das curvas de calibração do 1-propanol.....	77
<b>Tabela 28</b> – Dados das curvas de calibração do 1-butanol.....	78
<b>Tabela 29</b> - Dados experimentais utilizados para a determinação do tempo de extração $t_e$ para o etanol em fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K.....	79
<b>Tabela 30</b> - Dados experimentais utilizados para a determinação do tempo de extração $t_e$ para o 1-propanol em fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K.....	80
<b>Tabela 31</b> - Dados experimentais utilizados para a determinação do tempo de extração $t_e$ para o 1-butanol em fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K.....	81
<b>Tabela 32</b> – Dados de coeficiente de partição fibra-gás obtidos para o etanol a 298,15 K....	82
<b>Tabela 33</b> – Dados de coeficiente de partição fibra-gás obtidos para o 1-propanol a 298,15 K.....	82
<b>Tabela 34</b> – Dados de coeficiente de partição fibra-gás obtidos para o 1-butanol a 298,15 K... ..	83
<b>Tabela 35</b> – Dados experimentais utilizados para determinação dos coeficientes de partição fibra-gás para o etanol/PDMS.....	84
<b>Tabela 36</b> – Dados experimentais utilizados para determinação dos coeficientes de partição fibra-gás para o 1-propanol.....	85
<b>Tabela 37</b> – Dados experimentais utilizados para determinação dos coeficientes de partição fibra-gás para o 1-butanol.....	86
<b>Tabela 38</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 298,15K.....	87
<b>Tabela 39</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 318,15K.....	87
<b>Tabela 40</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a	

333,15K.....	87
<b>Tabela 41</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-propanol-água a 298,15K.....	87
<b>Tabela 42</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-propanol-água a 318,15K.....	87
<b>Tabela 43</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-propanol-água a 333,15K.....	88
<b>Tabela 44</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-butanol-água a 298,15K.....	88
<b>Tabela 45</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-butanol-água a 318,15K.....	88
<b>Tabela 46</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-butanol-água a 333,15K.....	88
<b>Tabela 47</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 298,15K.....	89
<b>Tabela 48</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 318,15K.....	89
<b>Tabela 49</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 333,15K.....	89
<b>Tabela 50</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-propanol-água a 298,15K.....	89
<b>Tabela 51</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-propanol-água a 318,15K.....	89
<b>Tabela 52</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-propanol-água a 333,15K.....	90
<b>Tabela 53</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-butanol-água a 298,15K.....	90
<b>Tabela 54</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 318,15K.....	90
<b>Tabela 55</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 233,15K.....	90
<b>Tabela 56</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.....	90
<b>Tabela 57</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.....	91
<b>Tabela 58</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ ,	

0,528 mol/kg de água, a 333,15K.....	91
<b>Tabela 59</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.....	91
<b>Tabela 60</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.....	91
<b>Tabela 61</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.....	92
<b>Tabela 62</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.....	92
<b>Tabela 63</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.....	92
<b>Tabela 64</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.....	92
<b>Tabela 65</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.....	93
<b>Tabela 66</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.....	93
<b>Tabela 67</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.....	93
<b>Tabela 68</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.....	93
<b>Tabela 69</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.....	93
<b>Tabela 70</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.....	93
<b>Tabela 71</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.....	94
<b>Tabela 72</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.....	94
<b>Tabela 73</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.....	94
<b>Tabela 74</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{O}_4$ , 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.....	94
<b>Tabela 75</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.....	94
<b>Tabela 76</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,	

0,528 mol/kg de água, a 333,15K.....	95
<b>Tabela 77</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.....	95
<b>Tabela 78</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.....	95
<b>Tabela 79</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.....	95
<b>Tabela 80</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.....	95
<b>Tabela 81</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.....	96
<b>Tabela 82</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.....	96
<b>Tabela 83</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.....	96
<b>Tabela 84</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.....	96
<b>Tabela 85</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.....	97
<b>Tabela 86</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.....	97
<b>Tabela 87</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol -água- $\text{NaNO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.....	97
<b>Tabela 88</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.....	97
<b>Tabela 89</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.....	97
<b>Tabela 90</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.....	98
<b>Tabela 91</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.....	98
<b>Tabela 92</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.....	98
<b>Tabela 93</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.....	98
<b>Tabela 94</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-	



$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.....	99
<b>Tabela 95</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.....	99
<b>Tabela 96</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.....	99
<b>Tabela 97</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.....	99
<b>Tabela 98</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.....	99
<b>Tabela 99</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.....	100
<b>Tabela 100</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.....	100
<b>Tabela 101</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.....	100
<b>Tabela 102</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.....	100
<b>Tabela 103</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.....	100
<b>Tabela 104</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.....	101
<b>Tabela 105</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.....	101
<b>Tabela 106</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.....	101
<b>Tabela 107</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.....	101
<b>Tabela 108</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.....	101
<b>Tabela 109</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.....	102
<b>Tabela 110</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.....	102
<b>Tabela 111</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.....	102
<b>Tabela 112</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-	

NaNO <sub>3</sub> , 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.....	102
<b>Tabela 113</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- NaNO <sub>3</sub> , 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.....	102
<b>Tabela 114</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol -água- NaNO <sub>3</sub> , 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.....	103
<b>Tabela 115</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- NaNO <sub>3</sub> , 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.....	103
<b>Tabela 116</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- NaNO <sub>3</sub> , 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.....	103
<b>Tabela 117</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- NaNO <sub>3</sub> , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.....	103
<b>Tabela 118</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- NaNO <sub>3</sub> , 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.....	104
<b>Tabela 119</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.....	104
<b>Tabela 120</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.....	104
<b>Tabela 122</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.....	104
<b>Tabela 123</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.....	104
<b>Tabela 124</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.....	105
<b>Tabela 125</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.....	105
<b>Tabela 126</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.....	105
<b>Tabela 127</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.....	105
<b>Tabela 128</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.....	105
<b>Tabela 129</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.....	106
<b>Tabela 130</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.....	106
<b>Tabela 131</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-Na <sub>2</sub>	

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.....	106
<b>Tabela 132</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.....	106
<b>Tabela 134</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.....	106
<b>Tabela 135</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.....	107
<b>Tabela 136</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.....	107
<b>Tabela 137</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.....	107
<b>Tabela 138</b> – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.....	107

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Representação da série de Hofmeister (Adaptado de ZHANG & CREMER, 2006).....	7
<b>Figura 2</b> – Equipamento de SPME customizado com base numa seringa Hamilton série 7000. (PAWLISZYN, 2012a).....	9
<b>Figura 3</b> – Dispositivo comercial de SPME.....	9
<b>Figura 4</b> – Representação de uma fibra de SPME de 100 µm (Adaptado de VALENTE & AUGUSTO, 2000).....	10
<b>Figura 5</b> – Representação esquemática dos processos de extração e extração utilizando SPME. Extração: a) perfurar o septo, b) extrair, c) retirar; dessorção (análise cromatográfica): d) injetar no cromatógrafo, e) dessorção, f) retirar (Adaptado de VALENTE & AUGUSTO 2000).....	11
<b>Figura 6</b> – Modos de extração utilizando SPME (PAWLISZYN, 2012c).....	12
<b>Figura 7</b> – Análise de compostos com diferentes polaridades em água usando diferentes revestimentos: (A) PDMS e (B) PA (Adaptado de ZHANG & PAWLISZYN, 1994).....	14
<b>Figura 8</b> – Perfil de extração (KUDLEJOVA <i>et al.</i> , 2012).....	16
<b>Figura 9</b> – Efeito da adição de sal na extração de tolueno e benzeno por SPME (PAWLISZYN, 2012b).....	18
<b>Figura 10</b> – Cromatógrafo a gás GC-2010 SHIMADZU utilizado nos experimentos.....	25
<b>Figura 11</b> - Diagrama de blocos representando as etapas do procedimento experimental.....	26
<b>Figura 12</b> – Representação esquemática da metodologia experimental para construção das curvas de calibração: (1) preparo da amostra para injeção; (2) quantificação; (3) processamento dos dados experimentais.....	27
<b>Figura 13</b> – Representação esquemática do processo experimental para determinação do coeficiente de partição fibra-gás: (1) preparo da amostra gasosa; (2) extração; (3) dessorção e quantificação e (3) coleta e análise dos dados.....	29
<b>Figura 14</b> - Representação das interações consideradas entre as fases fibra e vapor (Adaptado de FURTADO, 2012).....	31
<b>Figura 15</b> - Representação das três fibras de SPME/PDMS utilizadas.....	34
<b>Figura 16</b> - Representação esquemática da unidade experimental: (1) controlador de temperatura microprocessado do topo PID; (2) agitador magnético; (3) holder; (4) barra magnética; (5) fibra de SPME; (6) frasco âmbar de 40 mL; (7) termopar; (8) resistências.....	35
<b>Figura 17</b> – Unidade experimental utilizada para determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita por SPME.....	35
<b>Figura 18</b> - Sistema fechado contendo uma fase líquida agitada, uma fase gasosa e a fibra de SPME (Adaptado de FURTADO & COELHO, 2012).....	38
<b>Figura 19</b> – Tempo de extração dos álcoois etanol, 1-propanol e 1-butanol em fibra de PDMS.....	45

<b>Figura 20</b> - Representação do efeito de <i>salting-out</i> : (a) Sistema álcool-água; (b) Sistema álcool-água-sal.....	58
<b>Figura 21</b> – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ .....	59
<b>Figura 22</b> – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	60
<b>Figura 23</b> – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	60
<b>Figura 24</b> – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água- $\text{NaNO}_3$ .....	61
<b>Figura 25</b> – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	61
<b>Figura 26</b> – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	62
<b>Figura 27</b> – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-butanol-água- $\text{NaNO}_3$ .....	62
<b>Figura 28</b> – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-butanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	63
<b>Figura 29</b> – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-butanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	63
<b>Figura 30</b> – Hidratação dos íons: (a) cátion; (b) ânion.....	64
<b>Figura 31</b> – Curva de calibração para o etanol.....	76
<b>Figura 32</b> – Curva de calibração para o 1-propanol.....	77
<b>Figura 33</b> – Curva de calibração para o 1-butanol.....	78
<b>Figura 34</b> – Curva de extração do etanol em fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K.....	79
<b>Figura 35</b> – Curva de extração do 1-propanol em fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K.....	80
<b>Figura 36</b> – Curva de extração do 1-butanol em fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K.....	81
<b>Figura 37</b> – Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o sistema Etanol/PDMS.....	84
<b>Figura 38</b> – Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o sistema 1-propanol/PDMS.....	85
<b>Figura 39</b> – Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o sistema 1-butanol/PDMS.....	86

## NOMENCLATURA

### *Siglas e abreviações*

ACS	
CAS	<i>Chemical Abstract Services</i>
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DI	Extração por imersão direta
GC	Cromatografia a gás
GLC	Cromatografia gás líquido
HGLC	Análise de <i>headspace</i> por cromatografia gás líquido
HS	Extração em <i>headspace</i>
ID	Diâmetro interno
IT	Instituto de Tecnologia
LPS	Laboratório de Processos de Separação
PA	Poliacrilato
PA	Para análise
PDMS	Polidimetilsioxano
PEG	Polietileno glicol
PID	Controlador Preditivo-Integral-Derivativo
POY	Fator de Poynting
PTFE	Politetrafluoroetileno, <i>teflon</i>
RSD	Desvio padrão relativo
SD	Desvio padrão
SPME	Microextração em fase sólida <i>Solid Phase Microextraction</i>
VLE	Equilíbrio líquido-vapor
UFRRJ	Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

### *Símbolos*

$A, B, C, D$	Constantes da equação de Wagner
$a_i$	Atividade da espécie $i$
$A_{comp}$	Área do pico do soluto no cromatograma
$B_{ii}$	Segundo coeficiente de virial do soluto $i$
$c_0$	Coefficiente angular da curva de calibração
$c_1$	Coefficiente linear da curva de calibração

$C_A$	Concentração de equilíbrio da espécie i na fase A
$C_B$	Concentração de equilíbrio da espécie i na fase B
$C_f$	Concentração do soluto no revestimento da fibra de SPME
$C_g$	Concentração do soluto na fase gasosa
$D$	Diâmetro do bastão de sílica
$D_m$	Coefficiente de difusão do analito no interior do revestimento da fibra
$e_f$	Espessura do revestimento da fibra
$f_i^v$	Fugacidade da espécie i na fase vapor
$F_w$	Função de correção
$K_{fg}$	Coefficiente de partição fibra-gás
$K_{Lg}$	Coefficiente de partição líquido-gás
$L_f$	Comprimento da fibra de SPME
$m_{comp}$	Massa de soluto injetada
$M_j$	Massa molar do solvente j
$n_0^L$	Massa inicial de soluto
$n_i^f$	Massa do soluto i no revestimento da fibra
$n_i^g$	Massa do soluto i na fase gasosa
$P$	Pressão do sistema
$P_c$	Pressão crítica
$P_i^{Sat}$	Pressão de saturação da espécie i na temperatura do sistema
$P_r$	Pressão reduzida
$R$	Constante dos gases ideais
$t_{eq}$	Tempo de equilíbrio
$t_e$	Tempo de extração teórico
$t_{ex}$	Tempo de extração
$t_d$	Tempo de dessorção
$t_r$	Tempo de retenção
$T$	Temperatura do sistema
$T_C$	Temperatura crítica
$T_r$	Temperatura reduzida
$x_i$	Fração molar da espécie i na fase líquida
$y_i$	Fração molar da espécie i na fase vapor
$v_i^0$	Volume parcial molar do soluto i
$v_-$	Coefficiente estequiométrico do ânion
$v_+$	Coefficiente estequiométrico do cátion

$V_i^L$	Volume molar do analito líquido
$V_g$	Volume da fase gasosa
$V_G^0$	Volume de retenção do soluto na fibra de PDMS a 0°C
$V_f$	Volume do revestimento da fibra de SPME
$V_L$	Volume da fase líquida
$Z$	Fator de compressibilidade
$z^-$	Carga iônica absoluta do ânion
$z^+$	Carga iônica absoluta do cátion

*Letras Gregas*

$\alpha_i$	
$\varphi_i$	Coefficiente de fugacidade da espécie i
$\rho_j^L$	Densidade do solvente j na fase líquida
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade da espécie i
$\gamma_i^\infty$	Coefficiente de atividade da espécie i na diluição infinita
$\omega$	Fator acêntrico
$\Omega_i^\infty$	Coefficiente de atividade em fração mássica na diluição infinita do soluto em PDMS



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações Gerais

Os processos de separação e de purificação desempenham um papel fundamental nos na indústria química e, no geral, são responsáveis pela maior parte dos custos operacionais e de projeto de uma planta industrial (ABRAHAM & ACREE, 2018). No caso de misturas binárias ou multicomponentes, o estudo do equilíbrio de fases e o conhecimento das propriedades termodinâmicas do processo são essenciais para a otimização de processos de separação e para o projeto de equipamentos para que o produto de interesse seja obtido dentro das especificações desejadas.

O conhecimento do coeficiente de atividade em diluição infinita é de particular importância para o projeto de processos de separação térmicos e para o desenvolvimento e projeto de novas tecnologias (DOMANSKA & LUKOSHKO, 2014). Esses parâmetros fornecem informações importante quanto às interações soluto-solvente, e são primordiais no projeto de processos de separação que são baseados no equilíbrio de fases, tais como esgotamento (*gas stripping*), destilação fracionada e extração líquido-líquido (ABRAHAM & ACREE, 2018).

No entanto, alguns fatores, como a formação de azeótropos entre os componentes de uma mistura podem dificultar a determinação dos parâmetros termodinâmicos. Para contornar essa dificuldade, alguns agentes de separação mássica podem ser adicionados a mistura para romper ou deslocar o ponto de azeótropo, de maneira a favorecer a separação entre os componentes da mistura.

Sais inorgânicos, que além de serem de baixo custo e fácil aquisição, podem ser utilizados como agentes de separação, dependendo da mistura e das condições do processo. A avaliação do efeito salino no equilíbrio líquido-vapor de soluções alcólicas aquosas desempenha um papel importante no projeto de processos de separação da indústria química. No entanto, as complexas interações molécula-molécula, íon-molécula e íon-íon em sistemas álcool/água/sal são um desafio no desenvolvimento de uma descrição teórica deste sistema (CHAWONG, 2012).

A presença de sais pode alterar de maneira significativa a volatilidade dos solventes devido as interações intermoleculares entre eletrólitos e não-eletrólitos, levando aos efeitos de *salting-out*, aumento da volatilidade, e *salting-in*, redução da volatilidade, sendo que em

alguns casos esses efeitos podem ocorrer simultaneamente (KUMAGE *et al.*, 1992). Por isso, muitos sais são utilizados como agentes de separação mássica na indústria química.

O coeficiente de atividade em diluição infinita é um parâmetro de suma importância para o projeto de equipamentos e para o desenvolvimento de processos de separação que se baseiam no equilíbrio de fases, pois seu conhecimento possibilita a determinação dos parâmetros de modelos que descrevem o comportamento termodinâmico da mistura sem que seja necessário a obtenção da curva completa de equilíbrio líquido-vapor. Tais modelos descrevem as variações das energias de excesso de misturas líquidas e a atividade dos componentes da mistura (FURTADO, 2012).

De posse dos dados de  $\gamma_i^\infty$  nos extremos de diluição, é possível prever dados de equilíbrio líquido-vapor sem que seja necessário realizar experimentos em variadas composições molares. Para isso, basta aplicar a consideração de diluição infinita ao modelo e resolver o sistema de equações gerados (SANDLER, 1996).

Diversos métodos têm sido utilizados para determinação experimental do coeficiente de atividade em diluição infinita, dentre os quais podem ser destacados a cromatografia gás-líquido e o esgotamento com gás inerte não solúvel. Entretanto, tais técnicas apresentam alto custo e complexidade, além de limitações que inviabilizam sua aplicação a determinados tipos de sistemas (FURTADO & COELHO, 2012).

Por isso, este trabalho utiliza uma técnica para determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita utilizando SPME aliada a cromatografia a gás, desenvolvida no Laboratório de Processos de Separação por Fonseca e Coelho (2007), Furtado e Coelho (2010, 2012) e Elias *et al.* (2014); uma metodologia de baixo custo, fácil implementação e aplicação, que permite a determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita inclusive em condições nas quais técnicas tradicionais não se aplicam.

Além de confirmar a viabilidade da técnica, outro objetivo deste trabalho é dar continuidade aos trabalhos de Elias *et al.* (2014), Santos *et al.* (2016) e Elias e Coelho (2016), que também avaliaram a influência de agentes de separação mássica no coeficiente de atividade em diluição infinita de sistemas álcool/água/sal.

Considerando o efeito salino no equilíbrio líquido-vapor de misturas álcool-água, foram estudados neste trabalho o efeito da temperatura e da concentração de sal no coeficiente de atividade de etanol, 1-propanol e 1-butanol infinitamente diluídos em água com e sem a presença de 3 sais de sódio em 3 concentrações distintas. Os sais utilizados foram  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nas concentrações de 0,528, 1,368 e 2,121 mol/kg de água.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho de dissertação tem como objetivo principal determinar o coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas álcool/água/sal utilizando microextração em fase sólida aliada a cromatografia a gás, avaliando a influência da concentração dos sais, do tipo de ânion e da temperatura no coeficiente de atividade em diluição infinita da solução.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

- Determinar os coeficientes de atividade na diluição infinita através das metodologias desenvolvidas por Furtado & Coelho (2010, 2012) e Elias *et al.* (2014) e comparar os resultados entre si e com os valores disponíveis na literatura;
- Avaliar qual sal, dentre os sais de sódio estudados, exerce o melhor poder de separação sobre os álcoois analisados neste trabalho;
- Demonstrar a viabilidade da técnica de microextração em fase sólida (SPME), através da metodologia já desenvolvida no Laboratório de Processos de Separação.

## **1.3 Estrutura da Dissertação**

As etapas de desenvolvimento do projeto de pesquisa são apresentadas em seis capítulos. No *Capítulo 1* (Introdução) são expostos o tema principal e os tópicos relevantes do trabalho, bem como o objetivo geral e os objetivos específicos envolvidos na realização do projeto.

No *Capítulo 2* (Revisão Bibliográfica) é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os fundamentos teóricos da utilização da SPME para determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita, bem como a utilização de eletrólitos com agentes de separação mássica.

No *Capítulo 3* (Materiais e Métodos), os materiais e o procedimento experimental utilizados são apresentados juntamente com uma descrição do aparato experimental construído no Laboratório de Processos De Separação (LPS/DEQ/IT/UFRRJ). Ademais, neste capítulo são apresentados o equacionamento utilizado na determinação dos parâmetros e a justificativa que levou à escolha das condições experimentais utilizadas.

No *Capítulo 4* (Resultados e Discussão), são apresentados os resultados e discussão dos dados de coeficiente de atividade em diluição infinita obtidos experimentalmente para os

sistemas álcool/água/sal em diferentes concentrações e temperaturas, bem como uma comparação com os dados disponíveis na literatura.

No *Capítulo 5* (Conclusões) são apresentadas as principais conclusões obtidas no decorrer do desenvolvimento deste projeto, bem como sugestões para trabalhos futuros.

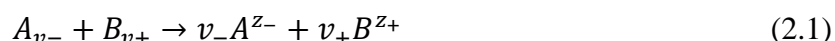
Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas, assim como os anexos mencionados ao longo dos capítulos desta dissertação.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se uma breve revisão sobre eletrólitos e soluções eletrolíticas, bem como sobre o efeito da adição de sal como agente de separação mássica. Além disso, faz-se uma revisão detalhada sobre a técnica de microextração em fase sólida (SPME) e sua aplicação na determinação experimental do coeficiente de atividade na diluição infinita, fazendo uma comparação com técnicas já consolidadas como cromatografia gás-líquido e esgotamento por gás inerte não-solúvel.

### 2.1 Eletrólitos

O comportamento essencial que distingue eletrólitos de não-eletrólitos, em termos de comportamento de fases, propriedades coligativas, etc., é que os eletrólitos dissociam-se formando cátions e ânions. Este comportamento é refletido nas propriedades das soluções como a condução de corrente elétrica, redução na pressão de vapor e maior pressão osmótica (OLIVEIRA, 1999). O processo de dissociação de um sal pode ser representado pela Equação 2.1.



Onde A e B representam o ânion e o cátion respectivamente;  $\nu_-$  e  $\nu_+$  são os coeficientes estequiométricos para o anion e para o cátions;  $z_-$  e  $z_+$  são os valores da carga iônica absoluta do anion e do cátion, respectivamente (ROBINSON & STOKES, 2002).

Em uma solução eletrolítica podem ocorrer três tipos de interações – interações íon-íon, íon molécula, e molécula-molécula, que contribuem para o desenvolvimento de potenciais de interação molecular; dipolo, momento de dipolo induzido, e cargas elétricas. Essas forças são mais fortes e têm maior alcance do que forças envolvendo moléculas neutras, de maneira que os íons dissolvidos em solução interagem mesmo em pequenas concentrações (ROBINSON & STOKES, 2002). Consequentemente soluções eletrolíticas podem apresentar um elevado desvio do comportamento ideal. Quanto maior a carga dos íons, mais forte é a interação e mais não ideal é a solução (SANDLER, 2006).

Para um sal eletricamente neutro  $\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0$ . Uma solução eletrolítica é bastante complexa, uma solução contendo um único eletrólito, por exemplo, contém quatro espécies identificáveis: o solvente, o eletrólito não dissociado, ânions e cátions. Assim, pode-se escrever a seguinte equação para energia livre de Gibbs de uma solução eletrolítica:

$$G = N_S \bar{G}_S + N_{AB} \bar{G}_{AB} + N_A \bar{G}_A + N_B \bar{G}_B \quad (2.2)$$

Onde  $N_S$ ,  $N_A$ ,  $N_B$  e  $N_{AB}$  são, respectivamente, o número de mols de soluto, de ânions, de cátions, e de eletrólitos não dissociados em solução. Enquanto  $\bar{G}_i$  representa a energia de Gibbs parcial molar das espécies  $i$  em solução.

Como as soluções com menores concentrações de eletrólitos são as que despertam maior interesse prático, o coeficiente de atividade do soluto em soluções eletrolíticas pode ser definido de acordo com a Equação 2.3 (SANDLER, 2006).

$$\bar{G}_i(T, P, M_i) = \bar{G}_i^\circ + RT \ln(\gamma_i^\circ M_i / (M_i = 1)) \quad (2.3)$$

Onde  $M_i$  é a <sup>1</sup>molalidade das espécies  $i$ ,  $\bar{G}_i^\circ$  é a energia de Gibbs em uma solução ideal com unidade em molalidade, e  $\gamma_i^\circ$  é o coeficiente de atividade definido de tal forma que  $\gamma_i^\circ$  se aproxima da unidade quando  $M_i$  tende a zero.

Devido à dificuldade em se calcular  $\bar{G}_A$  e  $\bar{G}_B$  separadamente, para efeitos de cálculo, considera-se os íons como eletrólito dissociado. Logo, pode-se escrever para uma solução eletrolítica, com  $\bar{G}_{AB,D}$  sendo a soma de  $\bar{G}_A$  e  $\bar{G}_B$  (Equação 2.4). Onde  $\bar{G}_{AB,D}$  é a energia de Gibbs dos eletrólitos dissociados e  $N_{AB,D}$  é o número de mols de eletrólitos dissociados (SANDLER, 2006).

$$G = N_S \bar{G}_S + N_{AB} \bar{G}_{AB} + N_{AB,D} \bar{G}_{AB,D} \quad (2.4)$$

Fazendo as devidas substituições nas equações anteriores, pode ser definido o coeficiente de atividade iônico médio (Equação 2.5).

$$\gamma_{\pm}^v = (\gamma_A^\circ)^{v^+} (\gamma_B^\circ)^{v^-} \quad (2.5)$$

Como este é um coeficiente de atividade médio e não o coeficiente de atividade de íons individuais, este valor pode ser medido.

Os efeitos de atração e repulsão entre os íons dissociados em solução provocam uma redução da energia livre do eletrólito quando comparado a partículas não carregadas e, conseqüentemente, a um decréscimo no coeficiente de atividade. Enquanto as interações entre os íons e o solvente tendem a manter o solvente em solução, com uma conseqüente redução da pressão de vapor do solvente (ROBINSON & STOKES, 2002).

---

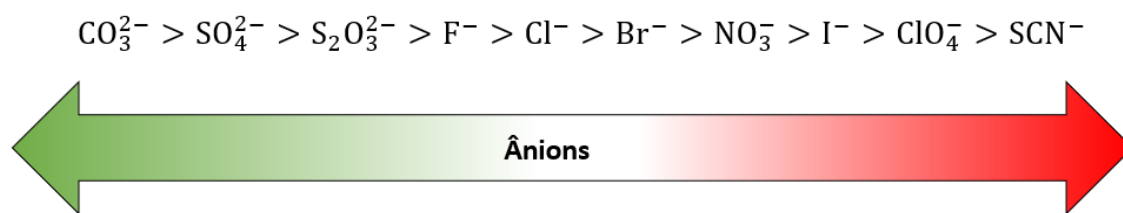
<sup>1</sup>A **molalidade** de uma solução consiste de  $n_i$  mols de soluto em  $n_s$  mols de solvente de peso molecular  $M_s$ , e pode ser determinada através da seguinte equação  $M_i = (n_i/n_s M_s) \times 1000$  (SANDLER, 2006).

O conhecimento de propriedades termo físicas de componentes puros e misturas é fundamental no projeto e otimização de operações unitárias das indústrias química, farmacêutica, petroquímica e alimentícia. Sais orgânicos e inorgânicos em diferentes misturas de solventes são de grande relevância na indústria química, uma vez que eletrólitos tem um papel importante em aplicações como corrosão, controle de poluição da água, no processamento de alimentos e produção de petróleo (OLIVEIRA, 1999; MARCUS, 2013).

## 2.2 Utilização de sais como agentes de separação mássica

O uso de eletrólitos como aditivos tem se tornado cada vez mais comum pra diminuir ou aumentar a solubilidade de um soluto (não-eletrólito) em solução (XIE *et al.*, 2017). Quando eletrólitos são adicionados a uma solução líquida, podem ocorrer os efeitos de *salting-out* ou *salting-in*. O efeito de *salting-out* é o fenômeno no qual o soluto se torna menos solúvel em altas concentrações de sal, enquanto o *salting-in* provoca o efeito contrário.

De acordo com a série de Hofmeister o efeito de *salting-out* dos ânions se estabelece na seguinte ordem,  $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > S_2O_3^{2-} > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^- > ClO_4^- > SCN^-$  (Figura 1). Essa série ranqueia a influência relativa dos íons no comportamento físico de uma variedade de sistemas aquosos. Sendo que esse comportamento é geralmente mais pronunciado em ânions do que em cátions e é bem geral (XIE *et al.*, 2017; Zhang & Cremer, 2006).



**Figura 1** – Representação da série de Hofmeister (Adaptado de ZHANG & CREMER, 2006)

Quando um sal se encontra dissolvido numa solução binária constituída de dois líquidos voláteis miscíveis, o sal pode afetar as atividades dos dois componentes voláteis através da formação de fases líquidas associadas ou de complexos (FURTER & COOK, 1967). Se o sal dissolvido se associa preferencialmente as moléculas de um dos componentes, a relação de solubilidade entre os dois componentes da mistura original é alterada, favorecendo a separação dos mesmos. Em tais casos, as atividades dos dois componentes da solução líquida são alteradas, resultando numa modificação da composição da fase vapor no

equilíbrio, apesar do sal não estar presente na fase vapor (OLIVEIRA, 1999; XIE *et al.*, 2017).

