



**Medição de coeficientes de atividade a diluição infinita de
solutos orgânicos em líquidos iônicos por cromatografia gás-
líquido**

Eliana Fernandes Órfão

Relatório Final da Dissertação apresentado à

Escola Superior de Tecnologia e Gestão

Instituto Politécnico de Bragança

para obtenção do grau de Mestre em

Engenharia Química

Setembro 2012

**Medição de coeficientes de atividade a diluição infinita de
solutos orgânicos em líquidos iónicos por cromatografia gás-
líquido**

Eliana Fernandes Órfão

Relatório Final da Dissertação apresentado à

Escola Superior de Tecnologia e Gestão

Instituto Politécnico de Bragança

para obtenção do grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientador:

Professora Maria Olga Ferreira (IPB)

Co-orientador:

Professor Simão Pedro Pinho (IPB)

Professor Vladimír Dohnal (ICT, Praga, República Checa)

Esta Dissertação inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri

Setembro 2012

À minha mana Tatina

Agradecimentos

Este espaço é dedicado àqueles que deram a sua contribuição para que esta dissertação fosse realizada. A todos eles deixo aqui o meu agradecimento sincero.

Em primeiro lugar à Professora Maria Olga Ferreira, pela sua brilhante orientação, pela preocupação, dedicação, estímulo e incentivo, pela disponibilidade e simpatia e por todos os conhecimentos científicos que me transmitiu.

Ao Professor Simão Pinho, pela prontidão e boa disposição com que sempre me recebeu, pelo tema aliciante que me propôs para esta dissertação e por me ter guiado para o ICT.

To Professor Vladimír Dohnal for his teaching, monitoring the experimental work in this thesis, patience, dedication and availability.

To Aleš Blahut for his availability and monitoring. To all the other people of the Laboratory of Physical Chemistry of ICT thanks for the sympathy and the great times. Děkuji!

A todos os professores do IPB, em especial aos do departamento de Tecnologia Química e Biológica que, para além de terem contribuído para a minha formação académica, apresentaram-se sempre disponíveis e transmitiram-me motivação. Admiro imenso o profissionalismo destes docentes, é um orgulho ter-me instruído com eles.

Sou muito grata aos meus pais e irmã pelo incentivo recebido, pelo apoio e preocupação, por tudo o que me proporcionaram e continuam a proporcionar e pela confiança que reservaram em mim.

Por fim quero também agradecer à minha “Dear” Mónia pela preocupação, companheirismo, incentivo e pelos momentos de camaradagem passados na cidade das 100 torres.

Resumo

Na última década, o número de aplicações de líquidos iônicos (LI) tem crescido amplamente, como alternativa verde aos solventes orgânicos voláteis, numa variedade de processos de separação e reação tais como catálise enzimática, absorção, destilação extrativa, etc. Partindo de diferentes combinações de catiões e aniões, os LI poderão ser projetados para terem propriedades físico-químicas adequadas a determinada função. É, porém, reconhecido que, para o projeto de processos químicos, a informação sobre dados termofísicos e de equilíbrio de fases relativos a estes sistemas é ainda insuficiente.

Neste trabalho efetuou-se a determinação experimental dos coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ e dos coeficientes de partição gás-líquido de 30 solutos pertencentes a várias famílias de compostos orgânicos (hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, éteres, ésteres, haloalcanos e compostos contendo o átomo de azoto ou de enxofre) em dois líquidos iônicos, numa gama de temperaturas entre 318,15 e 353,15 K. Para isto, foi aplicada a técnica de cromatografia gás-líquido utilizando como fase estacionária o líquido iônico tris(pentafluoretil) trifluorofosfato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio ([HOemim][FAP]) ou tris(pentafluoretil) trifluorofosfato de 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrolidínio ([mOemPyr][FAP]).

Finalmente, as propriedades molares parciais em excesso (entalpia e entropia), a diluição infinita, foram derivadas a partir da dependência com a temperatura dos valores de γ_1^∞ .

Palavras-chave: Líquidos iônicos, Cromatografia gás-líquido, Coeficientes de atividade

Abstract

In the last decade, the number of applications of ionic liquids (IL) has largely increased, as an environmentally friendly alternative to organic solvents, in a variety of reaction and separation processes such as enzymatic catalysis, absorption, extractive distillation, etc. By combining different cations and anions, IL can be designed to have the appropriate physicochemical properties for a particular task. However, it is acknowledged that for chemical process design there is still a huge lack of thermophysical and phase equilibria data concerning these systems.

In this work, infinite dilution activity coefficients and gas liquid partition coefficients of thirty solutes from various organic families (hydrocarbons, alcohols, ketones, ethers, esters, haloalkanes, and nitrogen- or sulphur- containing compounds) were determined in two selected ionic liquids, in the temperature range from 318.15 to 353.15 K. For this, the gas-liquid chromatography technique was applied using the ionic liquids 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate ([HOemim][FAP]) or 1-(2-methoxyethyl)-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate ([mOemPyr][FAP]) as stationary phase.

Finally, the partial molar excess enthalpy and entropy at infinite dilution were calculated from the analysis of γ_1^∞ temperature dependence.

Keywords: Ionic liquids, Gas-liquid chromatography, Activity coefficients

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Importância e motivação	1
1.2. Objetivos	1
1.3. Estrutura da dissertação.....	2
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Aplicação de líquidos iônicos na indústria química.....	3
2.2. Base de dados experimentais.....	4
2.3. Métodos experimentais	4
2.4. Forças intermoleculares.....	5
2.4.1. Forças ião-ião	5
2.4.2. Forças dipolo-dipolo.....	6
2.4.3. Forças dipolo induzido-dipolo induzido.....	6
2.4.4. Forças dipolo-dipolo induzido.....	7
2.4.5. Ligações de hidrogénio.....	7
3. Conceitos teóricos sobre medição de coeficientes de atividade por CGL	8
3.1. Coeficientes de atividade a diluição infinita	8
3.2. Coeficientes de partição gás-líquido	10
3.3. Contribuições entálpica e entrópica para a energia de Gibbs.....	10
4. Metodologia experimental.....	12
4.1. Substâncias	12
4.2. Equipamento.....	13
4.3. Procedimento.....	13
4.3.1. Preparação da coluna	13

4.3.2. Medição dos tempos de retenção	14
5. Resultados e discussão	16
5.1. Coeficientes de atividade a diluição infinita	16
5.1.1. Líquido iônico [HOemim][FAP]	16
5.1.2. Líquido iônico [mOemPyr][FAP]	18
5.2. Coeficientes de partição gás-líquido	19
5.3. Contribuições entrópica e entálpica para a energia de Gibbs.....	21
5.4. Propriedades termodinâmicas de solução e interações moleculares	23
5.4.1. Líquido iônico [HOemim][FAP]	23
5.4.2. Líquido iônico [mOemPyr][FAP]	26
5.5. Comparação entre LI contendo o anião [FAP] ⁻	28
5.5.1. Seletividade a diluição infinita	30
6. Conclusões e trabalho futuro.....	32
Referências bibliográficas	34

Índice de figuras

Figura 1. Representação de forças dipolo-dipolo.....	6
Figura 2. Representação de forças dipolo induzido-dipolo induzido.....	6
Figura 3. Representação de forças dipolo-dipolo induzido.....	7
Figura 4. Estrutura química do 1 LI [HOemim][FAP].....	12
Figura 5. Estrutura química do LI [mOemPyr][FAP].....	12
Figura 6. Variação dos coeficientes de atividade a diluição infinita com a temperatura, dos solutos com efeito endotérmico mais acentuado no LI [HOemim][FAP]: heptano (◆), octano (■), octeno (▲), ciclohexano (×), metilciclohexano (✱) e etilciclohexano (●).....	23
Figura 7. Variação dos coeficientes de atividade a diluição infinita com a temperatura, dos solutos com efeito exotérmico mais acentuado no LI [HOemim][FAP]: 2,5-dioxahexano (◆), éter diisopropílico (■), éter t-butilmetílico (▲), tetrahydrofurano (×), acetona (✱) e butanona (●).....	24
Figura 8. Variação dos coeficientes de atividade a diluição infinita com a temperatura, dos solutos com efeito endotérmico mais acentuado no LI [mOemPyr][FAP]: metanol (◆), etanol (■), 1-propanol (▲) e 2-propanol (×).	26
Figura 9. Variação dos coeficientes de atividade a diluição infinita com a temperatura, dos solutos com efeito exotérmico mais acentuado no LI [mOemPyr][FAP]: 2,5-dioxahexano (◆), acetato de metilo (■), acetato de etilo (▲), acetona (×), butanona (✱) e carbonato de dimetilo (●).	27
Figura 10. Comparação dos valores de coeficientes de atividade a diluição infinita a T=318.15 K para uma série de solutos seleccionados nos LI [HOemim][FAP] (◆), [mOemPyr][FAP] (■), [P _{6,6,6,14}][FAP] (▲), [N-C ₃ OHPy][FAP] (+), [bmPyr][FAP] (✱) e [COC ₂ mMOR][FAP] (●).	28

Figura 11. Coeficientes de atividade a diluição infinita em função da temperatura do heptano nos LI [HOemim][FAP] (◆), [mOemPyr][FAP] (■), [P_{6,6,6,14}][FAP] (▲), [emim][FAP] (×), [N-C₃OHPy][FAP] (●), [bmPyr][FAP] (✱) e [COC₂mMOR][FAP] (+)..... 29

Figura 12. Coeficientes de atividade a diluição infinita em função da temperatura do benzeno nos LI [HOemim][FAP] (◆), [mOemPyr][FAP] (■), [P_{6,6,6,14}][FAP] (▲), [emim][FAP] (×), [N-C₃OHPy][FAP] (●), [bmPyr][FAP] (✱) e [COC₂mMOR][FAP] (+)..... 29

Figura 13. Coeficientes de atividade a diluição infinita em função da temperatura do metanol nos LI [HOemim][FAP] (◆), [mOemPyr][FAP] (■), [P_{6,6,6,14}][FAP] (▲), [emim][FAP] (×), [N-C₃OHPy][FAP] (●), [bmPyr][FAP] (✱) e [COC₂mMOR][FAP] (+)..... 29

Figura 14. Coeficientes de atividade a diluição infinita em função da temperatura da acetona nos LI [HOemim][FAP] (◆), [mOemPyr][FAP] (■), [N-C₃OHPy][FAP] (●), [bmPyr][FAP] (✱) e [COC₂mMOR][FAP] (+)..... 29

Índice de tabelas

Tabela 1. Comparação de solventes orgânicos com LI. ³	3
Tabela 2. Aplicações dos líquidos iônicos. ³	4
Tabela 3. Dados experimentais relativos à preparação das colunas.	14
Tabela 4. Coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ de solutos orgânicos em [HOemim][FAP], constantes a e b e desvio padrão s do ajuste.	17
Tabela 5. Coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ de solutos orgânicos em [mOemPyr][FAP], constantes a e b e desvio padrão s do ajuste.....	18
Tabela 6. Coeficientes de partição gás-líquido K_L dos solutos orgânicos, em [HOemim][FAP].....	19
Tabela 7. Coeficientes de partição gás-líquido K_L dos solutos orgânicos, em [mOemPyr][FAP].....	20
Tabela 8. Contribuição da energia de Gibbs molar parcial em excesso ($G_1^{E,\infty}$), da entalpia molar parcial em excesso ($H_1^{E,\infty}$) e da entropia molar parcial em excesso ($S_1^{E,\infty}$).	21
Tabela 9. Seletividades S_{12}^∞ e capacidades k_2^∞ a diluição infinita obtidas com os líquidos iônicos [HOemim][FAP], [mOemPyr][FAP], [P _{6,6,6,14}][FAP], [emim][FAP], [bmPyr][FAP], [N-C ₃ OHPy][FAP] e [COC ₂ mMOR][FAP] numa série de pares de solutos selecionados para T=318,15 K.	30
Tabela A1. Base de dados experimentais contendo de valores de γ_1^∞ relativos a líquidos iônicos.....	39
Tabela B1. Valores de pressão de vapor p_1^s , volume molar líquido v_{1L} , coeficientes viriais B_{11} e B_{12} usados no cálculo do coeficiente dos coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ e coeficientes de partição gás-líquido K_L	41
Tabela B2. Valores da massa volúmica em função da temperatura dos LI [HOemim][FAP] e [mOemPyr][FAP] obtidos em ensaios prévios.	46

Tabela C1. Tempos de retenção em minutos obtidos para o líquido iônico [HOemim][FAP] com as duas colunas utilizadas (coluna 1: $\lambda=0,25$, coluna 2: $\lambda=0,35$).....47

Tabela C2. Tempos de retenção em minutos obtidos para o líquido iônico [mOemPyr][FAP] para as duas colunas utilizadas (coluna 1: $\lambda=0,4$, coluna 2: $\lambda=0,25$).....48

Tabela D1. Coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ calculados para o líquido iônico [HOemim][FAP] com as duas colunas utilizadas (coluna 1: $\lambda=0,25$, coluna 2: $\lambda=0,35$).....49

Tabela D2. Coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ calculados para o líquido iônico [mOemPyr][FAP] para as duas colunas utilizadas (coluna 1: $\lambda=0,4$, coluna 2: $\lambda=0,25$).....50

Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades
a	Constante do declive da regressão linear	K
A_3^*	Área de superfície de líquido por grama de suporte sólido	$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$
b	Ordenada na origem da regressão linear	
B_{11}	Segundo coeficiente virial do soluto puro	ml mol^{-1}
B_{12}	Segundo coeficiente virial cruzado da interação soluto gás de transporte	ml mol^{-1}
c_1^G	Concentração de soluto na fase gasosa	g mol^{-1}
c_1^L	Concentração de soluto na fase líquida	g mol^{-1}
F	Fluxo do gás de transporte	ml min^{-1}
$\bar{G}_1^{E,\infty}$	Contribuição da energia de Gibbs molar parcial em excesso	kJ mol^{-1}
$\bar{H}_1^{E,\infty}$	Contribuição da entalpia molar parcial em excesso	kJ mol^{-1}
J_n^m	Compressibilidade da fase móvel	
K_A	Coefficiente de partição para adsorção na interface gás-líquido	cm
K_L	Coefficiente de partição gás-líquido	
k_2^∞	Capacidade a diluição infinita	
m_3	Massa do solvente	g
M_3	Massa molar do solvente	g mol^{-1}
m_s	Massa do suporte sólido	g
p_0	Pressão de saída da coluna	kPa
P	Coefficiente de atividade do soluto na interface gás-líquido	
p_i	Pressão de entrada na coluna	kPa
p_1^s	Pressão de vapor saturado do soluto	kPa
Q	Parâmetro de extrapolação	
R	Constante universal dos gases ideais	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

s	Desvio padrão do ajuste	
$\bar{S}_1^{E,\infty}$	Contribuição da entropia molar parcial em excesso	kJ mol^{-1}
S_{12}^∞	Seletividade a diluição infinita	
T	Temperatura da coluna	K
t_D	Tempo de retenção do componente não retido	min
t_r	Tempo de retenção do soluto	min
v_1^L	Volume molar do soluto puro no estado líquido	ml mol^{-1}
\bar{v}_1^∞	Volume molar parcial do soluto a diluição infinita	ml mol^{-1}
V_3^*	Volume da fase líquida por grama de suporte sólido	ml g^{-1}
V_N	Volume líquido de retenção	ml g^{-1}
V_N^*	Volume de retenção por grama de suporte sólido	ml g^{-1}

Letras gregas

ρ_3	Massa volúmica do soluto	g cm^{-3}
γ_1^∞	Coefficiente de atividade a diluição infinita do soluto 1	
λ	Carga da massa de líquido iónico pela massa de suporte	

Abreviaturas

CGL	Cromatografia gás-líquido
LI	Líquido(s) Iónico(s)
[bmPyr][FAP]	tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de 1-butil-1-metilpirrolidínio
[COC ₂ mMOR][FAP]	tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de 4-(2-metoxietil)-4-metilmorfolínio
[emim][FAP]	tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio
[HOemim][BF ₄]	tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxi-etil)-3-metilimidazólio
[HOemim][FAP]	tris(pentafluoretil) trifluorofosfato de 1-(2-

	hidroxietil)-3-metilimidazolio
[mOemPyr][FAP]	tris(pentafluoretil) trifluorofosfato de 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrolidínio
[mOemPyr][NTf ₂]	bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrolidínio
[N-C ₃ OHPy][FAP]	tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de 1-(3-hidroxipropil)piridínio
[P _{6,6,6,14}][FAP]	tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de trihexil(tetradecil)-fosfónio

1. Introdução

1.1. Importância e motivação

Nos últimos anos, o número de aplicações de líquidos iônicos (LI) na indústria química tem-se multiplicado numa variedade de processos de separação e reação. Existe no entanto ainda informação insuficiente sobre dados termofísicos e de equilíbrio de fases relativos a estes sistemas. O conhecimento dos coeficientes de atividade a diluição infinita de diversos solutos em líquidos iônicos tem um papel importante na análise do seu potencial de utilização num dado processo de separação. Através da sua determinação é possível seleccionar quais os solventes mais adequados para, por exemplo, extrair um dado componente de uma solução.

