



Densidade 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)

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

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

Resumo

Este trabalho apresenta dados experimentais da densidade de soluções aquosas de líquidos iônicos (IL) derivados de dietanolamina (DEOA) de bases catiônicas e ácidos acético, propiônico, butanóico e pentanoico. As análises de densidade foram realizadas em um densímetro digital adequado para medidas de densidade de líquidos, 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 foram capazes de descrever adequadamente a mistura de água com os 04 LIs estudados. A densidade diminui com o aumento da cadeia aniônica enquanto aumenta com o aumento da cadeia catiônica sendo o 2HDEAA o mais denso e o 2HDEAPe o menos denso. A densidade também aumenta com o aumento da fração mássica de LI, sendo a densidade máxima obtida para os LIs puros, com exceção do LI 2HDEAPe, onde a densidade máxima ocorre à uma fração mássica de LI inferior a 1.

Palavras-chave: Líquido iônico. Água. Densidade.

Área Temática: Tecnologias ambientais.

Density of aqueous solutions of ionic liquids derived from diethanolamine base and carboxylic acids

Abstract

This work reports experimental data on the density of aqueous solutions of ionic liquids (IL) derived from diethanolamine (DEOA) of cationic bases and acetic, propionic, butanoic and pentanoic acids. The density analyzes were performed in a digital densitometer suitable for liquid density measurements, in the temperature range of 293.15-323.15 K and mass fractions of LI of 0.25-1. The results obtained were quite satisfactory, since the proposed models were able to adequately describe the water mixture with the 04 LIs studied. The density decreases with the increase of the anionic chain as it increases with the increase of the cationic chain being the 2HDEAA the most dense and the 2HDEAPe the less dense. The density also increases with the increase of the mass fraction of LI, the maximum density being obtained for the pure LIs, with the exception of the LI 2HDEAPe, where the maximum density occurs at a mass fraction of LI less than 1.

Key words: Ionic liquid. Water. Density.

Theme Area: Environmental technologies



1 Introdução

A densidade mede o grau de concentração de massa em determinado volume. Quando se aumenta a temperatura de um determinado fragmento de matéria, tem-se um aumento do volume fixo desta, pois haverá a dilatação ocasionada pela separação dos átomos e moléculas. Ao contrário, ao se diminuir a temperatura, tem-se uma diminuição deste volume fixo (MORAES,2013). A densidade de um material depende de quão estreita os íons podem embalar o conjunto e, por conseguinte, sobre o tamanho e a forma dos íons e as interações íon-íon (GREAVES;DRUMMOND,2008).

Dois fatores regulam a densidade nos líquidos iônicos (LI) : (i) o tamanho do ion e (ii) a presença de grupos hidroxi em ambos os cations e anions. Íons maiores resultam em LIs menos densos, enquanto que um número crescente de grupos hidroxila em ambos os íons resulta em aumento da densidade (PINKERT et al,2011). A densidade é influenciada pelo tipo de cátion e anion do líquido iônico. De modo geral, pode-se concluir que a densidade dos líquidos iônicos decresce com o aumento da cadeia aniônica. Desta forma, a densidade pode ser ajustada através de pequenas alterações estruturais no anion. (WASSERSCHEID; KEIM, 2000). Segundo Alvarez (2010) a adição de carbonos no anion diminui a densidade do LI, e a adição de grupos hidroxila ou amônio no cátion para um tipo de anion aumenta a densidade do LI. Croscato (2013) também concluiu que os resultados da densidade diminuem à medida que o grupo alquila aumenta o comprimento da sua cadeia, ou seja, quanto menor o anion maior a densidade, sendo o LIP m-2HEAA com maior densidade seguido sequencialmente pelos LIPs m-2HEAPr, m-2HEAB e m-2HEAPE. Moraes (2013) observa que os resultados das densidades estão relacionados com os ânions, ou seja, quanto menor o ânion, maior a densidade. O LIP 2HTEAA possui maior densidade, seguido pelo LIP 2HTEAPr, 2HTEAB e o LIP 2HTEAPE. IGLESIAS et al.(2010) também relata essa tendência de aumentar a densidade quando ocorre um aumento na massa molecular. O mesmo foi observado por COTA et al. (2007).

O objetivo do trabalho é a determinação experimental da densidade de soluções de LI derivados da Dietanolamina (DEA) (base catiônica) com os ácidos Acético, Propanóico, Butanóico e Pentanóico (bases aniônicas).

2 Metodologia

A metodologia de síntese dos quatro LI (0,25-1,00 w/w), são descritos em Hoerning, et al (2016). As análises de densidade foram realizadas em um densímetro digital AntonPaar DMA 5000M (precisão de 5×10^{-4} kg/m³), sistema adequado para medidas de densidade de líquidos, na faixa de temperatura de 293,15 a 323,15 K.

