



Estudo do comportamento da viscosidade de soluções aquosas de líquidos iônicos derivados da dietanolamina e ácidos carboxílicos

Alessandra Hoerning¹, Fernando A.P. Voll², Marcos L. Corazza³

¹Universidade Federal do Paraná (alessandrah@hotmail.com)

²Universidade Federal do Paraná (fernando_voll@yahoo.com.br)

³Universidade Federal do Paraná (corazza@ufpr.br)

Resumo

O conhecimento de algumas propriedades termofísicas são fundamentais para projeto de evaporadores visando a reciclagem dos líquidos iônicos (LI). Para avaliação do comportamento reológico dos líquidos iônicos puros e suas soluções aquosas foi utilizado um viscosímetro de cilindros concêntricos, na faixa de temperatura de 293,15-323,15 K e frações mássicas de LI de 0,25-1. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, já que os modelos propostos para viscosidade foram capazes de descrever adequadamente a mistura de água com os 04 LIs estudados. A viscosidade diminui com o aumento da cadeia aniônica. Sendo o 2HDEAA o mais viscoso e o 2HDEAPe o menos viscoso. Os quatro LIs apresentam comportamento semelhante quando adicionado água ao sistema. A adição de apenas 15% de água ao LI puro ocasiona uma redução de aproximadamente 90% no valor da viscosidade. Verifica-se também que acima de 323,15 K os 04 LIs apresentam viscosidades relativamente próximas entre si.

Palavras-chave: Líquido iônico. Água. Viscosidade.

Área Temática: Tecnologias ambientais.

Study of the viscosity behavior of aqueous solutions of ionic liquids derived from diethanolamine and carboxylic acids

Abstract

The knowledge of some thermophysical properties are fundamental for the design of evaporators for the recycling of ionic liquids (LI). To evaluate the rheological behavior of the pure ionic liquids and their aqueous solutions, a concentric cylinder viscometer was used, in the temperature range of 293.15-323.15 K and mass fractions of LI of 0.25-1. The results obtained were very satisfactory, since the models proposed for viscosity were able to adequately describe the water mixture with the 04 LIs studied. The viscosity decreases with increasing anionic chain. The 2HDEAA being the most viscous and the 2HDEAP is the least viscous. The four LIs exhibit similar behavior when water is added to the system. The addition of only 15% water to the pure LI causes a reduction of approximately 90% in the viscosity value. It is also seen that above 323.15 K the 04 LIs have viscosities relatively close to each other.

Key words: Ionic liquid. Water. Viscosity.

Theme Area: Environmental technologies.



1 Introdução

O grande interesse por líquido iônico (LI) reside no fato de possuírem várias propriedades bastante atrativas, tais como baixa pressão de vapor, estabilidade térmica e química, baixa ou nenhuma inflamabilidade, alta condutividade iônica, uma ampla janela de potencial eletroquímico e, ainda, a capacidade de atuarem como catalisadores e de serem reciclados e reutilizados (ANDRADE, 2009). O fato do LI ser não volátil, além de apresentar estabilidade térmica e química, oferece condições de ser reciclado e reutilizado.

Praticamente todos os líquidos iônicos (LI) conhecidos são relativamente viscosos, apenas alguns deles exibem uma viscosidade (μ) abaixo de 20 cP a 25 ° C (BILLARD et al., 2011), e outros podem chegar a 10⁵ cP (ANDRADE, 2009). A viscosidade sofre efeito da temperatura, sendo que seu valor diminui com o aumento da temperatura (PINKERT et al., 2011, GOVINDA et al., 2013, BILLARD et al., 2011). A viscosidade é dependente das interações íon-íon, tais como interações de van der Waals e ligações de hidrogênio, com maiores interações conduzindo a viscosidades mais elevadas (GREAVES; DRUMMOND, 2008). Em geral a viscosidade aumenta com o número de grupos hidroxis presentes no produto, estes grupos apresentam influência significativa nas propriedades termofísicas (PINKERT; MARSH; PANG, 2011).