Relativamente à cromatografia gás-líquido, os LI demonstram ser vantajosos quando usados como fases estacionárias já que possuem boa resistência térmica e pressão de vapor essencialmente nula, além de geralmente apresentarem uma seletividade significativa para um vasto número de moléculas polares e apolares.¹

Neste trabalho serão estudados dois líquidos iônicos para os quais existe ainda pouca informação disponível na literatura. Em comum, possuem o anião tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato que detém algumas propriedades interessantes tais como elevada estabilidade eletroquímica, imiscibilidade com a água (torna o líquido iónico bastante hidrofóbico), estabilidade relativamente à hidrólise e fraca interação com catiões.²

1.2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é o estudo de algumas propriedades termodinâmicas de misturas binárias contendo um composto orgânico volátil e um de dois líquidos iónicos: tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de (2-hidroxi-etil)-3-metilimidazólio ou tris(pentafluoretil) trifluorofosfato de (2-metoxi-etil)-1-metilpirrolidínio.

Para isso, aplicou-se o método de cromatografia gás-líquido utilizando-se como fase móvel 30 solutos de várias famílias de compostos orgânicos incluindo hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, éteres, ésteres, haloalcanos e compostos contendo o átomo de azoto ou

de enxofre e, como fase estacionária, os LI. A medição dos tempos de retenção permitirá calcular em condições de diluição infinita, os coeficientes de atividade e os coeficientes de partição dos solutos e, também, as contribuições entálpica e entrópica para a energia Gibbs molar parcial em excesso, em função da temperatura.

1.3. Estrutura da dissertação

O primeiro capítulo deste trabalho tem como finalidade fornecer uma perspectiva da importância e motivação para a realização do trabalho desenvolvido, bem como, expor e clarificar os objetivos do mesmo.

No segundo capítulo apresenta-se uma revisão das principais aplicações de líquidos iônicos na indústria química. Depois, apresenta-se uma base de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita de solutos orgânicos em vários LI, publicados na literatura e, ainda uma breve descrição dos principais métodos experimentais utilizados para a sua determinação.

No terceiro capítulo apresenta-se uma descrição detalhada dos conceitos teóricos associados à determinação de coeficientes de atividade a diluição infinita por cromatografia gás-líquido.

A descrição pormenorizada do procedimento experimental é conteúdo do quarto capítulo.

Com base na informação experimental obtida, apresentam-se no capítulo 5 os principais resultados (coeficientes de atividade a diluição infinita, coeficientes de partição e contribuições entálpica e entrópica para a energia de Gibbs), efetuando-se uma análise crítica dos mesmos. Adicionalmente, é feita uma discussão comparativa com os resultados existentes na literatura de líquidos iônicos contendo o mesmo anião tris(pentafluoretil) trifluorofosfato [FAP].

Finalmente, no último capítulo, apresentam-se as principais conclusões e sugestões de trabalho futuro.

2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo apresenta-se uma breve revisão sobre as principais aplicações de líquidos iónicos na indústria química. Na secção 2.2. apresenta-se uma base de dados atualizada contendo os dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita de solutos orgânicos em LI publicados na literatura e descrevem-se brevemente os principais métodos experimentais utilizados para a sua determinação. Finalmente, apresenta-se uma secção contendo algumas noções gerais sobre forças intermoleculares.

2.1. Aplicação de líquidos iónicos na indústria química

Recentemente, apresentou-se um trabalho bastante completo sobre a importância dos LI na indústria química.³ Um resumo das principais vantagens e desvantagens da sua utilização, em substituição dos solventes orgânicos, é apresentado na tabela 1.

Um das principais vantagens do uso de LI é poderem funcionar como alternativa “verde” aos solventes orgânicos. Esta designação deve-se ao facto de se reduzir a quantidade de solvente ou catalisador utilizado numa reação química, minimizando assim o risco de contaminação atmosférica e problemas de saúde associados.³ Além disso, quando usados LI como agentes de separação na destilação extrativa, não ficam vestígios deste componente no destilado e, conseqüentemente, os LI podem ser facilmente reciclados.⁴ Na tabela 2 são apresentados exemplos de aplicações destes compostos, em diversas áreas.

Tabela 1. Comparação de solventes orgânicos com LI.³

Propriedade	Solventes Orgânicos	Líquidos Iónicos
Número de solventes	>1000	>1000000
Aplicabilidade	Apenas uma função	Várias funções
Capacidade catalítica	Rara	Comum
Inflamável	Normalmente inflamável	Normalmente não inflamável
Solvatação	Fracamente solvatado	Fortemente solvatado
Custos	Normalmente mais baratos	Tipicamente entre 2 e 100 vezes o custo dos solventes orgânicos
Viscosidade (cP)	0,2-100	22-40000

Tabela 2. Aplicações dos líquidos iônicos.³

Eletroquímica <ul style="list-style-type: none">• Eléttodos em baterias• Painéis solares• Revestimento de material• Células de combustíveis• Eletro-óptica• Propulsão iónica	Solventes e catalisadores <ul style="list-style-type: none">• Síntese• Catálise• Nanoquímica• Química de microondas• Reacções múltiplas e extracções
Usos biológicos <ul style="list-style-type: none">• Processamento de biomassa• Medicamentos• Embalsamento• Cuidados pessoais	Engenharia <ul style="list-style-type: none">• Revestimentos• Lubrificantes• Agentes dispersantes• Plastificantes• Compatibilizadores
Química analítica <ul style="list-style-type: none">• Colunas de cromatografia gasosa• Fase estacionária para HPLC• Matrizes para espectrometria de massa	Química-Física <ul style="list-style-type: none">• Índice de refração• Termodinâmica• Sistemas binários e ternários

É importante referir ainda que várias empresas impulsionaram já a aplicação de líquidos iónicos em diversos processos industriais, como a BASF, Eastman Chemical Company, Institut Français du Pétrole, Degussa, Air products, Central Glass Company, entre outras.³

2.2. Base de dados experimentais

Recentemente, foi publicada uma revisão bibliográfica de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita de solutos orgânicos em LI, válida até Setembro de 2009.⁵ Neste trabalho, fez-se uma atualização acrescentando a informação publicada até julho de 2012. No anexo A encontra-se a base de dados resultante, contendo um total de 47 artigos, a que correspondem 68 líquidos iónicos diferentes.

2.3. Métodos experimentais

Existem vários métodos experimentais descritos na literatura para a determinação dos coeficientes de atividade em diluição infinita, podendo ser classificados como métodos

indiretos e diretos.⁶ Os métodos indiretos incluem as extrapolações feitas a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor e os cálculos a partir de outros dados termodinâmicos, como por exemplo os coeficientes de partição.⁶

Os principais métodos experimentais para a determinação dos coeficientes de atividade a diluição infinita de solutos orgânicos em líquidos iônicos são dois métodos diretos: o método difusor e a cromatografia gás-líquido, sendo este último o mais comum.

O método difusor tem a vantagem de poder ser utilizado para determinar os coeficientes de atividade a diluição infinita de misturas de solventes. Tem como princípio remover um componente diluído de um solvente ou mistura de solventes sob condições isotérmicas, fazendo-se passar um fluxo constante de gás inerte através da mistura. Se se verificar equilíbrio entre as fases e a composição da fase de vapor na célula de medição for registada em função do tempo, é possível utilizar os dados obtidos para determinar o coeficiente de atividade a diluição infinita do componente diluído.⁷

A cromatografia gás-líquido é hoje amplamente aceite como um meio rápido e conveniente para a determinação das interações entre solutos e solventes, permitindo resultados precisos de várias propriedades termodinâmicas.⁶ A maioria dos dados de γ_1^∞ encontrados na literatura são inclusive produzidos a partir desta técnica. Por esta razão, e por ser o método aplicado ao problema em estudo, os conceitos teóricos associados são aprofundados no capítulo 3.

2.4. Forças intermoleculares

Nesta secção descrevem-se os principais tipos de forças intermoleculares relativas aos solutos orgânicos e iões, tendo em consideração a sua estrutura química.

2.4.1. Forças ião-ião

Os compostos iónicos exibem diferenças acentuadas de eletronegatividade. Assim, o que une os catiões e aniões são forças eletrostáticas atrativas entre iões de carga oposta (mais próximos) e repulsiva entre os iões de carga igual (mais afastados).^{8,9}

2.4.2. Forças dipolo-dipolo

Para moléculas com momento dipolar permanente, as atrações dipolo-dipolo provocam a orientação mútua das moléculas de modo a que o pólo positivo de uma se ligue ao pólo negativo de outra. Embora este tipo de ligação seja mais comum em solventes polares, pode também ocorrer em solventes apolares, apesar de neste caso a ligação ser mais fraca.^{8,9}

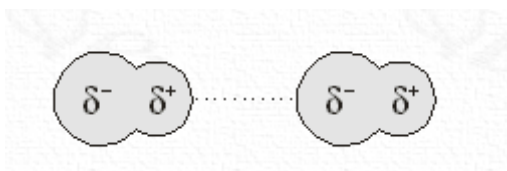


Figura 1. Representação de forças dipolo-dipolo.

2.4.3. Forças dipolo induzido-dipolo induzido

As forças dipolo induzido-dipolo induzido são normalmente mais fracas que as restantes. Este tipo de interação manifesta-se apenas quando as moléculas estão muito próximas umas das outras.

Numa molécula apolar, no instante em que a sua nuvem eletrônica está mais deslocada para uma das extremidades da molécula, forma-se um dipolo temporário, o qual pode induzir dipolos opostos nas moléculas vizinhas. Este fenómeno deve-se ao facto de a carga negativa (ou positiva) numa parte da molécula distorcer a nuvem eletrônica da parte adjacente de outra molécula, causando assim a acumulação de carga oposta, nesta última. Esta propriedade dos eletrões reagirem a um campo elétrico variável denomina-se por polarizabilidade. Esta é mais pronunciada quando os eletrões estão mais afastados do núcleo (ou seja quanto maior o átomo, maior a facilidade de este ser polarizado).^{8,9}

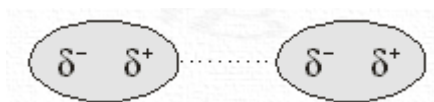


Figura 2. Representação de forças dipolo induzido-dipolo induzido.

2.4.4. Forças dipolo-dipolo induzido

A região polar de uma molécula altera a distribuição de eletrões deformando a nuvem eletrónica numa região apolar de outra molécula, produzindo uma força atrativa entre estes e, conseqüentemente, a formação de dipolos induzidos.

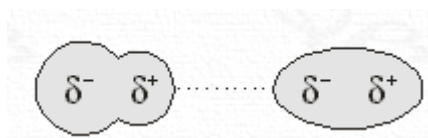


Figura 3. Representação de forças dipolo-dipolo induzido.

2.4.5. Ligações de hidrogénio

Este tipo de ligações forma-se entre átomos de hidrogénio e átomos pequenos, fortemente eletronegativos (oxigénio, flúor e azoto) e pares de eletrões não ligantes noutros átomos eletronegativos da mesma espécie. Quando as ligações de hidrogénio ocorrem na mesma molécula são classificadas como intramoleculares, já no caso em que ocorrem entre moléculas vizinhas são intermoleculares. As forças são tanto mais intensas quanto maior a diferença de eletronegatividade entre o hidrogénio e o átomo a ele ligado e o número de pontes de hidrogénio presentes na molécula.⁸

3. Conceitos teóricos sobre medição de coeficientes de atividade por CGL

O método de cromatografia gás-líquido permite calcular os coeficientes de atividade a diluição infinita de solutos em solventes de elevado ponto de ebulição efetuando a medição de tempos de retenção do soluto numa coluna cromatográfica contendo o solvente como fase estacionária. O tipo de equilíbrio químico comumente observado neste processo é o de partição gás-líquido.⁶ A partir dos dados dos tempos de retenção é possível determinar os coeficientes de atividade a diluição infinita, os coeficientes de partição gás-líquido e as contribuições entálpica e entrópica para a energia de Gibbs de determinado soluto.

3.1. Coeficientes de atividade a diluição infinita

O cálculo dos valores de γ_1^∞ é feito através da seguinte equação:¹⁰

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \left(\frac{RTm_3}{V_N p_1^s M_3} \right) - \left[\frac{(B_{11} - v_1^L) p_1^s}{RT} \right] + \left[\frac{(2B_{12} - \bar{v}_1^\infty) J_3^4 p_0}{RT} \right] \quad (1)$$

onde T é a temperatura da coluna, m_3 e M_3 são a massa e massa molar do solvente, respetivamente, p_1^s é a pressão de vapor saturada do soluto, B_{11} e B_{12} são o segundo coeficiente virial do soluto puro e o segundo coeficiente virial cruzado da interação soluto-gás de transporte, respetivamente, v_1^L e \bar{v}_1^∞ são o volume molar do soluto puro no estado líquido e o volume molar parcial do soluto a diluição infinita, respetivamente, p_0 é a pressão de saída da coluna e V_N é obtido pela equação

$$V_N = J_3^2 F (t_r - t_D) \quad (2)$$

em que t_r é o tempo de retenção do soluto, t_D o tempo de retenção do componente não retido, F é o fluxo do gás de transporte à temperatura e pressão da coluna. O parâmetro J_n^m está relacionado com a compressibilidade da fase móvel e vem definido por:

$$J_n^m = \frac{n}{m} \left[\frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^m - 1}{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^n - 1} \right] \quad (3)$$

em que p_i representa a pressão de entrada na coluna.

