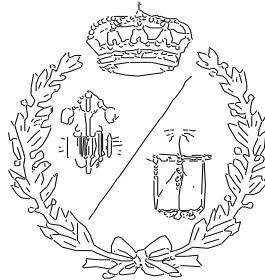


ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Carrera

**APLICAÇÃO DO MODELO PRIGOGINE-
FLORY-PATTERSON PARA ESTIMAÇÃO DE
PROPRIEDADES DE MISTURAS
CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS
PRÓTICOS**

**(Application of the model Prigogine-Flory-
Patterson for estimation of properties of
mixtures containing ionic protic liquids)**

Para acceder al Título de

INGENIERO QUIMICO

Autor: Rubén Arce Castro

Julio - 2014



Universidade Federal da Bahia
Escola Politécnica
Departamento de Engenharia Química



Aplicação do modelo Prigogine-Flory-Patterson para estimação de propriedades de misturas contendo líquidos iônicos próticos.

Autor: Rubén Arce Castro

Salvador, 16 de Agosto de 2014.

Universidade Federal da Bahia
Escola Politécnica
Departamento de Engenharia Química

Aplicação do modelo Prigogine-Flory-Patterson para estimação de propriedades de misturas contendo líquidos iônicos próticos.

Autor: Rubén Arce Castro

Relatório apresentado como pré-requisito de conclusão do
curso de Engenharia Química da Universidade Federal da
Bahia.

Orientador: Miguel Iglesias

Co-orientadora: Rebecca Andrade

Salvador, 16 de Agosto de 2014.

Resumo

O desenvolvimento sustentável precisa de otimização tecnológica aprimorando processos e equipamentos. O desenho destes se baseia em valores de propriedades físico-químicas de qualidade e na falta destas, em estimações apoiadas em modelos que reproduzam com qualidade as interações dos fluidos de processo. Nos últimos anos, o desenvolvimento de novas substancias como líquidos iônicos apresenta o desafio de adaptar ou desenvolver modelos teóricos. Este trabalho visa testar a capacidade do modelo Prigogine-Flory-Patterson para magnitudes físico-químicas de misturas hidroxílicas com líquidos iônicos próticos pela importância que alcoóis e água têm na Química Verde.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	6
2. MODELO	8
3. OBJETIVOS.....	13
4. METODOLOGIA	14
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
5.1. 2-HDEAL + Água	17
5.2. 2-HDEAL + Metanol	18
5.3. 2-HDEAL + Etanol.....	19
6. CONCLUSÕES.....	19
7. REFERÊNCIAS	20

1. INTRODUÇÃO

A atual política ambiental é direcionada a um desenvolvimento social e industrial sustentável a longo prazo, onde os custos, os perigos e danos ao ambiente natural são minimizados (Figura 1). Isto reflete-se nas grandes orientações de prioridades de investigação nacionais e internacionais (Programas Marcos Europeus, Linhas de Ação da Prioridade em Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Áreas Estratégicas-Ministério de Ciência e Tecnologia de Brasil, etc.). O conceito de sustentabilidade está intimamente ligado à tecnologia e aos processos industriais, nomeadamente com novas tendências para processos de baixo impacto ambiental. Como resultado, nos últimos anos, tem aumentado o interesse e são emitidos regulamentos e políticas para desenvolver e aperfeiçoar produtos e processos que reduzam ou eliminem o uso de substâncias perigosas para a saúde humana ou ao meio ambiente. Com base nesta perspectiva, é evidente que se faz necessário reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas no projeto, fabricação e aplicação de produtos químicos.

Os Líquidos Iônicos têm tido especial relevância nos últimos anos em virtude das suas propriedades e aplicações potenciais como substitutos de solventes químicos, tradicionalmente utilizados. Estas substâncias são sais orgânicos não-voláteis o que impede a dispersão por evaporação e, conseqüentemente, a poluição da atmosfera. Embora nos últimos anos o esforço de pesquisa foi importante, quase tudo foi orientado para Líquidos Iônicos Apróticos (LIAs sigla em português), substâncias de alto custo, escassa disponibilidade comercial e alta toxicidade na água e no solo (microbiota e substrato vegetal).