As propriedades físicas dos LIs são bastante investigadas e alguns casos devem ser analisados, como o estudo de Widegren et al. (2005) que faz uma análise do comportamento da viscosidade do LI em variação à adição de água, como o caso do [C2mim] [Tf2N], em que sua viscosidade diminuiu cerca de 30% com a adição de apenas 1% (massa) de água. A estrutura do cátion influencia a viscosidade (WASSERSCHIED; KEIM, 2000). Alvarez et al. (2010) relatam a tendência decrescente da viscosidade com o aumento da temperatura e diminuição do peso molar para os LIs próticos (LIP). E de acordo com Croscato (2013), o aumento do teor de água presente no LIP ocasiona o decréscimo da viscosidade.

Os resultados obtidos por Croscato (2013) mostram pouca variação da viscosidade em relação ao aumento da cadeia alquila dos LIPs m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPe, com exceção do LI m-2HEAA que apresentou um resultado inconsistente para o teste realizado. Moraes (2013) também obteve pouca variação da viscosidade em relação ao aumento da cadeia alquila. Comparando os trabalhos de Croscato (2013) que utiliza a metil monoetanolamina como base catiônica e Moraes (2013) que utiliza 2-hidroxi trietilamônio como base catiônica, observa-se que a alteração nestas bases representa variações significativas nos valores obtidos para a viscosidade.

Em geral para a maioria dos LIs, a viscosidade aumenta com o aumento da massa molecular. No entanto, esta regra não é válida para todos os LIs, já que IGLESIAS et al. (2010) relata em seu trabalho uma redução da viscosidade quando ocorre um aumento na massa molecular.

Os LIPs utilizados neste trabalho apresentam a viscosidade classificada como fluido newtoniano (RIBEIRO, F.R.G. et al., 2013).

A equação (1) permite observar o efeito das duas variáveis (concentração e temperatura) na viscosidade. O aumento da concentração causa um aumento nos parâmetros reológicos, enquanto o aumento da temperatura causa efeito contrário, ou seja, a diminuição dos valores desses parâmetros (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012).

$$\mu = A.X^B.exp\left(\frac{C}{T}\right) \quad (1)$$



Onde:

μ é a viscosidade, em cP

A, B e C são parâmetros ajustáveis

$C = \frac{E_a}{R}$: E_a é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases

X é a fração mássica

T é a temperatura, em K

A escolha dos quatro líquidos iônicos objeto desta pesquisa originou-se da necessidade de recuperação dos líquidos iônicos utilizados nas pesquisas já realizadas na Universidade Estadual de Maringá (UEM) (RIBEIRO, F.R.G et al, 2013). Um grupo de pesquisa da UEM tem trabalhado com líquidos iônicos para substituição da água no processo de tingimento na indústria têxtil. A última etapa do processo de tingimento envolve a lavagem das peças, gerando um efluente aquoso contaminado com líquido iônico.

O objetivo deste trabalho é a determinação experimental da viscosidade de soluções de LI derivados da Dietanolamina (DEA) (base catiônica) com os ácidos Acético (2HDEAA), Propanóico (2HDEAPR), Butanóico (2HDEAB) e Pentanóico (2HDEAPE) (bases aniônicas), avaliando o comportamento reológico dos mesmos.

2 Metodologia

A metodologia de síntese dos quatro LI (0,25-1,00 w/w), são descritos em Hoerning, et al (2016). Para avaliação do comportamento reológico dos líquidos iônicos puros e suas soluções aquosas foi utilizado o viscosímetro de cilindros concêntricos, da marca Brookfield, com os spindles LV3 (faixa de viscosidade entre 100 e 4.000 cP) e SC4-18 (faixa de viscosidade entre 1 e 30.000 cP), na faixa de temperatura de 293.15 a 323.15 K. Para escolha do spindle ideal é necessário o torque estar numa faixa entre 10 – 80 % para minimização dos erros.