De maneira similar, os efeitos do sal podem também estar presentes em soluções mais complexas, consistindo em mais de dois componentes. A adição de um sal solúvel na fase líquida de um sistema submetido a um processo de destilação fracionada, por exemplo, é uma técnica de destilação extrativa para sistemas complexos, tais como sistemas de baixa volatilidade relativa, ou sistemas exibindo comportamento azeotrópico nas composições em regiões de difícil separação. Os estudos de equilíbrio de fases têm mostrado que a magnitude do efeito salino na relação do equilíbrio líquido-vapor pode ser muito grande em determinados sistemas (OLIVEIRA, 1999, ROBINSON & STOKES, 2002).

A adição do sal pode alterar a pressão parcial, solubilidade, condutividade térmica, densidade, tensão superficial, entre outras propriedades do sistema. Essas alterações podem levar a uma alteração do equilíbrio líquido-vapor do sistema. Apesar do problema associado à corrosão, a adição de sais em detrimento de líquidos no processo de destilação extrativa oferece inúmeras vantagens, como por exemplo um menor gasto energético, maior pureza do destilado e, muitas vezes, necessita-se apenas uma pequena quantidade de sal para promover alterações significativas no equilíbrio líquido-vapor (BANAT *et al.*, 1999; ELIAS, 2013).

Nos últimos anos, por exemplo, começou-se a estudar mais profundamente o efeito do NaCl no equilíbrio líquido-vapor envolvendo componentes na produção do biodiesel. A neutralização desse sistema leva a formação de sais com o cloreto de sódio NaCl e o cloreto de potássio KCl, que afetam a qualidade do produto final e influenciam os processos de separação e de purificação dos produtos (biodiesel), subprodutos (glicerol e água) e reagentes utilizados, como é o caso do etanol (FAGGION *et al.*, 2016).

### **2.3 Microextração em Fase Sólida (SPME)**

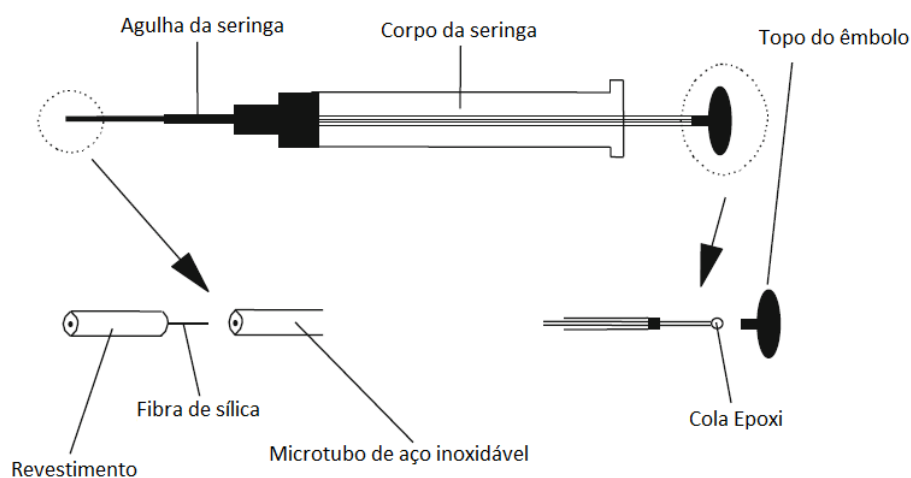
A técnica de microextração em fase sólida (SPME - '*Solid Phase Microextraction*') foi primeiramente introduzida em 1990 por Arthur e Pawliszyn, e tem sido subsequentemente otimizada e automatizada (PAWLISZYN, 2012a).

A SPME surgiu pela necessidade de se desenvolver uma técnica rápida, livre de solvente e compatível com os métodos de preparação e de amostragem. De acordo com Valente e Augusto (2000), a SPME é uma técnica de extração e pré-concentração de analitos, de modo a viabilizar sua análise em um equipamento analítico. E apesar de ser uma técnica relativamente nova, já possui aplicação prática em diversas áreas, como em análises de



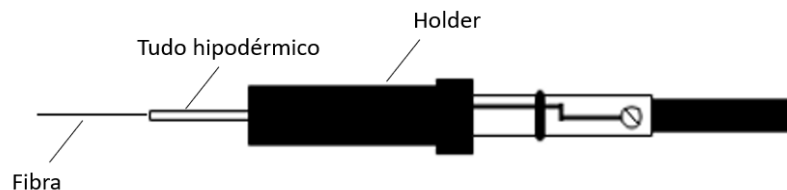
alimentos, de solos, água, aplicações forenses, análises clínicas, estudos *in vivo* e no estudo do equilíbrio de fases de sistemas líquidos e poliméricos (FURTADO, 2012).

O primeiro dispositivo de SPME foi desenvolvido incorporando-se fibras óticas revestidas com material polimérico a uma microsseringa HAMILTON™ 7000, como mostrado na Figura 2. Nesse protótipo, o êmbolo da microsseringa foi substituído por um microtubo de aço inox com diâmetro interno um pouco maior que o diâmetro externo do bastão de sílica fundida. Com isso, o movimento do êmbolo permite a exposição da fibra durante os processos de extração e dessorção, bem como a proteção da fibra nos períodos de armazenamento e penetração do septo (PAWLISZYN, 2012a).



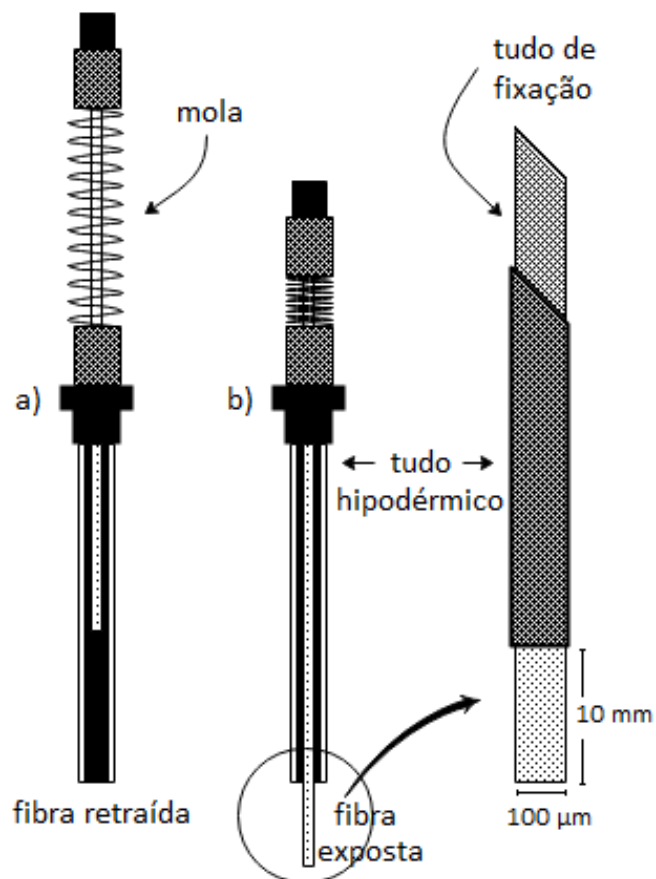
**Figura 2** – Equipamento de SPME customizado com base numa seringa Hamilton série 7000. (Adaptado de PAWLISZYN, 2012a).

Os dispositivos comerciais mais recentes, ilustrado na Figura 3, consistem basicamente de um *holder* com uma fibra embutida, e mostram um avanço importante quanto a habilidade de se ajustar a profundidade de exposição da fibra no injetor de um equipamento analítico (*e.g.* um cromatógrafo a gás) ou em um recipiente de extração. O dispositivo comercial também apresenta características úteis como marcação de cor das fibras, o que permite a distinção entre os vários tipos de revestimento (KATAOKA *et al.*, 2000).



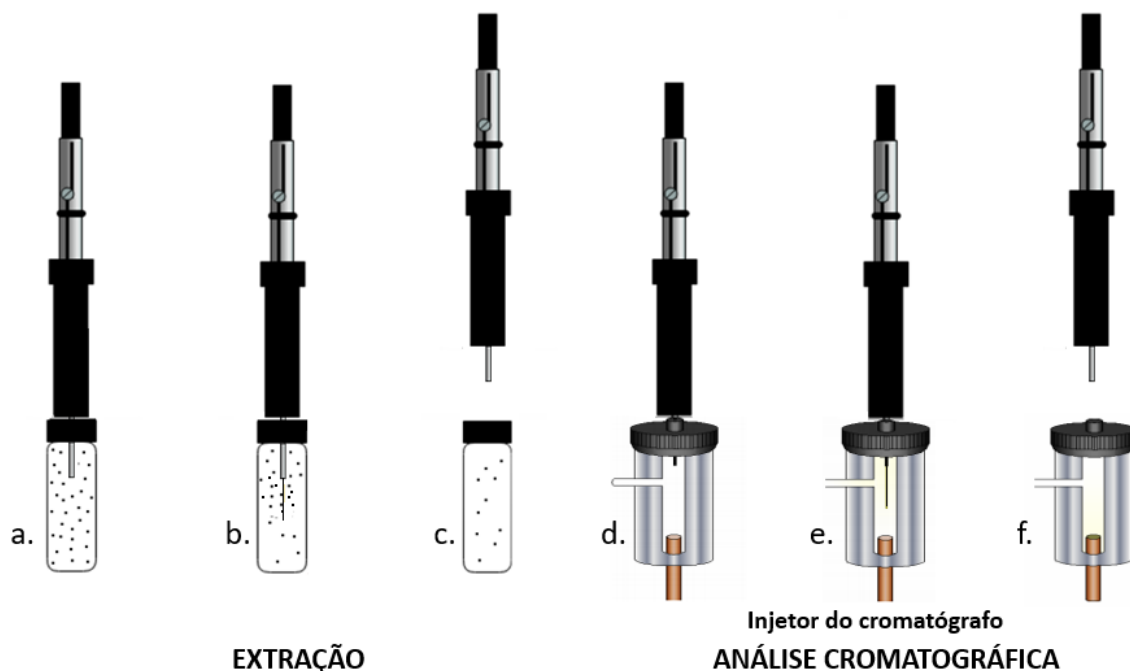
**Figura 3** – Dispositivo comercial de SPME (Adaptado de VALENTE & AUGUSTO, 2000)

O dispositivo básico consiste em um fino bastão de sílica fundida de 10 mm de comprimento e 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro, revestido por um filme fino de um polímero, sendo o polidimetilsiloxano (PDMS), o mais comumente utilizado. A Figura 4 apresenta um esquema de uma fibra com revestimento de espessura de 100  $\mu\text{m}$  (VALENTE & AUGUSTO, 2000).



**Figura 4** – Representação de uma fibra de SPME de 100  $\mu\text{m}$  (Adaptado de VALENTE & AUGUSTO, 2000).

Como pode ser observado na figura anterior, o *holder* consiste de um êmbolo suportado por uma mola, que permite o ajuste de profundidade da fibra, e foi desenvolvido para ser reutilizado com conjuntos de fibras que podem ser substituídas. O bastão de sílica fundida é revestido por uma fina camada de filme polimérico, que age concentrando analitos orgânicos na sua superfície durante a absorção/adsorção a partir da matriz. (KATAOKA *et al.*, 2000).



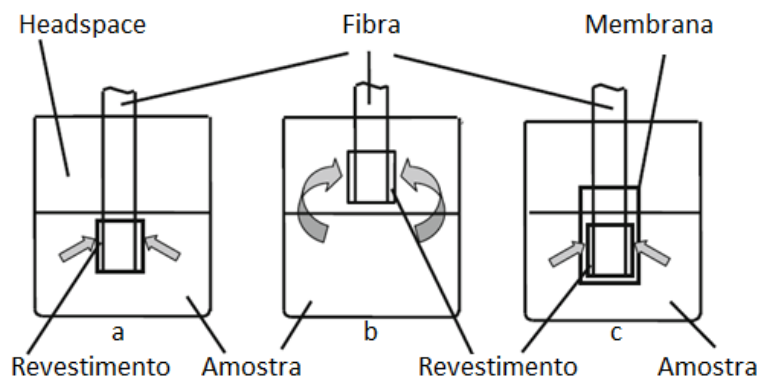
**Figura 5** – Representação esquemática dos processos de extração e dessorção utilizando SPME. Extração: (a) perfurar o septo do frasco, (b) expor a fibra de SPME, (c) retraindo a fibra e remover o dispositivo do frasco; dessorção (análise cromatográfica): (d) perfurar o septo do injetor do cromatógrafo, (e) expor a fibra de SPME, (f) retraindo a fibra de SPME e remover o dispositivo do injetor (Adaptado de VALENTE & AUGUSTO 2000).

De acordo com seu idealizador, esta técnica consiste basicamente em duas etapas, sendo a primeira caracterizada pela extração de analitos da matriz (líquida ou gasosa) até que o equilíbrio seja alcançado, e a segunda pela dessorção do material extraído por intermédio de um equipamento analítico para quantificação e/ou identificação (PAWLISZYN, 1997). Uma representação das etapas é apresentada na Figura 5.

A SPME é um processo de equilíbrio multifásico. Geralmente, três fases são consideradas: o revestimento da fibra, a fase gasosa ou *headspace* e uma matriz homogênea, como por exemplo uma solução aquosa. Durante a extração, os componentes migram entre as três fases existentes no sistema, vencendo as resistências a transferência de massa até que a igualdade de potenciais químicos seja atingida, quando é alcançado o equilíbrio (PAWLISZYN, 2012b; FURTADO, 2012).

### 2.3.1 – Seleção do modo de extração

Na microextração em fase sólida, três modos de extração podem ser utilizados: extração direta (imersão direta, DI), extração por *headspace* (HS) e extração através de uma membrana de proteção, ilustrados na Figura 6.



**Figura 6** – Modos de extração utilizando SPME: (a) extração direta, (b) extração no *headspace*, (c) extração através de membrana (Adaptado de PAWLISZYN, 2012b).

A eficiência de cada técnica depende das propriedades dos analitos e da matriz. Além disso, a escolha correta do modo de extração permite otimizar a extração por SPME, bem como prolongar a vida útil das fibras, possibilitando a obtenção de dados consistentes e reprodutíveis entre si (KATAOKA *et al.*, 2000).

Na extração direta, Figura 6.a, a fibra revestida é inserida diretamente na amostra e os analitos são transportados da matriz para a fase extratora. Esse é o método ideal para um sistema no qual os analitos não são voláteis e não degradam o revestimento da fibra. No caso de amostras líquidas, faz-se necessária a utilização de um sistema de agitação para aumentar a taxa de transferência de massa entre a matriz e a fibra (PAWLISZYN, 1997).

Já na extração por *headspace*, Figura 6.b, a fibra é inserida no *headspace* acima da matriz, sendo indicada somente para sistemas que possuem analitos de volatilidade relativamente alta. Os analitos migram da matriz que os contém para a fase vapor, para que possam, então, ser adsorvidos/absorvidos pelo revestimento da fibra. O sistema pode ser bifásico, fase vapor e revestimento da fibra; ou trifásico, fase vapor, matriz que contém os analitos e revestimento da fibra. Nesse método, a eficiência da extração tem relação direta com tamanho e agitação da interface vapor/amostra, equilíbrio termodinâmico entre a matriz e a fase vapor, bem como a afinidade do revestimento da fibra pelo analito alvo na fase vapor. Evita-se ainda o contato direto da fibra com partículas que possam causar algum dano ao seu revestimento. Essa metodologia de análise prolonga a vida útil das fibras (PAWLISZYN, 1997; FURTADO, 2012).

Ambos os métodos, DI e HS são extensivamente utilizados para aplicações de SPME aliada a cromatografia a gás (SPME-GC). Enquanto DI-SPME é mais adequada a amostras gasosas ou líquidos simples, HS-SPME é preferencialmente utilizada para extrações de líquidos complexos e amostras sólidas. Como a afinidade da matriz pelo analito também é

uma característica muito importante, a HS também pode se tornar pouco adequada para amostras complexas. Nesse caso, podem ser realizadas algumas modificações na matriz, como o ajuste de pH e a adição de sal. Tais modificações objetivam melhorar a transferência do analito presente na matriz para o *headspace* (fase vapor) acima da amostra (KUDLEJOVA *et al.*, 2012).

Para amostras contendo analitos não-voláteis ou com interferentes de elevado peso molecular, como por exemplo proteínas, é indicada a utilização do método de extração através de membrana, Figura 6.c. Essa técnica consiste na utilização de finas membranas que protegem o revestimento da fibra, impedindo que a superfície adsorvente seja danificada. Uma das maiores desvantagens deste método é o elevado tempo de extração, uma vez que as quatro fases envolvidas precisam atingir o equilíbrio termodinâmico: equilíbrio entre a matriz externa e a membrana protetora; a matriz interna (entre o revestimento da fibra e a membrana) e a membrana protetora; e o revestimento da fibra e a matriz interna (PAWLISZYN, 2012b, FURTADO, 2012).

### **2.3.2 Escolha do tipo de revestimento polimérico e espessura das fibras de SPME**

A eficiência do processo de extração está relacionada às propriedades do material polimérico utilizado para revestir a fibra de SPME e à sua seletividade em relação ao analito. A afinidade entre a fibra e o analito depende do princípio de que “semelhante dissolve semelhante”, e os revestimentos poliméricos possuem diferentes propriedades e espessuras que podem ser selecionados de acordo com as propriedades do composto a ser analisado. Revestimentos específicos podem ser desenvolvidos para uma variedade de aplicações (KATAOKA *et al.*, 2000).

A escolha do revestimento apropriado deve considerar a polaridade dos compostos presentes na matriz a ser analisada (*i.e.* devem possuir a mesma polaridade) e do modo de extração selecionado. Por exemplo, a fibra polar de poliacrilato (PA) é recomendada para componentes polares; enquanto de polidimetilsiloxano (PDMS), apesar de ser apolar e ser preferencialmente utilizada para apolares, também pode ser utilizada para polares, explicando a sua ampla aplicação. Além disso, também deve ser levado em conta a polaridade do solvente, uma vez a concentração deste na fase vapor pode ocasionar danos à fibra de SPME (VALENTE & AUGUSTO, 2000; PAWLISZYN, 1997).

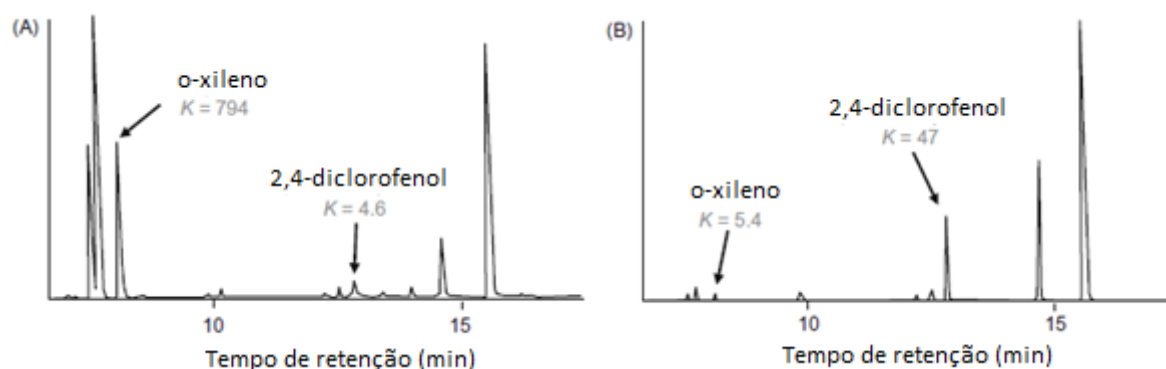
A Tabela 1 contém as características dos principais revestimentos das fibras de SPME atualmente disponíveis no mercado.

**Tabela 2** - Características das principais fibras de SPME e suas aplicações.

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)	Levemente	75	Gases e compostos de baixo peso molecular (PM 30 - 225)
	Polar	85	
PDMS/Divinilbenzeno (PDMS/DVB)	Levemente	60	Voláteis, aminas e nitro aromáticos (PM 50 - 300)
	Polar	65	Aminas e polares (uso em HPLC)
Poliacrilato	Polar	85	Polares semi voláteis (PM 80 - 300)
DVB/Carboxen/PDMS (DVB/CAR/PDMS)	Levemente	50/30 (1 cm)	Compostos de flavor C3-C20 (PM 40 - 275)
	Polar	50/30 (2 cm)	Análises de traço (PM 40 - 275)
Polietilenoglicol (PEG)	Polar	60	Alcoóis e compostos polares (PM 40 - 275)

Fonte: FURTADO, 2012

A Figura 7 mostra a análise de uma matriz aquosa com diferentes componentes em solução, realizada por duas fibras distintas. Pode ser observado que o sinal dos compostos apolares foi melhor quando a amostra foi analisada pela fibra apolar fibra de PDMS, enquanto a quantificação dos compostos polares foi mais eficiente quando a fibra polar de PA foi utilizada.



**Figura 7** – Análise de compostos com diferentes polaridades em água usando diferentes revestimentos: (A) PDMS e (B) PA (PAWLISZYN, 2012).

A partir da seleção do revestimento quanto a sua polaridade, que deve ser a mesma dos analitos alvo da extração, deve-se avaliar sua espessura. De acordo com Pawliszyn (1997), é necessária a utilização da menor espessura que permita a extração de uma massa possível de ser identificada. Esta escolha é ainda importante para evitar problemas relacionados à danificação do material de revestimento, como o inchamento, que pode ocasionar remoção do material por raspagem, quando a fibra é retraída. Portanto, a escolha correta do tipo de fibra a ser utilizada no desenvolvimento de cada metodologia, utilizando a SPME, será crucial na obtenção de dados que sejam considerados válidos (FURTADO, 2012).

### 2.3.3 Tempo de extração

O tempo de extração ( $t_e$ ) corresponde ao tempo de contato necessário entre a fase extratora (revestimento da fibra) e a fase que contém os analitos a serem absorvidos/adsorvidos pela fibra. Na prática, isso significa que quando o equilíbrio é alcançado, a quantidade extraída se torna constante dentro dos limites de erro experimental e se torna independente do tempo de extração (LORD & PAWLISZYN, 2000a).

Este tempo é característico de cada analito e do revestimento da fibra de SPME. A SPME, quando utilizada para medida da concentração de analitos em amostras, é uma técnica de extração que requer que o equilíbrio termodinâmico seja atingido entre as múltiplas fases existentes no sistema. Portanto, a seleção do tempo de extração ótimo é uma das etapas críticas do desenvolvimento do método de SPME (KUDLEJOVA *et al.*, 2012).

De acordo com PAWLISZYN (1997), o tempo de equilíbrio teórico pode ser definido como o tempo necessário para que o revestimento da fibra extraia o equivalente 95% da massa extraída quando o equilíbrio é alcançado, e sua determinação pode ser feita tanto experimental quanto teoricamente.

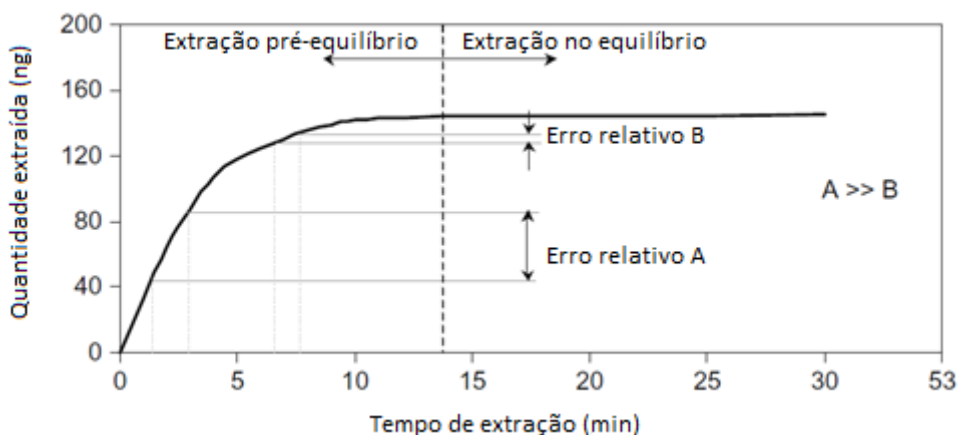
A determinação teórica do tempo de equilíbrio é baseada em parâmetros específicos dos revestimentos das fibras de SPME e valores das constantes de equilíbrio dos componentes presentes na amostra e pode ser calculado de acordo com a Equação 2.6 (PAWLISZYN, 1997; FURTADO, 2012).

$$t_e \approx t_{95} = 3\sigma \frac{K_{fm} L_f}{D_m} \quad (2.6)$$

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 da fibra.

A Figura 8 ilustra um perfil de extração genérico para uma fibra de SPME que deixa clara a importância da escolha do tempo de extração ótimo para determinado sistema.



**Figura 8** – Perfil de extração (KUDLEJOVA *et al.*, 2012).

Pode ser observado que quando o tempo de extração escolhido é menor do que o tempo de equilíbrio do sistema, a massa extraída pela fibra é menor do que a massa que seria extraída no equilíbrio, o que gera um erro na quantificação. Portanto, para que a precisão e a reprodutibilidade da técnica sejam garantidas, é importante que se determine o tempo de equilíbrio previamente e que este seja aplicado de maneira regular a todos os experimentos subsequentes.

O procedimento para determinação experimental é descrito na seção 3.2.3 desta dissertação e pode ser otimizado por alguns fatores como agitação, adição de sal à amostra, mudança no pH e na temperatura. Sendo o tempo de extração influenciado principalmente pela agitação e pelo coeficiente de partição entre o revestimento da fibra e a matriz da amostra. A agitação, por exemplo, acelera a transferência de massa do analito da matriz para o revestimento da fibra. No entanto, apesar do aumento da taxa de agitação reduzir progressivamente o tempo de extração, agitações muito rápidas são mais difíceis de serem controladas e a velocidade de rotação pode causar uma mudança no tempo de equilíbrio e reduzir a precisão da medida (KATAOKA *et al.*, 2000).

### 2.3.4 Métodos de dessorção

Após a etapa de extração, a fibra de SPME contendo os analitos deve ser exposta a uma etapa de dessorção, que pode ocorrer de maneira estática ou dinâmica. A dessorção dá-se



de maneira estática quando a fibra é mergulhada diretamente na fase móvel (solvente) por um tempo pré-determinado, enquanto na dessorção dinâmica, a fibra é exposta diretamente a uma fase móvel, responsável pela transferência dos analitos da fibra para o equipamento de análise (COSTAS-RODRIGUEZ & PENA-PEREIRA, 2014).

Devido a sua natureza livre de solvente, a SPME pode fazer interface com diversos instrumentos analíticos. Somente os analitos extraídos são introduzidos no equipamento, uma vez que a fase extratora não é volátil. A dessorção dinâmica pode ser realizada por intermédio de cromatografia a gás (GC) ou através de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, *High Performance Liquid Chromatograph*), sendo a primeira a técnica mais frequentemente utilizada (LORD & PAWLISZYN, 2000a).

Na dessorção utilizando cromatografia a gás, a fibra é inserida no injetor do cromatógrafo com temperatura suficientemente alta para volatilizar os analitos e proporcionar sua liberação, mas sem ultrapassar a temperatura máxima suportada pelo material de revestimento da fibra. Esta é, portanto, uma dessorção térmica quantitativa e, tanto a temperatura do injetor quanto o fluxo da fase móvel (gás de arraste) são fatores críticos para a eficiência do processo (LORD & PAWLISZYN, 2000a; MERKLE *et al.*, 2015).

Interfaces entre SPME também têm sido desenvolvidas pela necessidade de se analisar analitos não-voláteis e termolábeis. Nesse caso, a dessorção ocorre através de uma interface montada no lugar do *loop* de injeção tradicional, onde os analitos serão carreados pelo solvente até a coluna, onde efetivamente ocorrerá a análise quantitativa. Esse processo é denominado dessorção líquida e é conduzido utilizando um pequeno volume de solvente, que é responsável pela transferência dos analitos para o equipamento de análise. Para a dessorção de compostos termolábeis, a dessorção líquida apresenta uma grande vantagem por não utilizar temperaturas elevadas (MERKLE *et al.*, 2015; KOMATSU, 2004; LORD & PAWLISZYN, 2000a).

### **2.3.5 Tempo de dessorção ( $t_d$ )**

O tempo de dessorção é definido como sendo o tempo necessário para que todos os analitos extraídos sejam dessorvidos e transferidos para o interior do injetor de um equipamento analítico. O tempo de dessorção ( $t_d$ ) ótimo é aquele que proporciona o maior e melhor sinal cromatográfico produzido pelo analito ou o melhor perfil de sinais gerados pelo conjunto de analitos a serem determinados na mesma amostra, sendo necessário ainda garantir a completa dessorção de todos os componentes extraídos (LORD & PAWLISZYN, 2000a).

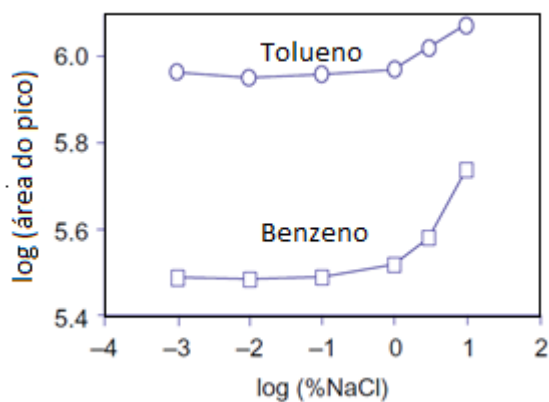
O tempo de dessorção pode ser determinado experimentalmente através do preparo de soluções de concentração idênticas. Após a etapa de extração, as fibras são, então, expostas no injetor do cromatógrafo por diferentes períodos de tempo. Varia-se o tempo de exposição da fibra no injetor até que a massa de analito quantificada pelo detector não mais varie com o tempo (ZHANG & PAWLISZYN, 1993).