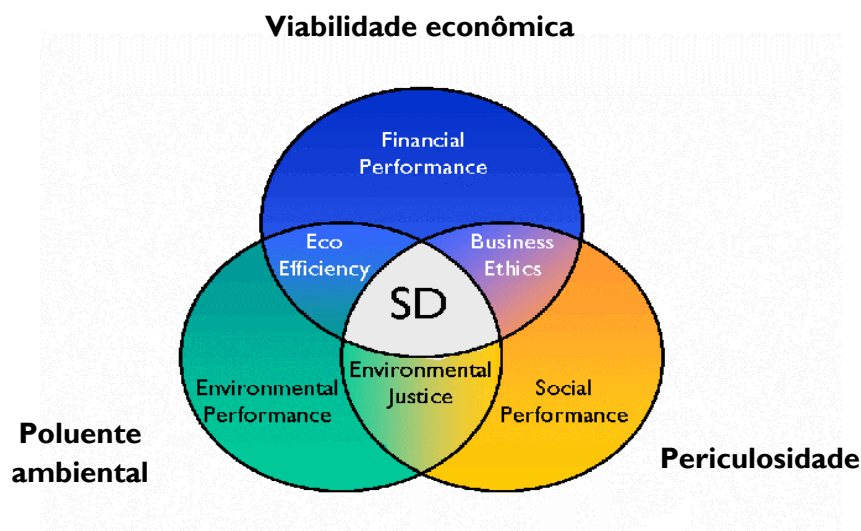


Figura 1 – Conceito de Desenvolvimento Sustentável (Sustainable Development, SD em inglês).

Nos últimos anos, Líquidos Iônicos Próticos (LIPs, sigla em português) tem recebido uma relevante atenção por serem considerados “solventes verdes” os quais são alternativos aos solventes orgânicos tradicionais em inúmeras aplicações potenciais. Embora os LIPs sejam considerados solventes orgânicos, eles apresentam uma série de propriedades que não são observadas em solventes convencionais, além de uma menor toxicidade e custo de síntese que os LIAs. . Recentemente já foram provadas aplicações em muitas áreas da tecnologia e da ciência como a síntese catalítica, separações de fase e usos disparees como recuperação de combustível nuclear ou meio reacional para processos enzimáticos [1-2]. Os LIPs são constituídos inteiramente de íons e apresentam fase líquida em condições de temperatura ambiente, sem grupos heterociclicos ou halogenados, responsáveis em grande parte da potencial toxicidade. Termicamente são estáveis, não voláteis, e altamente polares.

Para este trabalho foi sintetizado um novo liquido iônico prótico, Lactato de 2-Hidróxi Dietanolamina (2HDEAL), sendo determinada a densidade das misturas experimentalmente a 298,15 K por densímetro digital de tubo vibrante [3]. Foram utilizadas misturas do liquido iônico 2HDEAL com três solventes: água, metanol e etanol, sendo estudado o intervalo completo de composição.

Pela novidade destes sais orgânicos, a falta de dados disponíveis para desenho e modelagem é quase total, pelo que um desafio atual é dispor de ferramentas computacionais confiáveis para predição de propriedades

termodinâmicas e simulação de processos. Nessa linha, este trabalho testa a capacidade de um modelo de amplo reconhecimento em estimação de propriedades termodinâmicas como é o modelo de Prigogine-Flory-Patterson [4].

2. MODELO

Para explorar o potencial dessas novas substâncias; seria um grande valor para ter métodos de predição que podem calcular de forma fiável as propriedades termodinâmicas de líquidos iônicos e suas misturas com outros solventes moleculares. Isso ajudaria a encontrar líquido iônico adequado para uma determinada tarefa ou para projetar novos líquidos iônicos para aplicações especiais, assim como desenhar equipamentos e processos de forma ótima.

Existem na literatura diversos modelos termodinâmicos que procuram descrever o comportamento das soluções. O modelo mais utilizado é o de Prigogine-Flory-Patterson, desenvolvido para soluções associadas [5-10]. Estes modelos estão baseados na descrição do comportamento das soluções em uma equação de estado reduzida, na qual se envolvem propriedades macroscópicas das substâncias puras. No caso de misturas onde existem interações entre moléculas diferentes aparece um parâmetro de interação ajustável na relação das variáveis termodinâmicas. As grandezas termodinâmicas de excesso, especialmente o volume de excesso V^E e a entalpia de excesso H^E , dão informação qualitativa dos possíveis tipos de interação.

