

DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE NA DILUIÇÃO INFINITA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM [BMIM] [MESO₄] POR HS-SPME/GC-FID NAS TEMPERATURAS DE 298,15, 313,15, 333,15 E 353,15 K

V. C. N. SANTANA¹, A. M. ELIAS¹ e G. L. V. COELHO¹

¹ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: coelho@ufrj.br

RESUMO – O coeficiente de atividade em diluição infinita é uma ferramenta muito útil, pois possibilita a determinação de parâmetros termodinâmicos para a caracterização de misturas líquidas, o cálculo do fator de limite de separação em processos de destilação e a construção de modelos preditivos. A alteração deste coeficiente pode ser feita através da adição de um componente em uma solução. Comumente opta-se pela utilização de um co-solvente ou um sal inorgânico, porém os líquidos iônicos (LIs) têm se destacado como uma boa alternativa devido a possibilidade de modificação de suas propriedades (solubilidade, seletividade, viscosidade e estabilidade térmica), facilitando a adaptação à diversos sistemas. Dentro deste contexto, o principal objetivo do trabalho foi validar a implementação de uma nova metodologia utilizando a microextração em fase sólida através da extração no *headspace* (SPME-HS), aplicada na determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita de álcoois (etanol, 1-propanol, 2-butanol e 2-metil-2-propanol) em 1-butil-3-metilimidazol metilsulfato.

1. INTRODUÇÃO

A separação dos componentes de uma mistura é um dos pilares da indústria química. A modelagem de processos industriais requer um detalhado estudo das condições de equilíbrio do sistema, para que seja possível a determinação de importantes parâmetros termodinâmicos, como o coeficiente de atividade em diluição infinita γ_i^∞ (Elias *et al.*, 2014).

O coeficiente de atividade em diluição infinita tem alta aplicabilidade no cálculo da seletividade, que rege a escolha do melhor solvente a ser utilizado em um processo de extração do componente de interesse presente em uma mistura. A utilização de líquidos iônicos tem atraído a atenção de muitos pesquisadores. Dentre as principais características dos líquidos iônicos, de um modo geral, destacam-se o fato de apresentarem uma pressão de vapor negligenciável, exibirem estabilidade térmica, boa solubilidade e capacidade de serem reciclados (Dobryakov, *et al.*, 2008).

No trabalho de Zhang e Pawliszyn (1996) foi proposto um método alternativo para a determinação do coeficiente γ_i^∞ usando cromatografia acoplada à SPME. A modelagem termodinâmica associada a esse método permitiu a determinação do coeficiente através da análise do *headspace*. No presente estudo, a técnica *headspace*-SPME (HS-SPME) foi aplicada na determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita de quatro álcoois no líquido iônico 1-butil-3-metilimidazol metilsulfato nas temperaturas de 298,15, 313,15, 333,15 e 353,15 K e os resultados foram comparados com os dados disponíveis na literatura com o intuito de validar a técnica empregada.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Foram utilizados como solutos o etanol, 1-propanol, 2-butanol, e 2-metil-2-propanol obtidos na Vetec Química Fina Ltda., e todos estes foram analisados por cromatografia gasosa e apresentaram pureza superior a 99,4%. Como solvente foi utilizado o 1-butil-3-metilsulfato [bmim][CH₃SO₄] (fração mássica $\geq 0,98$, M=250,32 g) adquirido na BASF. Este líquido iônico foi purificado por um processo de evaporação a vácuo (2mbar) por 5 dias a 50 °C e a pureza foi verificada através da aplicação da técnica SPME-HS utilizando uma fibra de PDMS e o valor obtido foi maior do que 99,5%. O Líquido iônico apresentou um percentual de umidade inferior a 0,01% em massa.. O revestimento das fibras utilizadas foi o PDMS com espessura de filme de 100 μm adquiridas da Supelco. As fibras foram condicionadas antes do uso por 2 horas a 250 °C.