A velocidade e a eficiência do processo de dessorção térmica realizado em um cromatógrafo a gás estão diretamente relacionadas à temperatura do injetor do cromatógrafo que, segundo Pawliszyn (1997), deve estar ajustada entre 30 a 50 °C inferior à temperatura máxima suportada pelo revestimento da fibra. Desse modo a temperatura é alta o suficiente para dessorver rapidamente os analitos sem que sejam causados prejuízos à integridade do revestimento fibra de SPME.

Ademais, outro fator importante na velocidade da dessorção é o fluxo de gás no injetor do cromatógrafo. O fluxo do gás de arraste deve ser linear, para que o analito seja dessorvido de maneira uniforme. Para que isso aconteça, recomenda-se a utilização de *liners* próprios para SPME, que possuem diâmetro interno reduzido (PAWLISZYN, 1997; FURTADO, 2012).

### 2.3.6 Utilização de sais na extração por SPME

Uma das técnicas mais comuns para melhorar a extração de compostos orgânicos em solução aquosa é a adição de sais solúveis à amostra. A princípio, a supersaturação da amostra com o sal é mais efetiva para a extração de analitos da fibra a partir do efeito de *salting-out* (KATAOKA *et al.*, 2000)



**Figura 9** – Efeito da adição de sal na extração de tolueno e benzeno por SPME (PAWLISZYN, 2012b).

A adição de sal pode aumentar ou diminuir a quantidade de analito extraída pela fibra de SPME, dependendo das propriedades do soluto e da concentração de sal em solução. Na Figura 9 é ilustrado o efeito da adição de sal na extração do benzeno e do tolueno por SPME a partir de uma matriz aquosa (PAWLISZYN, 2012b).

Geralmente, a presença de um eletrólito pode influenciar a adsorção de diferentes maneiras, como, por exemplo, alterando as propriedades do revestimento da fibra ou reduzindo a solubilidade dos compostos hidrofóbicos na fase aquosa; este último já descrito anteriormente nesta dissertação, denominado *salting-out*. Em muitos casos a sensibilidade da SPME é significativamente alterada pelo aumento da força iônica, ampliando a eficiência de extração na maioria dos casos (KATAOKA *et al.*, 2000).

O processo de *salting-out* melhora a sensibilidade dos métodos analíticos de HS através da formação de esferas de hidratação das moléculas de água com os íons do sal. Esse efeito faz com que moléculas adicionais do soluto migre para o HS em função da redução da concentração de moléculas de água disponíveis para dissolver o composto analisado (LORD & PAWLISZYN, 2000b).

Em uma fibra revestida com material apolar, geralmente, o efeito da adição de sal é ampliado com o acréscimo da polaridade do componente. Isto ocorre, pois, a presença do sal, reduz a solubilidade dos compostos hidrofóbicos na fase aquosa, facilitando a sua migração para a fase vapor e, conseqüentemente, sua migração para o revestimento da fibra, como já foi mencionado anteriormente (PAWLISZYN, 1997).

A saturação da matriz líquida com sal pode ser usada não somente para a determinação de analitos com baixos limites de detecção, mas também para normalizar a concentração de sal em matrizes naturais (PAWLISZYN, 2012a).

### **2.3.7 Coeficientes de Partição ( $K_{AB}$ )**

Os coeficientes de partição, também conhecidos como constantes de distribuição, são definidos como a razão entre as concentrações de uma espécie química entre duas fases distintas que estejam em equilíbrio termodinâmico. Esses coeficientes são calculados para o melhor entendimento do experimento, para ajudar na otimização do método, ou para calibração do sistema, sendo estimados pela razão entre as concentrações da espécie de interesse nas diferentes fases do sistema, como mostrado na Equação 2.7 (MARTOS & PAWLISZYN, 1997; KUDLEJOVA *et al.*, 2012).

$$K_{AB} = \frac{C_A}{C_B} \quad (2.7)$$

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

Esse parâmetro desempenha um papel fundamental no estudo de sistemas que envolvem equilíbrio multifásico, possuindo aplicações em diversas áreas, desde processos industriais até processos de remediação ambiental. Por exemplo, segundo Sandler (1996), os coeficientes de partição podem ser utilizados para prever e determinar a concentração de contaminantes químicos distribuídos entre as múltiplas fases do meio ambiente como água, ar, solo e inclusive animais. Em relação à SPME, conhecendo-se o coeficiente de distribuição de uma espécie química entre o revestimento da fibra e a matriz de interesse, é possível determinar a concentração dessa espécie de maneira precisa (FURTADO, 2012).

#### **2.4 Coeficientes de Atividade em Diluição Infinita ( $\gamma_i^\infty$ )**

Em sistemas reais, a atividade e o coeficiente de atividade são importantes para medir o grau de afastamento da idealidade de uma solução, considerando tanto a disposição das moléculas quanto as interações intermoleculares que ocorrem durante o processo de mistura. O conhecimento destes parâmetros permite a predição de dados de equilíbrio líquido-vapor, de maneira que os projetos de equipamentos e processos de separação possa ser realizado com precisão (SANDLER, 1996).

Coeficientes de atividade em diluição infinita abrangem a informação de máxima não-idealidade de um soluto em uma mistura líquida, uma vez que caracterizam o comportamento de um soluto quando sua fração molar tende a zero. Portanto, coeficientes de atividade em diluição infinita são importantes para o projeto de processos de separação eficientes e para a escolha de solventes seletivos para extração, destilação azeotrópica, adsorção, entre outros (ABRAHAM & ACREE, 2018).

Ao analisar o equilíbrio de fases com base na condição de isofugacidade entre duas fases quaisquer, e fazendo a fração do soluto tender a zero na solução, obtém-se a Equação 2.8 (SANDLER, 1996; FURTADO, 2012).

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \left( \frac{\varphi_i y_i P}{x_i P_i^{Sat} \varphi_i^{sat} \exp \left[ \frac{v_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right]} \right) = \gamma_i^\infty \quad (2.8)$$

Onde  $\varphi_i$  e  $\varphi_i^{sat}$  são, respectivamente, os coeficiente de fugacidade da espécie i na fase vapor e de saturação,  $P_i^{Sat}$  é a pressão de saturação,  $x_i$  e  $y_i$  são, respectivamente, as frações molares da espécie i na fase líquida e vapor, P é a pressão do sistema e  $v_i^L$  é o volume molar do líquido.

A resolução da equação 2.8 exige o conhecimento de dados experimentais que requerem equipamentos de alta precisão, tornando a determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita um processo caro e trabalhoso, além de estar sujeito a erros devido aos baixos valores de massa que devem ser quantificados. Estes fatores justificam a escassez de dados de  $\gamma_i^\infty$  na literatura (FURTADO, 2012).

#### 2.4.1 Métodos de Determinação de Coeficientes de Atividade em Diluição Infinita

Apesar da dificuldade da determinação experimental de dados de coeficientes de atividade na diluição infinita, diversas técnicas foram desenvolvidas e consolidadas ao longo dos anos, dentre as quais podem ser destacadas a cromatografia gás – líquido (*gás liquid chromatography*), esgotamento com gás inerte não solúvel (*inert gas stripping*), análise de vapor por cromatografia gás líquido (*headspace gas liquid chromatography – HGLC*) e ebuliometria diferencial (BAO & HAN,1995; KOJIMA et al., 1997).

##### 2.4.1.2 Determinação de coeficientes de atividade na diluição infinita por microextração em fase sólida (SPME)

As metodologias citadas anteriormente para a determinação de coeficientes de atividade em diluição infinita foram consolidadas ao longo dos anos. No entanto, estas apresentam diversas limitações quanto aos sistemas aos quais podem ser aplicadas.

Tendo em vista a necessidade de uma metodologia fácil de ser implementada, de baixo custo e que pudesse ser aplicada em condições em que as demais técnicas são limitadas, Furtado e Coelho (2012) desenvolveram uma metodologia para a determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita baseada na utilização da SPME, que pode ser aplicada a qualquer sistema cujo solvente não cause danos ao revestimento da fibra de SPME. Esta

técnica pode ser aplicada a sistemas extremamente diluídos na fase vapor, é relativamente simples, de fácil implementação e de baixo custo quando comparada às técnicas mencionadas anteriormente (FURTADO, 2012).

A metodologia experimental e as equações utilizadas são descritas na seção 3.2.6 do capítulo de materiais e métodos desta dissertação. Desde a sua implementação essa técnica vem sendo utilizada e tem gerado resultados satisfatórios em comparação a dados experimentais provenientes de outras técnicas. Dentre os principais trabalhos desenvolvidos utilizando a técnica de SPME para a determinação de coeficientes de atividade na diluição infinita podem ser citados:

Fonseca e Coelho (2007) foram os primeiros a utilizarem a microextração em fase sólida para o estudo do equilíbrio líquido-vapor, determinando os coeficientes de atividade em diluição infinita para o tolueno, etilbenzeno e xileno em metanol utilizando SPME, na temperatura de 298,15 K.

Furtado e Coelho (2012), desenvolveram diferentes metodologias que visavam contornar os problemas referentes à condensação de solventes voláteis no revestimento da fibra de SPME. Para validar estas metodologias, foram determinados os coeficientes de atividade em diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C comparando-se os resultados com valores da literatura.

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 em diluição infinita.

Santos *et al.* (2016) utilizaram a SPME aliada a cromatografia a gás para avaliar a influência de diferentes concentrações dos sais cloreto de potássio, cloreto de cálcio e cloreto de alumínio no coeficiente de atividade em diluição infinita em sistemas etanol-água-sal nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C.

Elias e Coelho (2016) utilizaram a microextração em fase sólida para determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita de álcoois (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol e 3-butanol) no líquido iônico 1-butil-3metilimidazólio metilsulfato ([BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]), nas temperaturas de 25, 40, 60 e 80 °C.

A SPME tem se mostrado uma técnica 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 agentes de separação mássica, como sais inorgânicos, o montante de dados é ainda mais reduzido.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda de maneira descritiva os materiais, equipamentos e a metodologia empregada para a aquisição de dados de coeficiente de atividade de sistemas álcool/água/sal, avaliando a influência da temperatura e da concentração nesses parâmetros. O desenvolvimento deste projeto foi realizado inteiramente no Laboratório de Processos de Separação (LPS/DEQ/IT/UFRRJ).

#### 3.1 Materiais

Os reagentes de grau analítico utilizados foram metanol, etanol, propanol, butanol, etilbenzeno, nitrato de sódio, carbonato de sódio e sulfato de sódio. Os reagentes utilizados e suas especificações de fonte e pureza encontram-se listadas os na Tabela 2.

**Tabela 2** – Fonte e pureza das substâncias utilizadas

<b>Componente</b>	<b>CAS*</b>	<b>Pureza</b>	<b>Fornecedor</b>
Metanol	67-56-1	99,9 %	Tedia Company
Etanol	64-17-5	99,5 %	Sigma Aldrich
1-Propanol	71-23-8	99,5 %	Sigma Aldrich
1-Butanol	71-36-3	99,4 %	Sigma Aldrich
Etilbenzeno	100-41-4	98,0 %	Fluka Analytical
Nitrato de sódio	7631-99-4	PA, ACS	Sigma Aldrich
Carbonato de sódio	479-19-8	PA, ACS	Sigma Aldrich
Sulfato de sódio	7757-82-6	PA	Sigma Aldrich

\* Número de registro no *Chemical Abstracts Service*

Os álcoois e solventes utilizados tiveram suas purezas comprovadas por cromatografia a gás e não passaram por nenhum processo prévio de purificação. Já os sais passaram por um tratamento térmico prévio para remoção de qualquer umidade presente, sendo mantidos em estufa a aproximadamente 120°C por 48 horas antes do preparo das soluções.

O cromatógrafo a gás utilizado foi um GC-2010 SHIMADZU (Figura 10) equipado com detector de ionização em chama (FID – Flame Ionization Detector), uma coluna capilar HP-Innowax (polietilenoglicol reticulado - *crosslinked* PEG; 60 m x 0,32 mm x 0,25 µm), acoplada a um liner próprio pra SPME da SGE Analytical Science Pty Ltd (0,75 mm de diâmetro interno); e hélio ultrapuro (99,999%) utilizado como gás de arraste.





**Figura 10** – Cromatógrafo a gás GC-2010 SHIMADZU utilizado nos experimentos

As fibras de SPME de polimetilsiloxano (PDMS) de 100  $\mu\text{m}$  de espessura, foram obtidas da SUPELCO. Além de terem sido utilizadas seringas cromatográficas de 10, 100 e 1000  $\mu\text{L}$  obtidas da HAMILTON, tanto para o preparo de soluções quanto para as injeções no cromatógrafo a gás.

Balões volumétricos de 10 e 50 mL foram utilizados no preparo das soluções. Ao passo que frascos transparentes de 4 mL com septo de PTFE/Silicone foram utilizados no preparo de diluições e frascos âmbar de 44 e 40 mL com septo de PTFE/Silicone, foram utilizados para o estudo do equilíbrio líquido-vapor e para o preparo de amostras gasosas.

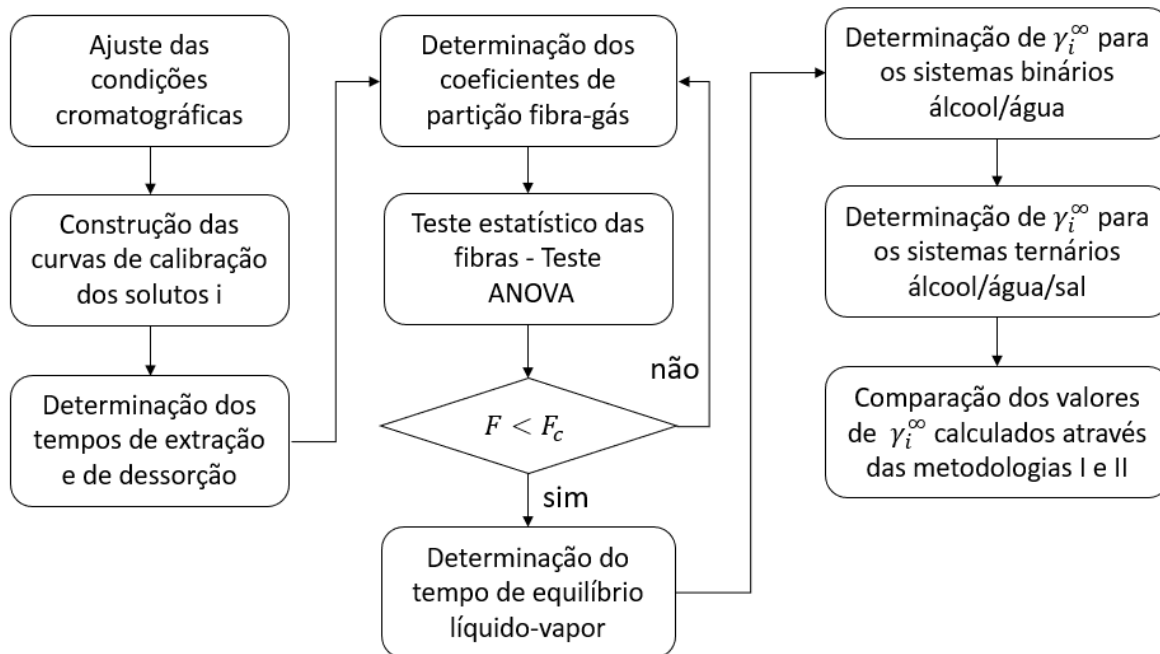
Para o controle de temperatura, foram utilizados um banho termostatzado (LAUDA, RM 6B); uma unidade de controle de temperatura constituída de um controlador de temperatura PID microprocessado (AUTONICS, TC4S) com saída de relé de estado sólido (SSR) e um termopar do tipo K (ECIL, QK-2) e resistência de silicone. Uma segunda unidade de controle de temperatura, provida de um controlador de temperatura PID microprocessado (Therma TH 90DP-202-000) com saída de relé de estado sólido (SSR) e um termopar do tipo TP-100 foi utilizada para o controle de temperatura de duas resistências de alta carga do tipo cartucho.

Barras magnéticas de 2 mm (FISHER brand, *octogonal stirring bars*) e um agitador magnético (Fisatom) foram utilizados para homogeneizar as amostras líquidas. Uma balança analítica digital, com precisão de 0,001 g foi utilizada para pesagem dos componentes.

### **3.2 Procedimento Experimental**

O procedimento experimental adotado no desenvolvimento deste trabalho consistiu de diversas etapas, que incluem a construção das curvas de calibração de cada soluto, a determinação dos tempos de extração para cada soluto, determinação dos coeficientes de

partição fibra-gás em diferentes temperaturas para cada soluto, determinação dos coeficientes de atividade na diluição infinita na fibra de PDMS, e testes estatísticos para comprovar a reprodutibilidade dos experimentos. Para facilitar o entendimento do processo, a sequência das etapas do processo realizado neste trabalho é mostrada na forma de um diagrama de blocos, Figura 11.



**Figura 11** - Diagrama de blocos representando as etapas do procedimento experimental

A seguir são descritas as metodologias adotadas para a determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita para sistemas álcool/água/sal, bem como o procedimento experimental adotado para a otimização dos experimentos realizados.

### 3.2.1 – Condições Cromatográficas

Previamente à realização dos experimentos, os tempos de retenção das substâncias utilizadas ao longo do projeto foram determinados pela injeção dos líquidos puros no cromatógrafo a gás com o injetor em modo *split*.

As condições cromatográficas utilizadas foram as mesmas em todos os experimentos desenvolvidos, diferindo apenas no tempo de permanência do injetor em modo *splitless*. A pressão no injetor foi mantida constante a 113 kPa em todo o período de análise e a temperatura do injetor e do detector foram mantidas a 250 °C. O modo de injeção foi do tipo *splitless* tanto para as injeções de amostra líquida quanto para as análises de SPME. A válvula *split/splitless* foi aberta após 2 minutos do início da injeção para as injeções de amostras

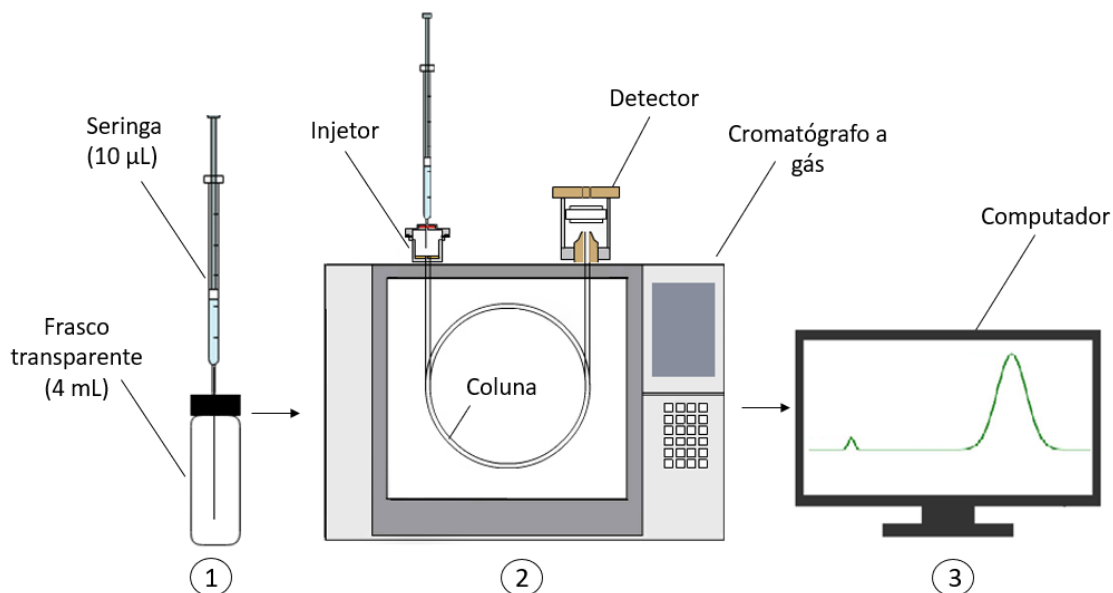
líquidas e 4 minutos para as exposições das fibras de SPME, numa razão de *split* de 1:15. A temperatura da coluna (HP-INNOWAX) foi mantida a 50 °C por 5 minutos e então aumentada até 80 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, mantendo essa temperatura por mais 1 minuto. A válvula de purga foi mantida fechada ao longo de todas as análises, evitando perda de material por esta válvula.

### 3.2.2 Construção das curvas de calibração

A construção das curvas de calibração dos álcoois utilizados como soluto neste trabalho (etanol, 1-propanol e 1-butanol) foi necessária para sua posterior utilização na determinação da massa de soluto extraída pela fibra de PDMS nos experimentos subsequentes.

Inicialmente, os tempos de retenção de cada um dos reagentes líquidos (excetuando-se a água) foram determinados pela injeção de 1µL dos líquidos puros no cromatógrafo a gás com injetor no modo *split*.

A Figura 12 ilustra o procedimento experimental utilizado na construção das curvas de calibração.



**Figura 12** – Representação esquemática da metodologia experimental para construção das curvas de calibração: (1) preparo da amostra para injeção; (2) quantificação; (3) processamento dos dados experimentais.

Para a construção da curva de calibração de cada um dos solutos analisados foi preparada uma solução padrão do soluto em etilbenzeno (100 µL de soluto em 50 mL de

solução), a partir da qual foram feitas diluições resultando em cinco soluções com concentrações diferentes para cada soluto. As concentrações variaram de 7,9 a 591,8 ng/μL para o etanol, 8,0 a 602,3 ng/μL para o 1-propanol, e 8,1 a 607,5 ng/μL para o 1-butanol.

Alíquotas de exatamente 1μL de cada uma dessas soluções foram injetadas no cromatógrafo a gás em cinco réplicas. As curvas foram construídas plotando-se o valor das áreas dos picos obtidos no cromatograma contra a massa injetada. Uma vez que a resposta do detector FID é linearmente proporcional à massa injetada, foi utilizada uma regressão linear para correlacionar as áreas obtidas nos cromatogramas com as massas de soluto injetadas (Equação 3.1).

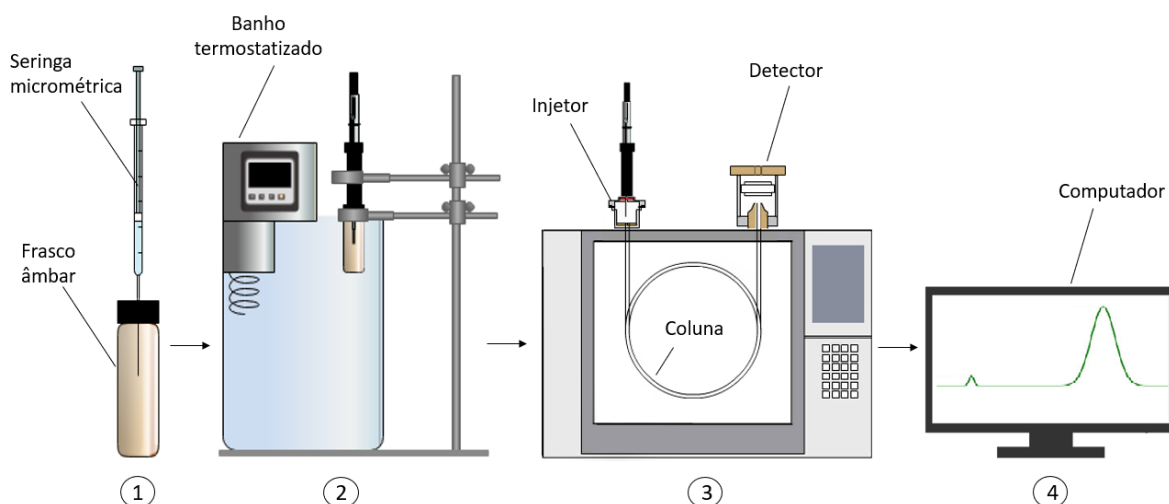
$$A_{comp} = c_0 \cdot m_{comp} + c_1 \quad (3.1)$$

Onde  $A_{comp}$ ,  $m_{comp}$ ,  $c_0$  e  $c_1$  são respectivamente a área do pico do soluto obtido no cromatograma, a massa de soluto injetada, o coeficiente angular da reta, e o coeficiente linear da reta. Todas as curvas de calibração foram construídas com 6 pontos de massas distintas pela injeção de 5 réplicas de um mesmo ponto.

### 3.2.3 Tempo de extração e dessorção

Todas as fibras de PDMS, quando utilizadas pela primeira vez, foram condicionadas no injetor do cromatógrafo a gás por um período de duas horas, na temperatura de 250°C. Posteriormente, entre experimentos subsequentes, as fibras foram condicionadas por 30 minutos na mesma condição de temperatura.

Para a construção das curvas de extração, foram preparadas amostras gasosas dos respectivos solutos em frascos âmbar de 44 mL vedados com septo de PTFE/Silicone. A amostra gasosa foi preparada através da adição de exatos 1μL de uma solução padrão com concentração de 10% em volume do soluto em metanol, utilizando-se uma seringa de 10 μL, como mostrado na Figura 13.1.



**Figura 13** – Representação esquemática do processo experimental para determinação do coeficiente de partição fibra-gás: (1) preparo da amostra gasosa; (2) extração; (3) dessorção e quantificação e (4) coleta e análise dos dados.

Depois de preparada a amostra, com o auxílio de uma garra, os frascos foram imersos até a altura da tampa em banho termostático com precisão de 0,1 K (LAUDA modelo RM 6B), Figura 13.2. Após 10 min, tempo suficiente para que a temperatura no interior do frasco entre em equilíbrio com a temperatura das vizinhanças, a fibra foi exposta por um determinado período de tempo e, então, exposta no injetor do cromatógrafo a gás para quantificação do material extraído pelo tempo de dessorção adotado, Figura 13.3. O tempo de exposição da fibra à amostra gasosa variou de 30 segundos a 30 minutos, possibilitando a construção da curva de extração de cada um dos solutos a 298,15 K. Quanto maior a temperatura do sistema, maior a difusividade do analito e conseqüentemente menor o tempo de extração (ZHANG & PAWLISZYN, 1993), por isso os experimentos de determinação do tempo de extração foram realizados somente para menor temperatura estudada ao longo deste trabalho.

O tempo de extração foi determinado pelo ponto no qual a área do pico deixa de variar com o tempo de exposição na amostra gasosa. O cromatógrafo foi mantido nas mesmas condições da curva de calibração, com exceção do tempo em que a válvula de *split* foi mantida fechada, que aumentou de 2 para 4 minutos.

De acordo com Pawliszyn (1997), deve-se manter a temperatura do injetor em aproximadamente 30 a 50 °C abaixo da temperatura máxima permitida pelo revestimento da fibra, garantindo a completa dessorção dos materiais adsorvidos/absorvidos pelo revestimento em questão de segundos. Com base nessa informação, para a fibra de PDMS, que suporta uma

temperatura máxima de 280 °C, foi escolhido um tempo de dessorção de 5 minutos com o injetor do cromatógrafo a 250 °C.

### 3.2.4 Determinação dos coeficientes de partição fibra – gás ( $K_{fg}$ )

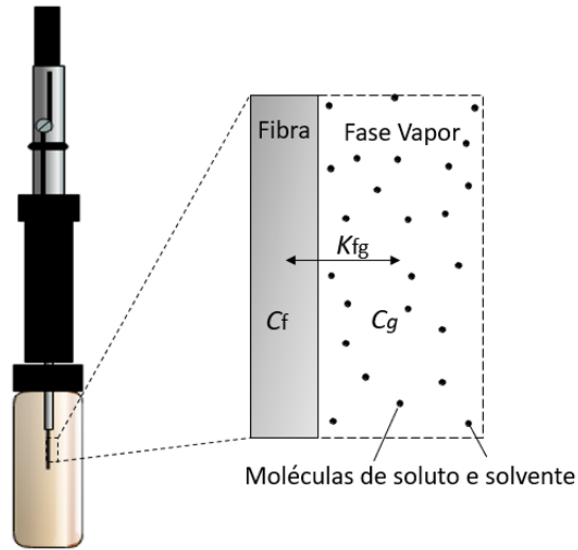
Os experimentos para determinação do coeficiente de partição fibra-gás foram realizados de maneira análoga aos experimentos realizados para determinação do tempo de extração, utilizando-se as mesmas condições cromatográficas.

Foram preparadas amostras gasosas em frascos âmbar vedados com septo de PTFE/Silicone, como já foi descrito na seção anterior. Os frascos foram então mantidos sob temperatura constante, imersos em banho termostatizado, e após 10 minutos a fibra de PDMS foi exposta a amostra gasosa pelo tempo de extração determinado anteriormente. Em sequência, a fibra foi exposta no injetor do cromatógrafo a gás para dessorção térmica e quantificação do material extraído. Os coeficientes de partição fibra-gás foram determinados com quatro replicatas para cada uma das temperaturas de 298,15; 308,15; 318,15; 333,15 e 353,15 K.

Conhecendo a massa de soluto extraída pela fibra, o volume da fibra e a concentração do soluto na fase gasosa, é possível determinar o coeficiente de partição fibra – gás para o soluto (Equação 3.2).

$$K_{fg} = \frac{C_f}{C_g} = \frac{n_1^f}{V_f} \cdot \frac{V_g}{n_1^g} \quad (3.2)$$

Onde  $K_{fg}$  é o coeficiente de partição do soluto entre o revestimento da fibra e a fase gasosa,  $C_f$ ,  $n_1^f$  e  $V_f$  são respectivamente a concentração de soluto no revestimento da fibra de SPME, 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 na fase gasosa, a massa de soluto e o volume da fase gasosa. As interações consideradas entre a fibra e a fase gasosa são ilustrada na Figura 14.