A teoria Prigogine-Flory-Patterson (PFP) tem sido amplamente utilizada para analisar o excesso de propriedades termodinâmicas, incluindo até os componentes polares. A teoria PFP considera o excesso de propriedades termodinâmicas de misturas binárias como a soma de três contribuições: a contribuição interacional que é proporcional ao único parâmetro de interação energético, χ_{12} ; a contribuição volume livre resultante da diferença entre os graus de expansão de dois componentes; e a contribuição de pressão que depende da diferença entre a pressão interna e o volume reduzido de componentes [3].

Neste modelo considera-se uma expressão aproximada para o volume de excesso (V^E) em função de três contribuições:

$$\frac{V^E}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*} = \frac{\left(\tilde{V}^{\frac{1}{3}} - 1\right) \tilde{V}^{\frac{2}{3}} \psi_1 \theta_2 \chi_{12}}{\left[\left(\frac{4}{3}\right) \tilde{V}^{-\frac{1}{3}} - 1\right] P_1^*} \text{ (int. contribution)}$$

$$+ \frac{-(\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2)^2 \left[\left(\frac{14}{9}\right) \tilde{V}^{-\frac{1}{3}} - 1\right] \psi_1 \psi_2}{\left[\left(\frac{4}{3}\right) \tilde{V}^{-\frac{1}{3}} - 1\right] \tilde{V}} \text{ (fv. contribution)}$$

$$+ \frac{(\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2)(P_1^* - P_2^*) \psi_1 \psi_2}{P_2^* \psi_1 + P_1^* \psi_2} \text{ (P}^* \text{ contribution)}$$

Equação 1 – Modelo Prigogine-Flory-Patterson.

Para o cálculo da contribuição interacional é necessário o conhecimento do parâmetro energético χ_{12} já que os demais parâmetros são conhecidos. O mesmo pode ser calculado a partir dos V^E experimentais resolvendo um modelo de ajuste. No presente trabalho analisa-se a obtenção do χ_{12} a partir da Tabela 1 de valores de V^E obtidos a 298,15 K para diferentes frações molares (x_1) dos solventes estudados (água, etanol e metanol) como primeiros componentes. O segundo componente é o líquido iônico 2HDEAL.

2HDEAL + ÁGUA			
x1	x2	Ve PFP	Ve exp.
0	1	0	0
0,0506	0,9494	-0,2987	-0,3619
0,0979	0,9021	-0,5081	-0,5857
0,1896	0,8104	-0,7708	-0,7889
0,2768	0,7232	-0,8953	-0,7747
0,3777	0,6223	-0,9336	-0,7476
0,4763	0,5237	-0,8931	-0,6914
0,5680	0,4320	-0,8047	-0,5619
0,6544	0,3456	-0,6872	-0,4609

0,9062	0,0938	-0,2128	-0,1316
0,9190	0,0810	-0,1845	-0,1186
1	0	0	0
2HDEAL + METANOL			
x1	x2	Ve PFP	Ve exp.
0	1	0	0
0,0485	0,9515	-1,1910	-0,9912
0,0957	0,9043	-1,6470	-1,2138
0,1712	0,8288	-1,8986	-1,3434
0,2474	0,7526	-1,9166	-1,4941
0,2700	0,7300	-1,8988	-1,5103
0,3043	0,6957	-1,8588	-1,4683
0,3467	0,6533	-1,7923	-1,4260
0,3817	0,6183	-1,7267	-1,4194
0,5248	0,4752	-1,3949	-1,1519
0,5658	0,4342	-1,2875	-1,0732
0,5858	0,4142	-1,2336	-1,0466
1	0	0	0
2HDEAL + ETANOL			
x1	x2	Ve PFP	Ve exp.
0	1	0	0
0,0792	0,9208	-1,4936	-0,6537
0,1762	0,8238	-2,0403	-1,1400
0,2499	0,7501	-2,1262	-1,2587
0,3168	0,6832	-2,0888	-1,2270
0,3951	0,6049	-1,9635	-1,2008
0,4490	0,5510	-1,8438	-1,1363
0,5201	0,4799	-1,6571	-1,0070
0,5918	0,4082	-1,4449	-0,8876
0,6585	0,3415	-1,2316	-0,7684
0,6748	0,3252	-1,1775	-0,7235
1	0	0	0

Tabela 1 – Valores teóricos (PFP) e experimentais para as misturas de líquido iônico prótico com água, metanol e etanol a 298,15 K.