O cálculo dos valores de γ_1^∞ através da equação 1 está limitado a situações em que a partição gás-líquido é o único tipo de equilíbrio que influencia a retenção do soluto. Para além deste mecanismo pode também ocorrer o fenómeno da adsorção na interface gás-líquido. A ocorrência destes dois em simultâneo pode ser descrita pela equação seguinte:¹¹

$$V_N^* = V_3^* K_L + A_3^* K_A \quad (4)$$

onde V_N^* é o volume de retenção por grama de suporte sólido, V_3^* o volume da fase líquida por grama de suporte sólido, $K_L = \frac{c^L}{c^G}$ o coeficiente de partição gás-líquido, A_3^* a área de superfície de líquido por grama de suporte sólido e K_A o coeficiente de partição para adsorção na interface gás-líquido. De forma a separar os termos da contribuição de partição e da contribuição de adsorção pode-se dividir a equação 4 por V_3^* ficando:

$$\frac{V_N^*}{V_3^*} = K_L + \frac{A_3^* K_A}{V_3^*} \quad (5)$$

Na extrapolação linear de $\frac{V_N^*}{V_3^*}$ em função de $\frac{1}{V_3^*}$ quando $\frac{1}{V_3^*} \rightarrow 0$, obtém-se o valor de K_L . Alternativamente, esta separação pode ser realizada com os termos γ_1^∞ e λ da seguinte forma:

$$\frac{1}{\gamma_1^\infty} = \frac{P}{\lambda} + Q \quad (6)$$

Os valores dos γ_1^∞ utilizados são os resultantes da equação 1. A carga λ é a razão da massa de líquido iónico pela massa de suporte ($\lambda = \frac{m_3}{m_s}$). O parâmetro Q corresponde à extrapolação feita para $\frac{1}{\lambda} = 0$ no gráfico $\frac{1}{\gamma_1^\infty}$ vs $\frac{1}{\lambda}$ o que equivale a ter-se $\frac{1}{\gamma_1^\infty}(\infty)$ onde os valores de $\gamma_1^\infty(\infty)$ correspondem aos coeficientes de atividade a diluição infinita

corretos. O parâmetro P é identificado como o coeficiente de atividade do soluto na interface gás-líquido.¹⁰

3.2. Coeficientes de partição gás-líquido

O coeficiente de partição gás-líquido K_L para o soluto 1 vem da seguinte expressão:¹⁰

$$\ln K_L = \ln \left(\frac{V_N \rho_3}{m_3} \right) - \left[\frac{(2B_{12} - \bar{v}_1^\infty) J_3^4 p_0}{RT} \right] \quad (7)$$

em que ρ_3 representa a massa volúmica do solvente.

De modo a simplificar os cálculos, não tendo que calcular os valores de K_L para cada coluna e posteriormente fazer-se a média dos valores obtidos para determinar o valor final, rearranjou-se a equação 1 de forma a ficar V_N como variável independente e substituir-se na equação 7, Assim os valores de K_L poderão ser calculados diretamente a partir dos valores de γ_1^∞ , através da equação 8.

$$K_L = \frac{RT \rho_3}{\gamma_1^\infty p_1^s M_3} \exp \left[- \frac{(B_{11} - \bar{v}_1^L) p_1^s}{RT} \right] \quad (8)$$

3.3. Contribuições entálpica e entrópica para a energia de Gibbs

Além do cálculo do coeficiente de atividade e do coeficiente de partição gás-líquido, é interessante analisar, em condições de diluição infinita, a contribuição da entalpia molar parcial em excesso e da entropia molar parcial em excesso para a energia de Gibbs molar parcial em excesso. Essa análise poderá ser feita recorrendo à seguinte relação termodinâmica:

$$\ln \gamma_1^\infty = \frac{\bar{G}_1^{E,\infty}}{RT} = \frac{\bar{H}_1^{E,\infty}}{RT} - \frac{\bar{S}_1^{E,\infty}}{R} \quad (9)$$

Os termos $\bar{H}_1^{E,\infty}$ e $\bar{S}_1^{E,\infty}$ poderão ser obtidos através de uma regressão linear, representando $\ln \gamma_1^\infty$ em função de $\frac{1}{T}$.

$$\ln \gamma_1^\infty = \frac{a}{T} + b \quad (10)$$

A entalpia molar parcial em excesso $\bar{H}_1^{E,\infty} = Ra$ e a entropia $\bar{S}_1^{E,\infty} = -Rb$, a diluição infinita, podem ser obtidas a partir do declive a e da ordenada na origem b da regressão linear.

4. Metodologia experimental

Neste capítulo faz-se uma descrição detalhada de todo o trabalho realizado laboratorialmente.

4.1. Substâncias

De acordo com a descrição dos produtos dada pela Merck, as massas molares dos líquidos iônicos [HOemim][FAP] e [mOemPyr][FAP] são $572,17 \text{ g mol}^{-1}$ e $589,24 \text{ g mol}^{-1}$, respetivamente, a pureza de ambos é de 99% e o teor de água é inferior a 100 ppm. As suas estruturas químicas estão representadas nas figuras 4 e 5.

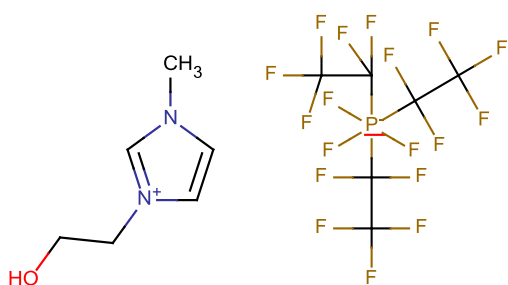


Figura 4. Estrutura química do LI [HOemim][FAP].

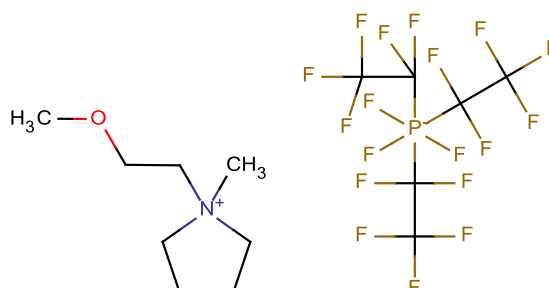


Figura 5. Estrutura química do LI [mOemPyr][FAP].

Os 30 solutos orgânicos possuem elevado grau de pureza, apesar de não ser uma restrição muito importante já que quaisquer impurezas são separadas no decurso do processo cromatográfico.

Como suporte inerte foi utilizado o “Inerton Super” (Lachema, Republica Checa), de granularidade entre 0,125 e 0,160 mm, previamente seco na estufa a 380,15 K, durante cerca de 24 horas.

O diclorometano (Penta, República Checa) utilizado na fase de revestimento do suporte sólido, tal como os solutos orgânicos, possui elevado grau de pureza, sendo o seu teor de água certificado é inferior a 0,02 %. De forma a absorver qualquer humidade existente neste composto utilizou-se um peneiro molecular.

A pureza do azoto usado na fase móvel foi de 0,9999 com um teor de água inferior a 30 ppm.

O soluto usado como componente não retido foi o metano.

4.2. Equipamento

Utilizou-se um cromatógrafo gasoso modelo 6890 Plus Agilent (Agilent Technologies, USA) equipado com um detetor de ionização de chama (FID). Para cada LI foram utilizadas duas colunas de aço inoxidável com 0,61 e 1,22 m, com diâmetro externo de 1 cm e espessura da parede de 1 mm. As amostras de soluto foram injetadas automaticamente através de um injetor 7683 series Agilent.

Os cromatogramas resultantes foram processados através do *software* ChemStation (Agilent Technologies, EUA).

4.3. Procedimento

4.3.1. Preparação da coluna

Começou por se calcular a quantidade de LI necessária de acordo com a carga desejada, λ . Neste trabalho, variou entre 0,25 e 0,40.

A preparação da coluna foi realizada sob atmosfera de ar seco. O suporte inerte misturado com o LI foi disperso na solução de diclorometano, que posteriormente se evaporou lenta e gradualmente através de um sistema de evaporador rotativo a vácuo. Este processo retardou-se por várias horas para assegurar a remoção completa do solvente volátil utilizado.

Recorrendo a um funil encheu-se a coluna, aplicando simultaneamente uma pressão reduzida na saída com o auxílio de uma bomba de membrana. Após esta operação submeteu-se, durante pelo menos dois dias, a um aquecimento gradativo até 363,15 K sob um fluxo moderado de azoto. A quantidade do enchimento da coluna foi medida antes e depois do seu condicionamento.

A quantidade de LI no suporte sólido determinou-se por um processo gravimétrico. Pesou-se cuidadosamente uma dada quantidade de suporte. A partir desse sólido, extraiu-se líquido iónico com várias porções de diclorometano através de um funil de vidro poroso pesado anteriormente. O LI foi retido para o interior de um balão graduado. Seguidamente, depois de o suporte ter sido seco na estufa a 378,15 K foi pesado. O solvente volátil foi então por sua vez lentamente evaporado na atmosfera de azoto e o balão graduado foi pesado novamente.

A massa de LI na amostra obteve-se assim pela diferença medida entre o suporte antes da extração e a massa de LI no extrato. Para cada um dos líquidos iônicos foram utilizadas duas colunas de diferente tamanho e carga de LI, tal como descrito na Tabela 3.

Tabela 3. Dados experimentais relativos à preparação das colunas.

Líquido Iônico	Comprimento (m)	Massa de Líquido Iônico (g)	λ
[HOemim][FAP]	1,22	2,893	0,255
	0,61	1,864	0,349
[mOemPyr][FAP]	0,61	2,107	0,395
	1,22	2,893	0,255

4.3.2. Medição dos tempos de retenção

4.3.2.1. Temperatura

Os ensaios foram efetuados para os seguintes valores de temperatura da coluna: 318,15 K, 323,15 K, 333,15 K, 343,15 K e 353,15 K. A temperatura é medida por um termómetro de resistência de platina calibrado. A incerteza absoluta desta é estimada pelo fabricante como 0,2 K.

4.3.2.2. Caudal da fase móvel

Fixou-se o caudal da fase móvel em 10 ml/min ou 50 ml/min, dependendo da capacidade de retenção do soluto. Os valores de caudal do gás de transporte são determinados através de um medidor de caudal digital (Aalborg DFC 26). Os valores precisos foram determinados com uma incerteza de 0,5 % utilizando-se o método das bolhas de sabão.

4.3.2.3. Queda de pressão na coluna

A pressão de saída, medida por um barómetro eletrónico *online* com incerteza de 0,05 kPa, é igual à pressão atmosférica. A queda de pressão medida pelo cromatógrafo com uma incerteza de 0,5 %, varia com o caudal do gás de transporte, a temperatura e o comprimento da coluna.

4.3.2.4. Amostras

Os solutos foram injetados na coluna na fase de vapor (2,5 µl) exceto o metanol que foi injetado na fase líquida (0,1 µl). A quantidade reduzida injetada justifica-se com o intuito de garantir o estado de diluição infinita.

4.3.2.5. Ensaios

Após ensaios preliminares das medições dos tempos de retenção, estas foram automatizadas para serem executadas em sequência.

A uma dada temperatura, cada experiência foi repetida três vezes, sequencialmente, para assim se estudar a reprodutibilidade.

A precisão na medição do tempo de retenção foi de 0,001 min, numa estimativa realista assume-se que foi de 0,01 minutos.

5. Resultados e discussão

Os tempos de retenção t_r foram determinados para cada um dos 30 solutos selecionados, para cinco valores de temperatura entre 318,15 K e 353,15 K. Os t_r medidos estão tabelados no anexo C. A partir destes dados é possível determinar os coeficientes de atividade a diluição infinita, γ_1^∞ e os coeficientes de partição gás-líquido, K_L dos solutos orgânicos para cada LI. Os dados e propriedades adicionais necessárias para esse cálculo, encontram-se disponíveis no anexo B.

5.1. Coeficientes de atividade a diluição infinita

Os coeficientes de atividade a diluição infinita foram calculados através das equações 1 a 3. Os valores resultantes para cada soluto, coluna e temperatura encontram-se tabelados no anexo D. Nas tabelas 3 e 4 apresentam-se os valores finais médios de γ_1^∞ , dos parâmetros a e b e do desvio padrão s do ajuste da equação 10 obtidos nos ensaios com os LI [HOemim][FAP] e [mOemPyr][FAP], respetivamente.

5.1.1. Líquido iónico [HOemim][FAP]

Os valores absolutos dos tempos de retenção ($t_r - t_D$) obtidos nos ensaios com o líquido iónico [HOemim][FAP] variaram entre 0,4 e 204 minutos, dependendo do soluto, do caudal, da temperatura e da coluna utilizados.

Para o cálculo final dos valores de γ_1^∞ , calculou-se a média entre os valores obtidos nas duas colunas para cada soluto e temperatura. Nos resultados do grupo de solutos dos hidrocarbonetos alifáticos detetaram-se diferenças significativas ao comparar os valores de γ_1^∞ das duas colunas, concluindo-se que ocorria o efeito da adsorção na interface gás-líquido. Assim, para se conseguir os verdadeiros valores dos coeficientes de atividade a diluição infinita destes solutos no LI [HOemim][FAP], aplicou-se a metodologia representada pela equação 6, em vez de se calcular a média.

Tabela 4. Coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ de solutos orgânicos em [HOemim][FAP], constantes a e b e desvio padrão s do ajuste.

Soluto	γ_1^∞					a/K	b	s
	318,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K	353,15 K			
heptano	81,4	73,8	63,4	54,0	48,8	1658	-0,823	0,017
octano	117	107	90,4	78,0	67,7	1745	-0,730	0,005
octeno	44,2	41,6	37,4	33,4	30,3	1211	-0,018	0,003
ciclohexano	29,4	26,7	23,0	19,8	17,7	1629	-1,75	0,011
metilciclohexano	38,4	35,3	29,9	27,0	23,8	1523	-1,15	0,017
etilciclohexano	55,6	51,5	43,7	38,6	33,9	1589	-0,981	0,009
benzeno	1,05	1,06	1,07	1,08	1,10	-145	0,504	0,001
tolueno	1,65	1,65	1,67	1,68	1,69	-88,7	0,777	0,000
etilbenzeno	2,78	2,78	2,77	2,75	2,73	64,7	0,821	0,002
m-xileno	2,66	2,66	2,66	2,65	2,65	15,0	0,932	0,002
metanol	0,700	0,696	0,685	0,676	0,663	173	-0,897	0,002
etanol	0,784	0,777	0,766	0,752	0,734	208	-0,894	0,004
1-propanol	1,13	1,12	1,09	1,05	1,02	352	-0,976	0,004
2-propanol	0,811	0,804	0,792	0,777	0,763	193	-0,815	0,002
2,5-dioxahexano	0,058	0,065	0,079	0,094	0,112	-2102	3,76	0,004
éter diisopropílico	1,31	1,40	1,58	1,76	1,94	-1265	4,25	0,005
éter t-butilmetílico	0,563	0,603	0,683	0,763	0,844	-1299	3,51	0,005
tetrahidrofurano	0,175	0,186	0,211	0,236	0,261	-1289	2,31	0,003
acetato de metilo	0,176	0,185	0,203	0,221	0,241	-1001	1,41	0,002
acetato de etilo	0,237	0,251	0,275	0,300	0,324	-995	1,69	0,003
acetona	0,083	0,088	0,099	0,111	0,123	-1275	1,52	0,003
butanona	0,126	0,133	0,148	0,164	0,181	-1161	1,58	0,001
carbonato de dimetilo	0,145	0,152	0,167	0,182	0,197	-987	1,17	0,002
diclorometano	1,49	1,47	1,43	1,39	1,36	299	-0,54	0,001
clorofórmio	2,42	2,381	2,32	2,26	2,20	295	-0,046	0,001
halotano	2,10	2,10	2,14	2,14	2,16	-95,7	1,04	0,004
tetraclorometano	6,75	6,54	6,17	5,85	5,56	620	-0,039	0,001
nitrometano	0,326	0,328	0,331	0,333	0,336	-92,7	-0,829	0,001
acetronitrilo	0,133	0,139	0,148	0,157	0,166	-708	0,213	0,004
tiofeno	1,07	1,07	1,08	1,08	1,08	-38,4	0,189	0,001

5.1.2. Líquido iônico [mOemPyr][FAP]

Os valores absolutos dos tempos de retenção ($t_r - t_D$) obtidos nos ensaios com o líquido iônico [mOemPyr][FAP] foram mais curtos relativamente aos do LI [HOemim][FAP] variando entre 1,5 e 70 minutos.