**Figura 14** – Representação das interações consideradas entre as fases fibra e vapor  
(Adaptado de FURTADO, 2012)

Em experimentos de determinação dos coeficientes de partição por SPME, a extração do analito pelo revestimento da fibra não modifica consideravelmente a concentração da fase vapor, sendo possível considerar a massa inicial de soluto na fase vapor para cálculo da concentração (PAWLISZYN, 1997).

O volume da fibra de SPME pode ser calculado, já que conhecemos todas as medidas necessárias fornecidas pelo fabricante. A fibra 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. Com esses dados é possível determinar o volume da fibra (Equação 3.3).

$$V_f = \frac{L_f \pi (d + 2e_f)^2}{4} - \frac{\pi d^2 L_f}{4} = e_f L_f \pi (d + e_f) \quad (3.3)$$

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

#### 3.2.4.1 Relações termodinâmicas envolvendo coeficientes de partição

Os valores experimentais de coeficiente de partição podem ser validados através dos valores de entalpia de vaporização dos solutos (OVEJERO *et al.*, 2009). Hierlemann *et al.* (2000) e Santiuste (2001) determinaram as energias de sorção, vaporização e de mistura compostos em PDMS, através do equacionamento termodinâmico descrito a seguir.

O coeficiente de partição fibra-gás pode ser relacionado à energia livre de Gibbs de sorção de acordo com a Equação 3.4.

$$\ln(K_{fg}) = \frac{\Delta G_i^S}{RT} \quad (3.4)$$

Onde  $\Delta G_i^S$  é a energia livre de Gibbs de sorção, R é a constante dos gases e T é a temperatura do sistema. A energia livre de Gibbs de sorção pode ser calculada de acordo com a equação de Gibbs – Helmholtz (Equação 3.5).

$$\Delta G_i^S = \Delta H_i^S - T\Delta S_i^S \quad (3.5)$$

Onde  $\Delta H_i^S$  e  $\Delta S_i^S$  são respectivamente, a entalpia e a entropia de sorção do soluto na fibra de PDMS. Substituindo a Equação 3.5 na equação 3.4, obtém-se a seguinte relação para a determinação de  $K_{fg}$  (Equação 3.6).

$$\ln(K_{fg}) = \frac{\Delta H_i^S}{RT} - \frac{\Delta S_i^S}{R} \quad (3.6)$$

As energias de sorção ( $\Delta G_i^S$ ,  $\Delta H_i^S$  e  $\Delta S_i^S$ ) podem ser relacionadas com as energias de mistura ( $\Delta G_i^{mix}$ ,  $\Delta H_i^{mix}$  e  $\Delta S_i^{mix}$ ) e vaporização ( $\Delta G_i^v$ ,  $\Delta H_i^v$  e  $\Delta S_i^v$ ) de acordo com as equações 3.7, 3.8 e 3.9, respectivamente, como descrito por Furtado (2012).

$$\Delta G_i^S = \Delta G_i^{mix} - \Delta G_i^v \quad (3.7)$$

$$\Delta H_i^S = \Delta H_i^{mix} - \Delta H_i^v \quad (3.8)$$

$$\Delta S_i^S = \Delta S_i^{mix} - \Delta S_i^v \quad (3.9)$$

Que substituídas na Equação 3.6 fornecem a seguinte equação (Equação 3.10) que relaciona o coeficiente de partição com as energias de vaporização e de mistura.

$$\ln(K_{fg}) = \frac{\Delta H_i^v - \Delta H_i^{mix}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_i^v - \Delta S_i^{mix}}{R} \quad (3.10)$$



A equação 3.10 pode ser utilizada para qualquer sistema de sorção (KLOSKOWSKI *et al.*, 2005; FURTADO, 2012).

Ovejero *et al.* (2009) e Díez *et al.* (2011) utilizaram volumes de retenção a 0°C (temperatura de referência) para calcular as entalpias de sorção e de mistura, de acordo com a Equação 3.11 e 3.12, respectivamente.

$$\Delta H_i^S = -R \left( \frac{\partial \ln V_G^0}{\partial T^{-1}} \right)_P \quad (3.11)$$

$$\Delta H_i^{mix} = R \left( \frac{\partial \ln \Omega_i^\infty}{\partial T^{-1}} \right)_P \quad (3.12)$$

Onde  $V_G^0$  é o volume de retenção na temperatura de referência 0°C, função da massa específica do dado componente ( $\rho_i$ ), definido de acordo com a Equação 3.13.

$$V_G^0 = \frac{273,15}{T} \frac{K_{fg}}{\rho_i} \quad (3.13)$$

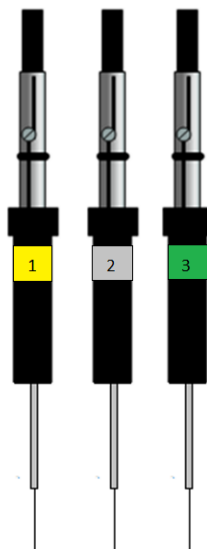
E  $\Omega_i^\infty$  é o coeficiente de atividade na diluição infinita em fração mássica e pode ser determinado através da Equação 3.14 (GRAY, 1977).

$$\ln \Omega_{ij}^\infty = \ln \left( \frac{273,15T}{V_G^0 M_i P_i^{Sat}} \right) - \frac{P_i^{Sat} (B_{ii} - v_i^L)}{RT} \quad (3.14)$$

Onde  $B_{ii}$  é o segundo coeficiente de virial do soluto,  $M_i$  é a massa molar do soluto e  $v_i^L$  é o volume molar do soluto na fase líquida.

### 3.2.5 Testes estatísticos ANOVA

No desenvolvimento deste trabalho três fibras de PDMS (Figura 15) distintas foram utilizadas arbitrariamente para garantir maior veracidade e reprodutibilidade dos resultados experimentais, bem como para contabilizar as diferenças oriundas do processo de fabricação da fibra.



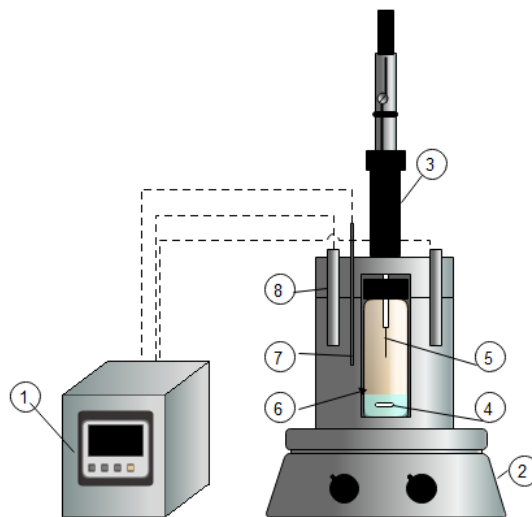
**Figura 15** - Representação das três fibras de SPME/PDMS utilizadas

Para garantir a reprodutibilidade entre as fibras, o coeficiente de partição na temperatura de 298,15 K foi determinado em quatro réplicas para cada uma das fibras, totalizando doze coeficientes de partição fibra gás a 298,15 K. Os coeficientes de partição fibra-gás de cada fibra foram avaliados através de teste ANOVA com um intervalo de confiança de 95%, possibilitando assim uma comparação estatística entre as fibras.

### **3.2.6 Determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita $\gamma^\infty$**

#### **3.2.6.1 Aparato experimental utilizado na determinação de $\gamma^\infty$**

Para a determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ), foi utilizada uma camisa de aquecimento em aço inox, desenvolvida por pesquisadores do Laboratório de Processos de Separação em trabalhos anteriores (SANTOS *et al.*, 2016; ELIAS & COELHO, 2016). Uma representação esquemática da unidade experimental é apresentada na Figura 16.



**Figura 16** - Representação esquemática da unidade experimental: (1) controlador de temperatura microprocessado do tipo PID; (2) agitador magnético; (3) *holder*; (4) barra magnética; (5) fibra de SPME; (6) frasco âmbar de 40 mL; (7) termopar; (8) resistências.

Como pode ser observado na Figura 17, o aparato experimental consiste de uma camisa de aquecimento de aço inox, aquecida por duas resistências do tipo cartucho de 75 watts acopladas à sua estrutura, e uma resistência de silicone que envolve a camisa externamente. Ambas as resistências têm suas temperaturas controladas por controladores de temperatura microprocessados do tipo PID. As resistências do tipo cartucho estão conectadas em paralelo a um controlador THERMA TH90DP e um termopar do tipo PT-100; enquanto a resistência de silicone tem sua temperatura controlada por um controlador AUTONICS TC4S-14R, conectado a um termopar do tipo QK-2. Para que o calor da camisa seja 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 de aproximadamente 1 mm fosse completamente preenchido.



**Figura 17** – Unidade experimental utilizada para determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita por SPME

### 3.2.6.2 – Determinação de $\gamma_i^\infty$ para sistemas álcool/água

Os experimentos para determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita foram realizados sob as mesmas condições cromatográficas utilizadas nos experimentos de determinação do coeficiente de partição fibra-gás.

Em frascos âmbar de 40 mL vedados com septo de PTFE/Silicone foram preparadas soluções infinitamente diluídas do soluto em água. As soluções foram preparadas pela adição de 1,5  $\mu$ L do soluto em 10 mL de água destilada contendo uma barra magnética. Para minimizar a perda de soluto por evaporação, o soluto foi adicionado por intermédio de uma seringa cromatográfica no seio do líquido e o frasco foi fechado imediatamente. O frasco foi então inserido na camisa de aquecimento e mantido sob agitação magnética a aproximadamente 1500 rpm pelo tempo de equilíbrio de 30 minutos.

Decorrido o tempo de equilíbrio, a agitação foi interrompida e o sistema foi mantido em repouso por mais 30 min, para garantir que o sistema estivesse em equilíbrio. A fibra de PDMS foi então exposta ao *headspace* da amostra pelo tempo de extração predeterminado e, em sequência, levada ao injetor do cromatógrafo a gás para quantificação do material extraído.

### 3.2.6.3 Determinação de $\gamma_i^\infty$ para sistemas álcool/água/sal

De forma semelhante à descrita na seção anterior, o coeficiente de atividade em diluição infinita foi determinado para sistemas álcool/água/sal. Em frascos âmbar de 40 mL vedados com septo de PTFE/Silicone foram preparadas soluções infinitamente diluídas do soluto em soluções com diferentes concentrações do sal em água.

As soluções salinas foram preparadas com base na solubilidade dos respectivos sais a 298,15 K, apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3** – Solubilidade dos sais inorgânicos em água

Sal	Fórmula química	Massa Molar	Solubilidade g/100 g H <sub>2</sub> O
Nitrato de sódio	NaNO <sub>3</sub>	84,995	91,2
Carbonato de sódio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,989	28,1
Sulfato de sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,044	30,7

Fonte: (HAYNES, 2014)

As concentrações das soluções salinas foram determinadas com base na concentração de saturação do carbonato de sódio em água, uma vez que este sal apresenta a menor solubilidade em água a 298,15 K, menor temperatura estudada.

Assim, as concentrações para as soluções de carbonato de sódio em água foram escolhidas arbitrariamente como 20, 50 e 80 % da solubilidade deste sal na temperatura de 298,15 K, que representam, respectivamente, 5,62 g/100 g H<sub>2</sub>O; 14,05 g/100 g H<sub>2</sub>O e 22,48 g/100 g H<sub>2</sub>O.

Para possibilitar uma melhor comparação entre as soluções de eletrólitos, essas concentrações foram escritas em termos de molalidade. Com isso, foram obtidas soluções padrão dos sais inorgânicos em água com concentrações de 0,528; 1,368 e 2,121 molal. Além disso, a utilização da concentração em termos de molalidade é importante para que a composição da amostra não seja afetada pelo efeito de mistura dos componentes, visto que a mistura pode causar alterações no volume da solução.

As soluções foram preparadas pela adição de 1,5 µL do soluto em 10 mL de solução salina contendo uma barra magnética e os experimentos foram carreados como descrito na seção anterior.

### 3.2.7 Cálculo do coeficiente de atividade na diluição infinita ( $\gamma_1^\infty$ )

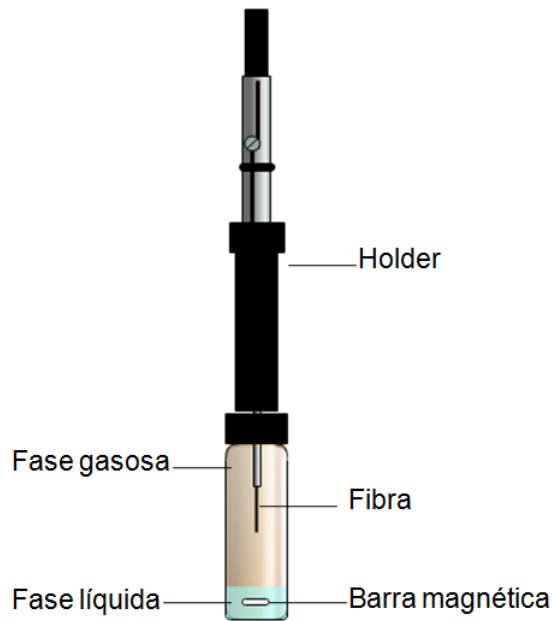
#### 3.2.7.1 Metodologia I: cálculo do coeficiente de atividade na diluição infinita ( $\gamma_1^\infty$ )

O primeiro método para determinação dos coeficientes de atividade na diluição infinita baseado na SPME, é baseado na solução da Equação (3.15), uma variação da equação proposta por Everett (1965) e Cruickshank *et al.* (1969), cuja dedução pode ser encontrada em artigos desses autores.

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \left( \frac{\rho_2^L RT}{K_{Lg} P_1^{Sat} M_2} \right) - \frac{P_1^{Sat} (B_{11} - v_1^0)}{RT} \quad (3.15)$$

Onde  $B_{11}$ ,  $v_1^0$  e  $P$  são, respectivamente, o segundo coeficiente de virial do soluto, o volume parcial molar do soluto e a pressão total do sistema.

No trabalho desenvolvido por Furtado e Coelho (2012), foram desenvolvidas três metodologias para o cálculo do coeficiente de partição líquido-gás ( $K_{Lg}$ ) em sistemas fechados utilizando a técnica de SPME (Figura 18).



**Figura 18** - Sistema fechado contendo uma fase líquida agitada, uma fase gasosa e a fibra de SPME (Adaptado de FURTADO & COELHO, 2012).

Cada uma das metodologias leva em consideração as especificidades de determinado sistema. Neste trabalho de dissertação será aplicada a metodologia para o cálculo de  $K_{Lg}$  desenvolvida por Furtado e Coelho (2012), em que as seguintes proposições foram consideradas:

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

O desenvolvimento teórico, bem como as outras metodologias, podem ser encontradas em Furtado e Coelho (2012). Seguindo as considerações mencionadas, é possível obter a seguinte equação para o cálculo do coeficiente de partição líquido-gás (Equação 3.16).

$$K_{Lg} = \left[ K_{fg} V_f \left( \frac{n_0^L}{n_1^f} - 1 \right) - V_g \right] \frac{1}{V_L} \quad (3.16)$$

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

- **Determinação da pressão de vapor do soluto ( $P_i^{Sat}$ )**

Os valores de pressão de saturação dos analitos foram determinados de acordo com a equação de Wagner (Equação 3.17) (REID *et al.*, 1987).

$$\ln\left(\frac{P^{sat}}{P_c}\right) = \frac{A(1-Tr) + B(1-Tr)^{1.5} + C(1-Tr)^3 + D(1-Tr)^6}{T_r} \quad (3.17)$$

Onde  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  são as constantes da equação;  $Tr$  é a temperatura reduzida e  $P_c$  é a pressão crítica. Os valores das constantes e cálculos relacionados à essa equação encontram-se disponíveis no ANEXO I.

- **Determinação do segundo coeficiente de virial ( $B_{ii}$ )**

O segundo coeficiente de virial foi calculado de acordo com a correlação de Tsonopoulos (Equações 3.18) (GMEHLING & KOLBE, 1988). Os valores determinados podem ser encontrados no ANEXO I.

$$z = 1 + \left(\frac{B_{ii}P_c}{RT_c}\right) \frac{P_r}{T_r} = z^{(0)} + \omega.z^{(1)} \quad (3.18)$$

Onde  $P_c$  e  $P_r$  são, respectivamente a pressão crítica e a pressão reduzida do soluto;  $T_c$  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 necessita ser corrigido. O fator acêntrico ( $\omega$ ) mede os desvios relativos à esfericidade.

$$\frac{B_{ii}P_c}{RT_c} = F_w(T_r) = b^{(0)}(T_r) + \omega b^{(1)}(T_r) \quad (3.19)$$

Onde  $F_w$  é uma função generalizada dependente da temperatura reduzida e do fator acêntrico, e  $b^{(0)}$  e  $b^{(1)}$  podem ser determinadas pelas seguintes correlações empíricas (Equações 3.20 e 3.21).

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

(3.20)

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

(3.21)

- **Determinação do volume molar do líquido ( $v_i^L$ )**

O valor do volume molar do analito líquido  $v_i^L$  foi calculado utilizando a equação de Rackett (Equação 3.22) (REID *et al.*, 1987). Os valores são apresentados no ANEXO I.

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

(3.22)

### 3.2.7.2 Metodologia II: cálculo do coeficiente de atividade na diluição infinita $\gamma_i^\infty$ de sistemas contendo sal

A segunda metodologia utilizada para o cálculo do coeficiente de atividade foi proposta por Elias *et al.* (2014), e baseia-se nas seguintes considerações:

1. A fase vapor se comporta como gás ideal ( $\varphi = 1$ );
2. O sal é pouco solúvel na espécie infinitamente diluída ( $f_1^0 \approx P_1^{sat} \rightarrow \Delta P_1 \approx 0$ );
3. Não ocorre condensação na fibra de SPME;
4. Variação do volume de líquido é desprezível.

Assim, o modelo proposto apresenta limitações quanto a sais que possuem de média a alta solubilidade na espécie infinitamente diluída, uma vez que, nesse caso, a fugacidade de referência seria  $f_1^0 = P_1^{sat} = \Delta P_1$  e não se pode estimar a variação na pressão de vapor da solução causada pela adição de sal (ROSSEAU *et al.*, 1972; ELIAS, 2013).

A abordagem termodinâmica do problema expressa de forma matemática a coexistência entre a fase líquida e a fase vapor. Assim, temos o soluto (1), o solvente (2) e o composto inorgânico adicionado ao sistema (sal, ou componente 3). O equilíbrio líquido-vapor do soluto é descrito pela Equação 3.23.



$$\gamma_1 x_1 P_1^{Sat} \varphi_1^{Sat} \exp\left(\frac{v_1^L(P-P_1^{Sat})}{RT}\right) = y_1 \varphi_1^v P \quad (3.23)$$

Onde  $\gamma_1$  é o coeficiente de atividade,  $P_1^{Sat}$  é a pressão de saturação na temperatura do sistema,  $\varphi_1^{Sat}$  é o coeficiente de fugacidade na temperatura e pressão de vapor do sistema,  $y_1$  é a fração molar na fase vapor,  $R$  é a constante dos gases, e  $P$  e  $T$  são, respectivamente a pressão ambiente e a temperatura do sistema.

O termo exponencial é conhecido como o fator de correção de *Poynting* (*POY*) para a fugacidade, ou seja, é o termo de correção para elevadas pressões, e mede o efeito da pressão na fugacidade.

$$\gamma_1 x_1 P_1^{Sat} \varphi_1^{Sat} POY = y_1 \varphi_1^v P \quad (3.24)$$

Nos casos estudados a relação entre o *POY*, o coeficiente de fugacidade na saturação e o coeficiente de fugacidade na fase vapor é aproximadamente igual a 1, o que reduz a Equação 3.24 à Equação 3.25.

$$\gamma_1 x_1 P_1^{Sat} = y_1 P = P_1 \quad (3.25)$$

Rearranjando a equação 3.12 e isolando o coeficiente de fugacidade, obtém-se a equação 3.26.

$$\gamma_1 = \frac{P_1}{x_1 P_1^{Sat}} \quad (3.26)$$

Da definição de fração molar e do balanço de massa para o sistema fechado em equilíbrio tem-se as Equações 3.27 e 3.28.

$$x_1 = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L + n_{sal}} \quad (3.27)$$

$$n_1^0 = n_1^L + n_1^g + n_1^f \quad (3.28)$$

Onde é o  $n_1^L$  o número de mols na fase líquida,  $n_1^0$  é o número de mols inicial,  $n_1^g$  o número de mols na fase gasosa,  $n_1^f$  é o número de mols na fase da fibra. Substituindo  $n_1^L$  na Equação 3.14, obtém-se a Equação 3.29.

$$x_1 = \frac{n_1^0 - n_1^g - n_1^f}{n_1^0 - n_1^g - n_1^f - n_2^L + n_{sal}} \quad (3.29)$$

Considerando a fase vapor como gás ideal, podemos utilizar as equações 3.30 e 3.31.

$$n_1^g = \frac{P_1 V_g}{RT} \quad (3.30)$$

$$P_1 = \frac{n_1^g RT}{P_1 V_g} \quad (3.31)$$

Sendo  $V_g$  o volume de gás da amostra. Então, substituindo a Equação 3.31 na Equação 3.26, tem-se:

$$\gamma_1 = \frac{1}{x_1 P_1^{Sat}} \frac{n_1^g RT}{V_g} \quad (3.32)$$

Onde  $n_1^g$  pode ser determinado por experimento de SPME utilizando o coeficiente de partição na temperatura desejada. Na metodologia utilizada, a fase da fibra é considerada uma fase líquida (ZHANG & PAWLISZYN, 1996).

$$n_1^g = \frac{n_1^f}{V_f} \frac{V_g}{K_{fg}} \quad (3.33)$$

Onde  $K_{fg}$  é o coeficiente de partição fibra-gás e  $V_f$  é o volume do revestimento da fibra. Substituindo a Equação 3.33 no balanço de massa (Equação 3.28), obtém-se:

$$n_1^L = \frac{n_1^0 V_f K_{fg} + n_1^f V_f K_f + n_1^f V_g}{K_{fg} V_f} \quad (3.34)$$

Substituindo a Equação 3.33 na Equação 3.32:

$$\gamma_1 = \frac{1}{x_1 P_1^{Sat}} \frac{n_1^f RT}{K_{fg} V_f} \quad (3.35)$$

Substituindo a Equação 3.35 na Equação 3.27:

$$x_1 = \frac{K_{fg} V_f (n_1^0 - n_1^f) - n_1^f V_g}{K_{fg} V_f (n_{sal} + n_2^L + n_1^0 - n_1^f) - n_1^f V_g} \quad (3.36)$$

E, por fim, substituindo a Equação 3.36 na Equação 3.35, obtém-se:

$$\gamma_1 = \frac{1}{P_1^{Sat}} \frac{n_1^f RT}{K_{fg} V_f} \left( \frac{K_{fg} V_f (n_{sal} + n_2^L + n_1^0 - n_1^f) - n_1^f V_g}{K_{fg} V_f (n_1^0 - n_1^f) - n_1^f V_g} \right) \quad (3.37)$$

A partir da equação 3.37 é possível determinar o coeficiente de atividade utilizando a SPME. O coeficiente de atividade na diluição infinita se o componente 1 (soluto) estiver infinitamente diluído.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para as curvas de calibração e coeficientes de partição fibra-gás (soluto em fase gasosa e PDMS). São apresentados ainda os dados de coeficiente de atividade na diluição infinita para os sistemas binários álcool-água em três temperaturas e concentrações de sal distintas.

### 4.1 Curvas de calibração

As curvas de calibração foram construídas através da injeção de volumes exatos de 1  $\mu$ L de soluções de álcool em etilbenzeno. Para cada um dos álcoois estudados, foram preparadas seis soluções com concentrações conhecidas e cada solução foi injetada com cinco réplicas para cada ponto. As condições cromatográficas e o procedimento para preparação das soluções se encontram descritos, respectivamente, nas seções 3.2.1 e 3.2.2 dessa dissertação.

Os dados referentes a cada um dos componentes estudados estão apresentados na Tabela 4, onde são mostrados o tempo de retenção ( $t_r$ ), o número de pontos de calibração ( $n$ ), a faixa de massa injetada para a construção da curva padrão, bem como os coeficientes angulares ( $c_0$ ) e de determinação ( $R^2$ ) obtidos para cada soluto.

**Tabela 4** – Dados das curvas de calibração para cada soluto estudado

Soluto	$t_r$ (min)	n	Faixa de calibração (ng)	$c_0$	$R^2$
Etanol	5,8	6	7,89-591,75	9539,2	0,9999
1-Propanol	7,8	6	8,03-602,25	14549,0	0,9999
1-Butanol	10,0	6	8,1-607,5	17121,0	0,9999

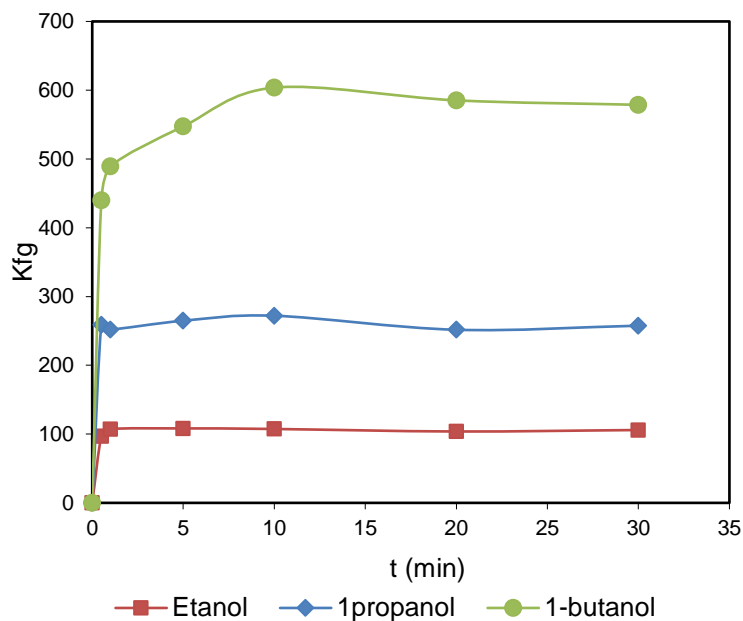
Os dados obtidos para construção das curvas de calibração, bem como os respectivos gráficos das curvas para o etanol, 1-propanol e 1-butanol encontram-se dispostos no ANEXO II.

### 4.2 Tempos de Extração e Dessorção

Todas as extrações realizadas neste trabalho ocorreram somente no *headspace* dos sistemas avaliados. As amostras foram preparadas conforme descrito na seção 3.2.3, e todas as análises ocorreram a 298,15 K.

Os experimentos foram realizados variando o tempo de exposição do revestimento na amostra gasosa de 30 segundos a 30 minutos. O tempo de extração foi avaliado através da

construção da curva de extração. Considerou-se que o sistema estava em equilíbrio quando o coeficiente de partição deixou de variar com o tempo de exposição da fibra na amostra gasosa, sendo possível determinar o tempo de extração. Na Figura 19 é apresentado o gráfico contendo as curvas de extração para os álcoois estudados, com o coeficiente de partição determinado após decorrido o referente tempo de exposição do revestimento da fibra de PDMS na amostra gasosa.



**Figura 19** – Tempo de extração dos álcoois etanol, 1-propanol e 1-butanol em fibra de PDMS

Na Tabela 5 são mostrados os tempos de equilíbrio, bem como a massa total de analito obtidos para cada um dos sistemas estudados.

**Tabela 5** - Tempos de extração determinados ( $t_e$ ) para as fibras de PDMS na temperatura de 298,15 K.

Analito	PDMS		
	Massa extraída (ng)	$t_{eq}$ (min)	$t_e$ (min)
Etanol	124,49	<10	20
1-propanol	312,58	<10	20
1-butanol	716,16	≈10	20

O tempo de extração selecionado, 20 min, foi o dobro do determinado experimentalmente para o sistema com maior tempo de equilíbrio, para garantir que o

equilíbrio seja atingido. Os dados obtidos para a construção das curvas de extração dos álcoois etanol, 1-propanol e 1-butanol encontram-se dispostos no ANEXO II.

O tempo de dessorção selecionado foi o de 5 minutos. Como explicado na seção 3.2.3, a fibra foi novamente exposta no injetor do cromatógrafo para verificação de material não dessorvido, o que mostrou que o tempo de 5 minutos foi suficiente para total dessorção dos analitos. A rápida dessorção nos experimentos realizados neste trabalho se deve a elevada temperatura utilizada no injetor do cromatógrafo e ao fluxo de gás linear no injetor, proporcionado pela utilização de um *liner* (porta de injeção do cromatógrafo) com diâmetro de 0,75 mm.

### 4.3 Verificação da reprodutibilidade entre as fibras utilizadas - Teste ANOVA

No decorrer dos experimentos foram utilizadas três fibras de PDMS. Para garantir que a escolha da fibra não exerça influência sobre o resultado, estas foram avaliadas utilizando teste ANOVA, possibilitando comprovar se todas são estatisticamente equivalentes. Para tanto, o coeficiente de partição fibra-gás de cada composto foi determinado na temperatura de 298,15 K (25 °C) em quatro réplicas para cada fibra. Os dados experimentais obtidos encontram-se dispostos no ANEXO IV dessa dissertação.

Os grupos de dados de cada componente, quatro valores de  $K_{fg}$  para cada fibra, foram analisados pelo teste ANOVA em um intervalo de confiança de 95 %, sendo os resultados apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** - Reprodutibilidade entre as fibras de PDMS utilizando teste ANOVA. (valores  $\pm$  desvio padrão, 4 réplicas para cada fibra,  $F_{crit} = 4,26$ ).

