

DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE EM DILUIÇÃO INFINITA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NO LÍQUIDO IÔNICO [BMIM][MESO₄] POR HS-SPME/GC-FID NAS TEMPERATURAS DE 298,15, 313,15, 333,15 E 353,15 K

Valéria Santana ¹; Larissa Abrantes ²; Andrew Milli ³ & Gerson Luiz Vieira Coelho⁴

1. Bolsista de iniciação científica PIBIC, Discente do Curso de Engenharia Química, DEQ/UFRRJ; 2. Discente do Curso de Engenharia Química, DEQ/UFRRJ; 3. Discente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, DEQ/UFRRJ; 4. Professor do IT/DEQ/UFRRJ.

Palavras-chave: Coeficiente de Partição; Coeficiente de Atividade; Líquidos Iônicos.

Introdução

A separação dos componentes de uma mistura é um dos pilares da indústria química. 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. Dentro deste contexto, os líquidos iônicos (LIs) têm se destacado como uma boa alternativa devido a possibilidade de modificação de suas propriedades, facilitando a adaptação à diversos sistemas. Sendo assim, no presente estudo, foi aplicada a técnica headspace-SPME (HS-SPME) para a determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita de quatro álcoois no líquido iônico 1-butil-3-metilimidazol metilsulfato em temperaturas variando entre 298,15 a 353,15 K e os resultados foram comparados com os dados disponíveis na literatura, com o intuito de validar a técnica empregada.

Metodologia

Foram utilizados como solutos o etanol, 1-propanol, 2-butanol, e 3-butanol obtidos na Vetec Química Fina Ltda., todos com alta pureza. O solvente utilizado foi o 1-butil-3-metilsulfato [bmim][CH₃SO₄], purificado por um processo de evaporação a vácuo. Foi utilizada uma fibra de SPME com revestimento de PDMS com espessura de filme de 100 µm adquiridas da Supelco. O cromatógrafo utilizado foi um GC-2010 Shimadzu equipado com um liner específico para SPME acoplado a uma coluna HP-INOWWAX.

A curva de calibração de seis pontos para cada álcool, foi obtida através de repetições da injeção de 1,4 mL das soluções-padrão dos álcoois, 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. Os coeficientes de partição fibra-gás foram determinados para as temperaturas 298,15, 313,15, 333,15 e 353,15K, as mesmas temperaturas testadas em Dobryakov *et al.* (2008). O procedimento constou do preparo de amostras gasosas através da injeção de 1,0 µL da solução de o-xileno com os álcoois estudados em um frasco âmbar com tampa PTFE/silicone de 44 mL. Para a determinação dos tempos de extração, as fibras foram expostas nas 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 298,15K com o auxílio de um banho termostático.

Para a determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita, Y_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 e a temperatura foi controlada utilizando um controlador PID. Aplicou-se ao sistema uma agitação magnética acima de

1500rpm. O tempo de equilíbrio no *headspace* foi determinado através da exposição de 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.

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 para cada álcool foi estabelecido como 30 minutos. Os valores de γ_i^∞ foram determinados utilizando a Equação 1, e após a linearização dos dados, observou-se que os valores obtidos para o coeficiente de correlação R^2 foram maiores do que 0,9944. Os resultados foram comparados com os dados da literatura e estão apresentados na Tabela 1.

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

(1)

Tabela 1 – 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)	Solutos <i>i</i>			
		Etanol	1-Propanol	2-Butanol	3-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, <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

Conclusão

Diante dos resultados obtidos através da aplicação do método HS-SPME/GC/FID nos sistemas estudados, foi possível observar que o 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, devido às interações dos elétrons com cátion(s) e/ou ânion(s) deslocalizado(s) no líquido iônico (Dobryakov *et al.*, 2008). Diante dos resultados, 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, e o líquido iônico pode ser considerado um solvente seletivo para processos de separação.

Referências Bibliográficas

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.

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.