Tabela 5. Coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ de solutos orgânicos em [mOemPyr][FAP], constantes a e b e desvio padrão s do ajuste.

Solutos	γ_1^∞					a/K	b	s
	318,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K	353,15 K			
heptano	17,3	16,6	15,3	14,2	13,2	876	0,098	0,001
octano	25,0	23,8	21,6	19,8	18,1	1032	-0,025	0,003
octeno	12,3	11,9	11,2	10,6	10,1	638	0,504	0,001
ciclohexano	8,13	7,82	7,27	6,79	6,37	781	-0,360	0,001
metilciclohexano	10,7	10,2	9,52	8,87	8,32	798	-0,142	0,001
etilciclohexano	15,7	15,0	13,7	12,6	11,6	960	-0,263	0,001
benzeno	0,622	0,630	0,650	0,667	0,680	-295	0,454	0,002
tolueno	0,865	0,877	0,902	0,925	0,947	-292	0,771	0,001
etilbenzeno	1,28	1,29	1,32	1,34	1,36	-196	0,862	0,002
m-xileno	1,21	1,22	1,25	1,27	1,30	-236	0,929	0,000
metanol	2,30	2,17	1,95	1,76	1,60	1164	-2,82	0,001
etanol	2,44	2,30	2,07	1,86	1,68	1193	-2,86	0,003
1-propanol	3,18	2,97	2,62	2,32	2,08	1368	-3,14	0,001
2-propanol	2,60	2,43	2,16	1,93	1,74	1283	-3,08	0,003
2,5-dioxahexano	0,309	0,323	0,349	0,375	0,399	-822	1,41	0,003
éter diisopropílico	3,25	3,25	3,26	3,26	3,26	-10,0	1,21	0,001
éter t-butilmetílico	1,43	1,44	1,47	1,50	1,53	-223	1,05	0,001
tetrahidrofurano	0,474	0,482	0,499	0,515	0,529	-353	0,365	0,001
acetato de metilo	0,354	0,361	0,375	0,389	0,403	-416	0,270	0,001
acetato de etilo	0,454	0,463	0,482	0,498	0,517	-413	0,508	0,001
acetona	0,236	0,241	0,252	0,262	0,272	-457	-0,007	0,001
butanona	0,308	0,315	0,327	0,339	0,350	-408	0,106	0,001
carbonato de dimetilo	0,263	0,271	0,286	0,301	0,315	-581	0,493	0,001
diclorometano	0,985	0,976	0,965	0,954	0,942	140	-0,457	0,001
clorofórmio	1,36	1,35	1,35	1,34	1,33	63,1	0,108	0,002
halotano	1,09	1,10	1,15	1,18	1,21	-359	1,21	0,004
tetraclorometano	3,03	2,99	2,91	2,83	2,77	289	0,199	0,001
nitrometano	0,412	0,410	0,410	0,409	0,406	38,8	-1,01	0,001

Tabela 4. Coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ de solutos orgânicos em [mOemPyr][FAP], constantes a e b e desvio padrão s do ajuste (cont.).

Soluto	γ_1^∞					a/K	b	s
	318,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K	353,15 K			
acetronitrilo	0,286	0,289	0,294	0,299	0,302	-174	-0,704	0,003
tiofeno	0,654	0,662	0,676	0,688	0,701	-219	0,265	0,001

5.2. Coeficientes de partição gás-líquido

Os coeficientes de partição gás-líquido foram calculados a partir da equação 8. Nas tabelas 6 e 7 apresentam-se os valores de K_L , resultantes para os ensaios dos LI [HOemim][FAP] e [mOemPyr][FAP], respectivamente.

Tabela 6. Coeficientes de partição gás-líquido K_L dos solutos orgânicos, em [HOemim][FAP].

Soluto	K_L				
	318,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K	353,15 K
heptano	6,55	5,95	4,80	4,03	3,25
octano	13,1	11,5	8,91	7,01	5,64
octeno	28,6	24,5	18,1	13,9	10,8
ciclohexano	9,31	8,61	7,19	6,14	5,19
metilciclohexano	14,1	12,7	10,5	8,40	7,03
etilciclohexano	30,7	26,7	20,8	16,1	12,8
benzeno	261	217	153	110	81,6
tolueno	498	405	274	190	136
etilbenzeno	788	628	411	278	193
m-xileno	935	743	480	321	221
metanol	266	218	150	106	77,3
etanol	451	362	237	162	114
1-propanol	772	603	384	253	172
2-propanol	551	435	279	186	128
2,5-dioxahexano	6075	4480	2549	1514	932
éter diisopropílico	141	112	72,1	48,3	33,5
éter t-butilmetílico	207	165	109	74,1	52,2
tetrahidrofurano	965	764	490	327	224
acetato de metilo	717	576	382	261	183
acetato de etilo	1118	878	562	372	254
acetona	1486	1177	768	517	358

Tabela 5. Coeficientes de partição gás-líquido K_L dos solutos orgânicos, em [HOemim][FAP] (cont.).

Soluto	K_L				
	318,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K	353,15 K
butanona	2249	1764	1118	732	495
carbonato de dimetilo	2999	2331	1453	942	628
diclorometano	46,7	40,8	31,5	24,9	19,9
clorofórmio	58,9	50,7	38,2	29,4	23,2
halotano	47,1	40,4	29,7	22,6	17,5
tetraclorometano	35,2	30,6	23,5	18,4	14,7
nitrometano	2002	1619	1088	752	534
acetronitrilo	2256	1816	1208	829	584
tiofeno	299	248	175	126	93,3

Tabela 7. Coeficientes de partição gás-líquido K_L dos solutos orgânicos, em [mOemPyr][FAP].

Soluto	K_L				
	318,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K	353,15 K
heptano	27,7	23,8	17,9	13,76	10,83
octano	54,9	46,2	33,4	24,7	18,9
octeno	92,5	76,8	54,1	39,4	29,2
ciclohexano	30,2	26,4	20,4	16,1	12,9
metilciclohexano	45,5	39,3	29,6	22,9	18,0
etilciclohexano	97,6	82,2	59,4	44,2	33,5
benzeno	395	326	226	161	118
tolueno	851	685	454	310	217
etilbenzeno	1537	1211	773	510	348
m-xileno	1853	1453	919	601	405
metanol	72,5	62,6	47,2	36,5	28,7
etanol	130	109	78,8	58,4	44,6
1-propanol	247	204	143	103	75,8
2-propanol	154	129	92,0	67,2	50,4
2,5-dioxahexano	1021	805	516	341	234
éter diisopropílico	50,9	43,0	31,3	23,3	17,8
éter t-butilmetílico	73,2	62,0	45,2	33,8	25,8
tetrahidrofurano	319	265	186	134	99,1
acetato de metilo	321	265	185	133	98,3
acetato de etilo	525	426	287	201	143
acetona	466	387	272	196	145
butanona	823	670	455	318	229

Tabela 6. Coeficientes de partição gás-líquido K_L dos solutos orgânicos, em [mOemPyr][FAP] (cont.).

Solutos	K_L				
	318,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K	353,15 K
carbonato de dimetilo	1478	1175	761	509	352
clorofórmio	94,1	80,0	58,9	44,6	34,4
halotano	81,8	69,2	49,5	36,9	28,0
tetraclorometano	70,4	60,2	44,7	34,0	26,4
nitrometano	1421	1160	788	550	395
acetronitrilo	943	781	547	391	289
tiofeno	439	361	250	178	129

5.3. Contribuições entrópica e entálpica para a energia de Gibbs

A contribuição da entalpia molar parcial em excesso e da entropia molar parcial em excesso, para a energia de Gibbs molar parcial em excesso, em condições de diluição infinita, pode ser estimada através das equações 9 e 10. Na tabela 8 apresentam-se esses valores calculados à temperatura de referência de 323,15 K.

Tabela 8. Contribuição da energia de Gibbs molar parcial em excesso ($\bar{G}_1^{E,\infty}$), da entalpia molar parcial em excesso ($\bar{H}_1^{E,\infty}$) e da entropia molar parcial em excesso ($\bar{S}_1^{E,\infty}$).

Solutos	[HOemim][FAP]			[mOemPyr][FAP]		
	$\bar{G}_1^{E,\infty}$ (kJ mol ⁻¹)	$\bar{H}_1^{E,\infty}$ (kJ mol ⁻¹)	$T_{ref}\bar{S}_1^{E,\infty}$ (kJ mol ⁻¹)	$\bar{G}_1^{E,\infty}$ (kJ mol ⁻¹)	$\bar{H}_1^{E,\infty}$ (kJ mol ⁻¹)	$T_{ref}\bar{S}_1^{E,\infty}$ (kJ mol ⁻¹)
heptano	11,6	13,8	2,2	7,5	7,3	-0,3
octano	12,6	14,5	2,0	8,5	8,6	0,1
octeno	10,0	10,1	0,0	6,7	5,3	-1,4
ciclohexano	8,8	13,5	4,7	5,5	6,5	1,0
metilciclohexano	9,6	12,7	3,1	6,3	6,6	0,4
etilciclohexano	10,6	13,2	2,6	7,3	8,0	0,7
benzeno	0,1	-1,2	-1,4	-1,2	-2,5	-1,2
tolueno	1,4	-0,7	-2,1	-0,4	-2,4	-2,1
etilbenzeno	2,7	0,5	-2,2	0,7	-1,6	-2,3
m-xileno	2,6	0,1	-2,5	0,5	-2,0	-2,5

Tabela 7. Energia de Gibbs molar parcial em excesso ($\bar{G}_1^{E,\infty}$), entalpia molar parcial em excesso ($\bar{H}_1^{E,\infty}$) e entropia molar parcial em excesso ($\bar{S}_1^{E,\infty}$) (cont.).

Soluto	[HOemim][FAP]			[mOemPyr][FAP]		
	$\bar{G}_1^{E,\infty}$ (kJ mol ⁻¹)	$\bar{H}_1^{E,\infty}$ (kJ mol ⁻¹)	$T_{ref}\bar{S}_1^{E,\infty}$ (kJ mol ⁻¹)	$\bar{G}_1^{E,\infty}$ (kJ mol ⁻¹)	$\bar{H}_1^{E,\infty}$ (kJ mol ⁻¹)	$T_{ref}\bar{S}_1^{E,\infty}$ (kJ mol ⁻¹)
metanol	-1,0	1,4	2,4	2,1	9,7	7,6
etanol	-0,7	1,7	2,4	2,2	9,9	7,7
1-propanol	0,3	2,9	2,6	2,9	11,4	8,4
2-propanol	-0,6	1,6	2,2	2,4	10,7	8,3
2,5-dioxa hexano	-7,4	-17,5	-10,1	-3,0	-6,8	-3,8
éter diisopropílico	0,9	-10,5	-11,4	3,2	-0,1	-3,3
éter t-butilmetílico	-1,4	-10,8	-9,4	1,0	-1,9	-2,8
tetrahidrofurano	-4,5	-10,7	-6,2	-2,0	-2,9	-1,0
acetato de metilo	-4,5	-8,3	-3,8	-2,7	-3,5	-0,7
acetato de etilo	-3,7	-8,3	-4,5	-2,1	-3,4	-1,4
acetona	-6,5	-10,6	-4,1	-3,8	-3,8	0,0
butanona	-5,4	-9,7	-4,2	-3,1	-3,4	-0,3
carbonato de dimetilo	-5,1	-8,2	-3,1	-3,5	-4,8	-1,3
diclorometano	1,0	2,5	1,5	-0,1	1,2	1,2
clorofórmio	2,3	2,5	0,1	0,8	0,5	-0,3
halotano	2,0	-0,8	-2,8	0,3	-3,0	-3,3
tetraclorometano	5,0	5,2	0,1	2,9	2,4	-0,5
nitrometano	-3,0	-0,8	2,2	-2,4	0,3	2,7
acetronitrilo	-5,3	-5,9	-0,6	-3,3	-1,4	1,9
tiofeno	0,2	-0,3	-0,5	-1,1	-1,8	-0,7

5.4. Propriedades termodinâmicas de solução e interações moleculares

5.4.1. Líquido iônico [HOemim][FAP]

Como é analisável na tabela 4, a dependência de γ_1^∞ com a temperatura é bastante variável podendo assim predominar tanto os efeitos endotérmico, atérmico ou exotérmico na dissolução dos solutos no LI. As figuras 6 e 7 correspondem à representação gráfica de $\ln \gamma_1^\infty$ em função de $\frac{1}{T}$ para os solutos cujos efeitos endotérmico e exotérmico foram mais pronunciados.

Como seria de esperar, quanto maior a variação dos valores de γ_1^∞ com a temperatura, maior é a magnitude do parâmetro α , sendo positiva quando o valor de γ_1^∞ diminui com o aumento da temperatura e, negativa no caso contrário.

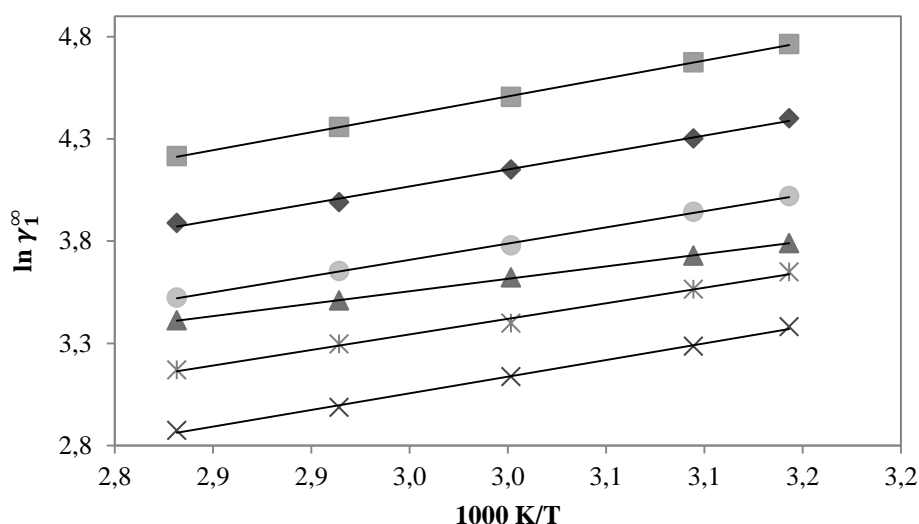


Figura 6. Variação dos coeficientes de atividade a diluição infinita com a temperatura, dos solutos com efeito endotérmico mais acentuado no LI [HOemim][FAP]: heptano (◆), octano (■), octeno (▲), ciclohexano (×), metilciclohexano (*) e etilciclohexano (●).

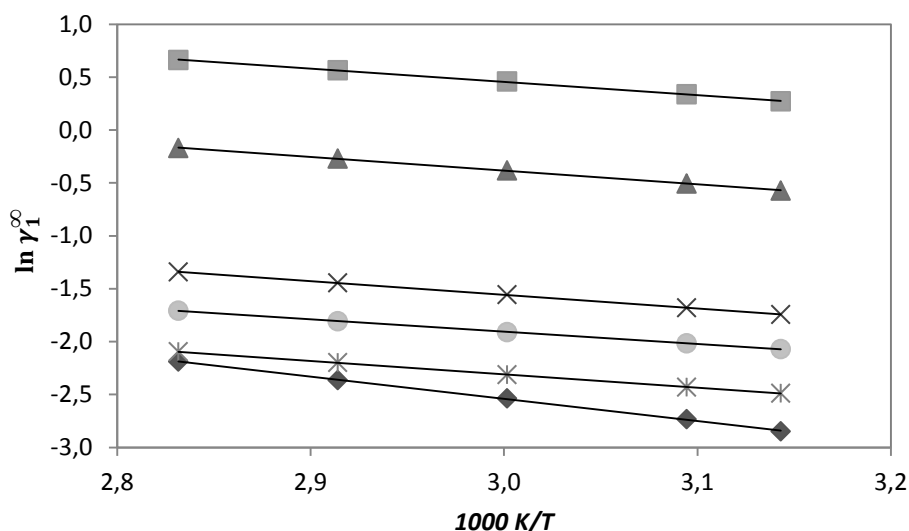


Figura 7. Variação dos coeficientes de atividade a diluição infinita com a temperatura, dos solutos com efeito exotérmico mais acentuado no LI [HOemim][FAP]: 2,5-dioxahexano (◆), éter diisopropílico (■), éter t-butilmetílico (▲), tetrahidrofurano (×), acetona (*) e butanona (●).

