

# PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE LÍQUIDO IÔNICO + ÁLCOOIS

Bruno Luiz Santos Souza, Heloisa Emi Hoga, Ricardo Belchior Torres  
Engenharia Química, Centro Universitário FEI  
Bruno\_luiz30@hotmail.com, belchior@fei.edu.br

**Resumo:** Esse estudo tem como objetivo a determinação experimental de dados de densidade, de sistemas líquidos binários contendo o líquido iônico lactato de n-butilamônio + etanol, e + propanol, como uma função da composição, a diferentes temperaturas e à pressão ambiente. Esses resultados experimentais foram usados para calcular algumas propriedades volumétricas. O projeto proposto encontra-se em estado de não concluído devido a pandemia do COVID-19.

## 1. Introdução

Valores experimentais de grandezas excesso são importantes, tendo em vista que elas ajudam a tentar compreender efeitos estruturais, físicos e químicos presentes em sistemas líquidos.

As grandezas excesso de misturas líquidas são esperadas como sendo consequência de vários fatores, tais como: interações específicas entre os componentes de mesma espécie (autoassociação) e aquelas entre moléculas diferentes (complexo de solvatação, devido às ligações de hidrogênio); efeitos estruturais, bem como, a mudança de acomodação intersticial entre as moléculas e o volume livre entre eles; e interações físicas (devido a interação do tipo Van der Waals). Sendo assim, torna-se necessário estudar separadamente a contribuição desses efeitos através de um estudo sistemático de dados termodinâmicos de soluções binárias líquidas [1]. Dentre as grandezas excesso, o volume molar excesso (VEm) é uma das mais difíceis de se prever e é uma das mais importantes, tendo em vista que o seu comportamento está associado não somente às forças de interação, mas também aos efeitos estruturais [1]. O presente estudo tem como objetivo a determinação experimental de dados de densidade, de sistemas líquidos binários contendo o líquido iônico + álcoois como uma função da composição, a diferentes temperaturas e à pressão ambiente e calcular algumas propriedades volumétricas, dentre elas, o volume molar excesso, os volumes molares aparentes, os volumes parciais molares, os volumes parciais molares à diluição infinita, e os volumes parciais molares excesso à diluição infinita.

## 2. Metodologia

Os reagentes que foram usados para a síntese do líquido iônico lactato de n-butilamônio são o ácido láctico (marca Sigma-Aldrich, pureza > 0,855) e a n-butilamina (marca Merck, pureza > 0,990). Para o primeiro sistema binário estudado foi utilizado o etanol (marca Merck, pureza > 0,995). Primeiramente foi realizado o sistema teste de água+etanol. Onde a água utilizada foi a água ultrapura Milli-Q.

Para as medidas de densidade foram utilizados um densímetro fabricado pela Anton Paar (Modelo DMA

4500). Para a preparação das amostras foi utilizada uma balança analítica da SHIMADZU AUY Series (modelo AUY220) com precisão de  $\pm 0.0001\text{g}$ .

As medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram realizadas no Instituto de Química da Unesp, Campus de Araraquara, utilizando um Espectrômetro Avance III 600 HD. Para constatar os grupos funcionais do líquido iônico, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) seria realizada no Centro de Laboratórios de Química da FEI, utilizando o espectrômetro de FTIR da Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700.

O volume molar em excesso fora calculado, pela equação 1 apresentada na seção 2.1 e corrigido pela equação 2, a partir das densidades do L.I e do álcool obtidas experimentalmente a diferentes temperaturas.

## 2.1 Fórmulas

O volume molar em excesso é calculado a partir da densidade dos componentes puros e das respectivas soluções conforme a equação 1 e ajustado por um polinômio do tipo Redlich-Kister [2] (eq.2):

$$V_m^E = x_1 M_1 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (1)$$

$$V_m^E = x_1 (1 - x_1) \sum_{j=0}^4 A_j (2x_1 - 1)^j \quad (2)$$

O desvio padrão será determinado pela equação 3, na qual N é o número de dados experimentais e n é a ordem do polinômio.

$$\sigma = \left[ \frac{\sum \{V_{Exp}^E - V_{TE0}^E\}^2}{(N - n)} \right]^{1/2} \quad (3)$$

## 3. Resultados

### 3.1 Sistema teste Água + Etanol

A metodologia foi testada através do estudo do volume molar excesso do sistema (água + etanol) a fim de se adaptar com o equipamento.

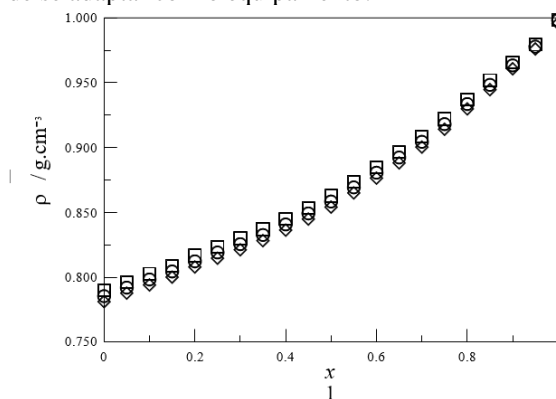


Figura 1-Medidas de densidade, em função da composição, do sistema {x1 água + (1-x1) etanol}: □ 293,15 K, ○ 298,15 K, ◇ 303,15 K.