Solutos	$K_{fg} \pm SD$			Resultados estatísticos	
	Fibra	Fibra 2	Fibra 3	Valor-F	Resultado
Etanol	102,78 $\pm$ 1,64	103,98 $\pm$ 1,95	105,66 $\pm$ 2,24	2,18	OK
1-propanol	258,20 $\pm$ 4,83	254,69 $\pm$ 2,31	259,53 $\pm$ 4,95	1,41	OK
1-butanol	581,40 $\pm$ 20,69	536,92 $\pm$ 13,60	562,39 $\pm$ 28,26	4,23	OK

SD – Desvio padrão

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que as fibras podem ser consideradas estatisticamente iguais dentro de um intervalo de confiança de 95 %, uma vez que os valores de F obtidos são menores do que o valor de F-crítico. Para garantir que os dados coletados não fossem tendenciosos, as fibras foram utilizadas de maneira arbitrária.

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

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

Os coeficientes de partição fibra gás foram determinados para cada um dos solutos com quatro réplicas para cada temperatura estudada: 25, 35, 45, 60 e 80 °C. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 7. Os desvios relativos dos dados experimentais em relação aos dados da literatura foram calculados através da Equação 4.1.

$$DR (\%) = \frac{(K_{fg}^{literatura} - K_{fg}^{experimental})}{K_{fg}^{literatura}} \times 100 \quad (4.1)$$

**Tabela 7** – Valores de  $K_{fg}$  obtidos para todos os compostos estudados nas temperaturas de 298,15, 308,15, 318,15, 333,15 e 353,15 K.

Soluto	$K_{fg} \pm SD$		DR (%)
	SPME (Este trabalho)	SPME (ELIAS & COELHO, 2016)	
<b>298,15 K</b>			
Etanol	103,98 ± 1,95	107,3 ± 2,6 <sup>a</sup>	3,09
1-propanol	256,84 ± 1,34	249,5 ± 2,4 <sup>a</sup>	-2,94
1-butanol	581,40 ± 20,69	634,4 ± 31,7 <sup>a</sup>	8,35
<b>308,15 K</b>			
Etanol	67,71 ± 1,83	67,54 <sup>b</sup>	-0,25
1-propanol	151,49 ± 5,60	153,11 <sup>b</sup>	1,06
1-butanol	320,43 ± 15,39	343,82 <sup>b</sup>	6,80
<b>318,15 K</b>			
Etanol	48,53 ± 1,01	46,38 <sup>b</sup>	-4,63
1-propanol	92,57 ± 5,08	102,57 <sup>b</sup>	9,74
1-butanol	212,10 ± 9,30	211,06 <sup>b</sup>	-0,49
<b>333,15 K</b>			
Etanol	25,96 ± 1,26	26,7 ± 0,3 <sup>a</sup>	2,77
1-propanol	59,02 ± 5,96	55,8 ± 2,6 <sup>a</sup>	-5,77
1-butanol	110,55 ± 1,47	98,6 ± 8,3 <sup>a</sup>	-12,12
<b>353,15 K</b>			
Etanol	15,38 ± 1,51	15,4 ± 0,2 <sup>a</sup>	0,13
1-propanol	30,58 ± 1,62	31,9 ± 1,7 <sup>a</sup>	4,14
1-butanol	59,69 ± 0,24	51,8 ± 1,5 <sup>a</sup>	-15,23

SD – Desvio padrão; a – valores experimentais; b – valores extrapolados.

Ao analisar os dados apresentados na tabela acima, pode-se observar que, para todos os compostos, houve um decréscimo de  $K_{fg}$  com o aumento da temperatura. A consistência dos coeficientes de partição fibra-gás foi verificada através da verificação da linearidade logaritmo do coeficiente de partição em relação ao inverso da temperatura Pawliszyn (1997). Todos os ajustes lineares apresentaram coeficiente de determinação maior do que 0,999, um indicativo da precisão dos dados. Todos os dados podem ser consultados no ANEXO V.

A linearização do coeficiente de partição fibra-gás facilita a análise do comportamento desse parâmetro em relação à temperatura. Uma redução dos valores de  $K_{fg}$  com o aumento da temperatura foi observado para os sistemas álcool-PDMS. O coeficiente de partição fibra-gás mostrou menores valores para as moléculas com maior polaridade (menor cadeia carbônica), como é o caso do etanol. Moléculas com maior polaridade interagem menos com o revestimento polimérico da fibra de SPME utilizada, uma vez que o PDMS é um polímero apolar, o que explica os menores valores obtidos para etanol, enquanto os maiores valores foram observados para o 1-butanol (MARTOS & PAWLISZYN, 1997; ELIAS *et al.*, 2017).

#### 4.4.1 Determinação da Entalpia de Vaporização dos álcoois em PDMS ( $\Delta H_i^v$ )

Os valores experimentais de coeficiente de partição podem ser validados através dos valores de entalpia de vaporização dos solutos (OVEJERO *et al.*, 2009). Para isso, as entalpias de sorção e de mistura, respectivamente  $\Delta H_i^S$  e  $\Delta H_i^{mix}$ , foram determinadas a partir de dados de coeficiente de partição e coeficiente de atividade em fração mássica dos álcoois em PDMS na diluição infinita.

Para determinação desses parâmetros termodinâmicos, foram utilizadas as equações 3.11 e 3.12, respectivamente. Os parâmetros de volume de retenção ( $V_G^0$ ), calculado através da Equação 3.13, e coeficiente de atividade em fração mássica na diluição infinita ( $\Omega_i^\infty$ ), calculados através da Equação 3.14, necessários para a determinação de  $\Delta H_i^S$  e  $\Delta H_i^{mix}$  encontram-se dispostos nas Tabelas 8 e 9.

**Tabela 8** – volume de retenção ( $V_G^0$ ) dos solutos em PDMS

Solutos	Temperatura (K)				
	298,15	308,15	318,15	333,15	353,15
Etanol	98,2	61,9	43,0	21,9	12,3
1-propanol	242,6	138,4	82,1	49,9	24,4
1-butanol	549,1	292,8	187,7	93,4	47,6



**Tabela 9** – Coeficientes de atividade em fração mássica na diluição infinita ( $\Omega_i^\infty$ ) dos os solutos em PDMS

Solutos	Temperatura (K)				
	298,15	308,15	318,15	333,15	353,15
Etanol	63,9	58,4	50,1	48,6	38,2
1-propanol	55,6	52,5	50,0	37,7	31,1
1-butanol	62,4	58,7	48,6	41,3	29,8

Uma vez determinados os volumes de retenção e os coeficientes de atividade em fração mássica na diluição infinita dos solutos em PDMS, os valores de  $\Delta H_i^S$  e  $\Delta H_i^{mix}$  e aplicados na Equação 3.8 para o cálculo direto da entalpia de vaporização do soluto  $\Delta H_i^V$ . Como a entalpia de vaporização calculada é um valor médio, o resultado foi comparado com valores encontrados na literatura na temperatura experimental média (325,65 K).

**Tabela 10** – Dados de entalpia de vaporização utilizando os dados de equilíbrio álcool – PDMS

Solutos	$\Delta H_i^S$ (kJ/mol)	$\Delta H_i^{mix}$ (kJ/mol)	$\Delta H_i^V$ (kJ/mol)	$\Delta H_i^V$ (kJ/mol) (NIST)	DR* (%)
Etanol	-33,5	7,9	41,4	40,5	-2,22
1-propanol	-35,9	9,8	45,8	45,5	-0,69
1-butanol	-38,7	11,9	50,6	50,1	-1,00

\*DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX)

Como observado na Tabela 10, de maneira geral, os valores de  $\Delta H_i^S$  dos álcoois estudados diminui com a massa molar, enquanto para a  $\Delta H_i^{mix}$  o comportamento contrário pode ser observado. O que mostra que a sorção destes álcoois na fibra de PDMS é um processo exotérmico, ao passo que a mistura entre o soluto e o PDMS ocorre de maneira endotérmica (FURTADO, 2012).

Os dados de entalpia de vaporização obtidos neste trabalho mostraram boa correlação quando comparados com valores encontrados na literatura, com desvios entre -2,22 e -0,69%. Conforme as informações relatadas na seção 3.2.4.1, os valores experimentais de coeficiente de partição podem ser validados através dos valores de entalpia de vaporização dos solutos. Como os desvios em relação aos dados da literatura foram relativamente baixos, os resultados experimentais oriundos deste trabalho podem ser considerado válidos

#### 4.5 Determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ )

Os coeficientes de atividade em diluição infinita dos álcoois (etanol, 1-propanol e 1-butanol) em água, com e sem a presença de sal, foram determinados para os sistemas em estudo em três temperaturas (298,15, 318,15 e 333,15 K). Foram utilizadas duas metodologias diferentes, a primeira utilizando o modelo proposto por Furtado e Coelho (2010, 2012) e a segunda utilizando o modelo desenvolvido por Elias *et al.* (2014).

##### 4.5.1 Determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita ( $\gamma_i^\infty$ ) para os sistemas álcool/água

Os coeficientes de atividade em diluição infinita para os sistemas álcool-água foram determinados em três temperaturas, 298,15, 318,15 e 333,15 K. As Tabela 11, 12 e 13 mostram os dados determinados para os álcoois, respectivamente, através das metodologias propostas por Furtado e Coelho (2010) (Metodologia I) e Elias *et al.* (2014) (Metodologia II); e os confronta com valores da literatura. Os dados experimentais e propriedades utilizadas na obtenção desses resultados encontram-se disponíveis respectivamente nos ANEXOS VI e VII.

**Tabela 11** – Resultados de coeficientes de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água nas temperaturas de 298,15, 318,15 e 333,15 K.

T (K)	$\gamma_i^\infty \pm SD$					DR (%)
	SPME (Met. I)	SPME (Met. II)	Literatura	Técnica	Referência	
298,15	5,41 ± 0,06	5,40 ± 0,06	4,74	GC	Shauffer & Daubert, 1969	-13,92
			3,74	HS	Dallas, 1993	-44,39
			4,03	NSGC	Landau <i>et al.</i> , 1991	-34,00
			3,80	KHW	Li & Carr, 1993	-42,11
			3,73	KGW	Abraham <i>et al.</i> , 1974	-44,77
			3,91	GC	Larkin & Pemberton, 1973	-38,11
			3,92	GCR	Mash & Pemberton, 1980	-37,76
			3,76	HS	Park <i>et al.</i> , 1987	-43,62
			3,69	HS	Dallas, 1993	-46,34
			3,83	EBUL	Prausnitz, 1992	-40,99
			3,88	EBUL	Prausnitz, 1992	-39,18
			4,00	EXT	Hansen & Miller, 1954	-35
318,15	4,96 ± 0,16	4,95 ± 0,16	5,24 <sup>a</sup>	GC	Kojima <i>et al.</i> , 1997	5,53

			5,23 <sup>a</sup>	SPME	Santos <i>et al.</i> ,2016	5,35
333,15	4,65 ± 0,11	4,63 ± 0,11	5,59	STAT	Pividal <i>et al.</i> , 1992	17,17
			5,20	EXT	Jones <i>et al.</i> , 1943	10,96
			4,77	SPME	Santos <i>et al.</i> ,2016	2,93

SD – Desvio padrão; a – valores interpolados das referências utilizando a relação:  $\ln(\gamma_i^\infty) = A/T + B$ ; \*DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX)

**Tabela 12** – Resultados de coeficientes de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água nas temperaturas de 298,15, 318,15 e 333,15 K.

T (K)	$\gamma_i^\infty \pm SD$					
	SPME (Met. I)	SPME (Met. II)	Literatura	Técnica	Referência	DR (%)
298,15	18,84 ± 1,28	18,85 ± 1,28	14,17	KHW	Li & Carr, 1993	-33,03
			13,50	KGW	Abraham <i>et al.</i> , 1974	-39,63
			17,20	GC	Shaffer & Daubert, 1969	-9,59
			15,00	NSGC	Landau <i>et al.</i> , 1991	-25,67
318,15	16,90 ± 1,01	16,38 ± 0,51	15,50	EXT	Fukushi <i>et al.</i> , 2010	-5,67
			21,25 <sup>a</sup>	GC	Pecsar & Martin, 1966	22,92
333,15	15,03 ± 1,49	15,01 ± 1,48	20,08 <sup>a</sup>	GC	Pecsar & Martin, 1966	25,25

SD – Desvio padrão; a – valores interpolados das referências utilizando a relação:  $\ln(\gamma_i^\infty) = A/T + B$ ; \*DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX)

**Tabela 13** – Resultados de coeficientes de atividade na diluição infinita para o sistema 1-butanol-água nas temperaturas de 298,15, 318,15 e 333,15 K.

T (K)	$\gamma_i^\infty \pm SD$					
	SPME (Met. I)	SPME (Met. II)	Literatura	Técnica	Referência	DR (%)
298,15	69,39 ± 2,79	71,90 ± 2,90	63,20	EXT	Hovorka <i>et al.</i> 2002	-13,76
			53,33	KHW	Li & Carr, 1993	-34,82
			52,24	KGW	Abraham <i>et al.</i> , 1974	-37,63
			53,70	NSGC	Landau <i>et al.</i> , 1991	-33,89
			51,60	GCR	Mash & Pemberton, 1980	-39,34
318,15	58,67 ± 2,14	60,80 ± 2,22	60,20	TENS	Hovorka <i>et al.</i> 2002	-0,99
333,15	57,73 ± 4,79	59,83 ± 4,97	60,70	RDIST	Hovorka <i>et al.</i> 2002	1,43
			64,40	RDIST	Hovorka <i>et al.</i> 2002	7,09
			59,30	GC	Hofstee <i>et al.</i> , 1960	-0,89
			53,10	EXT	Khalfaoui & Newsham,1994	-12,67

63,40	TENS	Hovorka <i>et al.</i> 2002	5,63
47,80	TENS	Hovorka <i>et al.</i> 2002	-25,17

SD – Desvio padrão; DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX).

Onde, GC: cromatografia gás-líquido, HS: cromatografia de *headspace*, NSGC: cromatografia a gás não estacionária; KHW: Método indireto por coeficiente de partição hexadecano-água, KGW: estimação a partir de coeficientes de partição gás-água a partir de medidas de solubilidade, GCR: cromatografia gás-líquido com correção da fase gasosa; EBUL: ebuliometria diferencial, EXT: dados extrapolados; TENS: tensimetria, RDIST: destilação de Raleigh.

Como pode ser observado, os dados de coeficiente de atividade calculados pelas metodologias I e II são consistentes e apresentam desvios muito baixos entre si, logo, podemos dizer que ambas as metodologias são válidas e aplicáveis a sistemas álcool-água. A diferença entre as metodologias I e II está no fato de, na metodologia I, as não idealidades da fase vapor serem corrigidas pelo segundo coeficiente de virial.

Comparando-se os resultados experimentais aos valores encontrados na literatura, foram observados desvios de 2,93 a 46,34 % para o etanol, 5,67 a 39,63 % para o 1-propanol e 0,99 a 37,69 % para o 1-butanol. A discrepância entre os valores de coeficiente de atividade se deve às características inerentes de cada metodologia empregada, e a precisão da técnica influencia muito o resultado, visto que na literatura existem grandes divergências até mesmo em sistemas tradicionais, muitas vezes apresentando desvios superiores a 30%, como os relatados Kojima *et al.* (1997).

#### **4.5.2 Determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita para os sistemas álcool/água/sal**

Os coeficientes de atividade na diluição infinita dos sistemas água-álcool-sal foram determinados nas temperaturas de 298,15, 318,15 e 333,15 K. Foram utilizadas soluções salinas de 0,528, 1,368 e 2,121 mols/kg de água para os sais NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O procedimento experimental encontra-se descrito na Seção 3.2.6.3.

Com a adição de um sal inorgânico à um sistema binário álcool-água, por exemplo, ocorre a modificação da pressão de vapor da espécie na qual o sal é mais solúvel. No entanto, vale ressaltar que é impossível a determinação da variação de pressão de vapor utilizando a SPME como técnica de análise, já que esta é baseada na igualdade das fugacidades das fases

em equilíbrio (ZHANG & PAWLISZYN, 1996; PAWLISZYN, 1997; FURTADO & COELHO, 2012).

Através do coeficiente de partição já determinado e da massa de soluto extraída pela fibra, foi possível determinar o coeficiente de atividade na diluição infinita através das Metodologias I e II descritas anteriormente, respectivamente nas seções 3.2.7.1 e 3.2.7.2.

Na metodologia I, proposta por Furtado e Coelho (2010), os cálculos do coeficiente de atividade em diluição infinita são feitos em base livre de sal e o sistema é tratado como um sistema pseudo-binário contendo sal dissolvido. No entanto, apesar de o equacionamento não considerar a presença do sal, não há nenhuma impossibilidade de se utilizar a metodologia de Furtado e Coelho, uma vez que o sal tem pouca afinidade pelo álcool, em comparação com a água. Já na metodologia II, a modelagem proposta por Elias *et al.* (2014) leva em consideração a presença do sal dissolvido, mas como a metodologia I considera apenas a pressão de vapor do álcool na solução, visto que esta não é alterada se o sal inorgânico possuir baixa solubilidade no soluto (álcool) estudado. Portanto, pode se dizer que nos sistemas estudados somente a pressão de vapor da água é alterada, pois os sais estudados possuem maior afinidade com a água do que com o soluto (SANTOS *et al.*, 2016; ROSSEAU *et al.*, 1972).

Os dados de coeficiente de atividade na diluição infinita para os sistemas estudados são apresentados nas Tabelas de 14 a 22. Todos os resultados experimentais e cálculos realizados encontram-se disponíveis no ANEXO VIII.

**Tabela 14** – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água-sal a 298,15 K

Concentração (mols/kg de água)	$\gamma_i^\infty \pm SD$		DR (%)
	Metodologia I	Metodologia II	
<b>NaNO<sub>3</sub></b>			
0,528	6,31 ± 0,06	6,90 ± 0,07	8,55
1,368	6,72 ± 0,21	8,36 ± 0,26	19,62
2,121	7,33 ± 0,16	10,12 ± 0,22	27,57
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>			
0,528	7,16 ± 0,05	7,83 ± 0,06	8,55
1,368	11,46 ± 0,27	14,18 ± 0,33	19,18
2,121	21,47 ± 0,46	29,65 ± 0,63	27,59
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
0,528	6,78 ± 0,22	7,41 ± 0,24	8,50

1,368	12,82 ± 0,09	15,96 ± 0,12	19,67
2,121	22,55 ± 0,17	31,14 ± 0,24	27,58

SD – Desvio padrão; DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX).

**Tabela 15** – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água-sal a 318,15 K

Concentração (mols/kg de água)	$\gamma_i^\infty \pm SD$		DR (%)
	Metodologia I	Metodologia II	
<b>NaNO<sub>3</sub></b>			
0,528	5,15 ± 0,20	5,63 ± 0,22	8,53
1,368	5,37 ± 0,09	6,78 ± 0,11	20,80
2,121	5,88 ± 0,07	8,10 ± 0,09	27,41
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>			
0,528	5,78 ± 0,05	6,32 ± 0,06	8,54
1,368	9,45 ± 0,15	11,68 ± 0,19	19,09
2,121	17,60 ± 0,16	24,29 ± 0,22	27,54
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
0,528	6,04 ± 0,06	6,60 ± 0,07	8,48
1,368	10,35 ± 0,9	12,88 ± 0,12	19,64
2,121	18,08 ± 0,36	24,95 ± 0,49	27,53

SD – Desvio padrão; DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX).

**Tabela 16** – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água-sal a 333,15 K

Concentração (mols/kg de água)	$\gamma_i^\infty \pm SD$		DR (%)
	Metodologia I	Metodologia II	
<b>NaNO<sub>3</sub></b>			
0,528	4,74 ± 0,18	5,16 ± 0,19	8,14
1,368	5,43 ± 0,09	6,64 ± 0,10	18,22
2,121	5,76 ± 0,13	7,93 ± 0,18	27,36
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>			
0,528	5,50 ± 0,07	6,00 ± 0,08	8,33
1,368	9,20 ± 0,04	11,37 ± 0,05	19,08
2,121	16,65 ± 0,37	22,97 ± 0,51	27,52
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
0,528	5,62 ± 0,05	6,13 ± 0,06	8,32

1,368	9,95 ± 0,12	12,37 ± 0,09	19,55
2,121	17,42 ± 0,22	24,03 ± 0,30	27,50

SD – Desvio padrão; DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX).

**Tabela 17** – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água-sal a 298,15 K

Concentração (mols/kg de água)	$\gamma_i^\infty \pm SD$		DR (%)
	Metodologia I	Metodologia II	
<b>NaNO<sub>3</sub></b>			
0,528	18,94 ± 0,10	19,87 ± 0,11	4,68
1,368	22,91 ± 0,76	25,88 ± 0,86	11,47
2,121	24,81 ± 1,12	29,81 ± 1,35	16,76
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>			
0,528	25,60 ± 0,50	28,01 ± 0,53	8,61
1,368	57,82 ± 0,67	71,56 ± 0,82	19,21
2,121	113,11 ± 1,41	156,28 ± 1,94	27,62
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
0,528	25,19 ± 0,49	27,56 ± 0,54	8,59
1,368	64,51 ± 1,07	80,34 ± 1,34	19,70
2,121	105,13 ± 0,59	145,17 ± 0,81	27,58

SD – Desvio padrão; DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX).

**Tabela 18** – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água-sal a 318,15 K

Concentração (mols/kg de água)	$\gamma_i^\infty \pm SD$		DR (%)
	Metodologia I	Metodologia II	
<b>NaNO<sub>3</sub></b>			
0,528	16,25 ± 0,16	17,05 ± 0,17	4,69
1,368	20,28 ± 0,81	22,91 ± 0,92	11,67
2,121	22,86 ± 0,75	27,46 ± 0,90	16,74
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>			
0,528	22,92 ± 0,53	25,08 ± 0,57	8,60
1,368	52,68 ± 2,46	65,20 ± 3,04	19,20
2,121	104,00 ± 2,07	143,62 ± 2,86	27,58
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
0,528	23,93 ± 0,38	26,18 ± 0,42	8,59
1,368	56,46 ± 0,77	70,31 ± 0,96	19,70

2,121	97,42 ± 0,67	134,52 ± 0,93	27,58
-------	--------------	---------------	-------

SD – Desvio padrão; DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX).

**Tabela 19** – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água-sal a 333,15 K

Concentração (mols/kg de água)	$\gamma_i^\infty \pm SD$		DR (%)
	Metodologia I	Metodologia II	
<b>NaNO<sub>3</sub></b>			
0,528	12,58 ± 0,20	13,19 ± 0,21	4,62
1,368	15,23 ± 0,46	17,19 ± 0,52	11,40
2,121	17,90 ± 0,37	21,49 ± 0,44	16,70
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>			
0,528	19,60 ± 1,06	21,43 ± 1,16	8,54
1,368	42,07 ± 0,67	52,06 ± 0,83	19,19
2,121	80,04 ± 0,86	110,52 ± 1,18	27,58
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
0,528	19,23 ± 0,33	21,03 ± 0,36	8,56
1,368	44,31 ± 0,37	55,18 ± 0,46	19,70
2,121	74,54 ± 0,31	102,92 ± 0,43	27,57

SD – Desvio padrão; DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX).

**Tabela 20** – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-butanol-água-sal a 298,15 K

Concentração (mols/kg de água)	$\gamma_i^\infty \pm SD$		DR (%)
	Metodologia I	Metodologia II	
<b>NaNO<sub>3</sub></b>			
0,528	82,56 ± 0,77	93,69 ± 0,88	11,88
1,368	102,55 ± 0,60	132,45 ± 0,78	22,57
2,121	117,18 ± 0,47	167,82 ± 0,68	30,17
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>			
0,528	132,94 ± 2,94	150,87 ± 3,34	11,88
1,368	323,36 ± 2,92	415,18 ± 3,75	22,11
2,121	692,22 ± 14,83	991,83 ± 21,26	30,21
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
0,528	140,26 ± 0,51	159,18 ± 0,58	11,88
1,368	328,19 ± 2,41	423,97 ± 3,11	22,59
2,121	678,13 ± 6,76	971,63 ± 9,69	30,21

SD – Desvio padrão; DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX).



**Tabela 21** – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-buttanol-água-sal a 318,15 K

Concentração (mols/kg de água)	$\gamma_i^\infty \pm SD$		DR (%)
	Metodologia I	Metodologia II	
<b>NaNO<sub>3</sub></b>			
0,528	64,11 ± 1,07	72,76 ± 1,21	11,89
1,368	79,49 ± 0,69	102,68 ± 0,89	22,58
2,121	91,63 ± 0,90	131,25 ± 1,29	30,19
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>			
0,528	108,26 ± 1,64	122,89 ± 1,87	11,90
1,368	242,34 ± 2,40	311,27 ± 3,09	22,14
2,121	558,94 ± 14,40	801,61 ± 20,68	30,27
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
0,528	109,35 ± 0,54	124,11 ± 0,61	11,89
1,368	261,49 ± 2,32	337,95 ± 3,01	22,62
2,121	543,79 ± 2,95	779,85 ± 4,24	30,27

SD – Desvio padrão; DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX).

**Tabela 22** – Resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-buttanol-água-sal a 333,15 K

Concentração (mols/kg de água)	$\gamma_i^\infty \pm SD$		DR (%)
	Metodologia I	Metodologia II	
<b>NaNO<sub>3</sub></b>			
0,528	55,94 ± 0,48	63,49 ± 0,55	11,89
1,368	66,89 ± 0,96	86,41 ± 1,24	22,59
2,121	76,91 ± 2,26	110,19 ± 3,23	30,20
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>			
0,528	95,16 ± 1,39	108,04 ± 1,58	11,92
1,368	215,53 ± 2,36	277,00 ± 3,04	22,19
2,121	510,24 ± 10,63	732,88 ± 15,31	30,38
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
0,528	93,00 ± 0,74	105,59 ± 0,84	11,92
1,368	225,36 ± 1,10	291,43 ± 1,43	22,67
2,121	481,62 ± 6,07	691,65 ± 8,74	30,36

SD – Desvio padrão; DR – Desvio relativo (calculado a partir da equação 7.1, ANEXO IX).

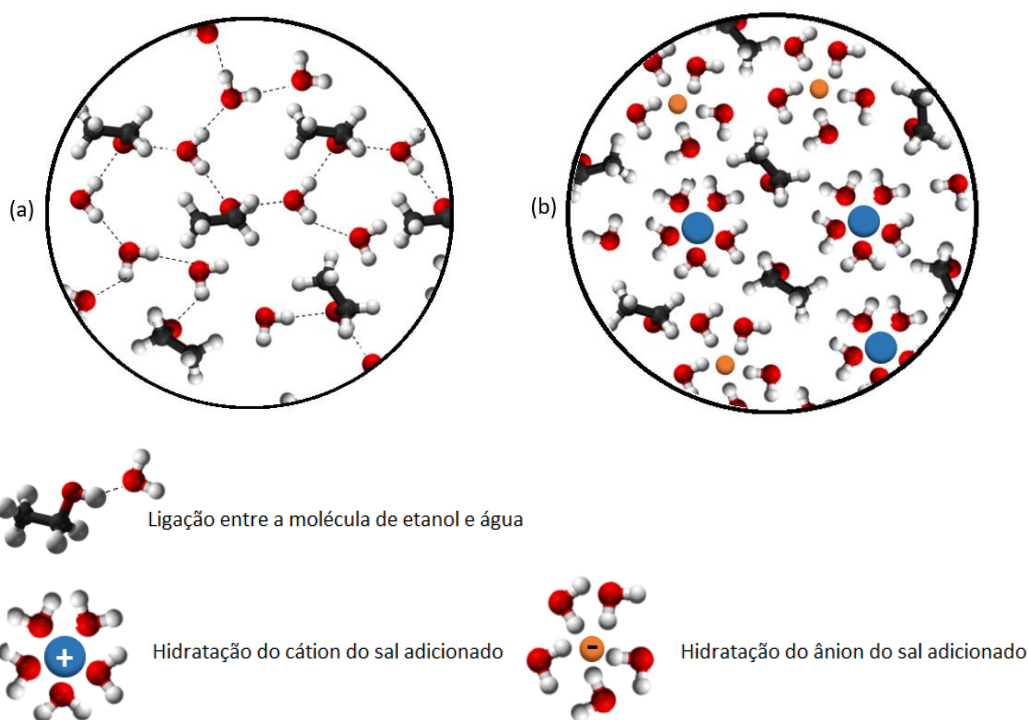
Comparando os resultados de coeficiente de atividade obtidos por intermédio das metodologias I e II, pode ser observado que o desvio entre os resultados gerados pelas duas

metodologias é ampliado com o aumento da concentração do sal na solução para todos os sistemas estudados. Esse fato pode ser justificado pelo fato de que o equacionamento proposto na metodologia I não leva em consideração o número de mols de sal dissolvidos.

A partir dos resultados apresentados, pode-se observar que a adição de sal às misturas água-álcool provocou um aumento do coeficiente de atividade na diluição infinita para todos os sistemas. Podemos dizer então que todos os sais provocaram o efeito de “*salting-in*” da água e “*salting-out*” do álcool, resultando numa fase vapor mais rica no solvente orgânico (álcool) (TAN & GAN, 2005).

Podemos dizer então que a adição de sal aumentou a eficiência de extração para todos os componentes, como era esperado, já que a sensibilidade da SPME muda com o aumento da força iônica, geralmente ampliando a sua sensibilidade. O aumento da força iônica permitiu que uma grande quantidade de analitos atingisse com maior velocidade e/ou facilidade a partição entre a amostra e a fibra para todos os componentes estudados.