Na família dos hidrocarbonetos alifáticos e dos álcoois observa-se que a magnitude dos valores de γ_1^∞ diminui com o aumento da temperatura, conseqüentemente, a entalpia molar parcial em excesso apresenta valores positivos. No caso dos hidrocarbonetos aromáticos, os coeficientes de atividade a diluição infinita do benzeno e tolueno aumentam e os do etilbenzeno e do m-xileno diminuem, porém permanecem quase constantes com a variação da temperatura o que implica valores de $\bar{H}_1^{E,\infty}$ reduzidos. No caso dos haloalcanos apenas a alteração dos valores de γ_1^∞ no halotano é positiva com o aumento da temperatura, mas pouco evidente, tal como acontece com o tiofeno. A magnitude de γ_1^∞ dos restantes solutos aumenta com o aumento da temperatura, correspondendo naturalmente a valores de $\bar{H}_1^{E,\infty}$ negativos.

Os hidrocarbonetos, os haloalcanos, o 1-propanol, o éter diisopropílico e o tiofeno apresentam desvios positivos à idealidade. Os restantes solutos apresentam desvios negativos.

Os hidrocarbonetos alifáticos apresentam valores de γ_1^∞ muito elevados. Este resultado está relacionado com o facto das forças de van der Waals soluto-soluto serem mais fortes que as forças soluto-LI. As forças soluto-LI neste caso são muito fracas já que se tratam de solutos apolares. As forças soluto-soluto dos hidrocarbonetos alifáticos tornam-se mais fortes à medida que o tamanho da molécula aumenta. Assim, quanto

maior o número de carbonos na cadeia alifática mais difícil será as forças soluto-solvente vencerem as forças soluto-soluto. Esta afirmação pode ser confirmada, por exemplo, comparando os valores dos γ_1^∞ do heptano com o octano, verificando-se que o octano é o soluto que possui maior insolubilidade no [HOemim][FAP].

Confrontando os valores de γ_1^∞ do octeno com os do octano observa-se que as interações do hidrocarboneto insaturado com o LI são mais fortes. Também os cicloalcanos apresentam menores desvios à idealidade relativamente aos restantes alifáticos de igual número de átomos de carbono. Por outro lado, os hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixos desvios à idealidade em contraste com os restantes hidrocarbonetos. Estes resultados eram previsíveis já que a introdução de uma ligação dupla cria elétrons polarizáveis, os quais podem interagir com a carga positiva do catião do LI, a ciclização torna a molécula de soluto mais compacta economizando assim a energia requerida para formar a cavidade no LI para acomodar o soluto e ainda porque os elétrons π do anel benzénico podem interagir fortemente com a carga iónica do LI.

Solutos com átomos pequenos e fortemente eletronegativos (oxigénio), como por exemplo os éteres, apresentam valores de $\bar{H}_1^{E,\infty}$ negativos. A explicação para este fato está relacionada com as forças intermoleculares, concluindo-se que se formam pontes de hidrogénio com o LI. O éter diisopropílico tem menor miscibilidade com o LI comparativamente aos restantes éteres. Este fato é consequência da estrutura molecular que possui. O átomo de oxigénio deste éter encontra-se protegido por dois grupos isopropilo, dificultando assim as interações do átomo de oxigénio com o LI.

Para todos os solutos, os valores de K_L diminuem com o aumento da temperatura e aumentam com o aumento do comprimento da cadeia do alcano e do número de radicais nos compostos aromáticos.

Os valores elevados de K_L obtidos para os compostos polares traduzem-se em boas solubilidades dos solutos nos LI e correspondem a baixos valores de γ_1^∞ . Os valores mais altos foram registados para o 2,5-dioxahexano e foi também o soluto que registou o valor mais baixo de γ_1^∞ . Numa situação inversa, os hidrocarbonetos alifáticos apresentam baixos valores de K_L , o que significa que este tipo de solutos se dissolvem dificilmente no LI e, conseqüentemente, correspondem a altos valores de γ_1^∞ .

5.4.2. Líquido iônico [mOemPyr][FAP]

Em geral, os coeficientes de atividade a diluição infinita nos ensaios para cada uma das colunas são consistentes, podendo-se desprezar a hipótese de existir adsorção interfacial.

Estudando as magnitudes do parâmetro a facilmente se constata que a variação de γ_1^∞ do éter diisopropílico e do nitrometano é quase nula com o aumento da temperatura. Já os solutos cujo coeficiente de atividade a diluição infinita apresenta maior dependência com a temperatura são os álcoois (tendo efeito endotérmico), o 2,5-dioxahexano, os ésteres e as cetonas (com efeito exotérmico). As figuras 8 e 9 ilustram o gráfico de $\ln \gamma_1^\infty$ em função de $\frac{1}{T}$ para os solutos cujos efeitos endotérmico e exotérmico foram mais pronunciados.

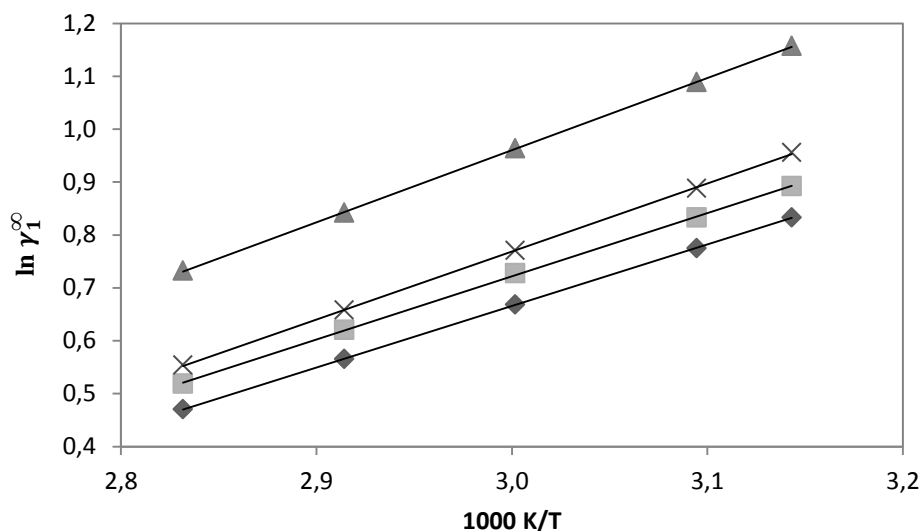


Figura 8. Variação dos coeficientes de atividade a diluição infinita com a temperatura, dos solutos com efeito endotérmico mais acentuado no LI [mOemPyr][FAP]: metanol (◆), etanol (■), 1-propanol (▲) e 2-propanol (×).

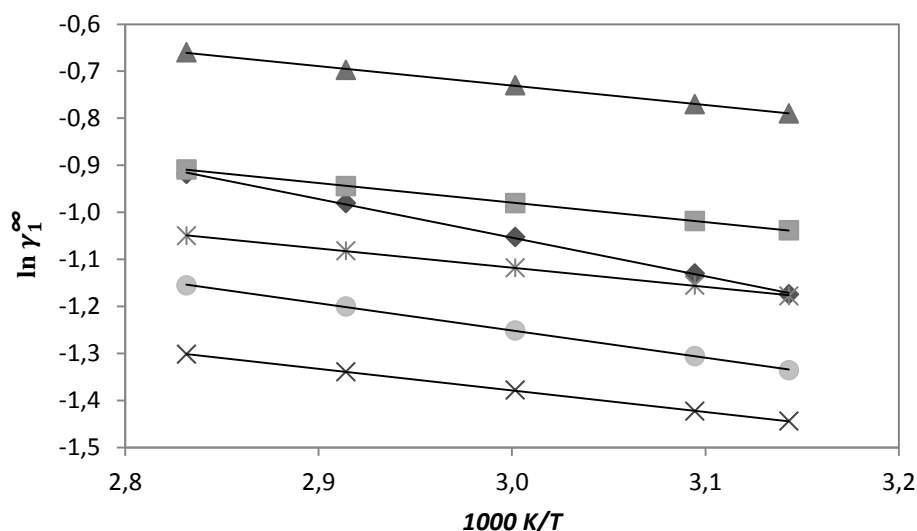


Figura 9. Variação dos coeficientes de atividade a diluição infinita com a temperatura, dos solutos com efeito exotérmico mais acentuado no LI [mOemPyr][FAP]: 2,5-dioxahecano (◆), acetato de metilo (■), acetato de etilo (▲), acetona (×), butanona (*) e carbonato de dimetilo (●).

Analogamente ao [HOemim][FAP], as solubilidades dos hidrocarbonetos alifáticos no [mOemPyr][FAP] são fracas. Mais uma vez foi o octano o soluto que apresentou maiores desvios à idealidade.

Os solutos benzeno, tolueno, 2,5-dioxahecano, tetrahydrofurano, acetato de metilo, acetato de etilo, cetonas, diclorometano, nitrometano, acetonitrilo e tiofeno apresentam desvios negativos relativamente à idealidade. Neste caso, as forças intermoleculares soluto-LI são mais fortes face às forças soluto-soluto.

Os valores positivos elevados obtidos simultaneamente para $\bar{H}_1^{E,\infty}$ e $\bar{S}_1^{E,\infty}$ nos álcoois serão consequência da quebra das pontes de hidrogénio durante o processo de dissolução.

O comportamento do coeficiente de partição gás-liquido deste LI é equivalente ao do LI anterior, porém desta vez é o m-xileno que apresenta valores mais altos.

5.5. Comparação entre LI contendo o anião [FAP]⁻

Confrontando os resultados dos dois LI em estudo, observa-se que valores de γ_1^∞ dos hidrocarbonetos alifáticos são mais elevados para o [HOemim][FAP] que para o [mOemPyr][FAP] porém mais baixos na maioria dos restantes solutos, tal como representado na figura seguinte.

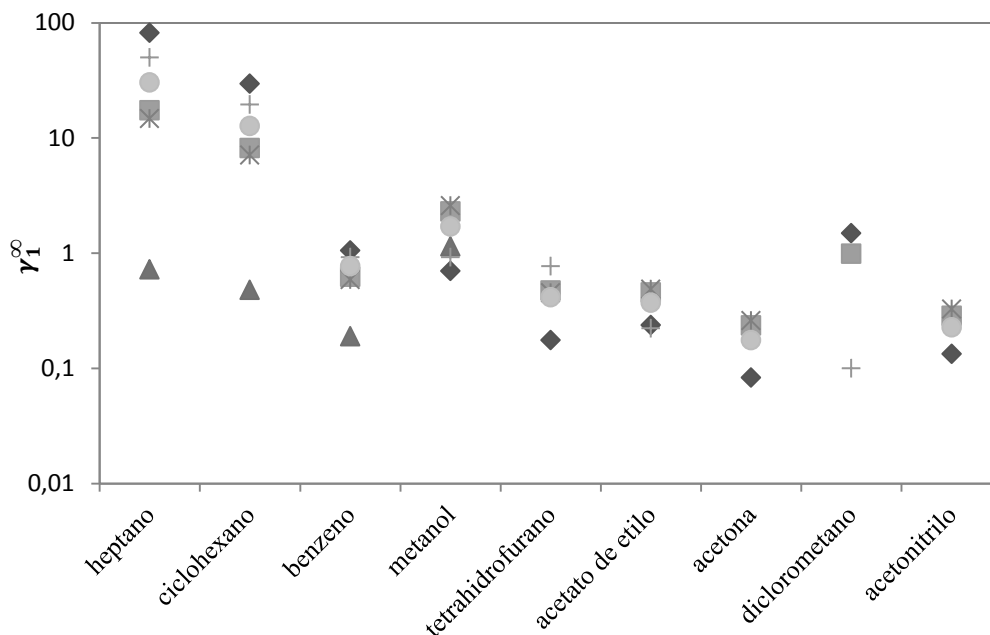


Figura 10. Comparação dos valores de coeficientes de atividade a diluição infinita a T=318,15 K para uma série de solutos selecionados nos LI [HOemim][FAP] (◆), [mOemPyr][FAP] (■), [P_{6,6,6,14}][FAP] (▲), [N-C₃OHPy][FAP] (+), [bmPyr][FAP] (*) e [COC₂mMOR][FAP] (●).

Na literatura foram encontrados trabalhos semelhantes incluindo dados de γ_1^∞ solutos orgânicos em LI contendo o anião [FAP]⁻. Os LI são o tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de trihexil(tetradecil)-fosfônio ([P_{6,6,6,14}][FAP]),¹³ o tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de 1-etil-3metilimidazólio ([emim][FAP]),¹⁴ o tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de 1-butil-1-metilpirrolidínio ([bmPyr][FAP]),¹⁵ tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de 1-(3-hidroxipropil)piridínio ([N-C₃OHPy][FAP])¹⁶ e o tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de 4-(2-metoxietil)-4-metilmorfolínio ([COC₂mMOR][FAP]).⁴ De forma a comparar esses dados com os resultados obtidos neste trabalho foram selecionados alguns solutos das várias famílias de compostos e construíram-se gráficos dos valores de γ_1^∞ em função da temperatura (figuras 11 a 14).

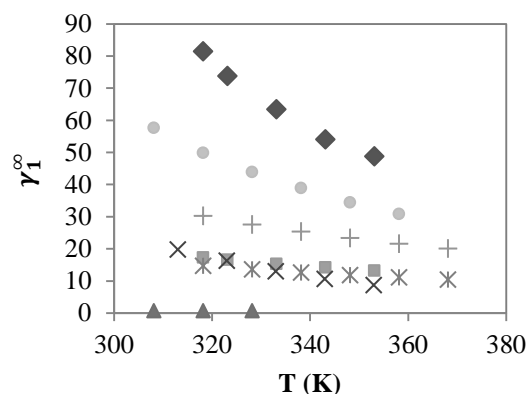


Figura 11. Coeficientes de atividade a diluição infinita em função da temperatura do heptano nos LI [HOemim][FAP] (◆), [mOemPyr][FAP] (■), [P_{6,6,6,14}][FAP] (▲), [emim][FAP] (×), [N-C₃OHPy][FAP] (●), [bmPyr][FAP] (*) e [COC₂mMOR][FAP] (+).

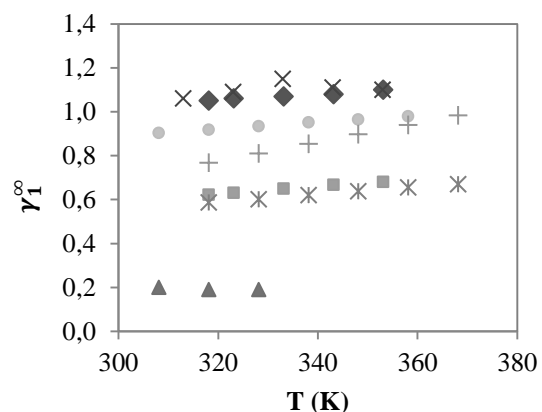


Figura 12. Coeficientes de atividade a diluição infinita em função da temperatura do benzeno nos LI [HOemim][FAP] (◆), [mOemPyr][FAP] (■), [P_{6,6,6,14}][FAP] (▲), [emim][FAP] (×), [N-C₃OHPy][FAP] (●), [bmPyr][FAP] (*) e [COC₂mMOR][FAP] (+).

