

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 infinitas 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).

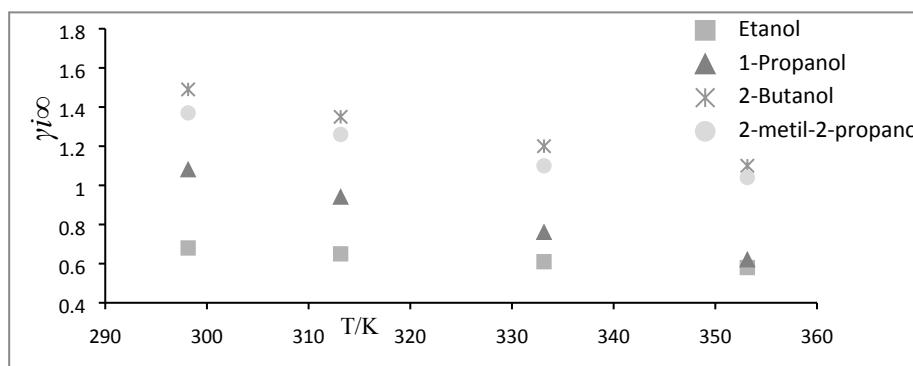
$$\ln(\gamma_i^\infty) = \ln\left(\frac{\rho_s RT}{K_i^\infty P_i^{sat} M_s}\right) - \frac{P_i^{sat}(B_{11} - v_i^0)}{RT} \quad (2)$$

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)	Sóluto 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, et al., 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)	Sólido i			2-Metil-2- Propanol
		Etanol	1-Propanol	2-Butanol	
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, et al., 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	Sólido 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, et al., 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*, 4^a 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