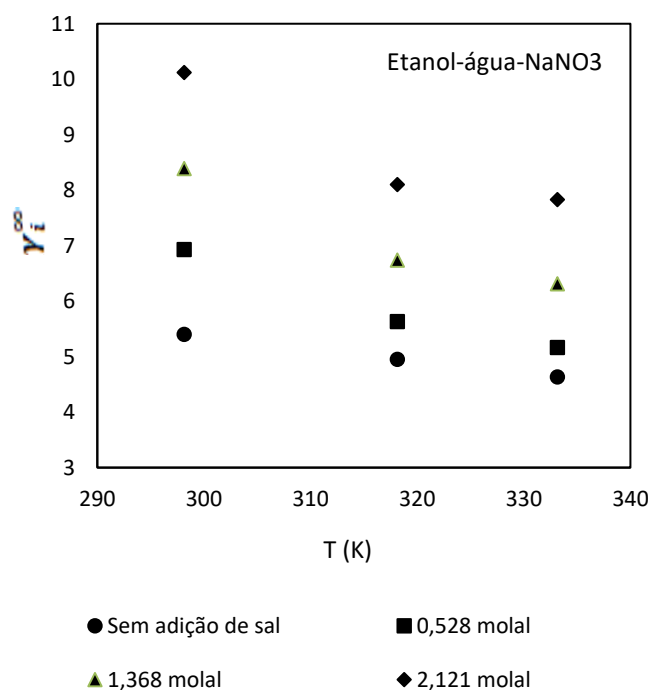
Isso acontece porque a presença de um eletrólito não-volátil, como é o caso dos sais inorgânicos utilizados neste trabalho, por exemplo um sistema álcool-água, modifica as forças de interação entre os diferentes componentes da mistura, reduzindo assim a quantidade de moléculas de água disponíveis para solvatação da molécula de álcool, como ilustrado na Figura 20.



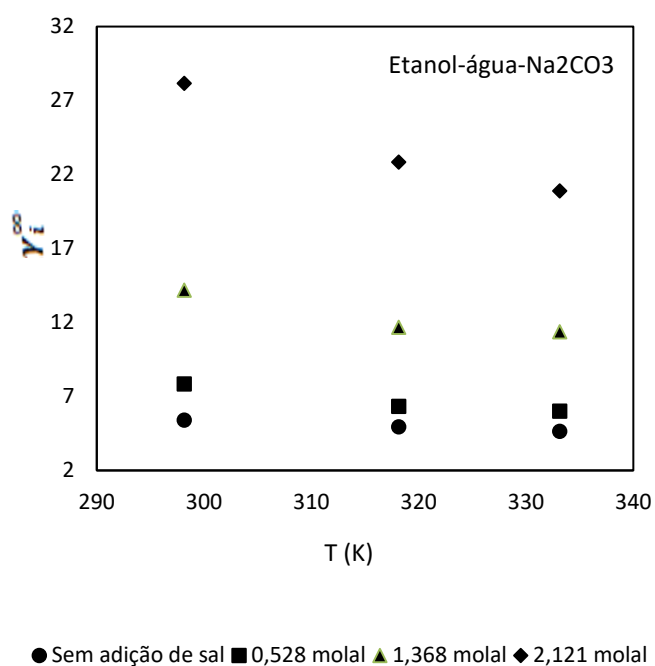
**Figura 20** – Representação do efeito de *salting-out*: (a) Sistema álcool-água; (b) Sistema álcool-água-sal

Com isso, o sistema atinge um novo equilíbrio líquido-vapor, ou seja, mostra o aumento do efeito salino provocado pela interação íon-solvente, onde as moléculas de sal dissolvido tendem a atrair preferencialmente moléculas do solvente polar, no caso a água. Com isso, a pressão de vapor da água diminui e a fase vapor é enriquecida com o componente menos polar (álcool) (CHAWONG, 2012)

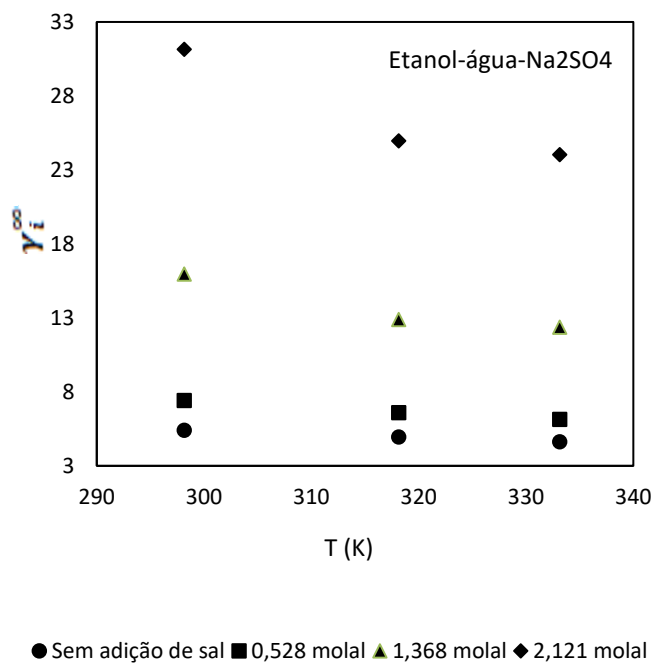
As Figuras 21 a 29 mostram a variação do coeficiente atividade na diluição infinita com a concentração da de sal utilizada. Pode ser observado que quanto maior a concentração de sal, maior é o valor do coeficiente de atividade na diluição infinita para os álcoois estudados (KIM *et al.*, 2016).



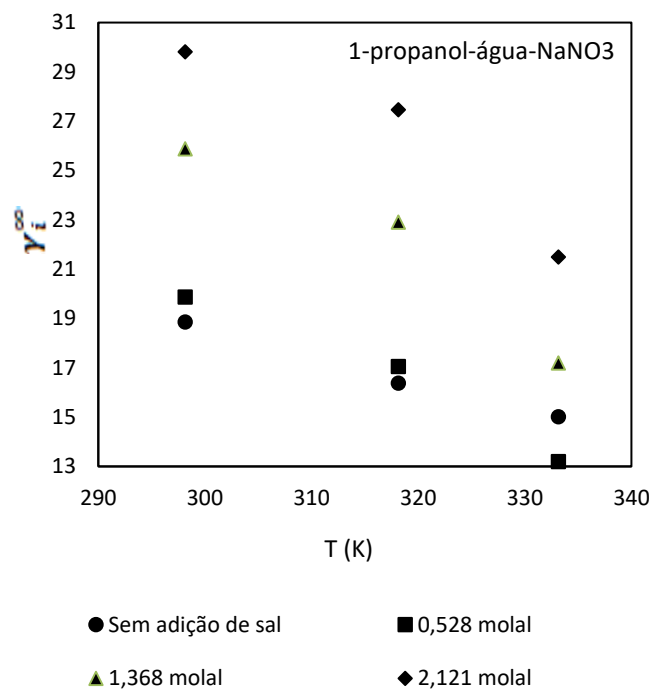
**Figura 21** – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água-NaNO<sub>3</sub>



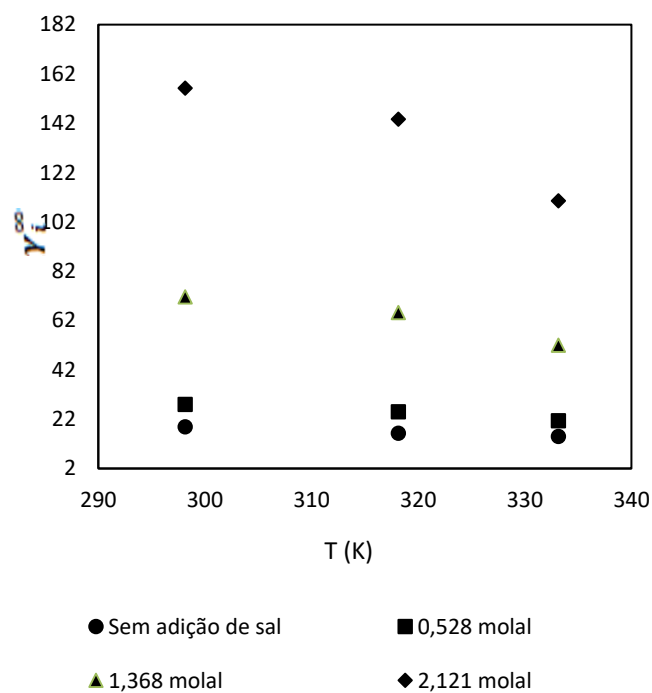
**Figura 22** – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



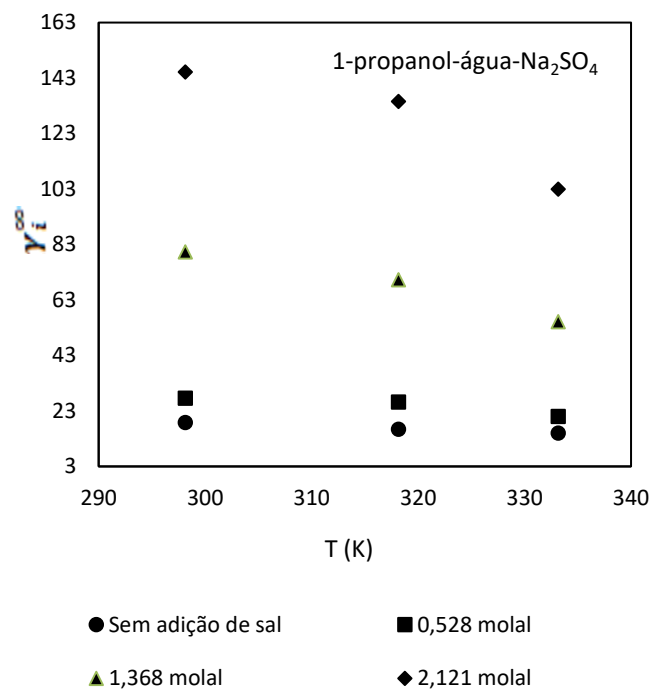
**Figura 23** – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema etanol-água-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



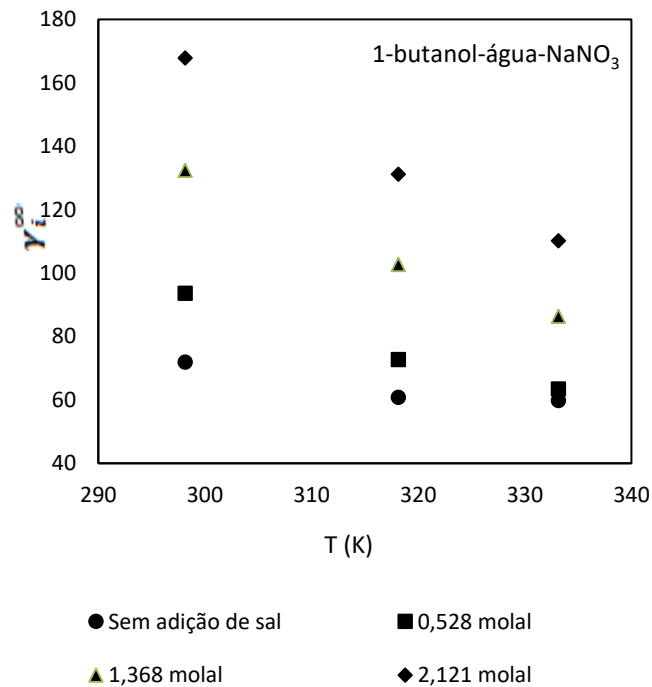
**Figura 24** – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água-NaNO<sub>3</sub>



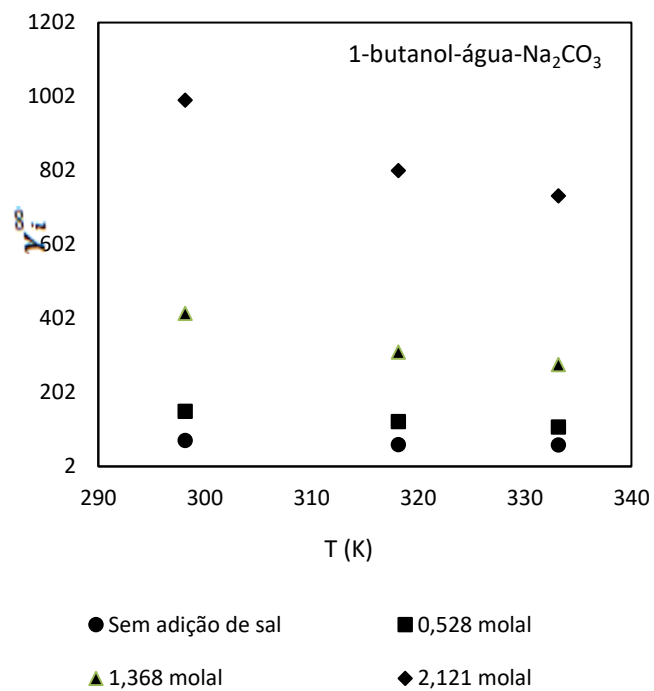
**Figura 25** – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



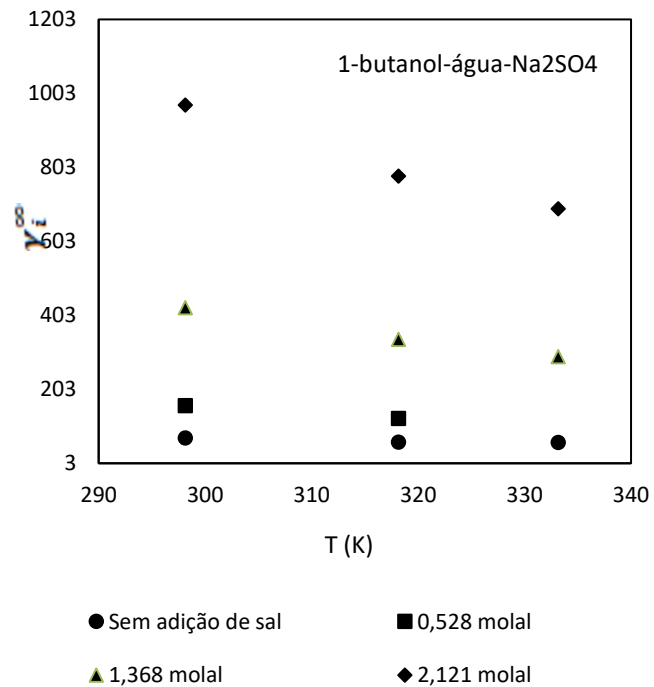
**Figura 26** – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$



**Figura 27** – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-butanol-água- $\text{NaNO}_3$



**Figura 28** – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-butanol-água- $\text{Na}_2\text{CO}_3$

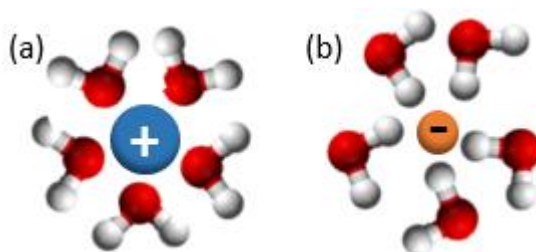


**Figura 29** – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade na diluição infinita para o sistema 1-butanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Com base nos resultados experimentais, nota-se que para soluções eletrolíticas de mesma concentração molal, o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  exibiu o maior efeito de “*salting out*” entre os sais empregados como agentes de separação mássica nesse estudo. Isso pode ser justificado pelo fato de que quanto menor a densidade de carga do íon, maior é o raio de solvatação. Logo, íons com menor densidade de carga são rodeados por mais moléculas de água, exibindo assim maior efeito de “*salting out*” (KIM *et al.*, 2016).

A adição de  $\text{NaNO}_3$  proporcionou um leve aumento do coeficiente de atividade dos álcoois nos sistemas estudados, mas os efeitos são expressivamente menores do que os apresentados pelas soluções contendo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Isso se deve às interações mais fracas entre os íons  $\text{NO}_3^-$  e as moléculas de água. Quanto menor a afinidade entre o sal e a água, menor é o fator de separação obtido (MORRISON *et al.*, 1990). Além disso, ao comparar as concentrações das soluções salinas estudadas, verifica-se que as soluções do  $\text{NaNO}_3$  em água são as mais afastadas da condição de saturação.

Na teoria da hidratação, assume-se que cada íon de sal se liga a molécula de água, Figura 30. Essa ligação do íon com as moléculas de água, faz com que estas não estejam disponíveis para solvatarem o soluto (álcool) (CHAWONG, 2012).



**Figura 30** – Hidratação do (a) cátion; (b) ânion

Portanto, além dos fatores citados anteriormente, deve-se levar em conta que, para cada 1 mol de  $\text{NaNO}_3$ , 1 mol de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  é adicionado à solução, ao passo que, para cada 1 mol de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  adicionado, são adicionados 2 mols de  $\text{Na}^+$  à solução. Logo, a menor eficiência do nitrato de sódio como agente de separação mássica, pode ser explicada também pelo menor número de íons em solução.

Outro fator que interfere no valor do coeficiente de atividade na diluição infinita, mas em menor proporção, é a temperatura, afetando a quantidade de analito extraída pela fibra. O aumento da temperatura leva ao aumento da pressão de vapor, deslocando mais soluto para o *headspace*, o que modifica o coeficiente de atividade devido às modificações entre as interações soluto-solvente. Ao mesmo tempo que, o coeficiente de partição fibra-gás diminui



com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, reduz a massa extraída. Esses efeitos combinados, o aumento da disponibilidade de soluto concomitantemente à redução de  $K_{fg}$ , fazem com que a precisão do método não seja demasiadamente alterada (GROTE & PAWLISZYN, 1997).

Com relação aos álcoois estudados, pode ser observado que o tamanho da cadeia carbônica afeta consideravelmente o valor do coeficiente de atividade. Em moléculas menores, como é o caso do etanol, as ligações de hidrogênio prevalecem; portanto, as ligações são mais fortes e os valores de coeficiente de atividade tendem a ser menores (DOMANSKA & LUKOSHKO, 2014). Já no caso de álcoois que possuem maior hidrofobicidade quando comparados ao etanol, como é o caso, respectivamente do 1-propanol e do 1-butanol, diz-se que esses álcoois têm maior facilidade de serem “*salted-out*” da solução, ou seja, quanto maior a cadeia carbônica, mais facilidade o álcool tem em migrar para o *headspace* (FU *et al.*, 2015).

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente trabalho de dissertação, procurou-se atingir os objetivos inicialmente propostos quanto a obtenção de dados de coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas álcool-água-sal, utilizando a técnica de SPME. Três sais foram utilizados como agente de separação mássica,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para os sistemas etanol-água, 1-propanol-água e 1-butanol-água. Além da influência da concentração dos sais e da temperatura do sistema, também foi analisado qual dos ânions apresenta melhor influência na separação dos álcoois estudados.

### 5.1 Conclusão

Neste trabalho de dissertação, dados experimentais de coeficiente de atividade em diluição infinita foram obtidos para sistemas ternários álcool/água/sal utilizando uma metodologia desenvolvida por Furtado e Coelho (2010) e baseada na microextração em fase sólida SPME acoplada a cromatografia a gás, avaliando-se os efeitos da concentração do sal e da temperatura sobre o equilíbrio líquido-vapor.

Os coeficientes de atividade para os sistemas binários álcool-água foram calculados por intermédio de dois modelos distintos, propostos respectivamente por Elias *et al.* (2014) e Furtado e Coelho (2012). Os resultados obtidos através de ambas as metodologias se mostraram bastante próximos, com desvios pequenos entre si e entre os valores apresentados na literatura, corroborando mais uma vez a validade da técnica empregada neste trabalho.

Além disso, esses dados foram validados também pelo cálculo da determinação das entalpias de vaporização dos solutos através dos dados de equilíbrio dos sistemas poliméricos. Os dados calculados através dos resultados obtidos experimentalmente foram comparados com os valores de entalpia de vaporização encontrados na literatura e os desvios relativos médios encontrados foram de aproximadamente 2%, de maneira que podemos considerar válidos não somente os resultados experimentais obtidos neste trabalho, mas também a metodologia utilizada.

De acordo com os resultados obtidos experimentalmente para os sistemas ternários álcool/água/sal, pode ser observado que o efeito salino foi mais significativo quanto maior a concentração do sal inorgânico na solução. Quanto maior a concentração de sal na solução, menor é a quantidade de moléculas de água disponíveis ao redor da molécula de álcool. Uma vez que a solubilidade do sal em água é maior do que no álcool, as moléculas de água antes disponíveis ao redor do álcool, passam agora a solvatar os íons do sal, reduzindo a pressão de

vapor da água e facilitando, dessa forma, a migração do soluto para o *headspace* da amostra. Portanto, a adição de sal aumenta a concentração de álcool na fase vapor, aumentando o coeficiente de atividade na diluição infinita.

O efeito de “*salting out*” foi observado com menor intensidade com a adição do  $\text{NaNO}_3$  e com maior intensidade com a adição dos sais  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , seguindo a tendência estabelecida pela série de Hofmeister. Esse comportamento pode ser justificado pela maior interação entre os ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  com a molécula de água. Tendo os maiores acréscimos nos valores de coeficiente de atividade na diluição infinita sido alcançados com a adição do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Logo, podemos afirmar que este sal, dentre os estudados, funciona como o melhor agente de separação para sistemas água-álcool.

Com relação aos álcoois estudados, pode ser observado que o tamanho da cadeia carbônica afeta consideravelmente o valor do coeficiente de atividade. Para álcoois que possuem maior hidrofobicidade, como é o caso, respectivamente do 1-propanol e do 1-butanol, foi observado um maior enriquecimento da fase gasosa com a adição de sal à amostra, uma vez que quanto maior é a cadeia carbônica do componente, mais fracas se tornam as interações intermoleculares com a molécula de água, que é uma substância polar.

Os dados de equilíbrio de sistemas ternários álcool/água/sal são escassos na literatura e o conhecimento dos mesmos tem se tornado cada vez mais importante e necessário no projeto de equipamentos e otimização de processos de separação, como é o caso das operações de destilação de misturas complexas. Com base nos resultados de coeficiente de atividade na diluição infinita obtidos para os solutos em água e em soluções salinas, pode-se afirmar que a SPME se mostrou uma técnica promissora, podendo ser aplicada a uma grande variedade de sistemas.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que os objetivos foram alcançados e, a seguir são feitas algumas sugestões que podem ser aplicadas a trabalhos futuros.

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

Frente aos objetivos estabelecidos e aos resultados obtidos, são propostas algumas sugestões para que seja dada continuidade aos estudos realizados neste trabalho. São elas:

- Determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita utilizando novos sais inorgânicos como agentes de separação, de modo a avaliar o efeito de diferentes cátions e ânions no equilíbrio líquido-vapor;
- Utilizar líquidos iônicos como agentes de separação mássica e avaliar o seu efeito sobre o coeficiente de atividade em diluição infinita de sistemas álcool-água;
- Estender a análise do efeito salino para misturas de solventes orgânicos e misturas mais complexas, possibilitando a sistematização da análise de matrizes naturais complexas;
- Calcular os coeficientes de atividade dos eletrólitos dissociados de acordo com o equacionamento proposto para soluções eletrolíticas;
- Aperfeiçoar a unidade experimental atual, utilizando um bloco de aquecimento de alumínio ao invés do de aço inox atualmente utilizado, possibilitando assim uma melhor transferência de calor entre o bloco e a amostra utilizada;
- Aprimorar o sistema de aquecimento e o controle de temperatura da unidade experimental atual, de maneira a possibilitar o estudo do coeficiente de atividade a partir da SPME em temperaturas mais elevadas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHAM, M. H.; ACREE Jr., W. E., The correlation and prediction of the temperature variation of infinite dilution activity coefficients of compounds in water, **Fluid Phase Equilibria**, 455, 1-5, 2018,
- ABRAHAM, M.H.; GRELLIER, P.L.; MANA, J. Limiting activity coefficients of triethylamine in 30 solvents by a simple gas-liquid chromatographic method, **J. Chem. Thermodyn.**, 6, 1175, 1974.
- ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, v. 62, p. 2145-2148, 1990.
- BANAT, F. A., AL-RUB, F.A.A., SIMANDL. J., Experimental study of the salt effect in vapor/liquid equilibria using headspace gas chromatography, **Chem. Eng. Technol.** 22, 9, 761-765, 1999.
- BAO, J.; HAN, S. Infinite dilution activity coefficients for various types of systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 112, p. 307-316, 1995.
- CABANI, S.; CONTI, G.; MOLLICA, V.; LEPORI, L., **J. Chem. Soc.**, Faraday Trans., 71 1943–1952, 1975.
- CHAWONG, K., Effect of chloride salts on extraction of lactic acid with n-butanol, **Eng. Trans.**, 15, 66-71, 2012.
- COSTAS-RODRIGUEZ, M.; PENA-PEREIRA, F., Method development with miniaturized sample preparation techniques. **Miniaturization in Sample Preparation**, 276-307, 2014.
- 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.
- DALLAS, A.J., Ph.D. **Solvatochromic and thermodynamic studies of chromatographic media**, University of Minnesota, Minneapolis, MN, 1993.
- DOMANSKA, U.; LUKOSHKO, E. V. Thermodynamics and activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in ionic liquid 1-butyl-1-methylmorpholinium tricyanomethanide. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 68, p.53-59, 2014.
- ELIAS, A. M.; SANTANA, V. C. N.; COELHO, G. L. V. Measurement of activity coefficients at infinite dilution for alcohols in [BMIM][MESO<sub>4</sub>] using HS-SPME/GC-FID, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, n. 34, v. 3, 2017.
- ELIAS, A. M.; COELHO, G. L. V, Measurements of infinite dilution activity coefficients of alkanols in the ionic liquid tributylmethylammonium methyl sulfate using HS-SPME/GC/FID, **J. Chem. Eng. Data**, 61, 1743-1748, 2016.
- ELIAS, A. M.; FURTADO, F. A.; COELHO, G. L. V. Determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita em sistemas Etanol/água/sal por microextração em fase sólida-GC/FID. **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.

FAGGION, H.; GASCHI, P.S.; CORAZZA, M.L.; CARDOZO-FILHO, L.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M.R., NaCl and KCl effect on vapour-liquid equilibrium of binary, ternary and quaternary systems involving water, ethanol and glycerol at low pressures, **J. Chem. Thermodynamics**, 2016.

FONSECA, D.B.; COELHO, G.L.V.; Determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ) através da microextração em fase sólida (SPME), **Química Nova**, v. 30, n.7, p. 1606-1608, 2007.

FU, H.; YANG, S. T.; XIU, Z., Phase separation in salting-out extraction system of ethanol-amonium sulphate, **Separation and Purification Technology**, 148, 32-37, 2015.

FURTADO, F.A.; COELHO, G.L.V.; Determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural a 298,15 K por SPME–GC/FID, **Quim. Nova**, 33, 1905-1909, 2010.

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

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.

FURTER, W. F.; COOK, R. A., Salt effect in distillation: a literature review, **International Journal of Heat and Mass Transfers**, 10, 23-26, 1967.

FUKUCHI, K.; MIYOSHI, K.; KOBUCHI, S.; YONEZAWA, S.; ARAI, Y., Correlation of Infinite Dilution Activity Coefficients of Organic Compound in Water, **Journal of Ecotechnology Research**, 15[2], 59- 62, 2010.

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

GROTE, C.; PAWLISZYN, J., Solid-Phase Microextraction for the analysis of human breath, **Analytical Chemistry**, v. 69, p. 587-596, 1997.

HANSEN, R.S.; MILLER, F.A., A new method for determination of activities of binary solutions of volatile liquids, **J. Phys. Chem.**, 58, 193, 1954.

HAYNES, W. M., **Handbook of Chemistry and Physics**. 95<sup>a</sup> Edição, CRC, 2014.

HIELERMANN, A.; RICCO, A.J.; BODENHOFER, K.; DOMINIK, A.; GOPEL, W.; Conferring selectivity to chemical sensors via polymer side – chain selection: Thermodynamics of vapor sorptions by a set of polysiloxanes on thickness – shear mode resonators, **Anal. Chem.**, 72, 3696 – 3708, 2000.

- HOFSTEE, M.T.; KWANTES, A.; RIJNDERS, C.W., The Determination of Activity Coefficients at Infinite Dilution from Gas-Liquid Chromatography, **Symposium Distillation Brighton**, p. 105, 1960.
- HOVORKA, S.; DOHNAL, V.; ROUX, A. H.; ROUX-DESGRANGES, G., Determination of temperature dependence of limiting activity coefficients for a group of moderately hydrophobic organic solutes in water, **Fluid Phase Equilibria**, 201, 135-164, 2002.
- KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, J. Applications of solid phase microextraction in food analysis, **Journal of Chromatography**, 800, p. 35-62, 2000.
- KHALFAOUI, B.; NEWSHAM, D.M.T., Phase equilibria in very dilute mixtures of water and brominated hydrocarbons, **Fluid Phase Equilibria**, 98, 213, 1994.
- KIM K.; SEO, K.; LEE, J.; KIM, M.; HA, K., Investigation and prediction of the salting-out effect of methane in various aqueous electrolyte solutions, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 34, 117-121, 2016.
- KLOSKOWSKI, A.; CHRZANOWSKI, W.; PILARCZYK, M.; NAMIESNIK, J., Partition coefficients of selected environmentally important volatile organic compounds determined by gas – liquid chromatography with polydimethylsiloxane stationary phase, **J. Chem. Thermodynamics**, 37, 21 – 29, 2005.
- 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.
- KOMATSU, E., **Desenvolvimento de metodologia para determinação de alguns pesticidas em águas empregando microextração em fase sólida (SPME)**, 2004. Dissertação, Curso de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- KUDLEJOVA, L.; RISTICJEVIC, S.; VUKCOVIC, D., **Handbook of Solid Phase Microextraction**, Chapter 7 – Solid phase microextraction method development, 2012.
- KUMAJE, Y.; MISHIMA, K.; HONGO, M.; KUSUNOKI, M.; ARAI, Y., Effect of calcium chloride on vapour-liquid equilibria of alcohol-alcohol and alcohol-water binary systems, **J. Chem. Eng.**, 69, 788-793, 1992.
- JONES, C.A.; SCHONBORN, E.M.; COLBURN, A.P., Equilibrium still for miscible liquids, **Ind. Eng. Chem.**, 35, 666, 1943.
- LANDAU, I.; BELFER, A. J.; LOCKE, D. C., Measurement of limiting activity coefficients using non-steady-state gas chromatograph, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 30, 1900-1906, 1991.
- LARKIN, J.A.; PEMBERTON, R.C., Thermodynamic Properties of Mixtures of Water and Ethanol Between 298.15 and 383.15 K, **Natl. Lab. (U.K.) Rep.** 24, p. 163, 1973.
- LI, J.J.; CARR, P.W., Measurement of water-hexadecane partition coefficients by headspace gas chromatography and calculation of limiting activity coefficients in water, **Anal. Chem.**, 65, 1443, 1993.