O cromatógrafo utilizado foi um GC-2010 Shimadzu equipado com um liner da SGE (Analytical Science Pty) apresentando diâmetro interno de 0,75mm ID acoplado a uma coluna HP-INNOWax (60 m x 0,32 mm x 0,25 μm), e um detector de ionização em chama (FID). O injetor e o detector foram mantidos a 250°C. O injetor operou no modo de pressão constante. O hélio foi utilizado como gás de arraste na coluna sendo injetado a uma vazão de 2,00 mL/min em todos os experimentos. A coluna foi mantida a 50°C por 5 minutos, sendo elevada a 90°C a uma taxa de 10 °C/min e mantida nessa condição por 2 minutos.

Soluções padrão dos álcoois estudados foram preparadas por sucessivas diluições dos componentes puros em o-xileno, resultando em concentrações dos solutos que variam de 8,90 a 2514,41 ng/mL. A curva de calibração de oito pontos para cada álcool foi obtida através de 5 a 8 repetições da injeção de 1,4 mL das soluções-padrão nas condições cromatográficas descritas acima.

Para determinar o coeficiente de partição fibra-gás K_{fg} de cada álcool, foram preparadas amostras gasosas através da injeção de 1,0 μL da solução de o-xileno em um frasco âmbar com tampa PTFE/silicone de 44 mL. Para a determinação dos tempos de extração, as fibras foram expostas às amostras gasosas em diferentes intervalos de tempo, variando de 1 a 60 minutos e, em seguida, expostas ao injetor do cromatógrafo para quantificar a massa extraída. A temperatura no interior dos frascos foi mantida a 298,15 K com o auxílio de um banho termostático com precisão de 0,1 K. Os coeficientes de partição fibra-gás foram determinados a 298,15, 313,15, 333,15 e 353,15K, mesmas temperaturas testadas em Dobryakov *et al.* (2008). A teoria utilizada para o cálculo dos coeficientes de partição fibra-gás K_{fg} é apresentada em Furtado e Coelho (2012).

Para a determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita γ_i^∞ , foram preparadas soluções dos álcoois pela adição de 1,0 μL do álcool em 3 mL de líquido iônico dentro de um frasco âmbar com tampa de PTFE/teflon de 40 mL. O frasco âmbar foi alojado em uma peça de aço inox especialmente preparada para o experimento. A temperatura foi controlada utilizando um controlador PID equipado com uma termo-resistência do tipo PT-100 (precisão de 0,1K) e com um relé de estado sólido (25A) para acionamento de 4 resistências de 75 W. Aplicou-se ao sistema uma agitação magnética acima de 1500rpm. O tempo de equilíbrio no *headspace* foi determinado por uma fibra de PDMS após 20, 30, 40, e 90 minutos de agitação. Depois da agitação, o sistema foi mantido a temperatura constante por 30 minutos. A fibra foi exposta no injetor do cromatógrafo para a quantificação do material extraído.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para cada álcool estudado, foi construída uma curva de calibração e os valores obtidos dos coeficientes de correlação foram maiores que 0,9990 para todos os compostos. O tempo de extração da fibra de PDMS foi determinado para cada álcool, sendo que o maior tempo observado foi 20 minutos, no entanto admitiu-se um tempo igual a 30 minutos para assegurar o equilíbrio entre a fibra e o sistema. Após cada extração, as fibras de PDMS foram novamente expostas ao injetor do cromatógrafo e não foi detectado nenhum traço de material não desorvido.

Os coeficientes de partição em diluição infinita K_i^∞ foram determinados pela primeira aproximação presente no trabalho de Furtado e Coelho (2012), representada pela Equação 1.

$$K_i^\infty = \left[K_{fg} V_f \left(\frac{n_i^0}{n_i^f} - 1 \right) - V_g \right] \frac{1}{V_L} \quad (1)$$

Os valores dos coeficientes de partição em diluição infinita K_i^∞ para a série de álcoois em líquido iônico [bmim][CH₃SO₄] foram determinados em temperaturas situadas entre 298,15 e 353,15K, apresentados na Tabela 1 e comparados com os dados da literatura. Após a linearização observou-se que os valores obtidos para o coeficiente de correlação R² foram maiores do que 0,9944. Como esperado, o coeficiente de partição K_i^∞ diminuiu com o aumento das temperaturas. Isso é uma consequência da dependência dominante da temperatura na entalpia de evaporação, sendo esta diretamente relacionada com o processo de sorção na fibra de PDMS (Hierlemann *et al.*, 2000).