Esse instrumento caracteriza-se por conter a amostra em um copo cilíndrico (cilindro externo) e ter um segundo cilindro imerso no primeiro (cilindro interno), de diâmetro menor e coaxial. Um dos cilindros é forçado a girar com velocidade constante e o torque transmitido para o outro cilindro é medido. Ele é classificado como do tipo *Couette* quando o cilindro externo sofre rotação e o cilindro interno permanece em repouso, e do tipo *Searle*, quando o cilindro interno sofre rotação e o cilindro externo permanece em repouso (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012). O modelo utilizado foi do tipo *Searle*.

Considerando o escoamento laminar, regime permanente, efeitos de borda desprezíveis, sistema isotérmico e escorregamento na parede nulo, a tensão de cisalhamento é representada como sendo uma função do torque (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012):

$$\sigma = \frac{T}{2\pi r^2 L} \quad (2)$$

E a velocidade angular do cilindro interno, como função da tensão de cisalhamento no espaço anular:

$$\omega = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_i}^{\sigma_s} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (3)$$

Onde a função $f(\sigma)$ depende do comportamento do fluido.



Sendo a tensão de cisalhamento no cilindro externo igual a:

$$\sigma_e = \frac{T}{2\pi R_e^2 L} \quad (4)$$

E no cilindro interno:

$$\sigma_i = \frac{T}{2\pi R_i^2 L} \quad (5)$$

Foi utilizado a otimização no Matlab, e integração numérica para resolver a equação (3) para os modelos de Newton, Casson, Lei da potência, Bingham e Herschel-Bulkley.

Conhecendo os valores dos torques e calculando as velocidades angulares com o auxílio do Matlab, foi possível ajustar a curvas para os modelos escolhidos e analisar estatisticamente o comportamento reológico para diferentes temperaturas.

A construção de diagramas da viscosidade em função da fração mássica de um dos componentes (x2) e da temperatura, para todos os sistemas deste trabalho, apresentou tendência potencial para a fração mássica e exponencial para o parâmetro temperatura. Sendo assim, para todos os sistemas binários água(1) + LI(2), que tiveram as viscosidades medidas em quatro temperaturas diferentes, o melhor ajuste foi obtido através da utilização do modelo apresentado na Equação (1).

Para o ajuste das curvas de viscosidade foi utilizado a função NonLinearFit, do software Maple.

3 Resultados

Dos cinco modelos propostos, os LIs podem ser representados pelo modelo de Newton, Lei da Potência e Herschel-Bulkley. Dependendo da concentração e temperatura da solução um modelo pode ser mais adequado do que o outro, entretanto os erros obtidos são semelhantes.

Para apresentação dos resultados e modelagem no presente trabalho, foi adotado tanto para o LI puro quanto suas soluções o comportamento newtoniano.

Os LIs puros apresentam viscosidades elevadas, sendo que o 2HDEAA é o mais viscoso e o 2HDEAPE o menos viscoso, conforme apresentado na Tabela 1.

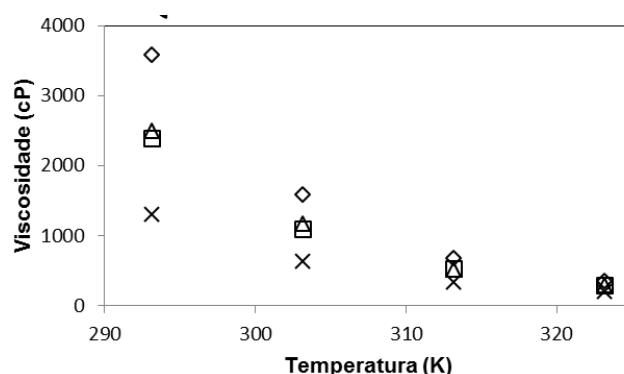
Tabela 1 – Viscosidade dos líquidos iônicos puros à temperatura ambiente (293,15 K)

VISCOSIDADE (Cp)			
2HDEAA	2HDEAPR	2HDEAB	2HDEAPE
3586,51±0,08	2489,84±0,12	2391,46±0,07	1308,76±0,03

A redução da viscosidade com o aumento da cadeia aniônica é observada em todas as temperaturas. E a partir da temperatura de 323,15 K a diferença da viscosidade de um LI para outro não é muito significativa, de acordo com a Figura 1.