- LORD, H.; PAWLISZYN, J., Evolution of solid-phase microextraction technology. **Journal of Chromatography**, v. 885, p. 153-193, 2000.
- LORD, H.; PAWLISZYN, J., Microextraction of drugs. **Journal of Chromatography**, 902, 17-63, 2000.
- MARCUS, Y., Prediction of salting-out and salting-in constants, **Journal of Molecular Liquids**, 177, 7-10, 2013.
- MARTOS, P.A.; PAWLISZYN, J.; Calibration of Solid Phase Microextraction for Air Analyses Based on Physical Chemical Properties of the Coating, **Anal. Chem.**, 69, 206 – 215, 1997.
- MASH, C.J.; PEMBERTON, R.C., Activity Coefficient at Very Low Concentrations for Organic Solutes in Water Determined by an Automatic Chromatographic Method, **NPL Report Chem. 111; National Phys. Lab.**, Middlesex, U.K., 1980.
- MERKLE, S.; KLEBERG, K. K.; FRITSCH, J., Recent development and applications of solid phase microextraction (SPME) in food and environmental analysis – A Review. **Chromatography**, v. 2, p. 293-381, 2015.
- MORRISON, J. F.; BARKER, J. C.; MEREDITH, H.; NEWMAN, K. E.; WALTER, T. D., MASSIE, J. D.; PERRY, R. L.; CUMMINGS, P. T., Experimental Measurement of Vapor-Liquid equilibrium in alcohol/water/salt systems, **Journal of Chemical Engineering Data**, 35, 395-404, 1990.
- OLIVEIRA, H. N. M., **Determinação de dados de equilíbrio para sistemas aquosos com eletrólitos**, 1999, 166 p., Dissertação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- OVEJERO, G.; PÉREZ, P.; ROMERO, M.D.; DÍAZ, I.; DÍEZ, E., SEBS TRIBLOCK copolymer-solvent interaction parameters from inverse gas chromatography measurements, **European Polymer Journal**, 45, 590-594, 2009.
- PARK, J.H.; HUSSAM, A.; COUASNON, P.; FRITZ, D.; CART, P.W., Experimental reexamination of selected partition coefficients from Rohrschneider's data set, **Anal. Chem.**, 59, 1970, 1987.
- PAWLISZYN, J., Water analysis by solid phase microextractions based on physical chemical properties of the coating. **Analytical Chemistry**, v.69, n.12, p. 1992-1998, 1997.
- PAWLISZYN<sup>a</sup>, J., **Handbook of Solid Phase Microextraction**, Chapter 2 – Theory of solid phase microextraction, 2012.
- PAWLISZYN<sup>b</sup>, J., **Handbook of Solid Phase Microextraction**, Chapter 3 – Development of SPME devices and coatings, 2012.
- PECSAR, R.E.; MARTIN, J.J., Solution Thermodynamics from Gas-Liquid Chromatography., **Anal. Chem.**, 38 1661, 1966.
- PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 7<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1997.



- PIVIDAL, K.A.; BIRTIGH, A.; SANDIER, S.I., Infinite dilution activity coefficients for oxygenate systems determined using a differential static cell, **J. Chem. Eng. Data**, n.37, v.484, 1992.
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E., **The Properties of Gases and Liquids**. 4<sup>a</sup> Edição, New York, Mc Graw Hill, 1987.
- ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H., *Electrolyte Solutions*, 2<sup>nd</sup>ed., Mineola, New York, Dover Publications, 2002.
- ROSSEAU, R. W.; ASHCRAFT, D. L.; SCHOENBORN, E. M., Salt effect in vapor-liquid equilibria: correlation of alcohol-water-salt systems, **AIChE Journal**, v. 18, n. 4, p. 825-828, 1972.
- SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**. 4th ed., New York, Wiley, 2006.
- SANDLER, S.I., Infinite Dilution Activity Coefficients in Chemical, Environmental and Biochemical Engineering, **Fluid Phase Equilibria**, 116, 343-353, 1996.
- SANTOS, B. R.; ELIAS, A. M.; COELHO, G. L. V., Use of HS-SPME for analysis of the influence of salt concentration and temperature on the activity coefficient at infinity dilution of ethanol-water-salt systems, **Fluid Phase Equilibria**, 429, 21-26, 2016.
- SANTIUSTE, J.M.; Contribution to the study of solute – stationary phase retention interactions in terms of activity coefficients obtained by gas – liquid chromatography, **Anal. Chem. Acta**, 441, 63 – 72, 2001.
- SHAFFER, D.L.; DAUBERT, T.E., Gas-liquid chromatographic determination of solution properties of oxygenated compounds in water, **Anal. Chem.**, 41, 1585, 1969.
- TAN, T. C.; GAN, S. H., Vapour-liquid equilibrium of water/ethanol/salt prediction and experimental verification, **Chemical Engineering Research and Design**, 83, 1361-1371, 2005.
- VALENTE, A.L.P.; AUGUSTO, F.; Microextração por Fase Sólida, **Química Nova**, 23, 523 – 530, 2000.
- XIE, S.; SONG, W.; YI, C.; QIU, X. Salting-out extraction systems of ethanol and water induced by high-solubility inorganic electrolytes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 56, 145–150, 2017.
- ZHANG, Y.; CREMER, P. S. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. **Current Opinion in Chemical Biology**. 10, 658–663, 2006
- ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J.; Headspace solid – phase microextraction, **Anal. Chem.**, 65, 1843 – 1852, 1993.
- ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J.; Studying Activity Coefficients of Probe Solutes in Selected Liquid Polymer Coatings Using Solid Phase Microextraction, **J. Phys. Chem.**, 100, 17648 - 17645, 1996.

## **7. ANEXOS**

**ANEXO I – Propriedades dos componentes puros**

**ANEXO II – Curvas de calibração dos solutos estudados**

**ANEXO III – Dados experimentais utilizados para a determinação do tempo de extração**

**ANEXO IV – Teste estatístico das fibras de PDMS – Teste ANOVA**

**ANEXO V – Dados experimentais utilizados para determinação de coeficientes de partição fibra-gás**

**ANEXO VI – Dados experimentais utilizados para calcular os coeficientes de atividade em diluição infinita para sistemas álcool- água (Metodologia I)**

**ANEXO VII – Dados experimentais utilizados para calcular os coeficientes de atividade em diluição infinita para sistemas álcool- água (Metodologia II)**

**ANEXO VIII – Dados experimentais utilizados para calcular os coeficientes de atividade em diluição infinita para sistemas álcool- água-sal (Metodologia II)**

**ANEXO IX - Equações utilizadas para calcular os desvios dos dados experimentais**

## ANEXO I – Propriedades dos componentes puros

**Tabela 23** - Propriedades críticas dos componentes puros

Solutos	$T_c$ (K)	$P_c$ (Pa)
Etanol	513,92	6148000
1-Propanol	536,78	5168000
1-Butanol	563,05	4423000

**Fonte:** (REID et al., 1987; PERRY e GREEN, 1997)

**Tabela 24** - Constantes de Wagner para os solutos estudados

Solutos	A	B	C	D
Etanol	-8,68587	1,17831	-4,8762	1,588
1-Propanol	-8,53706	1,96214	-7,6918	2,945
1-Butanol	-8,40615	2,23010	-8,2486	-0,711

Fonte: (REID et al., 1987)

**Tabela 25** - Parâmetros termodinâmicos calculados para os solutos estudados nas condições experimentais

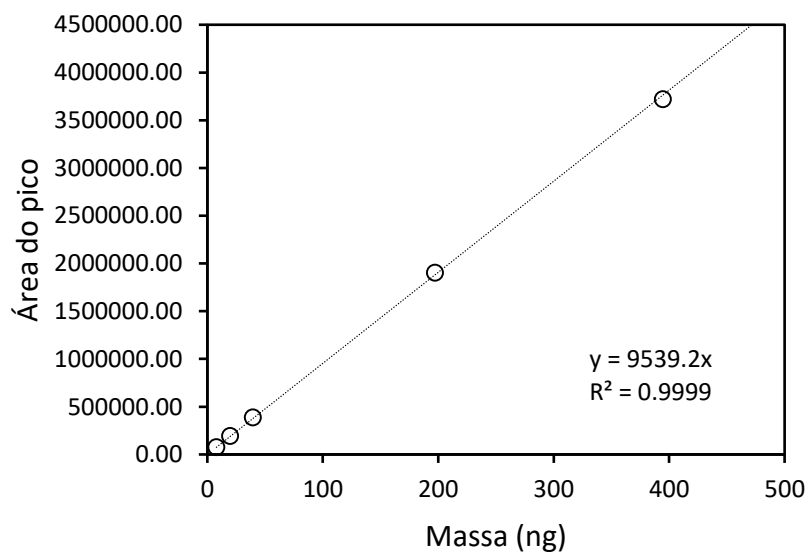
Solutos	T (K)	$T_r$ (K)	$B_{ii}$ (m <sup>3</sup> /mol)	$V_s$ (m <sup>3</sup> /mol)	$P^{vap}$ (Pa)
Etanol	298,15	0,5801	-0,0013	5,25879E-05	7894,61
	308,15	0,5996	-0,0012	5,33953E-05	13790,59
	318,15	0,6191	-0,0011	5,42444E-05	23144,43
	333,15	0,6483	-0,0009	5,56054E-05	47052,87
	353,15	0,6872	-0,0008	5,76113E-05	108659,27
1-Propanol	298,15	0,5554	-0,0019	6,45153E-05	2806,16
	308,15	0,5741	-0,0017	6,54216E-05	5216,70
	318,15	0,5927	-0,0015	6,63701E-05	9261,83
	333,15	0,6206	-0,0013	6,78802E-05	20279,86
	353,15	0,6579	-0,0011	7,00819E-05	50836,57
1-Butanol	298,15	0,5295	-0,0026	7,96543E-05	894,94
	308,15	0,5473	-0,0023	8,06664E-05	1784,58
	318,15	0,5650	-0,0021	8,17205E-05	3370,34
	333,15	0,5917	-0,0018	8,33885E-05	7990,55
	353,15	0,6272	-0,0015	8,5796E-05	21834,15

## ANEXO II – Curvas de calibração dos solutos estudados

**Tabela 26** – Dados das curvas de calibração do etanol

n	Massa (ng)	Área	Média	SD	RSD (%)
1	7,89	76858,8	76670,30	1042,32	1,36
		78573,6			
		75590,9			
		77671,1			
		76748,9			
2	19,725	192147,0	193478,68	7413,41	3,836
		186561,6			
		191751,6			
		190802,6			
		206130,6			
3	39,45	384294,0	386454,01	9252,417	2,396
		391600,8			
		381773,3			
		375302,4			
		399299,5			
4	197,25	1921470,2	1903738,05	48859,54	2,566
		1881705,8			
		1871541,8			
		1862628,9			
		1981343,0			
5	394,5	3842940,5	3719584,23	104793,7	2,81
		3561807,1			
		3751914,7			
		3683420,3			
		3757838,5			
6	591,75	5764410,8	5665628,97	99461,73	1,75
		5646312,9			
		5699623,3			
		5713415,3			
		5504382,5			

SD – Desvio Padrão, RSD – Desvio Relativo

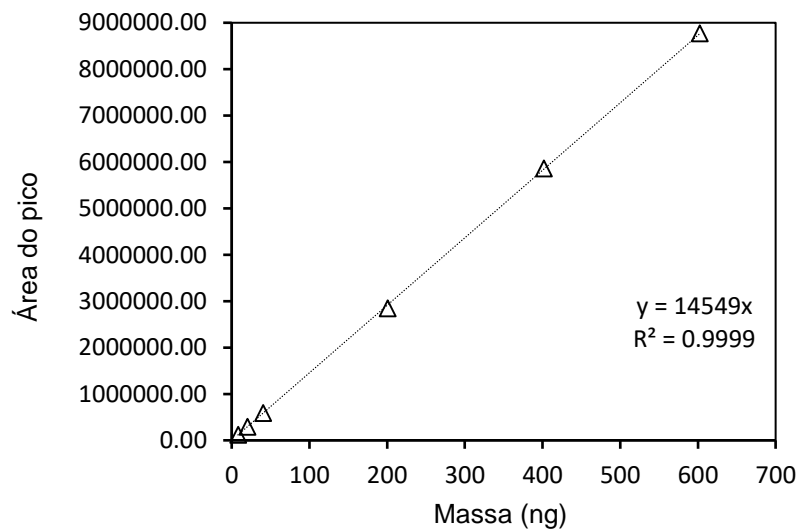


**Figura 31**– Curva de calibração para o etanol

**Tabela 27** – Dados das curvas de calibração do 1-propanol

n	Massa (ng)	Área	Média	SD	RSD (%)
1	8,03	118119,5	117545,74	1651,83	1,40
		116947,4			
		117943,0			
		118976,5			
		115742,3			
2	20,075	295901,3	294471,8	4790,645	1,62
		289567,5			
		299887,6			
		297654,0			
		289348,5			
3	40,15	590565,6	586440,5	8884,537	1,51
		589587,0			
		589986,9			
		591465,3			
		570597,6			
4	200,75	2652988,1	2848368	126662,6	4,44
		2892985,3			
		2952956,0			
		2948930,7			
		2793978,8			
5	401,5	5805976,7	5864465	58618,16	0,99
		5895743,9			
		5905976,0			
		5918630,7			
		5795995,9			
6	602,25	8658965,2	8770925	115643,3	1,32
		8886345,8			
		8758965,3			
		8892345,0			
		8658005,9			

SD – Desvio Padrão, RSD – Desvio Relativo

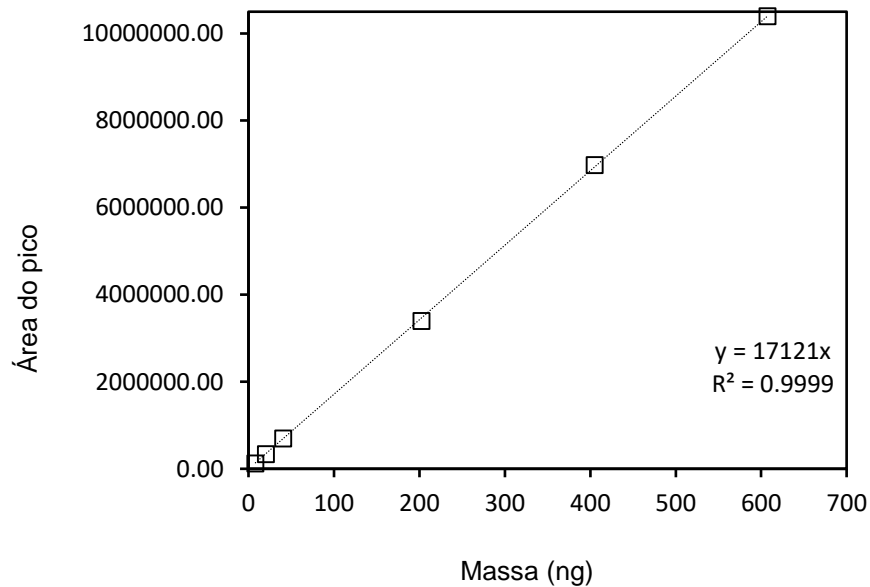


**Figura 32** – Curva de calibração para o 1-propanol

**Tabela 28** – Dados das curvas de calibração do 1-butanol

n	Massa (ng)	Área	Média	SD	RSD (%)
1	8,1	139632,1	124112,93	7655,25	6,17
		138384,5			
		129325,3			
		115324,0			
		127689,5			
2	20,25	339961,0	338660,81	8654,55	2,55
		345961,1			
		346743,6			
		325840,2			
		334798,1			
3	40,5	721922,0	697195,78	18994,42	2,72
		683290,2			
		675083,1			
		696296,7			
		709386,9			
4	202,5	3558645,2	3395083,46	174756,76	5,14
		3487630,0			
		3359611,3			
		3459756,8			
		3109774,0			
5	405	6966934,1	6977312,84	159572,12	2,28
		7221490,8			
		6854997,6			
		7023911,2			
		6819230,5			
6	607,5	10476432,7	10395946,12	536568,82	5,16
		11246723,9			
		9898907,0			
		10378833,3			
		9978833,7			

SD – Desvio Padrão, RSD – Desvio Relativo



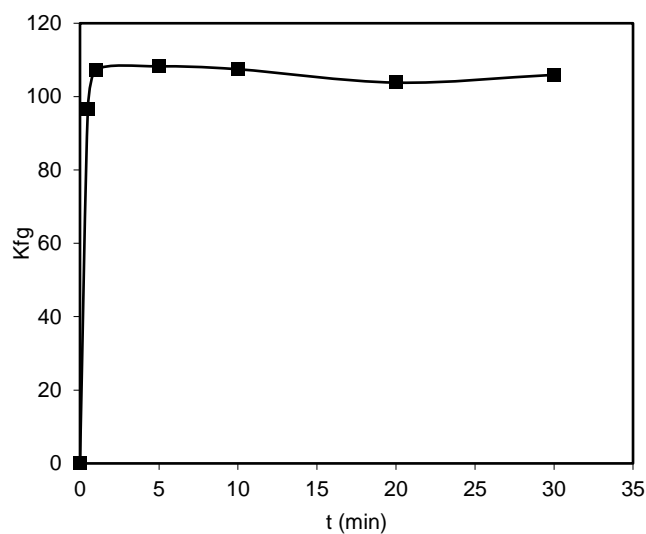
**Figura 33** – Curva de calibração para o 1-butanol

### ANEXO III – Dados experimentais utilizados para a determinação do tempo de extração

**Tabela 29** - Dados experimentais utilizados para a determinação do tempo de extração  $t_c$  para o etanol em fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K

$t_{ex}$ (min)	m (ng)	$m_{ex}$ (ng)	Área	$K_{fg}$	Média	SD	RSD (%)
0,5	78900	114,89	1095990,5	97,12	97,05	0,60	0,62
	78900	115,46	1101400,5	97,60			
	78900	114,06	1087999,5	96,42			
1	78900	127,58	1216990,5	107,85	107,62	2,12	1,97
	78900	124,67	1189292,9	105,39			
	78900	129,67	1236944,6	109,61			
5	78900	130,11	1241123,2	109,98	108,57	2,35	2,16
	78900	129,97	1239826,6	109,87			
	78900	125,23	1194588,9	105,86			
10	78900	129,83	1238498,4	109,75	107,79	2,41	2,23
	78900	124,33	1186050,4	105,10			
	78900	128,35	1224401,9	108,50			
20	78900	123,01	1173402,2	103,98	104,14	1,44	1,39
	78900	121,59	1159834,4	102,78			
	78900	124,99	1192300,6	105,66			
30	78900	129,07	1231191,2	109,10	106,26	3,15	2,96
	78900	121,70	1160940,9	102,88			
	78900	126,34	1205157,5	106,80			

SD – Desvio Padrão, RSD – Desvio Relativo

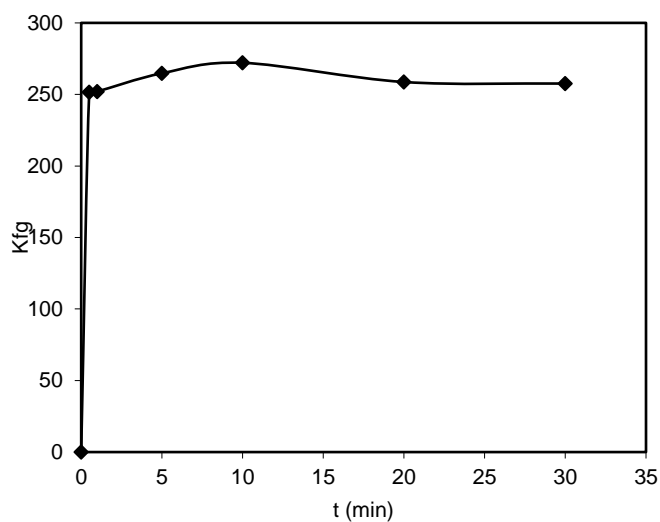


**Figura 34** – Curva de extração do etanol em fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K

**Tabela 30** - Dados experimentais utilizados para a determinação do tempo de extração  $t_e$  para o 1-propanol em fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K

$t_{ex}$ (min)	m (ng)	$m_{ex}$ (ng)	Área	$K_{fg}$	Média	SD	RSD
0,5	80400	305,08	4438616,9	253,08	258,51	14,07	5,44
	80400	298,90	4348688,9	247,96			
	80400	330,87	4813810,7	274,48			
1	80400	290,85	4231563,1	241,28	251,89	10,35	4,11
	80400	304,31	4427357,0	252,44			
	80400	315,77	4594197,2	261,95			
5	80400	328,61	4780980,6	272,61	264,61	16,74	6,33
	80400	295,78	4303297,9	245,37			
	80400	332,52	4837793,8	275,84			
10	80400	332,52	4837793,8	275,84	271,93	13,46	4,95
	80400	341,15	4963379,1	283,01			
	80400	309,74	4506445,6	256,95			
20	80400	304,57	4431172,2	252,66	251,47	7,39	2,94
	80400	311,24	4528285,1	258,20			
	80400	293,61	4271674,8	243,57			
30	80400	310,41	4516205,4	257,51	257,42	7,84	3,05
	80400	300,80	4376275,4	249,53			
	80400	319,71	4651409,0	265,22			

SD – Desvio Padrão, RSD – Desvio Relativo



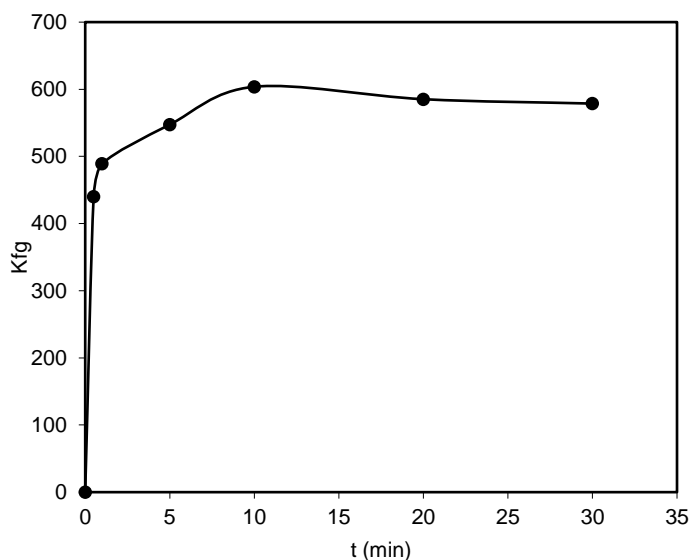
**Figura 35** – Curva de extração do 1-propanol em fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K



**Tabela 31** - Dados experimentais utilizados para a determinação do tempo de extração  $t_e$  para o 1-butanol em fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K

$t_{ex}$ (min)	m (ng)	$m_{ex}$ (ng)	Área	$K_{fg}$	Média	SD	RSD
0,5	81000	500,49	8568925,1	412,11	440,23	24,98	5,67
	81000	544,95	9330053,6	448,72			
	81000	558,48	9561748,3	459,86			
1	81000	620,50	10623560,6	510,93	489,37	19,97	4,08
	81000	572,62	9803785,2	471,50			
	81000	589,81	10098205,3	485,66			
5	81000	688,28	11784099,0	566,75	547,73	58,22	10,63
	81000	585,83	10029964,7	482,38			
	81000	721,47	12352298,1	594,07			
10	81000	764,84	13094755,0	629,78	604,26	35,51	5,88
	81000	684,59	11720922,4	563,71			
	81000	752,10	12876733,3	619,30			
20	81000	687,69	11773973,1	566,26	585,68	18,32	3,13
	81000	731,90	12530899,0	602,66			
	81000	714,23	12228320,2	588,11			
30	81000	668,78	11450162,1	550,69	579,16	24,74	4,27
	81000	723,12	12380611,4	595,43			
	81000	718,17	12295757,7	591,35			

SD – Desvio Padrão, RSD – Desvio Relativo



**Figura 36** – Curva de extração do 1-butanol em fibra de PDMS na temperatura de 298,15 K

**ANEXO IV – Teste estatístico das fibras de PDMS – Teste ANOVA**

**Tabela 32** – Dados de coeficiente de partição fibra-gás obtidos para o etanol a 298,15 K

<b>Fibra</b>	<b>m (ng)</b>	<b>m<sub>ex</sub> (ng)</b>	<b>Área</b>	<b>Kfg</b>	<b>Média</b>	<b>SD</b>	<b>RSD</b>
1	78900	119,93	101,38	102,78	102,78	1,64	1,59
	78900	120,23	101,63	99,71			
	78900	124,12	104,92	102,98			
	78900	122,07	103,19	101,24			
2	78900	120,17	101,58	103,98	103,98	1,95	1,87
	78900	125,58	106,16	104,15			
	78900	122,38	103,45	101,49			
	78900	123,90	104,74	102,76			
3	78900	126,36	106,81	105,66	105,66	2,24	2,12
	78900	122,23	103,33	101,37			
	78900	127,99	108,19	106,15			
	78900	123,38	104,30	102,33			

SD – Desvio Padrão, RSD – Desvio Relativo

**Tabela 33** – Dados de coeficiente de partição fibra-gás obtidos para o 1-propanol a 298,15 K

<b>Fibra</b>	<b>m (ng)</b>	<b>m<sub>ex</sub> (ng)</b>	<b>Área</b>	<b>Kfg</b>	<b>Média</b>	<b>SD</b>	<b>RSD</b>
1	80400	307,19	4469238,2	254,83	258,20	4,83	1,87
	80400	310,41	4516205,4	257,51			
	80400	307,67	4476275,4	255,23			
	80400	319,71	4651409,0	265,22			
2	80400	304,68	4432828,1	252,75	254,69	2,31	0,91
	80400	309,64	4504904,4	256,86			
	80400	304,54	4430728,8	252,63			
	80400	309,21	4498628,9	256,51			
3	80400	319,80	4652777,8	265,30	259,53	4,95	1,91
	80400	315,74	4593715,1	261,93			
	80400	306,98	4466275,4	254,66			
	80400	308,90	4494188,4	256,25			

SD – Desvio Padrão, RSD – Desvio Relativo

**Tabela 34** – Dados de coeficiente de partição fibra-gás obtidos para o 1-butanol a 298,15 K

<b>Fibra</b>	<b>m (ng)</b>	<b>m<sub>ex</sub> (ng)</b>	<b>Área</b>	<b>Kfg</b>	<b>Média</b>	<b>SD</b>	<b>RSD</b>
1	81000	714,23	12228320,20	588,11	581,40	20,69	3,56
	81000	668,78	11450162,10	550,69			
	81000	723,12	12380611,40	595,43			
	81000	718,17	12295757,70	591,35			
2	81000	672,78	11518708,90	553,98	536,92	13,60	2,53
	81000	638,11	10925083,10	525,43			
	81000	657,95	11264703,30	541,77			
	81000	639,43	10947639,50	526,52			
3	81000	653,69	11191790,00	538,26	562,39	28,26	5,03
	81000	711,75	12185897,10	586,07			
	81000	652,86	11177696,90	537,58			
	81000	713,66	12218558,30	587,64			

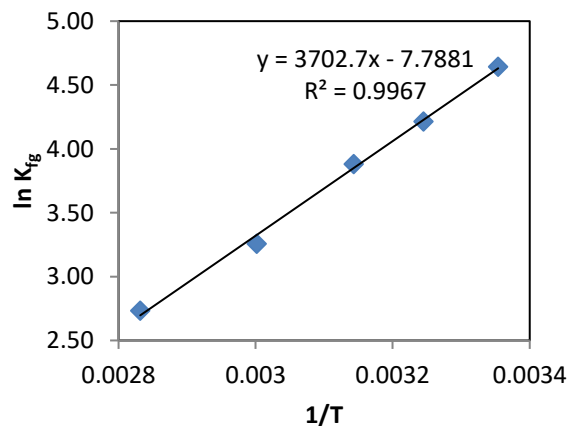
SD – Desvio Padrão, RSD – Desvio Relativo

## ANEXO V – Dados experimentais de coeficientes de partição fibra-gás

**Tabela 35** – Dados experimentais utilizados para determinação dos coeficientes de partição fibra-gás para o etanol/PDMS

Área	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	Kfg	Kfg médio	SD	RSD (%)
<b>298,15</b>						
1146290,1	78900	120,17	101,58	103,98	1,95	1,87
1197947,6	78900	125,58	106,16			
1167429,4	78900	122,38	103,45			
1181941,6	78900	123,90	104,74			
<b>308,15</b>						
750876,7	78900	78,71	66,54	67,71	1,83	2,70
782809,8	78900	82,06	69,37			
780615,4	78900	81,83	69,18			
742151,2	78900	77,80	65,77			
<b>318,15</b>						
551979,6	78900	57,86	48,9	48,53	1,01	2,08
561743,8	78900	58,89	49,8			
538988,2	78900	56,50	47,8			
537819,1	78900	56,38	47,7			
<b>333,15</b>						
297497,3	78900	31,19	26,4	25,96	0,82	3,17
330669,2	78900	29,42	24,9			
322164,9	78900	31,68	26,8			
321232,7	78900	30,53	25,8			
<b>353,15</b>						
161536,1	78900	16,934	14,3	15,38	1,51	9,82
198195,9	78900	20,777	17,6			
171974,0	78900	18,028	15,2			
162709,3	78900	17,057	14,4			

SD – Desvio Padrão, RSD – Desvio Relativo

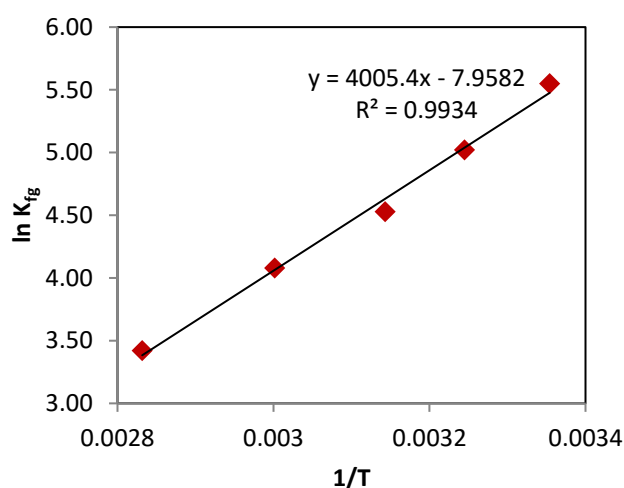


**Figura 37** – Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o sistema Etanol/PDMS

**Tabela 36** – Dados experimentais utilizados para determinação dos coeficientes de partição fibra-gás para o 1-propanol

Área	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	Kfg	Kfg médio	SD	RSD (%)
<b>298,15</b>						
4469238,2	80400,0	307,19	254,83	256,84	1,34	0,52
4516205,4	80400,0	310,41	257,51			
4476275,4	80400,0	310,41	257,51			
4651409,0	80400,0	310,41	257,51			
<b>308,15</b>						
2664990,7	80400,0	183,17	151,95	151,49	5,60	3,69
2753247,3	80400,0	189,24	156,99			
2688581,7	80400,0	184,79	153,30			
2520754,6	80400,0	173,26	143,73			
<b>318,15</b>						
1663824,5	80400,0	114,36	94,87	92,57	5,08	5,49
1729117,9	80400,0	118,85	98,59			
1535853,0	80400,0	105,56	87,57			
1565455,1	80400,0	107,60	89,26			
<b>333,15</b>						
1090300,9	80400,0	74,94	62,17	59,02	5,96	10,10
879226,1	80400,0	60,43	50,13			
1072050,7	80400,0	73,69	61,13			
1099105,2	80400,0	75,55	62,67			
<b>353,15</b>						
550550,1	80400,0	37,84109561	31,4	30,58	1,62	5,30
493687,3	80400,0	33,93273077	28,1			
551734,9	80400,0	37,92253076	31,5			
549216,1	80400,0	37,74940546	31,3			

SD – Desvio Padrão, RSD – Desvio Relativo

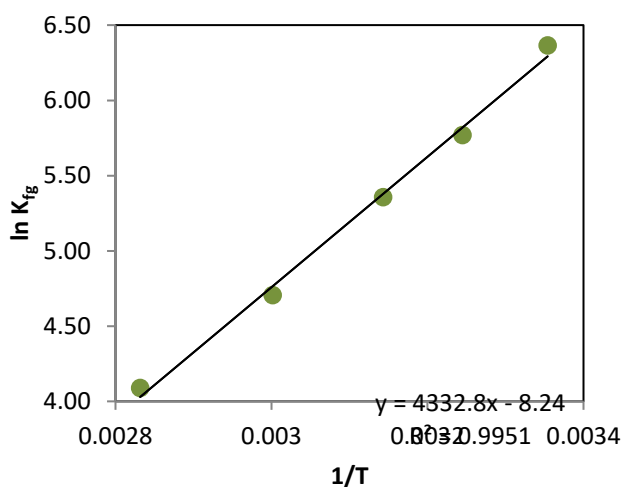


**Figura 38** – Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o sistema 1-propanol/PDMS

**Tabela 37** – Dados experimentais utilizados para determinação dos coeficientes de partição fibra-gás para o 1-butanol.