A construção de diagramas da densidade em função da fração mássica de um dos componentes (x_2) apresentou, para quase todos os sistemas deste trabalho, uma tendência quadrática dos valores experimentais. Sendo assim, para os sistemas binários água(1) + LI(2), que tiveram as densidades medidas em quatro temperaturas diferentes, o melhor ajuste foi obtido através da utilização do modelo apresentado na equação:

$$\rho = A + B \cdot X_2^2 + C \cdot X_2 + \frac{D}{T} \quad (1)$$



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Onde ρ é a densidade (g/cm^3); A, B, C, D, E e F são parâmetros ajustáveis; X_2 é a fração mássica do LI; T é a temperatura (K). Para o ajuste das curvas de densidade foi utilizado a função NonLinearFit, do software Maple.

3 Resultados

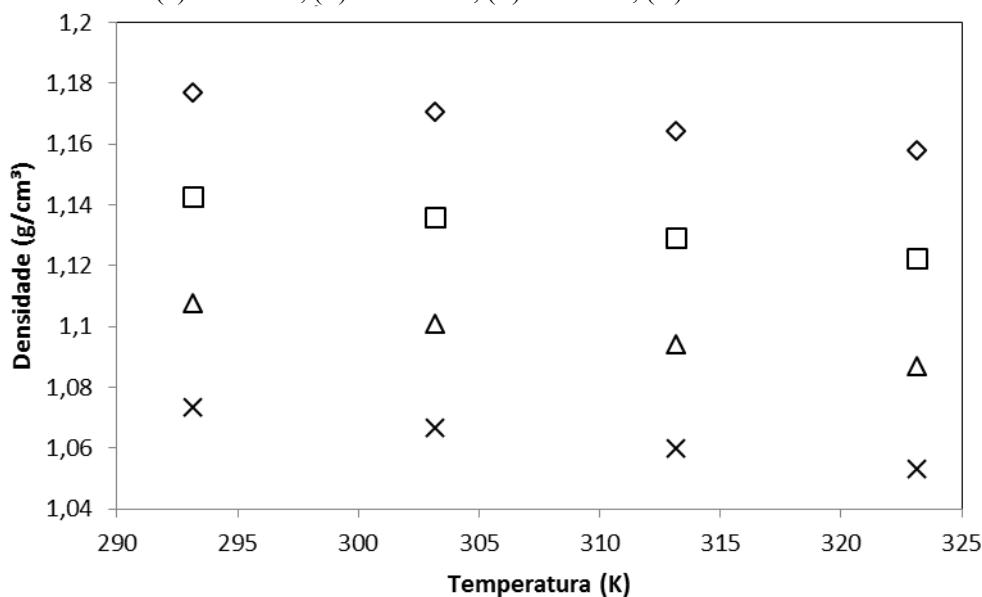
A densidade dos LIs puros diminui com o aumento da cadeia aniônica, sendo o 2HDEAA é o mais denso e o 2HDEAPE o menos denso, conforme observado na tabela 1.

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

DENSIDADE (g/cm^3)			
2HDEAA	2HDEAPR	2HDEAB	2HDEAPE
1,177029	1,142780	1,107627	1,073388

Na figura 1, verifica-se a redução da densidade com o aumento da cadeia aniônica é observada em todas as temperaturas.

Figura 1 – Resultados da densidade dos líquidos iônicos puros:
(◊) 2HDEAA, (□) 2HDEAPR, (Δ) 2HDEAB, (X) 2HDEAPE



De acordo com literatura a densidade deve aumentar com o aumento da cadeia catiônica, portanto era esperado que a densidade dos LIs a base de dietilamônio estivesse numa faixa entre as densidade dos LIs a base de etilamônio e trietilamônio (CROSCATO, 2013; MORAES, 2013).

Os LIs: 2HDEAA, 2HDEAPr e 2HDEAB quando misturados com água apresentam comportamento semelhante. Observa-se uma redução da densidade com o aumento da temperatura e o aumento da densidade com o aumento da fração mássica de LI, conforme figura 2 (a,b,c).