Figura 1 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para os líquidos iônicos puros:
(\diamond) 2HDEAA; (Δ) 2HDEAPr; (\square) 2HDEAB; (X) 2HDEAPE.

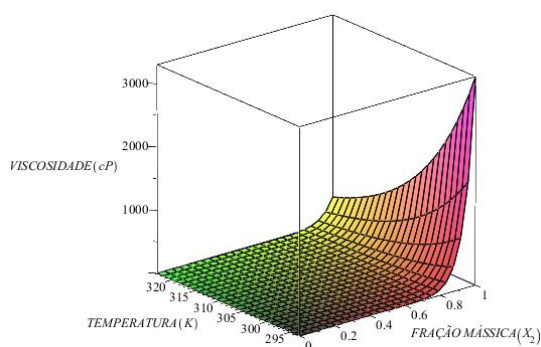


Na literatura relata-se que a viscosidade geralmente aumenta com o aumento da cadeia catiônica, portanto era esperado que as viscosidades dos LIs a base de dietilamônio estivesse numa faixa entre as viscosidade dos LIs a base de etilamônio e trietilamônio. Porém, comparando as viscosidades dos LIs puros na temperatura de 323,15 K com os resultados obtidos nos trabalhos de Croscato (2013) e Moraes (2013), observa-se que esta condição não é obedecida.

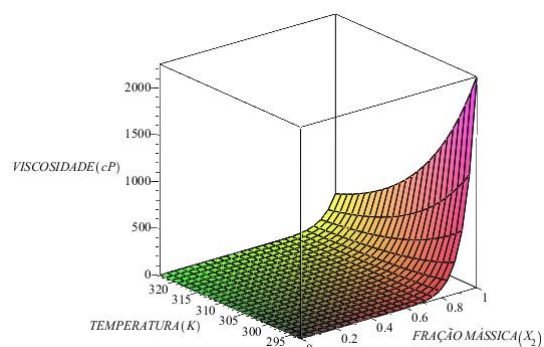
Para as misturas binárias de líquidos iônicos e água, observa-se uma redução significativa na viscosidade com a adição de água ao sistema, conforme verificado nas figuras 2 e 3. Os quatro LIs apresentam comportamento semelhante, com adição de apenas 15% de água ao LI puro, há uma redução no valor da viscosidade em aproximadamente 90%.

Figura 2 – Viscosidade (cP) para a mistura água(1) + LI(2)
em função da fração mássica (x_2) e da temperatura (K)