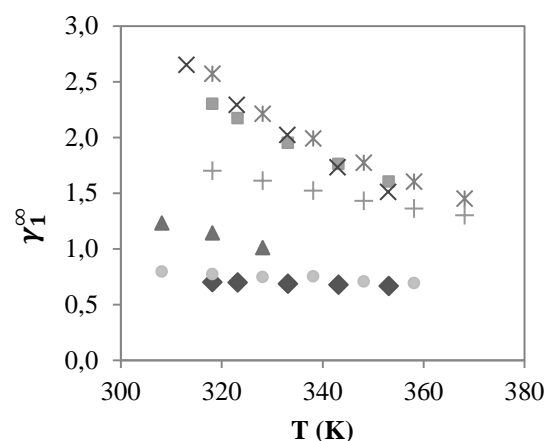


Figura 13. Coeficientes de atividade a diluição infinita em função da temperatura do metanol nos LI [HOemim][FAP] (◆), [mOemPyr][FAP] (■), [P_{6,6,6,14}][FAP] (▲), [emim][FAP] (×), [N-C₃OHPy][FAP] (●), [bmPyr][FAP] (*) e [COC₂mMOR][FAP] (+).

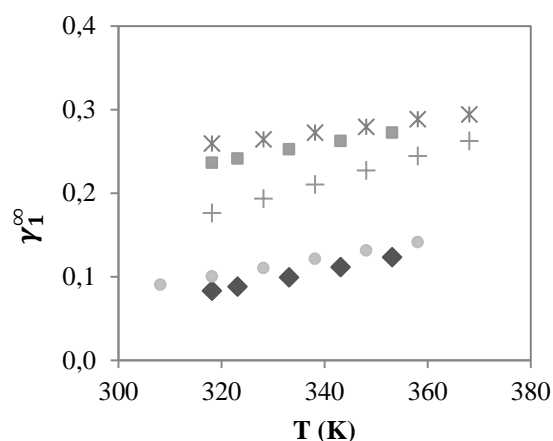


Figura 14. Coeficientes de atividade a diluição infinita em função da temperatura da acetona nos LI [HOemim][FAP] (◆), [mOemPyr][FAP] (■), [N-C₃OHPy][FAP] (●), [bmPyr][FAP] (*) e [COC₂mMOR][FAP] (+).

Ao contrário dos restantes LI, o [P_{6,6,6,14}][FAP] apresenta valores de γ_1^∞ mais baixos nos hidrocarbonetos alifáticos. Uma explicação para este fenómeno prende-se com o facto do catião deste LI possuir uma longa cadeia alquila.

O [mOemPyr][FAP] e o [bmPyr][FAP] são os LI com valores de γ_1^∞ mais próximos, como seria previsível, pois possuem uma estrutura química muito semelhante, substituindo-se um átomo de carbono do [bmPyr][FAP] por um átomo de oxigênio.

5.5.1. Seletividade a diluição infinita

Um parâmetro importante a avaliar na comparação de LI é a seletividade a diluição infinita $S_{12}^\infty = \frac{\gamma_1^\infty}{\gamma_2^\infty}$. A título de exemplo, na tabela 8 apresentam-se os valores de S_{12}^∞ calculados para a separação hidrocarboneto aromático/hidrocarboneto alifático e hidrocarboneto alifático insaturado/hidrocarboneto alifático, à temperatura de 318,15 K, para os LI estudados neste trabalho e os enumerado anteriormente, contendo o anião [FAP] em comum. Para o primeiro par de solutos, acrescentaram-se ainda os dados relativos à seletividade do solvente sulfolano ($C_4H_8SO_2$).¹⁷ Trata-se de um dos solventes mais eficientes utilizados em processos de separação da indústria petroquímica.⁵

Tabela 9. Seletividades S_{12}^∞ e capacidades k_2^∞ a diluição infinita obtidas com os líquidos iônicos [HOemim][FAP], [mOemPyr][FAP], [P_{6,6,6,14}][FAP], [emim][FAP], [bmPyr][FAP], [N-C₃OHPy][FAP] e [COC₂mMOR][FAP] numa série de pares de solutos selecionados para T=318,15 K.

Solvente	S_{12}^∞		k_2^∞	
	ciclohexano (1)/benzeno (2)	octano (1)/octeno (2)	benzeno	octeno
[HOemim][FAP]	28,0	2,65	1,0	0,02
[mOemPyr][FAP]	13,1	2,03	1,6	0,08
[P _{6,6,6,14}][FAP]	2,53	1,23	5,26	1,54
[emim][FAP]	-	1,73	-	0,060
[bmPyr][FAP]	12,1	1,93	1,7	0,090
[N-C ₃ OHPy][FAP]	21,2	2,80	1,1	0,03
[COC ₂ mMOR][FAP]	16,5	2,11	1,3	0,05
C ₄ H ₈ SO ₂	9,03	-	0,43	-

Considerando os dois sistemas apresentados, os LI apresentam claramente maior potencial na separação ciclohexano/benzeno. Comparando os dados de S_{12}^∞ dos LI [HOemim][FAP] e [mOemPyr][FAP] facilmente se observa que o primeiro apresenta maior seletividade face ao segundo. No caso da separação do par octano(1)/octeno(2) apontam-se seletividades próximas. O LI que exhibe valores de S_{12}^∞ mais próximos do

[HOemim][FAP] é o [N-C₃OHPy][FAP]. Os LI [mOemPyr][FAP] e [bmPyr][FAP] apresentaram valores de S_{12}^{∞} semelhantes. Comparando os dados destes dois últimos LI conclui-se que a presença do átomo de oxigênio garante melhor seletividade na separação.

Ao comparar os valores de S_{12}^{∞} dos LI com a seletividade do solvente selecionado verifica-se que a maior parte dos LI selecionados apresentam melhor capacidade de separação.

Outro parâmetro importante a considerar num processo de separação é a capacidade a diluição infinita, $k_2^{\infty} = \frac{1}{\gamma_2^{\infty}}$. Os resultados estão também na tabela 9. Para o soluto benzeno a capacidade de retenção do LI [HOemim][FAP] é mais baixa relativamente os restantes LI mas mais alta que a do solvente sulfolano.

6. Conclusões e trabalho futuro

Neste trabalho foram determinados os coeficientes de atividade a diluição infinita e os coeficientes de partição gás-líquido de 30 solutos (hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, éteres, ésteres, haloalcanos e compostos contendo o átomo de azoto ou de enxofre) nos líquidos iônicos [HOemim][FAP] e [mOemPyr][FAP], através da técnica de cromatografia gás-líquido, para cinco valores de temperatura, entre 318,15 K e 353,15 K. A partir dos dados de γ_1^∞ obtidos em função da temperatura foi possível determinar as contribuições entrópica e entálpica para a energia de Gibbs molar parcial em excesso.

Na análise dos valores obtidos para γ_1^∞ de hidrocarbonetos alifáticos no LI [HOemim][FAP], detetou-se o efeito da adsorção gás-líquido o qual fazia baixar os valores verdadeiros de γ_1^∞ , tendo este efeito sido considerado nos cálculos.

A elevada magnitude dos valores de γ_1^∞ nos hidrocarbonetos alifáticos em ambos os líquidos iônicos, sendo superior no LI [HOemim][FAP], traduz-se em fracas solubilidades. Por outro lado, o soluto que exibiu maior afinidade com o [HOemim][FAP] foi o 2,5-dioxahexano e com o [mOemPyr][FAP] foi a acetona.

Em geral, para uma dada família de solutos, os valores de γ_1^∞ aumentam com o aumento do número de átomos de carbono, o que constitui também um reflexo da interação energética fraca da cadeia alquílica com o líquido iônico.

Na maior parte dos casos, os LI revelam-se bons solventes para moléculas orgânicas polares como os álcoois, cetonas, éteres, ésteres, haloalcanos e compostos contendo o átomo de azoto ou de enxofre. No caso dos compostos aromáticos, a existência de elétrons π no anel provoca um aumento da interação do composto com o LI. Com efeito semelhante, a introdução de uma ligação dupla permite uma interação mais favorável com o catião.

Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os de outros trabalhos publicados para LI contendo o anião [FAP]. Considerando, apenas como exemplo de aplicação, a separação do par ciclohexano/hexano, verifica-se que a utilização dos LI estudados neste trabalho permite a obtenção de valores de seletividade e capacidade promissores.

No decorrer da execução do estado de arte deste tema, verificou-se que atualmente existe ainda uma quantidade reduzida de LI comercializados. Por essa razão, neste trabalho foi também efetuada uma revisão bibliográfica de dados experimentais de

coeficientes de atividade a diluição infinita de solutos orgânicos em LI publicados na literatura. Existindo imensas vantagens na sua utilização, face ao uso de solventes orgânicos e, podendo ser aplicados em várias áreas da indústria, o estudo de novas propriedades dos vários LI é fulcral para o desenvolvimento e evolução deste campo da química.

Referências bibliográficas

- (1) Rosa, J. M. N. Y. *Química: Boletim da Sociedade Portuguesa da Química* **2003**, 29–35.
- (2) EMD Chemicals USA New Ionic Liquids brochures from EMD.
- (3) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 123–150.
- (4) Wlazło, M.; Marciniak, A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, 54, 366–372.
- (5) Marciniak, A. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, 294, 213–233.
- (6) Kojima, K.; Zhang, S.; Hiaki, T. *Fluid Phase Equilibria* **1997**, 131, 145–179.
- (7) Krummen, M.; Gruber, D.; Gmehling, J. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, 2114–2123.
- (8) Carey, F. A. *Organic Chemistry*; Hill, M. G., Ed.; 2006.
- (9) Solomons *Química Orgânica*; S, John Wiley & Sons, I., Ed.; 2000; Vol. 1.
- (10) Conder, C. L. Y. J. R. *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*; Yorker, W. N., Ed.; 1979.
- (11) Martin, R. L. *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society* **1961**, 33, 347–352.
- (12) Blahut, A.; Sobota, M.; Dohnal, V.; Vrbka, P. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, 299, 198–206.
- (13) Letcher, T.; Reddy, P. *Fluid Phase Equilibria* **2005**, 235, 11–17.
- (14) Yan, P. F.; Yang, M.; Liu, X. M.; Liu, Q. S.; Tan, Z. C.; Welz-Biermann, U. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, 55, 2444–2450.

- (15) Domańska, U.; Lukoshko, E. V.; Królikowski, M. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *183*, 261–270.
- (16) Marciniak, A.; Wlazło, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 6990–6994.
- (17) Mollmann, C.; Gmehling, J. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1997**, *42*, 35–40.
- (18) Hiraga, Y.; Endo, W.; Machida, H.; Sato, Y.; Aida, T. M.; Watanabe, M.; Smith, R. L. *The Journal of Supercritical Fluids* **2011**, 1–10.
- (19) Reddy, P.; Chiyen, K. J.; Deenadayalu, N.; Ramjugernath, D. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43*, 1178–1184.
- (20) Yan, P.-F.; Yang, M.; Li, C.-P.; Liu, X.-M.; Tan, Z.-C.; Welz-Biermann, U. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *298*, 287–292.
- (21) Moise, J. C.; Mutelet, F.; Jaubert, J. N.; Grubbs, L. M.; Acree Jr, W. E.; Baker, G. A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 3106–3114.
- (22) Çehreli, S.; Gmehling, J. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *295*, 125–129.
- (23) Marciniak, A.; Wlazło, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *49*, 137–145.
- (24) Marciniak, A.; Wlazło, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *54*, 90–96.
- (25) Marciniak, A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43*, 1446–1452.
- (26) Revelli, A. L.; Mutelet, F.; Jaubert, J. N.; Garcia-Martinez, M.; Sprunger, L. M.; Acree Jr, W. E.; Baker, G. A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 2434–2443.
- (27) Patuszyński, K.; Domańska, U. *The journal of physical chemistry. B* **2011**, *115*, 8207–8215.

- (28) Domańska, U.; Paduszyński, K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42*, 1361–1366.
- (29) Marciniak, A.; Wlazło, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *47*, 382–388.
- (30) Domańska, U.; Marciniak, A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41*, 1350–1355.
- (31) Acree, W. E.; Baker, G. A.; Mutelet, F.; Moise, J.-C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 3688–3697.
- (32) Yan, P.-F.; Liu, Q.-S.; Yang, M.; Liu, X.-M.; Tan, Z.-C.; Welz-Biermann, U. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42*, 1415–1422.
- (33) Gwala, N. V.; Deenadayalu, N.; Tumba, K.; Ramjugernath, D. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42*, 256–261.
- (34) Blahut, A.; Dohnal, V. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 4909–4918.
- (35) Revelli, A.-L.; Mutelet, F.; Jaubert, J.-N. *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216*, 4775–4786.
- (36) Jiao, Z.; Sun, Y.; Yang, Q.; Wang, X. *Fluid Phase Equilibria* **2012**, *325*, 15–19.
- (37) Calvar, N.; Gómez, E.; Domínguez, Á.; Macedo, E. A. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42*, 625–630.
- (38) Olivier, E.; Letcher, T. M.; Naidoo, P.; Ramjugernath, D. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43*, 829–833.
- (39) Shimoyama, Y.; Ikeda, K.; Iwai, Y. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *294*, 241–245.
- (40) Li, Y.; Wang, L.; Feng, Y.; Zhang, C.-Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 10755–10764.

- (41) Olivier, E.; Letcher, T. M.; Naidoo, P.; Ramjugernath, D. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42*, 646–650.
- (42) Tumba, K.; Letcher, T.; Naidoo, P.; Ramjugernath, D. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *49*, 46–53.
- (43) Foco, G.; Bermejo, M. D.; Kotlewska, A. J.; Rantwijk, F. van; Peters, C. J.; Bottini, S. B. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 517–520.
- (44) Feng, Y.; Wang, L.; Li, Y. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 2730–2736.
- (45) Duan, J.-D.; Wang, L.-S.; Jiang, K.; Wang, X.-X. *Fluid Phase Equilibria* **2012**, *328*, 1–8.
- (46) Domańska, U.; Królikowski, M.; Acree, W. E. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43*, 1810–1817.
- (47) Domańska, U.; Marciniak, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 16542–16547.
- (48) Yan, P.-F.; Yang, M.; Liu, X.-M.; Wang, C.; Tan, Z.-C.; Welz-Biermann, U. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42*, 817–822.
- (49) Domańska, U.; Królikowska, M.; Acree, W. E.; Baker, G. a. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43*, 1050–1057.
- (50) Blahut, A.; Dohnal, V.; Vrbka, P. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *47*, 100–108.
- (51) Domańska, U.; Lukoshko, E. V.; Wlazło, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *47*, 389–396.
- (52) Li, Y.; Wang, L.-S.; Zhang, Y. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 1732–1734.

- (53) Tumba, K.; Reddy, P.; Naidoo, P.; Ramjugernath, D. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43*, 670–676.
- (54) Domańska, U.; Królikowska, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 8460–8466.
- (55) Domańska, U.; Marciniak, A.; Królikowska, M.; Arasimowicz, M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 2532–2536.
- (56) Reddy, P.; Gwala, N. V.; Deenadayalu, N.; Ramjugernath, D. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43*, 754–758.
- (57) Domańska, U.; Królikowski, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 7397–7404.
- (58) Domańska, U.; Padiuszyński, K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42*, 707–711.
- (59) Nebig, S.; Gmehling, J. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *294*, 206–212.
- (60) Olivier, E.; Letcher, T. M.; Naidoo, P.; Ramjugernath, D. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42*, 78–83.
- (61) Domańska, U.; Lukoshko, E. V.; Królikowski, M. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *183*, 261–270.
- (62) Yan, P.-F.; Yang, M.; Liu, X.-M.; Liu, Q.-S.; Tan, Z.-C.; Welz-Biermann, U. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 2444–2450.
- (63) Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology. CDATA: Database of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering; FIZ Chemie GmbH: Berlin, Prague, **1991**.