O coeficiente de atividade em diluição infinita γ_i^∞ foi determinado utilizando a Equação 2. A equação usada é uma modificação da equação proposta por Everett (1965) e Cruickshank *et al.* (1969).

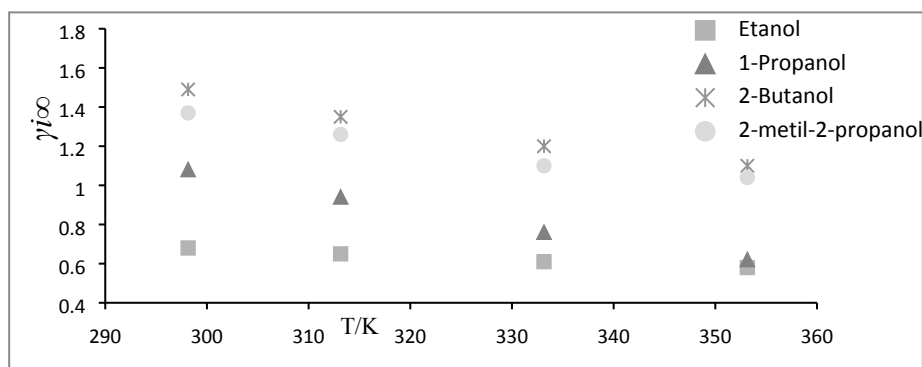
$$\ln(\gamma_i^\infty) = \ln\left(\frac{\rho_s RT}{K_i^\infty P_i^{\text{sat}} M_s}\right) - \frac{P_i^{\text{sat}}(B_{11} - v_i^0)}{RT} \quad (2)$$

Tabela 1 – Coeficiente de partição em diluição infinita K_i^∞ para quatro álcoois no líquido iônico [bmim][CH₃SO₄] a diferentes temperaturas (298,15 a 353,15 K)

Método	Temperatura (K)	Soluto i			
		Etanol	1-Propanol	2-Butanol	2-Metil-2-Propanol
K_i^∞ (SPME, Este trabalho)	298,15	2251±29	3958±83	766±157	1564± 6
	313,15	1088±37	1917±24	1555± 24	723±11
	333,15	469±22	866± 9	611± 16	314± 8
	353,15	232± 2	454±10	276± 3	145± 3
K_i^∞ (Dilutor Technique, Dobryakov, <i>et al.</i> , 2008)	298,15	2350	4470	7844	1561
	313,15	1142	2044	1590	719
	333,15	458	731	577	292
	353,15	222	337	252	128

Verificou-se que o coeficiente de atividade aumenta à medida que se aumenta o tamanho da cadeia carbônica, como mostrado na Figura 1. Os resultados foram comparados com aqueles registrados por Dobryakov *et al.*(2008).

Figura 1 – Resultados experimentais para o coeficiente de atividade a diluição infinita γ_i^∞ para quatro álcoois em [bmim][CH₃SO₄].



Os resultados mostram que o valor do coeficiente de atividade em diluição infinita é reduzido com o aumento da temperatura. Esse comportamento indica uma diminuição nas forças repulsivas entre soluto e solvente. A presença de elétrons deslocalizados que podem interagir com o cátion e/ou ânion no líquido iônico explica esse comportamento, o que é comum em vários solutos em líquidos iônicos (Dobryakov *et al.*, 2008).

Os baixos valores de γ_i^∞ estão relacionados à grande força nas interações entre soluto e solvente (Domanska *et al.*, 2011). A Tabela 2 contém os dados para o γ_i^∞ coeficiente de atividade em diluição infinita para os quatro álcoois no líquido iônico.