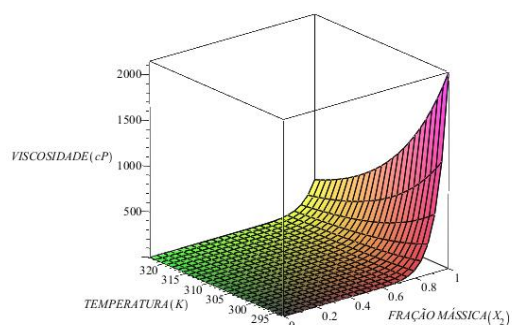
a) 2HDEAA



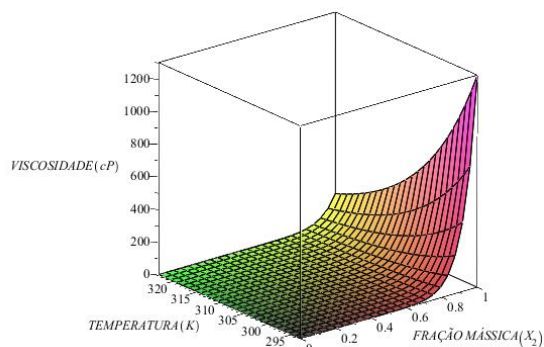
b) 2HDEAPr



c) 2HDEAB



d) 2HDEAPe





3.1. Modelagem

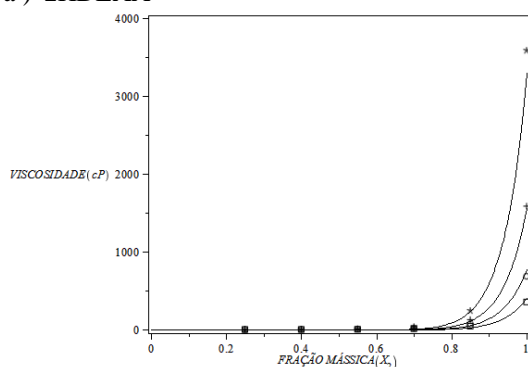
Utilizando a equação (1) descrita anteriormente, foram obtidos os parâmetros e erros das equações para a viscosidade. Todos os ajustes forneceram correlações (R^2) acima de 0.99, conforme tabela 2.

Tabela 2 – Valor das constantes para cada mistura de água + LI e suas respectivas correlações.

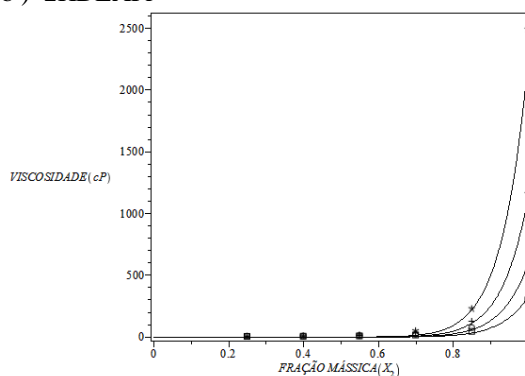
	A	B	C	R^2
2HDEAA	$5,7963 \times 10^{-7}$	16,07260	6584,7894	0,9930
2HDEAPr	$21,6608 \times 10^{-7}$	14,2179	6086,7757	0,9903
2HDEAB	$50,1813 \times 10^{-7}$	13,9500	5828,6446	0,9903
2HDEAPe	$9,5329 \times 10^{-7}$	12,8861	6166,2738	0,9983

Figura 3 – Comparação dos resultados experimentais com o modelo proposto (-) para a mistura água(1) + LI(2) para as seguintes temperaturas: (*) 293,15 K, (+) 303,15 K, (o) 313,15 K e (□) 323,15 K.

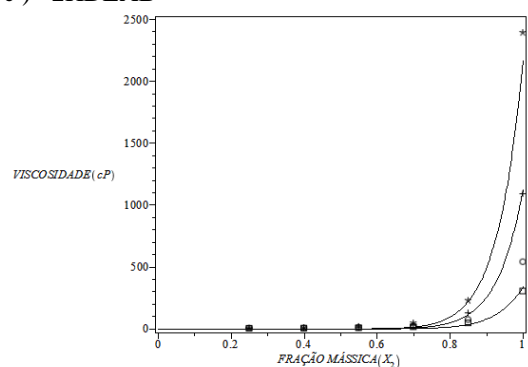
a) 2HDEAA



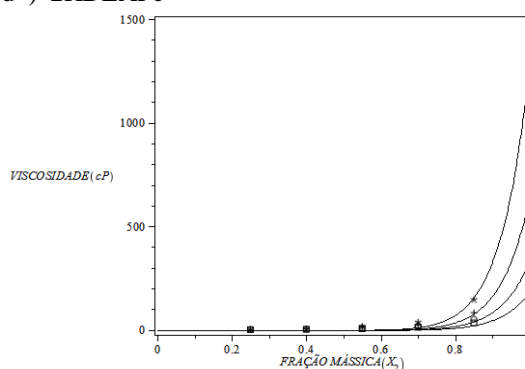
b) 2HDEAPr



c) 2HDEAB



d) 2HDEAPe



4 Conclusão

Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, já que os modelos propostos para densidade foram capazes de descrever adequadamente a mistura de água com os 04 LIs estudados.