Anexo A. Base de dados experimentais de coeficientes de atividade a diluição infinita de água e vários solutos orgânicos em líquidos iônicos

Tabela A 1. Base de dados experimentais contendo de valores de γ_1^∞ relativos a líquidos iônicos.

Líquido Iônico	Referência
acetato de 1-butil-3-metilimidazólio	18
ammoeng 100	19
bis(oxalato)borato de 1-butil-3-metilimidazólio	20
bis(oxalato)borato de 1-hexil-3-metilimidazólio	20
bis(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio	21
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio	22
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-metoxietil)-1-metilpiperidínio	23
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrodilínio	24
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(3-hidroxipropil)-piridínio	25
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1,3-didecil-2-metilimidazólio	21
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1,3-dimetoximidazólio	26
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-1-metilpiperidínio	27
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etanol-3-metilimidazólio	26
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio	22
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metiletiléter-3-metilimidazólio	26
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-propil-1-metilpiperidínio	28
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 4-(2-metoxietil) 4-metilmorfolínio	29
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 4-metil-n-butilpiridínio	30
bis(trifluorometilsulfonil)imida de decil-(trimetil)amónio	31
bis(trifluorometilsulfonil)imida de metil-(tributil)amónio	31
bis(trifluorometilsulfonil)imida de n-butyl-piridínio	32
bis(trifluorometilsulfonil)imida de n-etil-piridínio	32
bis(trifluorometilsulfonil)imida de n-hexil-piridínio	22
bis(trifluorometilsulfonil)imida de n-pentil-piridínio	32
bis(trifluorometilsulfonil)imida de octil-(trimetil)amónio	31
bis(trifluorometilsulfonil)imida de tetraoctilamónio	31
bis(trifluorometilsulfonil)imida de trioctil-metil-amónio	33
cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	18
dicianimida de 1-(3-cianopropil)-3-metilimidazólio	26
dicianimida de 1-butil-1-metilpirrolidínio	34
dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazólio	35
dietilfosfato de (2-hidroxietil)dimetilamónio	36
dimetilfosfato de 1,3-dimetilimidazólio	35

Tabela A 1. Base de dados experimentais contendo de valores de γ_1^∞ relativos a líquidos iônicos (cont.).

Líquido Iônico	Referência
etilsulfato de 1-etil-piridínio	37
hexafluoroantimonato de 1-butil-3-metilimidazólio	38
hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio	39
hexafluorofosfato de 1-etanol-3-metilimidazólio	35
hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio	40
hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio	40, 41
hexafluorofosfato de trihexil-tetradecilfosfônio	42
metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio	12,21
nitrato de 1-(1-hidroxipropil)-3-metilimidazólio	43
nitrato de 1-butil-3-metilimidazólio	43,44
nitrato de 1-octil-3-metilimidazólio	45
octil sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio	18
tetracianoborato de 1-butil-1-metilpirrolidínio	46
tetracianoborato de 1-decil-3-metilimidazólio	47
tetracianoborato de 1-etil-3-metilimidazólio	48,49,50
tetracianoborato de 1-hexil-3-metilimidazólio	51
tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio	39
tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazólio	52
tetrafluoroborato de 1-etanol-3-metilimidazólio	35
tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazólio	22
tetrafluoroborato de trihexil-tetradecilfosfônio	53
tiocianato de 1-butil-4-metilpiridínio	54
tiocianato de 1-hexil-3-metilimidazólio	55
tiosalicilato de metil-trioctil-amônio	56
tosilato de n-hexil-3-metil-piridínio	57
tosilato de tri-iso-butil-metil-fosfônio	58
trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio	59,22
trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio	60
trifluorometanosulfonato de 1-hexil-3-metilimidazólio	59
trifluorometanosulfonato de 1-octil-3-metilimidazólio	59
tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de 1-(3-hidroxipropil)piridínio	16
tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-butil-1-metilpirrolidínio	61
tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio	62
tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio	21
tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 4-(2-metoxietil)-4-metilmorfolínio	4

Anexo B. Pressão de vapor, volume molar líquido e coeficientes viriais dos solutos e massa volúmica dos LI utilizados neste trabalho

Tabela B 1. Valores de pressão de vapor p_1^s , volume molar líquido v_1^L , coeficientes viriais B_{11} e B_{12} usados no cálculo do coeficiente dos coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ e coeficientes de partição gás-líquido K_L .⁶⁵

Soluto	T/K	p_1^s/kPa	$B_{11}/(\text{ml/mol})$	$B_{12}/(\text{ml/mol})$	$v_1^L/(\text{ml/mol})$
heptano	318,15	15,314	-2401	-110	151
heptano	323,15	18,873	-2287	-105	152
heptano	333,15	28,022	-2082	-96	154
heptano	343,15	40,473	-1906	-87	157
heptano	353,15	57,028	-1752	-78	159
octano	318,15	5,300	-3570	-120	167
octano	323,15	6,713	-3382	-115	169
octano	333,15	10,488	-3049	-104	171
octano	343,15	15,871	-2765	-94	173
octano	353,15	23,337	-2522	-85	175
octeno	318,15	6,409	-3258	-121	162
octeno	323,15	8,066	-3092	-116	163
octeno	333,15	12,458	-2797	-105	165
octeno	343,15	18,659	-2545	-95	167
octeno	353,15	27,188	-2327	-86	169
ciclohexano	318,15	29,977	-1488	-105	111
ciclohexano	323,15	36,234	-1425	-101	112
ciclohexano	333,15	51,886	-1311	-93	114
ciclohexano	343,15	72,502	-1211	-86	115
ciclohexano	353,15	99,097	-1124	-79	117
metilciclohexano	318,15	15,062	-2177	-115	131
metilciclohexano	323,15	18,440	-2074	-110	132
metilciclohexano	333,15	27,048	-1892	-101	134
metilciclohexano	343,15	38,647	-1734	-92	135
metilciclohexano	353,15	53,928	-1597	-85	137
etilciclohexano	318,15	4,730	-1390	-97	145
etilciclohexano	323,15	5,960	-1324	-93	146

Tabela B 1. Valores de pressão de vapor p_1^s , volume molar líquido v_1^L , coeficientes viriais B_{11} e B_{12} usados no cálculo do coeficiente dos coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ e coeficientes de partição gás-líquido K_L (cont.).⁶⁵

Soluto	T/K	p_1^s/kPa	$B_{11}/(\text{ml/mol})$	$B_{12}/(\text{ml/mol})$	$v_1^L/(\text{ml/mol})$
etilciclohexano	333,15	9,225	-1208	-86	147
etilciclohexano	343,15	13,847	-1108	-79	148
etilciclohexano	353,15	20,221	-1021	-73	149
benzeno	318,15	29,813	-1256	-101	92
benzeno	323,15	36,188	-1203	-97	92
benzeno	333,15	52,221	-1109	-90	93
benzeno	343,15	73,472	-1027	-83	94
benzeno	353,15	101,040	-954	-76	96
tolueno	318,15	9,889	-2017	-115	109
tolueno	323,15	12,287	-1923	-110	110
tolueno	333,15	18,531	-1754	-102	111
tolueno	343,15	27,168	-1609	-94	112
tolueno	353,15	38,827	-1483	-86	114
etilbenzeno	318,15	3,688	-2970	-126	126
etilbenzeno	323,15	4,692	-2816	-121	126
etilbenzeno	333,15	7,399	-2545	-111	128
etilbenzeno	343,15	11,301	-2315	-102	129
etilbenzeno	353,15	16,773	-2117	-94	131
m-xileno	318,15	3,248	-3077	-126	126
m-xileno	323,15	4,146	-2916	-121	127
m-xileno	333,15	6,581	-2633	-111	128
m-xileno	343,15	10,111	-2392	-102	129
m-xileno	353,15	15,090	-2186	-94	131
metanol	318,15	44,583	-1763	-50	42
metanol	323,15	55,603	-1588	-48	42
metanol	333,15	84,603	-1305	-44	43
metanol	343,15	125,150	-1088	-41	44
metanol	353,15	180,760	-919	-37	45
etanol	318,15	23,084	-1563	-66	60

Tabela B 1. Valores de pressão de vapor p_1^s , volume molar líquido v_1^L , coeficientes viriais B_{11} e B_{12} usados no cálculo do coeficiente dos coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ e coeficientes de partição gás-líquido K_L (cont.).⁶⁵

Soluto	T/K	p_1^s/kPa	$B_{11}/(\text{ml/mol})$	$B_{12}/(\text{ml/mol})$	$v_1^L/(\text{ml/mol})$
etanol	323,15	29,491	-1442	-63	61
etanol	333,15	46,931	-1239	-58	62
etanol	343,15	72,347	-1077	-53	63
etanol	353,15	108,380	-945	-49	64
1-propanol	318,15	9,262	-1857	-78	77
1-propanol	323,15	12,146	-1721	-75	78
1-propanol	333,15	20,260	-1492	-68	79
1-propanol	343,15	32,645	-1308	-63	80
1-propanol	353,15	50,831	-1158	-57	81
2-propanol	318,15	18,249	-1745	-75	79
2-propanol	323,15	23,668	-1623	-71	80
2-propanol	333,15	38,546	-1414	-65	81
2-propanol	343,15	60,717	-1245	-60	83
2-propanol	353,15	92,560	-1106	-55	84
2,5-dioxahexano	318,15	23,206	-1457	-99	107
2,5-dioxahexano	323,15	28,602	-1395	-95	108
2,5-dioxahexano	333,15	42,516	-1284	-87	110
2,5-dioxahexano	343,15	61,541	-1186	-80	111
2,5-dioxahexano	353,15	86,967	-1100	-73	113
éter diisopropílico	318,15	44,929	-1585	-103	147
éter diisopropílico	323,15	54,051	-1519	-98	148
éter diisopropílico	333,15	76,688	-1400	-89	150
éter diisopropílico	343,15	106,210	-1295	-81	153
éter diisopropílico	353,15	143,920	-1203	-74	155
éter t-butilmetílico	318,15	71,735	-1228	-96	124
éter t-butilmetílico	323,15	85,296	-1179	-92	125
éter t-butilmetílico	333,15	118,470	-1091	-84	127
éter t-butilmetílico	343,15	160,990	-1013	-77	129
éter t-butilmetílico	353,15	214,510	-944	-71	131

Tabela B 1. Valores de pressão de vapor p_1^s , volume molar líquido v_1^L , coeficientes viriais B_{11} e B_{12} usados no cálculo do coeficiente dos coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ e coeficientes de partição gás-líquido K_L (cont.).⁶⁵

Soluto	T/K	p_1^s/kPa	$B_{11}/(\text{ml/mol})$	$B_{12}/(\text{ml/mol})$	$v_1^L/(\text{ml/mol})$
tetrahidrofurano	318,15	48,721	-1031	-93	84
tetrahidrofurano	323,15	58,606	-990	-90	84
tetrahidrofurano	333,15	83,172	-917	-83	86
tetrahidrofurano	343,15	115,280	-852	-77	87
tetrahidrofurano	353,15	156,410	-794	-71	88
acetato de metilo	318,15	65,698	-1191	-81	82
acetato de metilo	323,15	79,211	-1142	-77	83
acetato de metilo	333,15	112,880	-1054	-71	84
acetato de metilo	343,15	157,030	-977	-65	86
acetato de metilo	353,15	212,400	-908	-60	87
acetato de etilo	318,15	30,939	-1604	-91	101
acetato de etilo	323,15	37,921	-1537	-87	102
acetato de etilo	333,15	55,723	-1417	-79	104
acetato de etilo	343,15	79,713	-1311	-73	105
acetato de etilo	353,15	111,310	-1217	-66	107
acetona	318,15	68,376	-1521	-69	76
acetona	323,15	81,987	-1439	-66	77
acetona	333,15	115,680	-1294	-60	78
acetona	343,15	159,530	-1169	-55	80
acetona	353,15	215,310	-1062	-50	81
butanona	318,15	29,106	-1876	-82	93
butanona	323,15	35,549	-1777	-79	93
butanona	333,15	51,913	-1602	72	95
butanona	343,15	73,869	-1451	-66	96
butanona	353,15	102,680	-1320	-60	98
carbonato de dimetilo	318,15	18,766	-1437	-94	87
carbonato de dimetilo	323,15	23,272	-1372	-90	88

Tabela B 1. Valores de pressão de vapor p_1^s , volume molar líquido v_1^L , coeficientes viriais B_{11} e B_{12} usados no cálculo do coeficiente dos coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ e coeficientes de partição gás-líquido K_L (cont.).⁶⁵

Soluto	T/K	p_1^s/kPa	$B_{11}/(\text{ml/mol})$	$B_{12}/(\text{ml/mol})$	$v_1^L/(\text{ml/mol})$
carbonato de dimetilo	333,15	34,967	-1255	-83	89
carbonato de dimetilo	343,15	51,063	-1154	-76	90
carbonato de dimetilo	353,15	72,675	-1065	-70	91
diclorometano	318,15	119,680	-726	-80	66
diclorometano	323,15	141,600	-699	-77	67
diclorometano	333,15	194,850	-649	-71	68
diclorometano	343,15	262,570	-605	-66	69
diclorometano	353,15	347,120	-565	-61	70
clorofórmio	318,15	57,916	-1011	-87	83
clorofórmio	323,15	69,341	-969	-84	83
clorofórmio	333,15	97,535	-893	-77	84
clorofórmio	343,15	133,860	-827	-71	86
clorofórmio	353,15	180,260	-769	-65	87
halotano	318,15	84,522	-1135	-86	110
halotano	323,15	100,410	-1088	-82	110
halotano	333,15	139,140	-1003	-75	112
halotano	343,15	188,574	-928	-68	114
halotano	353,15	250,505	-862	-62	116
tetraclorometano	318,15	34,546	-1405	-99	99
tetraclorometano	323,15	41,620	-1343	-94	100
tetraclorometano	333,15	59,239	-1232	-87	101
tetraclorometano	343,15	82,323	-1136	-80	103
tetraclorometano	353,15	111,920	-1051	-73	104
nitrometano	318,15	12,550	-3401	-68	55
nitrometano	323,15	15,640	-3104	-65	56
nitrometano	333,15	23,740	-2613	-60	56
nitrometano	343,15	35,037	-2229	-55	57

Tabela B 1. Valores de pressão de vapor p_1^s , volume molar líquido v_1^L , coeficientes viriais B_{11} e B_{12} usados no cálculo do coeficiente dos coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ e coeficientes de partição gás-líquido K_L (cont.).⁶⁵

Soluto	T/K	p_1^s/kPa	$B_{11}/(\text{ml/mol})$	$B_{12}/(\text{ml/mol})$	$v_1^L/(\text{ml/mol})$
nitrometano	353,15	50,419	-1923	-50	58
nitrometano	353,15	50,419	-1923	-50	58
acetronitrilo	318,15	27,927	-3854	-65	54
acetronitrilo	323,15	33,801	-3484	-63	55
acetronitrilo	333,15	49,062	-2881	-57	56
acetronitrilo	343,15	69,512	-2417	-52	57
acetronitrilo	353,15	96,354	-2054	-47	58
tiofeno	318,15	25,461	-1272	-97	81
tiofeno	323,15	31,055	-1216	-94	82
tiofeno	333,15	45,231	-1115	-87	83
tiofeno	343,15	64,194	-1028	-80	84
tiofeno	353,15	89,008	-952	-74	85

Tabela B 2. Valores da massa volúmica em função da temperatura dos LI [HOemim][FAP] e [mOemPyr][FAP] obtidos em ensaios prévios.