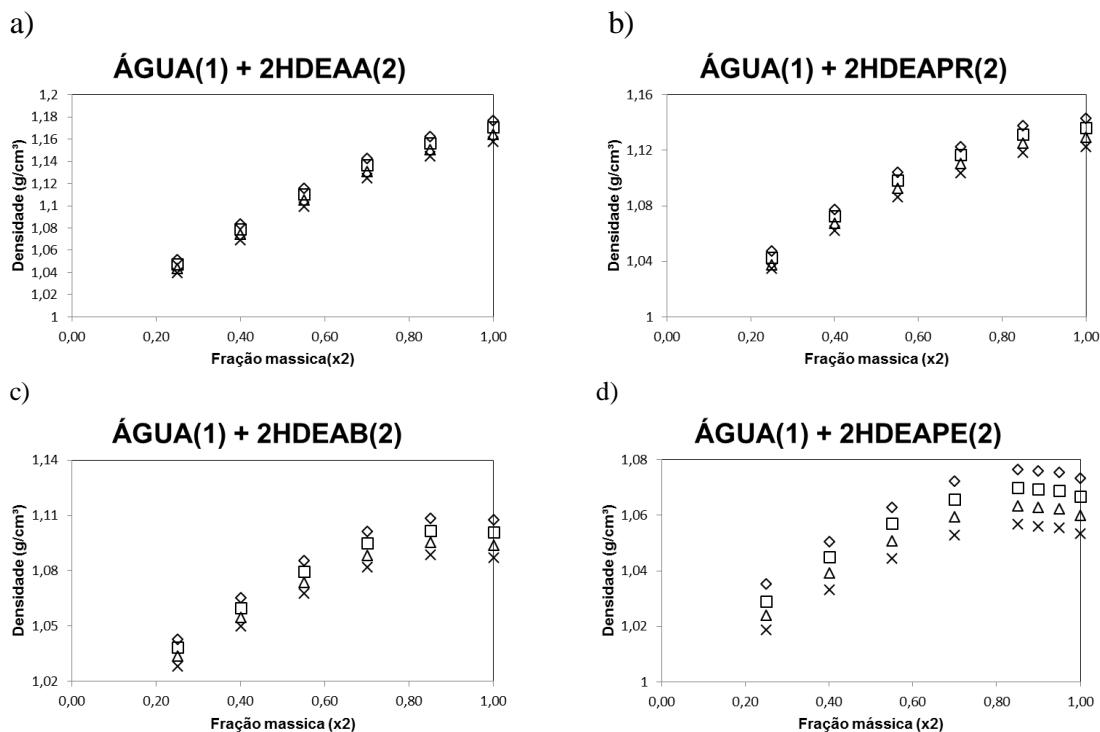


6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

A densidade do 2HDEAPe também diminui com o aumento da temperatura, porém não há um aumento para todas as frações mássicas. Inicialmente conforme aumenta a fração de LI, a densidade também aumenta, chegando a uma densidade máxima próximo a fração de 0,85. Acima deste valor a densidade diminui, conforme figura 2d.

Figura 2 – Resultados da densidade para a mistura binária água(1) + LI(2) nas temperaturas de: (◊) 293,15 K, (□) 303,15 K, (Δ) 313,15 K, (X) 323,15 K.



Utilizando a equação (1) descrita anteriormente, foram obtidos os parâmetros das equações para a densidade, que são apresentados na tabela 2. O ajuste das equações forneceu correlações (R^2) acima de 0,99.

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

	A	B	C	D	R²
2HDEAA	0,8189	-0,0762	0,2576	52,0957	0,9979
2HDEAPr	0,8030	-0,1023	0,2498	56,7720	0,9967
2HDEAB	0,8033	-0,1101	0,2208	57,0564	0,9958
2HDEAPE	0,8014	-0,0947	0,1686	58,1555	0,9973

O comportamento da densidade para as misturas Água + LI em função da fração mássica e da temperatura é observado nas Figuras 3 a 6.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Figura 3 - Densidade (g/cm^3) para a mistura água(1) + 2 HDEAA(2) em função da fração mássica (x_2) e da temperatura (K).

