

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DO SISTEMA LI + ÁLCOOIS

Robert Lunkez Fernandes¹, Heloisa Emi Hoga²

^{1,2} Centro Universitário FEI

robert.lunkez@live.com, heloisa.hoga@gmail.com

Resumo: Estudo de propriedades espectroscópicas e termodinâmicas do sistema líquido contendo o líquido iônico (LI) metanoato de *n*-butilamônio (1) + alcoóis (2) (etanol, 1-butanol e 1-pentanol) a cinco diferentes temperaturas. As grandezas excesso estudadas são: o volume molar excesso (V_m^E), o desvio da viscosidade ($\Delta\eta$), a energia de Gibbs de ativação excesso (ΔG^{*E}) e o desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$).

1. Introdução

Propriedades físico-químicas e termodinâmicas de sistemas são imprescindíveis em projetos industriais e para a evolução da ciência, por exemplo, estimar as dimensões de equipamentos. As propriedades em excesso quantificam o desvio que o sistema real sofre em comparação ao ideal devido às interações existentes entre as espécies na solução [1].

LIs possuem ponto de fusão abaixo de 100°C, baixa pressão de vapor e estabilidade química. As mudanças na sua estrutura iônica alteram suas propriedades, possibilitando uma otimização nas suas características sendo chamados também de *designer solvents* [2].

2. Metodologia

Os reagentes utilizados foram 1-pentanol (pureza >99%, Sigma-Aldrich), 1-butanol (pureza >99%, MERCK), etanol (pureza >99%, MERCK) e o LI metanoato de *n*-butilamônio (pureza >99%, 0,32% água). Para as medidas de densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade (η), utilizou-se um Analisador de Densidade e Velocidade do Som (Modelo DSA 5000) e um Viscosímetro Stabinger (Modelo SVM 3000), ambos fabricados pela Anton Paar.

A síntese do LI foi realizada pelo método de neutralização ácido-base, utilizando o ácido metanóico (pureza > 99%, MERCK) e a *n*-butilamina (pureza > 99%, MERCK). A caracterização foi comprovada por RMN e FTIR e o teor de água, por Karl Fischer.

3. Resultados e discussões

As propriedades excesso foram calculadas usando as equações 1-4 e o comportamento dessas grandezas pode ser observado na Figura 1.

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

$$\Delta\eta = \eta - (\eta_1 \cdot x_1 + \eta_2 \cdot x_2) \quad (2)$$

$$\Delta G^{*E} = R \cdot T \cdot \left[\ln\left(\frac{\eta \cdot V}{\eta_2 \cdot V_2}\right) - x_1 \cdot \ln\left(\frac{\eta_1 \cdot V_1}{\eta_2 \cdot V_2}\right) \right] \quad (3)$$

$$\Delta\kappa_s = \frac{1}{\rho \cdot u^2} - \left(\frac{1}{\rho_1 \cdot u_1^2} \cdot x_1 + \frac{1}{\rho_2 \cdot u_2^2} \cdot x_2\right) \quad (4)$$

onde ρ , M , η , u , x e V são a densidade, massa molar, viscosidade, velocidade do som, fração molar e o volume molar da solução. R é a constante universal dos gases e T a temperatura na qual o sistema se encontra.

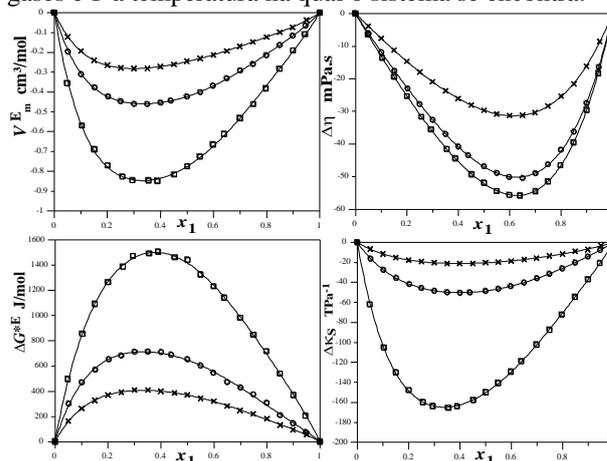


Figura 1 – Propriedades em excesso em função de x_1 a 25°C. 1-pentanol (x), 1-butanol (o), etanol (□).

O comportamento do V_m^E e $\Delta\kappa_s$ foi negativo, i.e., há uma contração do volume da solução, a qual é menos compressiva do que a ideal devido aos empacotamentos entre o álcool e o LI. Em relação ao $\Delta\eta$, o sistema com etanol atingiu os maiores desvios, uma vez que este álcool é o mais autoassociativo, dificultando as interações químicas com a outra espécie na solução. Já os valores de ΔG^{*E} foram todos positivos, indicando interações fortes entre o álcool e o LI. O sistema com etanol obteve o maior desvio e com 1-pentanol, o menor.

4. Conclusões

Todas as propriedades excesso obtiveram valores negativos da idealidade, exceto ΔG^{*E} , sugerindo interações intermoleculares fortes, essencialmente efeitos estruturais. As interações físicas predominam.

5. Referências

- [1] R. B. Torres; A. A. Morandim-Giannetti; G. V. Olivieri, AIChE Annual Meeting, 2014
- [2] A. C. Franzoi *et al.*, Química Nova, v. 34, p. 1042-1050, 2011

Agradecimentos

Às instituições FEI, UNESP e ao IPEI pela realização das medidas ou empréstimo de equipamentos.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 05/17 a 04/18.