Líquido Iônico	$\rho_3 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$					
	298,15K	318,15K	323,15K	333,15K	343,15K	353,15K
[HOemim][FAP]	1,770	1,742	1,736	1,724	1,713	1,701
[mOemPyr][FAP]	1,630	1,609	1,603	1,592	1,581	1,571

Anexo C. Tempos de retenção obtidos em cada uma das colunas utilizadas

Tabela C 1. Tempos de retenção em minutos obtidos para o líquido iônico [HOemim][FAP] com as duas colunas utilizadas (coluna 1: $\lambda=0,25$, coluna 2: $\lambda=0,35$).

Soluto	t_r									
	318,15 K		323,15 K		333,15 K		343,15 K		353,15 K	
	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2
heptano	3,16	1,61	2,96	1,50	2,65	1,33	2,41	1,20	2,22	1,10
octano	4,33	2,28	3,93	2,06	3,32	1,71	2,88	1,48	2,57	1,30
octeno	6,68	3,76	5,87	3,28	4,67	2,57	3,86	2,09	3,28	1,75
ciclohexano	3,64	1,88	3,40	1,75	3,02	1,54	2,72	1,38	2,50	1,26
metilciclohexano	4,39	2,33	4,04	2,13	3,47	1,82	3,06	1,58	2,74	1,41
etilciclohexano	6,94	3,92	6,15	3,46	4,95	2,76	4,13	2,26	3,54	1,92
benzeno	39,4	23,9	32,7	19,8	23,0	13,9	16,7	10,1	12,5	7,49
tolueno	16,9	45,6	13,7	36,9	9,21	24,69	6,41	17,0	4,61	12,2
etilbenzeno	26,9	16,4	21,2	13,1	13,8	8,48	9,34	5,71	6,51	3,97
m-xileno	32,2	19,6	25,5	15,4	16,3	9,81	10,9	6,50	7,49	4,46
metanol	9,35	24,7	7,66	20,1	5,29	13,8	3,80	9,82	2,83	7,22
etanol	15,7	41,4	12,5	33,0	8,23	21,5	5,65	14,6	4,01	10,3
1-propanol	26,5	16,3	20,6	12,6	13,0	7,92	8,58	5,19	5,87	3,54
2-propanol	19,0	50,3	14,9	39,6	9,55	25,2	6,40	16,7	4,45	11,5
2,5-dioxahexano	205	126	150	92,2	83,6	51,4	49,2	30,1	29,9	18,2
éter diisopropílico	22,2	13,3	17,8	10,6	11,8	6,97	8,32	4,84	6,15	3,52
éter t-butilmetílico	31,6	19,0	25,4	15,2	16,9	10,1	11,8	6,98	8,64	5,05
tetrahidrofurano	33,6	20,2	26,3	15,9	16,7	10,1	11,1	6,70	7,60	4,59
acetato de metilo	25,1	15,2	20,0	12,1	13,1	7,89	8,93	5,35	6,28	3,75
acetato de etilo	38,1	23,2	29,6	18,3	18,8	11,6	12,4	7,60	8,46	5,17
acetona	50,5	31,1	39,8	24,5	25,5	15,7	17,1	10,4	11,8	7,16
butanona	77,5	47,2	60,1	36,6	37,5	22,8	24,3	14,7	16,3	9,81
carbonato de dimetilo	103	62,5	79,0	48,3	48,5	29,7	31,1	19,0	20,5	12,5
diclorometano	8,53	4,97	7,59	4,40	6,13	3,51	5,09	2,88	4,32	2,41
clorofórmio	10,2	6,06	8,94	5,28	7,02	4,10	5,69	3,27	4,74	2,68
halotano	8,50	4,99	7,45	4,37	5,87	3,40	4,78	2,73	4,01	2,25
tetraclorometano	6,93	1,75	6,19	3,88	5,04	3,45	4,23	2,78	3,64	2,30
nitrometano	67,9	41,9	54,1	33,8	36,1	22,4	24,6	15,3	17,3	10,7
acetronitrilo	77,8	47,4	62,1	37,7	40,6	24,6	27,5	16,6	19,2	11,6
tiofeno	44,5	27,3	36,8	22,5	25,9	15,8	18,8	11,4	14,0	8,49

Tabela C 2. Tempos de retenção em minutos obtidos para o líquido iônico [mOemPyr][FAP] para as duas colunas utilizadas (coluna 1: $\lambda=0,4$, coluna 2: $\lambda=0,25$).

Soluto	t_r									
	318,15 K		323,15 K		333,15 K		343,15 K		353,15 K	
	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2
heptano	3,88	3,88	3,42	6,82	2,72	10,95	2,23	4,17	1,88	5,85
octano	6,82	10,4	5,79	8,97	4,31	6,81	3,34	5,36	2,66	4,46
octeno	10,9	16,4	9,09	13,81	6,50	9,98	4,85	7,56	3,73	5,89
ciclohexano	4,17	6,50	3,71	5,83	3,00	4,79	2,48	4,05	2,10	3,52
metilciclohexano	5,85	9,02	5,07	7,93	3,93	6,25	3,15	5,11	2,59	4,27
etilciclohexano	11,5	17,0	9,72	14,5	7,07	10,8	5,38	8,27	4,18	6,53
benzeno	44,4	63,6	36,2	52,5	24,8	36,1	17,5	25,6	12,8	19,1
tolueno	22,3	32,2	17,8	25,9	11,6	17,0	7,88	11,5	5,49	8,09
etilbenzeno	40,3	57,8	31,4	45,4	19,7	28,7	12,8	18,7	8,63	12,7
m-xileno	48,2	69,5	37,4	54,4	23,3	33,9	15,1	21,9	10,0	14,7
metanol	8,91	13,3	7,71	11,6	5,89	9,01	4,63	7,20	3,73	5,91
etanol	14,9	23,0	12,5	19,4	8,99	14,0	6,75	10,6	5,22	8,4
1-propanol	28,0	41,4	23,0	34,2	16,1	23,7	11,5	17,1	8,57	12,7
2-propanol	17,9	25,9	14,8	21,9	10,5	15,8	7,79	11,7	5,92	9,03
2,5-dioxaheptano	27,0	38,4	21,2	30,2	13,3	19,2	8,68	12,7	5,88	8,67
éter diisopropílico	6,46	9,81	5,49	8,47	4,10	6,48	3,20	5,15	2,57	4,23
éter t-butilmetílico	8,97	13,3	7,63	11,4	5,68	8,59	4,36	6,69	3,45	5,39
tetrahidrofurano	8,59	12,4	7,10	10,2	4,94	7,18	3,53	5,20	2,61	3,89
acetato de metilo	36,2	52,7	29,7	43,4	20,4	30,0	14,6	21,6	10,7	16,1
acetato de etilo	59,1	19,9	47,4	16,1	31,5	10,8	21,7	7,58	15,5	5,43
acetona	52,5	17,8	43,1	14,7	29,8	10,3	21,3	7,45	15,7	5,52
butanona	21,8	31,3	17,6	25,3	11,7	17,0	8,10	11,8	5,77	8,45
carbonato de dimetilo	38,8	55,7	30,7	44,1	19,5	28,3	12,8	18,8	8,73	12,9
diclorometano	7,87	11,7	6,87	10,3	5,32	8,03	4,23	6,48	3,44	5,36
clorofórmio	11,3	16,5	9,66	14,1	7,18	10,6	5,50	8,28	4,33	6,65
halotano	9,88	14,5	8,42	12,4	6,23	9,29	4,76	7,21	3,74	5,79
tetraclorometano	8,59	12,8	7,35	11,1	5,54	8,54	4,33	6,75	3,46	5,50
nitrometano	37,3	54,0	30,2	43,9	20,1	29,5	13,8	20,4	9,81	14,5
acetronitrilo	24,5	36,5	20,2	30,1	13,9	20,8	9,83	14,8	7,15	10,8
tiofeno	49,6	16,6	40,2	13,7	27,4	9,45	19,4	6,74	14,06	4,94

Anexo D. Coeficientes de atividade a diluição infinita obtidos em cada uma das colunas utilizadas

Tabela D 1. Coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ calculados para o líquido iônico [HOemim][FAP] com as duas colunas utilizadas (coluna 1: $\lambda=0,25$, coluna 2: $\lambda=0,35$).

Soluto	γ_1^∞									
	318,15 K		323,15 K		333,15 K		343,15 K		353,15 K	
	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2
heptano	56,8	61,8	53,1	57,4	46,7	50,3	41,6	44,3	37,1	39,6
octano	87,8	94,1	81,7	87,1	71,4	75,7	62,8	66,3	55,8	58,6
octeno	36,8	38,5	35,0	36,6	31,8	33,1	29,1	30,1	26,7	27,6
ciclohexano	21,7	23,4	20,4	21,8	18,1	19,2	16,3	17,1	14,7	15,4
metilciclohexano	30,3	32,2	28,5	30,1	25,4	26,5	22,8	23,8	20,6	21,4
etilciclohexano	47,4	49,3	44,2	46,0	39,0	40,1	34,5	35,5	30,7	31,5
benzeno	1,05	1,05	1,05	1,06	1,07	1,08	1,08	1,09	1,10	1,10
tolueno	1,66	1,63	1,67	1,64	1,68	1,65	1,70	1,66	1,71	1,67
etilbenzeno	2,74	2,82	2,76	2,80	2,74	2,79	2,72	2,77	2,70	2,75
m-xileno	2,65	2,67	2,63	2,68	2,64	2,69	2,63	2,68	2,62	2,67
metanol	0,707	0,693	0,703	0,690	0,693	0,678	0,683	0,669	0,670	0,656
etanol	0,788	0,780	0,780	0,774	0,768	0,763	0,757	0,746	0,739	0,728
1-propanol	1,12	1,15	1,11	1,13	1,08	1,10	1,04	1,06	1,01	1,03
2-propanol	0,817	0,805	0,810	0,798	0,798	0,786	0,784	0,771	0,770	0,757
2,5-dioxahexano	0,0570	0,0590	0,0640	0,0650	0,0780	0,0790	0,0930	0,0950	0,111	0,113
éter diisopropílico	1,30	1,32	1,38	1,41	1,56	1,59	1,75	1,77	1,92	1,95
éter t-butilmetílico	0,558	0,568	0,598	0,607	0,678	0,688	0,759	0,768	0,838	0,849
tetrahidrofurano	0,173	0,176	0,185	0,188	0,209	0,213	0,233	0,238	0,259	0,263
acetato de metilo	0,175	0,178	0,184	0,187	0,201	0,205	0,219	0,223	0,239	0,243
acetato de etilo	0,234	0,241	0,249	0,253	0,272	0,277	0,297	0,302	0,321	0,327
acetona	0,082	0,084	0,088	0,089	0,099	0,1	0,11	0,112	0,122	0,124
butanona	0,125	0,127	0,132	0,134	0,148	0,149	0,163	0,165	0,179	0,182
carbonato de dimetilo	0,143	0,146	0,151	0,153	0,166	0,168	0,18	0,183	0,195	0,198
diclorometano	1,48	1,51	1,46	1,48	1,42	1,44	1,38	1,40	1,35	1,37
clorofórmio	2,40	2,44	2,37	2,39	2,31	2,33	2,25	2,27	2,19	2,22
halotano	2,08	2,13	2,08	2,12	2,12	2,15	2,13	2,16	2,15	2,18
tetraclorometano	6,62	6,88	6,42	6,66	6,06	6,28	5,74	5,96	5,46	5,67
nitrometano	0,323	0,329	0,327	0,329	0,328	0,333	0,332	0,335	0,334	0,337
acetonitrilo	0,132	0,134	0,138	0,14	0,147	0,149	0,156	0,159	0,165	0,167
tiofeno	1,06	1,08	1,07	1,08	1,07	1,08	1,08	1,09	1,08	1,09

Tabela D 2. Coeficientes de atividade a diluição infinita γ_1^∞ calculados para o líquido iônico [mOemPyr][FAP] para as duas colunas utilizadas (coluna 1: $\lambda=0,4$, coluna 2: $\lambda=0,25$).

Soluto	γ_1^∞									
	318,15 K		323,15 K		333,15 K		343,15 K		353,15 K	
	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 1	Col. 2
heptano	17,3	17,2	16,6	16,5	15,3	15,3	14,1	14,2	13,2	13,1
octano	25,1	25,0	23,8	23,7	21,6	21,7	19,8	19,9	18,2	18,0
octeno	12,3	12,3	12,0	11,9	11,2	11,2	10,6	10,6	10,1	10,1
ciclohexano	8,13	8,13	7,82	7,81	7,25	7,28	6,77	6,80	6,37	6,37
metilciclohexano	10,7	10,7	10,2	10,2	9,50	9,55	8,86	8,88	8,30	8,33
etilciclohexano	15,7	15,7	15,0	15,0	13,7	13,7	12,5	12,6	11,6	11,7
benzeno	0,620	0,624	0,628	0,632	0,647	0,652	0,664	0,671	0,682	0,679
tolueno	0,869	0,862	0,881	0,873	0,904	0,899	0,926	0,923	0,948	0,946
etilbenzeno	1,29	1,27	1,30	1,29	1,33	1,31	1,35	1,34	1,36	1,36
m-xileno	1,21	1,20	1,23	1,21	1,25	1,24	1,27	1,27	1,30	1,30
metanol	2,31	2,30	2,18	2,16	1,96	1,94	1,78	1,75	1,62	1,59
etanol	2,49	2,39	2,36	2,25	2,10	2,04	1,90	1,83	1,71	1,64
1-propanol	3,21	3,15	3,01	2,93	2,63	2,60	2,33	2,31	2,08	2,07
2-propanol	2,59	2,61	2,43	2,43	2,16	2,16	1,92	1,94	1,74	1,75
2,5-dioxahexano	0,309	0,309	0,322	0,323	0,349	0,348	0,376	0,373	0,40	0,398
éter diisopropílico	3,23	3,28	3,24	3,27	3,25	3,27	3,25	3,27	3,25	3,27
éter t-butilmetílico	1,41	1,44	1,44	1,45	1,47	1,48	1,49	1,51	1,52	1,54
tetrahidrofurano	0,475	0,474	0,482	0,483	0,498	0,499	0,517	0,514	0,53	0,528
acetato de metilo	0,354	0,354	0,361	0,361	0,375	0,376	0,389	0,389	0,405	0,401
acetato de etilo	0,45	0,457	0,46	0,466	0,478	0,485	0,496	0,501	0,513	0,52
acetona	0,235	0,237	0,241	0,242	0,251	0,253	0,261	0,263	0,271	0,274
butanona	0,31	0,307	0,316	0,314	0,329	0,326	0,34	0,338	0,351	0,349
carbonato de dimetilo	0,264	0,262	0,272	0,270	0,287	0,285	0,303	0,30	0,316	0,314
diclorometano	0,984	0,986	0,975	0,977	0,962	0,968	0,95	0,958	0,942	0,942
clorofórmio	1,35	1,36	1,35	1,36	1,34	1,36	1,33	1,35	1,32	1,34
halotano	1,09	1,09	1,10	1,10	1,15	1,15	1,17	1,18	1,21	1,22
tetraclorometano	3,02	3,04	2,97	3,00	2,89	2,92	2,82	2,85	2,75	2,79
nitrometano	0,416	0,408	0,414	0,407	0,413	0,406	0,413	0,405	0,409	0,404
acetronitrilo	0,293	0,279	0,296	0,283	0,30	0,288	0,304	0,294	0,306	0,297
tiofeno	0,648	0,66	0,657	0,667	0,67	0,681	0,682	0,694	0,695	0,707