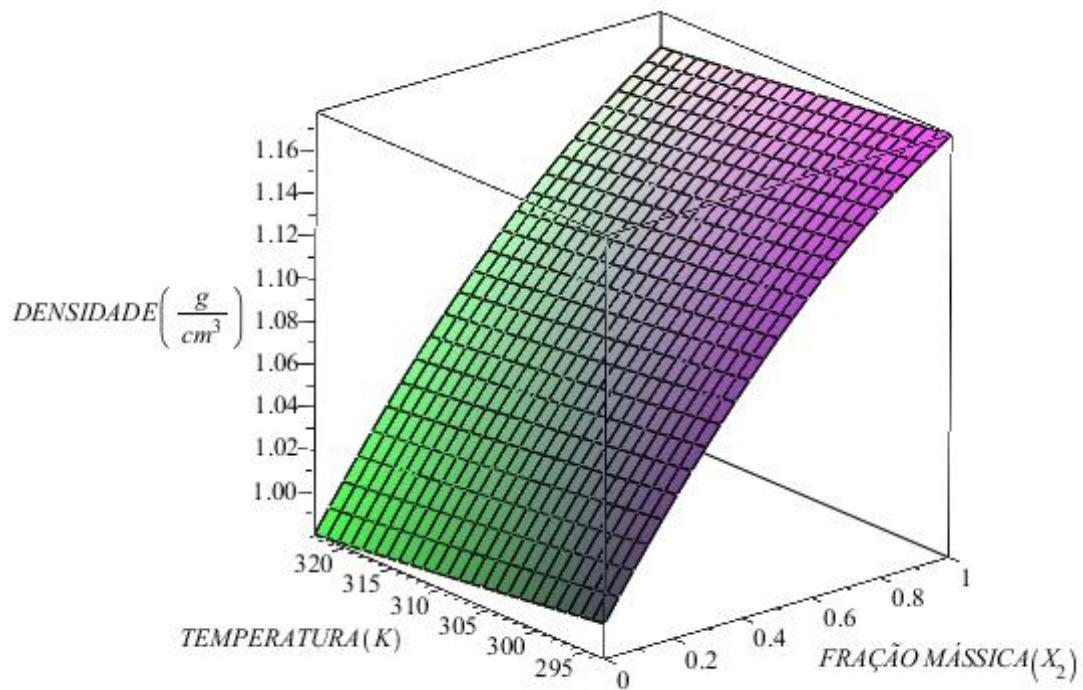
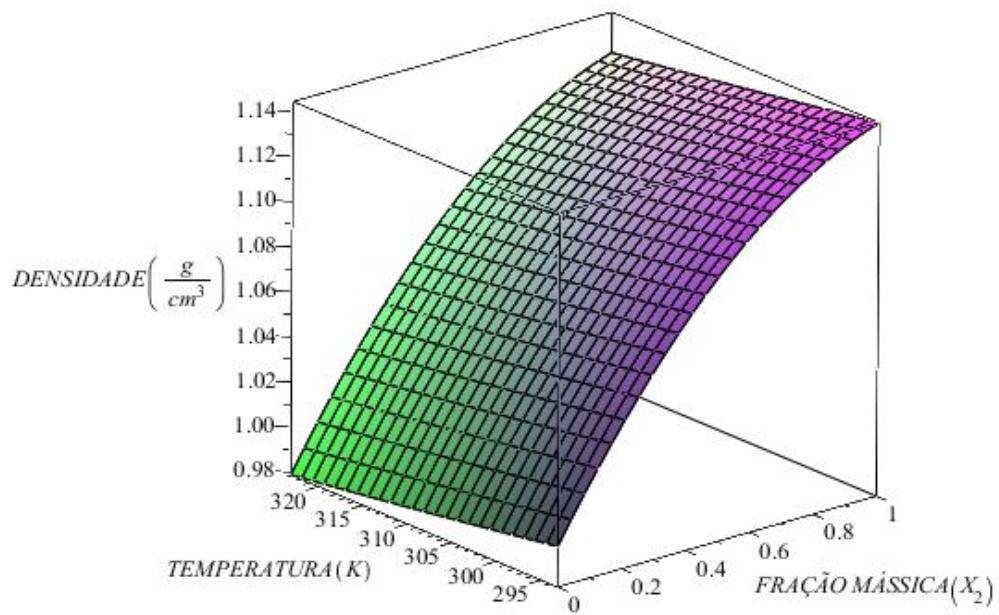


Figura 4 - Densidade (g/cm^3) para a mistura água(1) + 2HDEAPr(2) em função da fração mássica (x_2) e da temperatura (K).





6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Figura 5 - Densidade (g/cm^3) para a mistura água(1) + 2HDEAB (2) em função da fração mássica (x_2) e da temperatura (K).