- A viscosidade diminui com o aumento da cadeia aniônica. Sendo o 2HDEAA o mais viscoso e o 2HDEAPe o menos viscoso. No entanto não é possível uma análise mais



conclusiva sobre a influência do tamanho da cadeia catiônica na viscosidade, para as bases aniônicas estudadas.

- Os quatro LIs apresentam comportamento semelhante quando adicionado água ao sistema. A adição de apenas 15% de água ao LI puro ocasiona uma redução de aproximadamente 90% no valor da viscosidade. Verifica-se também que acima de 323,15 K os 04 LIs apresentam viscosidades relativamente próximas entre si.

Referências

ALVAREZ, Victor H. et al. Bronsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties. **Journal of Chemical & Engineering**. Estados Unidos, v. 55, n. 2, p. 625-632, 2010.

ANDRADE, Carlos Kleber Z. Solventes alternativos. In: CORREA, Arlene Golçalves; ZUIN, Vânia G.. **Química verde: fundamentos e aplicações**. São Carlos: Edufscar, 2009. Cap. 2. p. 23-60.

BILLARD, I. et al. In silico design of new ionic liquids based on quantitative structure - property relationship models of ionic liquid viscosity. **J. Phys. Chem.** France, p. 93-98. jan. 2011.

CROSCATO, Gilson dos Santos. **Medidas de solubilidade de corantes têxteis com líquidos iônicos próticos com base cationica metil monoetanolamina**. 2013. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

GABAS, Ana Lucia; MENEZES, Rafael Silva; TELIS-ROMERO, Javier. **Reologia na indústria de biocombustíveis**. Lavras: Indi, 2012. 156 p.

GOVINDA, Varadhi et al. Influence of anion on thermophysical properties of ionic liquids with polar solvent. **J. Chem. Thermodynamics**. India, p. 269-278. jan. 2013.

GREAVES, Tamar L.; DRUMMOND, Calum J.. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. **Chemical Reviews**, Austrália, v. 108, n. 108, p.206-237, out. 2008.

HOERNING, Alessandra et al. Boiling point elevation of aqueous solutions of ionic liquids derived from diethanolamine base and carboxylic acids. **J. Chem. Thermodynamics**. Curitiba, p. 1-8. fev. 2016.

IGLESIAS, M. et al. Bronsted ionic liquids: study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations. **Chemical Engineering Journal**. Spain, p. 802-808. jun. 2010.

MORAES, Maria Renata. **Medidas de solubilidade de corantes têxteis em líquidos iônicos próticos com base cationica 2-hidroxi trietilamônio**. 2013. 112 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.



PINKERT, André et al. Density, viscosity and electrical conductivity of protic alkanolammonium ionic liquids. **Phys.chem.chem.phys.** New Zealand, p. 5136-5143. dez. 2011.

PINKERT, André; MARSH, Kenneth N.; PANG, Shusheng. Alkanolamine ionic liquids and their inability to dissolve crystalline cellulose. **Ind.eng.chem.res.** New Zealand, p. 11809-11813. ago. 2011.

RIBEIRO, F.r.g et al. Alternativa sustentável de tingimento têxtil com líquido iônico. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 4., 2013, São Paulo. **Academic Work.** São Paulo: International Workshop Advances In Cleaner Production, 2013. p. 1 - 9.

WASSERSCHIED, Peter; KEIM, Wilhelm. Ionic liquids - new "solutions" for transition metal catalysis. **Angew.chem.int.** Germany, p. 3772-3789. jan. 2000.

WIDEGREN, J.a.; LAESECKE, A.; J.W.MAGEE. The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids. **Chemical Communications.** Usa, p. 1610-1612. jan. 2005.