Área	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub>	K <sub>fg</sub> médio	SD	RSD (%)
<b>298,15</b>						
12228320,2	81000,0	714,23	588,11	581,40	20,69	3,56
11450162,1	81000,0	668,78	550,69			
12380611,4	81000,0	723,12	595,43			
12295757,7	81000,0	718,17	591,35			
<b>308,15</b>						
6620457,1	81000,0	386,69	318,41	320,43	15,39	4,80
6770553,0	81000,0	395,45	325,62			
7011341,0	81000,0	409,52	337,20			
6247563,9	81000,0	364,91	300,47			
<b>318,15</b>						
4477567,7	81000,0	261,52	215,34	212,10	9,30	4,38
4403073,6	81000,0	257,17	211,76			
4150179,3	81000,0	242,40	199,60			
4609972,3	81000,0	269,26	221,71			
<b>333,15</b>						
2330802,1	81000,0	136,14	112,10	110,55	1,47	1,33
2472501,9	81000,0	134,05	110,38			
2295088,1	81000,0	132,58	109,17			
2269905,1	81000,0	144,41	118,91			
<b>353,15</b>						
1479407,2	81000,0	72,24	59,48	59,69	0,24	0,40
1236780,0	81000,0	72,42	59,63			
1239845,8	81000,0	72,81	59,95			
1246583,0	81000,0	86,41	71,15			

SD – Desvio Padrão, RSD – Desvio Relativo



**Figura 39** – Linearização dos dados experimentais de coeficiente de partição fibra-gás para verificação da consistência dos valores obtidos para o sistema 1-butanol/PDMS

**ANEXO IV – Dados experimentais utilizados para calcular os coeficientes de atividade em diluição infinita para sistemas álcool- água (Metodologia I)**

**I – Sistema etanol-água**

**Tabela 38** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 298,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{Lg}$	$K_{Lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
23947,2	2,5	3230,9		5,40			
24256,2	2,5	3189,7	3228,9	5,47	5,41	0,06	1,2
23688,7	2,5	3266,1		5,35			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 39** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 318,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{Lg}$	$K_{Lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
27057,30	2,8	1332,8		4,77			
28714,60	3,0	1255,7	1283,8	5,07	4,96	0,16	3,3
28552,10	3,0	1262,9		5,04			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 40** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 333,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{Lg}$	$K_{Lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
27947,2	2,9	688,8		4,76			
27256,2	2,9	706,4	705,5	4,65	4,65	0,11	2,3
26688,7	2,8	721,4		4,55			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**II – Sistema 1-propanol-água**

**Tabela 41**– Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-propanol-água a 298,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{Lg}$	$K_{Lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
94636,9	7,3	2808,3		17,48			
109994,3	8,3	2452,4	2613,9	20,01	18,84	1,28	6,8
103950,4	7,9	2581,1		19,02			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 42** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-propanol-água a 318,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{Lg}$	$K_{Lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
109355,4	8,3	886,6		17,90			
95767,9	7,3	999,5	941,6	15,88	16,90	1,01	6,0
102693,8	7,8	938,6		16,91			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 43** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-propanol-água a 333,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{Lg}$	$K_{Lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
122896,1	9,2	507,0		14,98			
136855,6	10,2	458,9	508,4	16,54	15,03	1,49	9,9
110385	8,3	559,4		13,57			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### III – Sistema 1-butanol-água

**Tabela 44** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-butanol-água a 298,15K

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{Lg}$	$K_{Lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
387926,2	22,7	2129,9		72,25			
371832,0	21,7	2222,2	2220,1	69,25	69,39	2,79	4,0
357982,3	20,9	2308,3		66,66			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 45** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-butanol-água a 318,15K

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{Lg}$	$K_{Lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
399495,3	23,3	752,6		57,94			
393038	23,0	765,0	743,8	57,00	58,67	2,14	3,6
421088,2	24,6	713,8		61,08			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 46** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-butanol-água a 333,15K

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{Lg}$	$K_{Lg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
424883,7	24,8	367,3		52,44			
499809,2	29,2	311,8	335,2	61,77	57,73	4,79	8,3
477296,4	27,9	326,6		58,97			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.



**ANEXO V – Dados experimentais utilizados para calcular os coeficientes de atividade em diluição infinita para sistemas álcool- água (Metodologia II)**

**I – Sistema etanol-água**

**Tabela 47** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 298,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{fg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
23947,2	2,5		5,39			
24256,2	2,5	103,98	5,46	5,40	0,06	1,2
23688,7	2,5		5,34			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 48** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 318,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{fg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
27057,30	2,8		4,76			
28714,60	3,0	48,53	5,05	4,95	0,16	3,3
28552,10	3,0		5,02			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 49** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 333,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{fg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
27947,2	2,930	25,96	4,74			
27256,2	2,857		4,63	4,63	0,11	2,3
26688,7	2,798		4,53			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**II– Sistema 1-propanol-água**

**Tabela 50** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-propanol-água a 298,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{fg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
94636,9	7,3		17,46			
109994,3	8,3	256,84	20,00	18,82	1,28	6,8
103950,4	7,9		19,00			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 51** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-propanol-água a 318,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{fg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
109355,40	8,3	92,57	17,88			
95767,90	7,3		15,86	16,88	1,01	6,0
102693,80	7,8		16,89			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 52** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-propanol-água a 333,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{fg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
122896,10	9,2		14,95			
136855,60	10,2	59,02	16,52	15,01	1,48	9,9
110385,00	8,3		13,55			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### III– Sistema 1-butanol-água

**Tabela 53** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas 1-butanol-água a 298,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{fg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
387926,2	22,7		74,87			
371832,0	21,7	581,40	71,76	71,90	2,90	4,0
357982,3	20,9		69,08			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 54** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 318,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{fg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
399495,3	23,3		60,04			
393038,0	23,0	212,10	59,07	60,80	2,22	3,6
421088,2	24,6		63,30			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 55** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistemas etanol-água a 233,15K.

Área do Pico	$m_{ex}$ (ng)	$K_{fg}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
424883,7	24,8		54,35			
499809,2	29,2	110,55	64,03	59,83	4,97	8,3
477296,4	27,9		61,12			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**ANEXO VI – Dados experimentais utilizados para calcular os coeficientes de atividade em diluição infinita para sistemas álcool- água-sal (Metodologia 2)**

**I – Sistemas etanol-água-sal**

**I.1 Solução de NaNO<sub>3</sub> em água com concentração de 0,528 mol/kg de água**

**Tabela 56** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
28274,6	1183500	3,0	103,9	6,98	6,90	0,07	1,0
27729,1	1183500	2,9		6,84			
27944,8	1183500	2,9		6,90			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 57** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
29730,4	1183500	3,1	48,53	5,73	5,63	0,22	4,0
27884,1	1183500	2,9		5,37			
30002,8	1183500	3,1		5,78			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 58** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
27584,1	1183500	2,9	25,96	5,13	5,16	0,19	3,8
28902,1	1183500	3,0		5,37			
26848,1	1183500	2,8		4,99			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**I.2 Solução de NaNO<sub>3</sub> em água com concentração de 1,368 mol/kg de água**

**Tabela 59** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
29062,6	1183500	3,0	103,98	8,16	8,36	0,26	3,1
30833,5	1183500	3,2		8,66			
29424,3	1183500	3,1		8,26			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 60** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	$m_{\text{ex}}$ (ng)	$K_{\text{fg}}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
29981,9	1183500	2,6	48,53	6,58			
30959,5	1183500	2,7		6,79	6,78	0,20	3,0
31825,7	1183500	2,7		6,98			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 61** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	$m_{\text{ex}}$ (ng)	$K_{\text{fg}}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
30448,6	1183500	2,8	25,96	6,44			
31333,7	1183500	2,7		6,63	6,64	0,21	3,1
32383,7	1183500	2,9		6,86			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### I.3 Solução de $\text{NaNO}_3$ em água com concentração de 2,121 mol/kg de água

**Tabela 62** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	$m_{\text{ex}}$ (ng)	$K_{\text{fg}}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
31687,3	1183500	3,3	103,98	9,87			
32890,1	1183500	3,4		10,24	10,12	0,22	2,1
32893,4	1183500	3,4		10,25			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 63** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	$m_{\text{ex}}$ (ng)	$K_{\text{fg}}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
32947,2	1183500	3,5	48,53	8,01			
33256,2	1183500	3,5		8,09	8,10	0,09	1,1
33688,7	1183500	3,5		8,20			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 64** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	$m_{\text{ex}}$ (ng)	$K_{\text{fg}}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
33057,30	1183500	3,465	25,96	7,76			
33714,60	1183500	3,534		7,92	7,93	0,18	2,2
34552,10	1183500	3,622		8,11			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

#### I.4 Solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em água com concentração de 0,528 mol/kg de água

**Tabela 66** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
31906,4	1183500	3,3	103,98	7,87			
31479,5	1183500	3,3		7,77	7,83	0,06	0,7
31808,2	1183500	3,3		7,85			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 67** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
32888,0	1183500	3,4	48,53	6,34			
32437,2	1183500	3,4		6,25	6,32	0,06	0,9
32964,4	1183500	3,5		6,35			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 68** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
32400,3	1183500	3,4	25,96	6,03			
31751,0	1183500	3,3		5,91	6,00	0,08	1,4
32581,1	1183500	3,4		6,06			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

#### I.5 Solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em água com concentração de 1,368 mol/kg de água

**Tabela 69** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
51782,0	1183500	5,4	103,98	14,47			
49464,3	1183500	5,2		13,82	14,18	0,33	2,3
50993,1	1183500	5,3		14,25			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 70** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
54304,1	1183500	5,7	48,53	11,86			
52604,6	1183500	5,5		11,49	11,68	0,19	1,6
53578,6	1183500	5,6		11,70			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 71** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
53705,9	1183500	5,6	25,96	11,34			
54110,2	1183500	5,7		11,42	11,37	0,05	0,4
53700,2	1183500	5,6		11,34			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### I.6 Solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em água com concentração de 2,121 mol/kg de água

**Tabela 72** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
96634,1	1183500	10,4	103,98	30,17			
92720,5	1183500	10,5		28,95	29,65	0,63	2,1
95528,4	1183500	10,3		29,83			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 73** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
99527,4	1183500	10,4	48,53	24,35			
100095,0	1183500	10,5		24,49	24,29	0,22	0,9
98332,8	1183500	10,3		24,05			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 74** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
94452,6	1183500	9,9	25,96	22,39			
97868,7	1183500	10,3		23,21	22,97	0,51	2,2
98304,3	1183500	10,3		23,32			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### I.7 Solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em água com concentração 0,528 mol/kg de água

**Tabela 75** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
29062,4	1183500	3,0	103,98	7,17			
30073,6	1183500	3,2		7,42	7,41	0,24	3,2
30993,3	1183500	3,2		7,65			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 76** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- Na<sub>2</sub> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
34259,9	1183500	3,6	48,53	6,60			
34579,0	1183500	3,6		6,67	6,60	0,07	1,0
33904,6	1183500	3,6		6,54			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 77** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- Na<sub>2</sub> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
33072,4	1183500	3,5	25,96	6,15			
32601,5	1183500	3,4		6,06	6,13	0,06	1,0
33212,8	1183500	3,5		6,18			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### I.8 Solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em água com concentração de 1,368 mol/kg de água

**Tabela 78** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
56338,6	1183500	5,9	103,98	15,84			
57146,3	1183500	6,0		16,07	15,96	0,12	0,7
56858,7	1183500	6,0		15,99			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 79** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
58981,9	1183500	6,2	48,53	12,97			
57975,2	1183500	6,1		12,75	12,88	0,12	0,9
58740,2	1183500	6,2		12,91			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 80** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
58357,3	1183500	6,1	25,96	12,41			
57765,3	1183500	6,1		12,28	12,37	0,09	0,7
58518,0	1183500	6,1		12,44			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

## I.9 Solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em água com concentração de 2,121 mol/kg de água

**Tabela 81** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
98969,0	1183500	10,4	103,98	30,90			
100488,0	1183500	10,5		31,38	31,14	0,24	0,8
99662,7	1183500	10,4		31,12			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 82** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
103825,9	1183500	10,9	48,53	25,41			
102293,6	1183500	10,7		25,03	24,95	0,49	2,0
99853,9	1183500	10,5		24,43			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 83** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema etanol-água- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
102254,7	1183500	10,7	25,96	24,27			
99873,7	1183500	10,5		23,70	24,03	0,30	1,2
101652,8	1183500	10,7		24,13			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

## II – Sistemas 1-propanol-água-sal

### II.1 Solução de NaNO<sub>3</sub> em água com concentração de 0,528 mol/kg de água

**Tabela 84** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
113961,9	1206000	7,8	256,84	19,76			
114661,7	1206000	7,9		19,89	19,87	0,11	0,5
115176,1	1206000	7,9		19,97			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.



**Tabela 85** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
109502,9	1206000	7,5	92,57	17,07			
110406,2	1206000	7,6		17,21	17,05	0,17	1,0
108288,4	1206000	7,4		16,88			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 86** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
112966,3	1206000	7,8	59,02	13,23			
114170,1	1206000	7,8		13,37	13,19	0,21	1,6
110595,4	1206000	7,6		12,95			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

## II.2 Solução de NaNO<sub>3</sub> em água com concentração de 1,368 mol/kg de água

**Tabela 87** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
143755,4	1206000	9,9	256,38	26,85			
134960,9	1206000	9,3		25,20	25,88	0,86	3,3
137086,6	1206000	9,4		25,60			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 88** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol -água-NaNO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
130335,8	1206000	9,0	92,57	21,88			
140885,4	1206000	9,7		23,66	22,91	0,92	4,0
138025,2	1206000	9,5		23,18			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 89** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
132882,0	1206000	9,1	59,02	16,77			
134899,9	1206000	9,3		17,03	17,19	0,52	3,0
140747,0	1206000	9,7		17,77			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### II.3 Solução de NaNO<sub>3</sub> em água com concentração de 2,121 mol/kg de água

**Tabela 90** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
153778,2	1206000	10,6	256,84	30,54			
142261,1	1206000	9,8		28,25	29,81	1,35	4,5
154176,4	1206000	10,6		30,62			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 91** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
151499,5	1206000	10,4		27,06			
159437,3	1206000	11,0	92,57	28,49	27,46	0,90	3,3
150098,1	1206000	10,3		26,81			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 92** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
157529,1	1206000	10,8		21,17			
163656,8	1206000	11,2	59,02	21,99	21,49	0,44	2,1
158585,2	1206000	10,9		21,31			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### II.4 Solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em água com concentração de 0,528 mol/kg de água

**Tabela 93** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
151580,7	1206000	10,4	256,84	27,42			
157506,9	1206000	10,8		28,50	28,01	0,55	1,9
155453,0	1206000	10,7		28,12			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 94** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
157710,6	1206000	10,8	92,57	25,67			
150688,1	1206000	10,4		24,52	25,08	0,57	2,3
153879,6	1206000	10,6		25,04			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 95** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
179011,3	1206000	12,3	59,02	21,93			
181682,6	1206000	12,5		22,26	21,43	1,16	5,4
164261,6	1206000	11,3		20,11			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### II.5 Solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em água com concentração de 1,368 mol/kg de água

**Tabela 96** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
347735,2	1206000	23,9	256,84	71,30			
353489,5	1206000	24,3		72,49	71,56	0,82	1,2
345797,6	1206000	23,8		70,90			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 97** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
334938,4	1206000	23,0	92,57	61,97			
367300,4	1206000	25,2		68,02	65,20	3,04	4,7
354332,3	1206000	24,4		65,60			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 98** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
366333,3	1206000	25,2	59,02	51,19			
373188,0	1206000	25,7		52,16	52,06	0,83	1,6
377983,6	1206000	26,0		52,84			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

## II.6 Solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em água com concentração de 2,121 mol/kg de água

**Tabela 99** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
690157,4	1206000	47,4	256,84	158,44			
678529,8	1206000	46,6		155,75	156,28	1,94	1,2
673816,1	1206000	46,3		154,66			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 100** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
695000,5	1206000	47,8	92,57	144,94			
673321,0	1206000	46,3		140,33	143,62	2,86	2,0
697998,4	1206000	48,0		145,58			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 101** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
691828,3	1206000	47,6	59,02	109,44			
706173,3	1206000	48,5		111,78	110,52	1,18	1,1
697354,6	1206000	47,9		110,34			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

## II.7 Solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em água com concentração 0,528 mol/kg de água

**Tabela 102** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
151841,4	1206000	10,4	256,84	27,47			
149611,4	1206000	10,3		27,06	27,56	0,54	2,0
155511,8	1206000	10,7		28,13			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 103** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
160690,3	1206000	11,0	92,57	26,15			
158347,5	1206000	10,9		25,77	26,18	0,42	1,6
163484,1	1206000	11,2		26,61			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 104** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
174958,0	1206000	12,0	59,02	21,43			
169267,0	1206000	11,6		20,73	21,03	0,36	1,7
171043,5	1206000	11,8		20,94			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### II.8 Solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ em água com concentração de 1,368 mol/kg de água

**Tabela 105** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
395538,9	1206000	27,2	256,84	81,64			
382652,9	1206000	26,3		78,97	80,34	1,34	1,7
389608,2	1206000	26,8		80,41			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 106** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
371389,4	1206000	25,5	92,57	69,21			
379834,8	1206000	26,1		70,80	55,18	0,46	0,8
380543,2	1206000	26,2		70,93			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 107** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
389663,2	1206000	26,8	59,02	54,84			
390714,1	1206000	26,9		54,99	55,18	0,46	0,8
395668,9	1206000	27,2		55,70			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### II.9 Solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ em água com concentração de 2,121 mol/kg de água

**Tabela 108** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
636436,7	1206000	43,7	256,84	146,02			
629407,0	1206000	43,3		144,40	145,17	0,81	0,6
632412,5	1206000	43,5		145,09			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 109** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	$m_{\text{ex}}$ (ng)	$K_{\text{fg}}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
644439,6	1206000	44,3	92,57	134,20			
642496,1	1206000	44,2		133,79	134,52	0,93	0,7
650887,1	1206000	44,7		135,57			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 110** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-propanol-água-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	$m_{\text{ex}}$ (ng)	$K_{\text{fg}}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
651466,1	1206000	44,8	59,02	102,87			
649337,2	1206000	44,6		102,52	102,92	0,43	0,4
654626,3	1206000	45,0		103,38			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### III – Sistemas 1-butanol-água-sal

#### III.1 Solução de $\text{NaNO}_3$ em água com concentração de 0,528 mol/kg de água

**Tabela 111** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	$m_{\text{ex}}$ (ng)	$K_{\text{fg}}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
443125,5	1215000	25,9	581,40	93,67			
439075,0	1215000	25,6		92,82	93,69	0,88	0,9
447375,6	1215000	26,1		94,57			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 112** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	$m_{\text{ex}}$ (ng)	$K_{\text{fg}}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
434948,0	1215000	25,4	212,10	71,62			
441039,7	1215000	25,8		72,62	63,49	0,55	0,9
449535,1	1215000	26,3		74,03			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 113** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- $\text{NaNO}_3$ , 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	$m_{\text{ex}}$ (ng)	$K_{\text{fg}}$ médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
449475,8	1215000	26,3	110,55	62,99			
452297,6	1215000	26,4		63,39	63,49	0,55	0,9
457153,8	1215000	26,7		64,08			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### III.2 Solução de NaNO<sub>3</sub> em água com concentração de 1,368 mol/kg de água

**Tabela 114** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
553320,5	1215000	32,3	581,40	133,19			
546880,7	1215000	31,9		131,63	132,45	0,78	0,6
550633,9	1215000	32,2		132,54			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 115** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol -água-NaNO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
541940,0	1215000	31,7	212,10	101,67			
550984,8	1215000	32,2		103,38	102,68	0,89	0,9
548912,5	1215000	32,1		102,99			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 116** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
534292,7	1215000	31,2	110,55	85,37			
549228,1	1215000	32,1		87,78	86,41	1,24	1,4
538722,9	1215000	31,5		86,09			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### III.3 Solução de NaNO<sub>3</sub> em água com concentração de 2,121 mol/kg de água

**Tabela 117** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
631080,7	1215000	36,9	581,40	168,48			
628706,3	1215000	36,7		167,85	167,82	0,68	0,4
626013,3	1215000	36,6		167,13			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 118** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
623789,2	1215000	36,4	212,10	129,88			
635962,0	1215000	37,1		132,43	131,25	1,29	1,0
631240,5	1215000	36,9		131,44			

**Tabela 119** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-NaNO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
600348,8	1215000	35,1	110,55	106,51			
628153,3	1215000	36,7		111,50	110,19	3,23	2,9
634069,8	1215000	37,0		112,56			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### III.4 Solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em água com concentração de 0,528 mol/kg de água

**Tabela 120** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
696249,7	1215000	40,7	581,40	147,33			
715114,9	1215000	41,8		151,34	150,87	3,34	2,2
727460,8	1215000	42,5		153,96			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 121** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
731107,6	1215000	42,7	212,10	120,76			
752050,0	1215000	43,9		124,24	122,89	1,87	1,5
748529,8	1215000	43,7		123,66			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 122** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
769388,7	1215000	44,9	110,55	108,53			
774911,8	1215000	45,3		109,32	108,04	1,58	1,5
753637,6	1215000	44,0		106,27			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### III.5 Solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em água com concentração de 1,368 mol/kg de água

**Tabela 123** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
1745452,4	1215000	101,9	581,40	419,47			
1716850,0	1215000	100,3		412,55	415,18	3,75	0,9
1720817,0	1215000	100,5		413,51			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.



**Tabela 124** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
1639615,6	1215000	95,8	212,10	309,26			
1641966,3	1215000	95,9		309,72	311,27	3,09	1,0
1668590,8	1215000	97,5		314,83			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 125** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
1700119,5	1215000	99,3	110,55	276,44			
1722895,5	1215000	100,6		280,28	277,00	3,04	1,1
1687235,3	1215000	98,5		274,28			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### III.6 Solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em água com concentração de 2,121 mol/kg de água

**Tabela 126** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
3679188,3	1215000	214,9	581,40	993,83			
3745585,4	1215000	218,8		1012,02	991,83	21,26	2,1
3590910,6	1215000	209,7		969,65			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 127** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
3641544,6	1215000	212,7	212,10	782,82			
3824492,6	1215000	223,4		823,77	801,61	20,68	2,6
3710450,7	1215000	216,7		798,22			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 128** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
3846506,3	1215000	224,7	110,55	729,93			
3941330,3	1215000	230,2		749,45	732,88	15,31	2,1
3794467,2	1215000	221,6		719,25			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### III.7 Solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em água com concentração 0,528 mol/kg de água

**Tabela 129** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
751785,1	1215000	43,9	581,40	159,11			
755006,6	1215000	44,1		159,79	159,18	0,58	0,4
749548,9	1215000	43,8		158,63			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 130** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- Na<sub>2</sub> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
750004,4	1215000	43,8	212,10	123,90			
755468,8	1215000	44,1		124,81	124,11	0,61	0,5
748453,0	1215000	43,7		123,64			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 131** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-Na<sub>2</sub> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,528 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
754305,2	1215000	44,1	110,55	106,36			
742668,0	1215000	43,4		104,70	105,59	0,84	0,8
749715,4	1215000	43,8		105,70			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### III.8 Solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em água com concentração de 1,368 mol/kg de água

**Tabela 132** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
1765794,2	1215000	103,1	581,40	427,00			
1740234,3	1215000	101,6		420,78	423,97	3,11	0,7
1754008,1	1215000	102,4		424,13			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 133** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,368 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
1794841,3	1215000	104,8	212,10	341,18			
1775370,1	1215000	103,7		337,41	337,95	3,01	0,9
1764162,4	1215000	103,0		335,24			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 134** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1,368 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
1777320,4	1215000	103,8	110,55	291,23			
1787410,6	1215000	104,4		292,95	291,43	1,43	0,5
1770693,8	1215000	103,4		290,11			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

### III.9 Solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ em água com concentração de 2,121 mol/kg de água

**Tabela 135** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,121 mol/kg de água, a 298,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
3594852,9	1215000	210,0	581,40	970,73			
3635070,2	1215000	212,3		981,74	971,63	9,69	1,0
3564546,2	1215000	208,2		962,43			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 136** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,121 mol/kg de água, a 318,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
3641544,6	1215000	212,7	212,10	782,82			
3636676,6	1215000	212,4		781,73	779,85	4,24	0,5
3606510,2	1215000	210,6		775,00			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

**Tabela 137** – Coeficiente de atividade em diluição infinita para sistema 1-butanol-água-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,121 mol/kg de água, a 333,15K.

Área do Pico	m (ng)	m <sub>ex</sub> (ng)	K <sub>fg</sub> médio	$\gamma_i^\infty$	$\gamma_i^\infty$ Médio	SD	RSD (%)
3649111,8	1215000	213,1	110,55	689,55			
3622605,3	1215000	211,6		684,15	691,65	8,74	1,3
3706510,1	1215000	216,5		701,26			

Legenda: SD – desvio padrão; RSD – desvio relativo padrão.

## **ANEXO IX - Equações utilizadas para calcular os desvios dos dados experimentais**

Os desvios relativos dos dados experimentais em relação aos dados da literatura foram calculados através da Equação 7.1.

$$DR(\%) = \frac{(y_i^{literatura} - y_i^{experimental})}{y_i^{literatura}} \times 100 \quad (7.1)$$

Onde  $y_i$  é o parâmetro determinado.