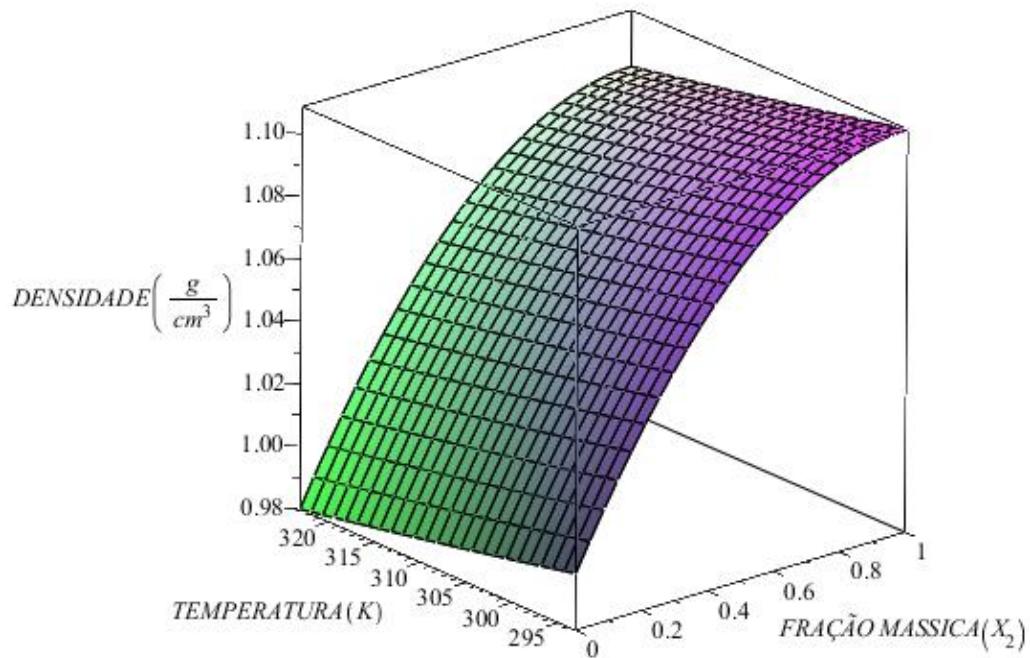
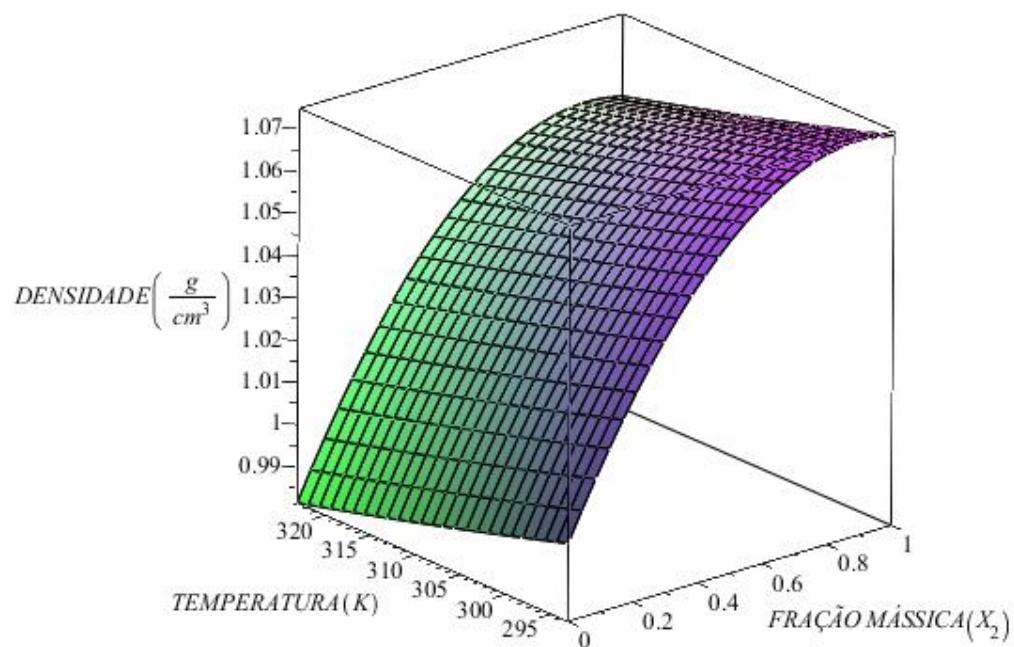


Figura 6 - Densidade (g/cm^3) para a mistura água(1) + 2HDEAP (2) em função da fração mássica (x_2) e da temperatura (K).





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 densidade diminui com o aumento da cadeia aniónica enquanto aumenta com o aumento da cadeia catiônica sendo o 2HDEAA o mais denso e o 2HDEAPe o menos denso.
- A densidade aumenta com o aumento da fração mássica de LI, sendo a densidade máxima obtida para os LIs puros, com exceção do LI 2HDEAPe, onde a densidade máxima ocorre à uma fração mássica de LI inferior a 1.

Referências

ALVAREZ, Victor Hugo Alvarez. **Termodinâmica e aplicações de líquidos iônicos**. 2010. 382 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

COTA, I. et al. New short aliphatic chain ionic liquids: synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations. **J. Phys. Chem.**. Spain, p. 12468-12477. jul. 2007.

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



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

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