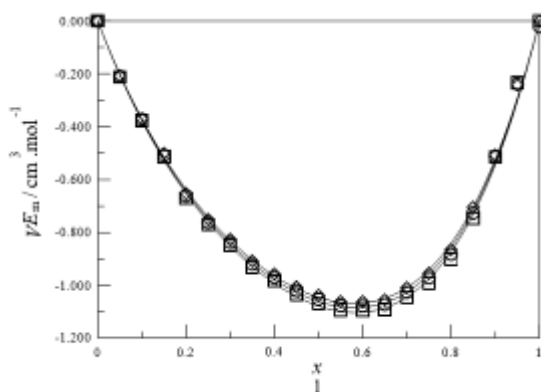


Figura 2- Volume molar excesso, em função da composição, do sistema {x1 água + (1-x1) etanol}: □ 293,15 K, ○ 298,15 K, ◇ 303,15 K.

As linhas sólidas representam a correlação pela equação Redlich-Kister.

### 3.2 Líquido iônico + Etanol

A comprovação da formação da estrutura do lactato de n-butilamônio foi feita de maneira qualitativa, por meio de análises por RMN. A figura 8 apresenta o espectro de RMN- H1 do LI lactato de n-butilamônio, com uma pureza de 96,50% (como é um isômero, foi somado os dois picos marcados)

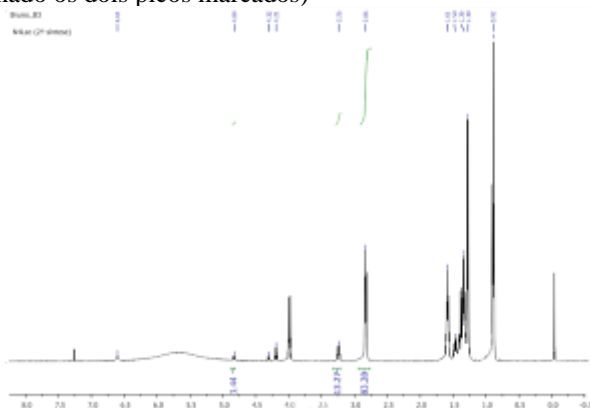


Figura 3-Espectro de RMN-H<sup>1</sup> da lactato de n-butilamônio

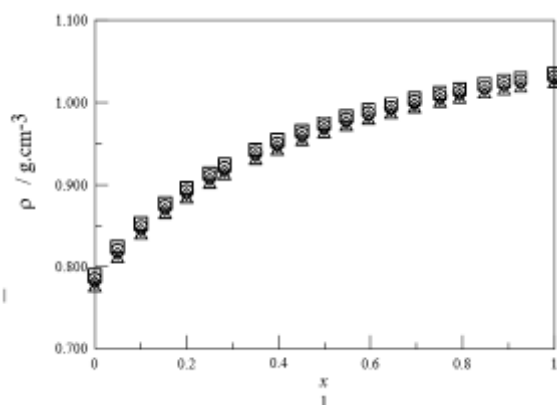


Figura 4-Medidas de densidade, em função da composição, do sistema {x1 lactato de n- butilamônio + (1-x1) etanol}:{x1 água + (1-x1) etanol}: □ 293,15 K, ○ 298,15 K, ◇ 303,15 K.

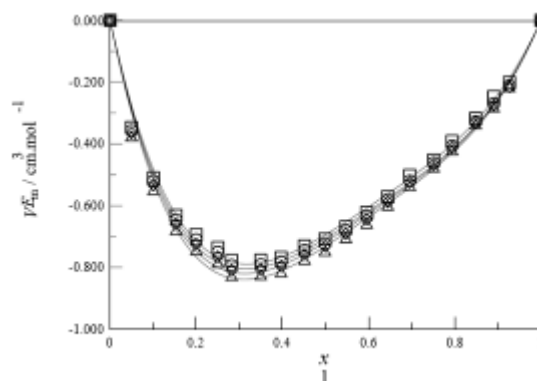


Figura 5-Volume molar excesso, em função da composição, do sistema {x1 lactato de n- butilamônio + (1-x1) etanol}:□ 293,15 K, ○ 298,15 K, ◇ 303,15 K.

As linhas sólidas representam a correlação pela equação Redlich-Kister.

### 4. Conclusões

À diferentes temperaturas e à pressão atmosférica com esses dados, foi calculado o volume molar excesso, e outras propriedades volumétricas, também.

O próximo passo possui a finalidade de verificar as possíveis interações intermoleculares existentes entre o LI e os álcoois, seria realizada análises por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono e hidrogênio de todos os sistemas binários líquidos e, também, análise de Karl Fischer para quantificar a quantidade de água presente nas amostras do líquido iônico. Outro sistema binário contendo propanol seria realizado.

As lacunas desse projeto se dão, infelizmente, devido a pandemia do COVID-19 que implicou na paralisação momentânea desse projeto.

### 5. Referências

- [1] BITTENCOURT, S.S.; HOGA, H.E.; TORRES, R.B.; D'ANGELO, J.V.H. Thermodynamic properties of binary mixtures of n-butylammonium-based ionic liquids with ethanol at T = (293.15- 313.15) K. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.135, p. 2519-2539, 2019.
- [2] REDLICH, O.; KISTER, T. Algebraic representation of thermodynamics properties and the classification of solutions. Industrial & Engineering Chemistry, v. 40, p. 345-348, 1948.

Aluno de IC do Centro Universitário FEI (PIBIC-FEI). Projeto com vigência de 05/19 a 07/20.