Tabela 2 – Coeficiente de atividade em diluição infinita γ_i^∞ para uma série de quatro álcoois i no líquido iônico [bmim][CH₃SO₄] a quatro temperaturas

Método	Temperatura (K)	Soluto i			
		Etanol	1-Propanol	2-Butanol	2-Metil-2-Propanol
γ_i^∞ (SPME, Este trabalho)	298,15	0,68±0,01	1,08±0,01	1,49±0,02	1,37±0,00
	313,15	0,65±0,02	0,94±0,01	1,35±0,02	1,26±0,02
	333,15	0,61±0,03	0,76±0,01	1,20±0,03	1,10±0,03
	353,15	0,58±0,02	0,62±0,01	1,10±0,01	1,04±0,02
γ_i^∞ (Dilutor Technique, Dobryakov, <i>et al.</i> , 2008)	298,15	0,64	0,96	1,45	1,38
	313,15	0,61	0,88	1,31	1,27
	333,15	0,62	0,89	1,27	1,19
	353,15	0,59	0,82	1,21	1,22

As entalpias parciais molares de excesso em diluição infinita ($\Delta H_i^{E,\infty}$) para todos os álcoois estudados em líquido iônico foram determinadas para validar a técnica de SPME. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Entalpias parciais molares em diluição infinita do soluto i no líquido iônico [bmim][CH₃SO₄]

Método	Soluto i			
	Etanol	1-Propanol	2-Butanol	2-Metil-2-Propanol
$\Delta H_i^{E,\infty}$ (kJ·mol) (SPME, Este trabalho)	2,5	8,5	4,8	4,6
$\Delta H_i^{E,\infty}$ (kJ·mol) (Dilutor Technique, Dobryakov, <i>et al.</i> , 2008)	1,2	2,2	2,7	2,1

4. CONCLUSÃO

Os coeficientes de atividade em diluição infinita determinados através da aplicação do método HS-SPME/GC/FID nos sistemas estudados, mostraram que o coeficiente γ_i^∞ reduz tanto com o aumento da temperatura, devido ao aumento da atração entre soluto e solvente, quanto com a redução no comprimento das cadeias dos álcoois no [bmim][CH₃SO₄], devido as interações dos elétrons com cátion e/ou ânion deslocalizado(s) no líquido iônico (Dobryakov *et al.*, 2008).

A microextração em fase sólida foi considerada uma técnica eficiente, rápida, e de baixo custo que assegura a obtenção de valores satisfatórios para a determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita. Os resultados sugerem que a SPME pode ser usada para a

determinação de coeficientes de atividade em diluição infinita de solutos tendo líquidos iônicos como solventes, mesmo estes tendo apresentado desvios que variam de 0,72 a 24,39%, já que mesmo os dados da literatura apresentam discrepâncias. Sendo assim, o líquido iônico pode ser considerado um solvente seletivo para processos de separação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

B. W.; HICKS, C. P.; LETCHER, T. M.; MOODY, R. W.; YOUNG, C. L.; *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 1014.

DOBRYAKOV, Y. G.; TUMA, D.; MAURER, G.; Activity Coefficients at Infinite Dilution of Alkanols in the Ionic Liquids 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, 1-Butyl-3-methylimidazolium Methyl Sulfate and 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) Amide Using the Dilutor Technique, *J. Chem. Eng. Data*, v. 53, p. 2154–2162, 2008

DOMANSKA, U.; KRÓLIKOWSKI, M.; Thermodynamics and Activity Coefficients at Infinite Dilution Measurements for Organic Solutes and Water in the Ionic Liquid N-Hexyl-3-methylpyridinium Tosylate, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 7397–7404

ELIAS, A. M.; FURTADO, F. A.; COELHO, G. L. V.; Determination of the activity coefficient at infinite dilution in ethanol-water-salt systems by solid phase microextraction-GC-FID. *Quim. Nova* 37 (2014) 1177-1181

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 (1965) 1637-1645.

FONSECA, D. B.; COELHO, G. L. V.; Determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita (γ_∞) através da microextração em fase sólida (SPME), *Quim. Nova*, v. 30, p. 1606-1608, 2007

FURTADO, F. A.; COELHO, G. L. V.; Determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural a 298,15 K por SPME-GC/FID, *Quim. Nova*, v. 33, p. 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. Thermo.*, v. 49, p. 119-127, 2012

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

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