Os valores de V^E foram calculados usando a relação abaixo, onde M_i são as massas moleculares, x_i são as frações molares e d_i são as densidades de cada componente na mesma temperatura:

$$V^E = \sum_{i=1}^2 x_i M_i (d^{-1} - d_i^{-1})$$

Equação 2 – Volume de excesso para uma mistura.

O volume reduzido de componentes puros é calculado a partir da expansividade térmica isobárica:

$$\tilde{V}_i = \left(\frac{1 + \left(\frac{4}{3}\right) \alpha_i T}{1 + \alpha_i T} \right)^3$$

Equação 3 – Volume reduzido de componentes puros.

$$\tilde{V} = \psi_1 \tilde{V}_1 + \psi_2 \tilde{V}_2$$

Equação 4 – Volume reduzido para uma mistura.

$$\psi_1 = 1 - \psi_2 = \frac{\phi_1 P_1^*}{\phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^*}$$

Equação 5 – Fração de contato de energia molecular dos componentes.

$$\phi_1 = 1 - \phi_2 = \frac{x_1 V_1^*}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*}$$

Equação 6 – Fração de volume do núcleo duro dos componentes.

$$V_i^* = V_i^0 / \tilde{V}_i$$

Equação 7 – Volume característico dos componentes.

$$P_i^* = \frac{T\tilde{V}_i^2\alpha_i}{k_{Ti}}$$

Equação 8 – Pressão característica dos componentes.

Os valores de k_T para estes líquidos iônicos podem ser calculados com a seguinte relação termodinâmica convencional:

$$k_T = k_S + \frac{TV\alpha^2}{C_P}$$

Equação 9 – Compressibilidade isotérmica.

A fração da superfície molecular do líquido iônico é dada usando a relação seguinte onde S_i é a relação superfície/volume molecular:

$$\theta_2 = \frac{\phi_2 \left(\frac{S_2}{S_1}\right)}{\phi_1 + \phi_2 \left(\frac{S_2}{S_1}\right)}$$

Equação 10 – Fração da superfície molecular.

$$\frac{S_1}{S_2} = \left(\frac{V_2^*}{V_1^*}\right)^{1/3}$$

Equação 11 – Razão entre as frações geométricas.

O calor específico dos componentes puros foram estimados através do método de Connectivity Mass Index [11]. Trata-se de um método simples e preciso de contribuição de grupos funcionais para estimar a capacidade calorífica de líquidos

iônicos. O método considera grupos anteriormente definidos para estimar propriedades críticas dos líquidos iônicos. Além disso, um parâmetro estrutural conhecido como índice de conectividade em massa foi incorporado para definir a equação modelo [10].

$$\lambda = \sum \left(\frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \right)_{ij}$$

Equação 12 – Índice de conectividade em massa.

$$C_p(T) = C_{po} + B\lambda + \lambda[CT + DT^2]$$

Equação 13 – Calor específico em função da temperatura.

$$C_{po} = A + \sum g_i G_i$$

Equação 14 – Calor específico de partida.

3. OBJETIVOS

- Síntese experimental de LIP 2HDEAL.
- Medição de densidade de LIP.
- Desenvolvimento do modelo teórico.
- Teste preditivo de V^E da mistura 2HDEAL + (água, metanol, etanol) a 298,15 K.

4. METODOLOGIA

Para a realização do estudo através da simulação de processos, o primeiro passo para começar e procurar na bibliografia o que já foi publicado sobre o trabalho para assim ter uma visão mais geral.

Depois se precisa de um LIP para começar com os experimentos, então se sintetiza e purifica e afinal se faz uma análise experimental para achar a validade da síntese (determinação de humidade por técnica Karl Fisher e medição de propriedades físicas para contraste com valores prévios).

Logo, mede-se a densidade do LIP para diferentes composições com os diferentes solventes (água, metanol e etanol).

Com todos os dados já achados o seguinte passo é a construção do modelo PFP com as equações antes indicadas.

Para descobrir se o modelo da certo, tentamos achar o parâmetro interacional utilizando o modelo PFP construído e olhamos se bate com o valor experimental encontrado para as densidades experimentais nos pontos de composição preparados. Depois, usamos esse modelo para calcular o volume molar excesso pela teoria PFP e comparamos com a mesma propriedade termodinâmica achada no laboratório para distintas frações molares de solvente e com distinto solvente.

A Figura 2 descreve por etapas a metodologia de trabalho:

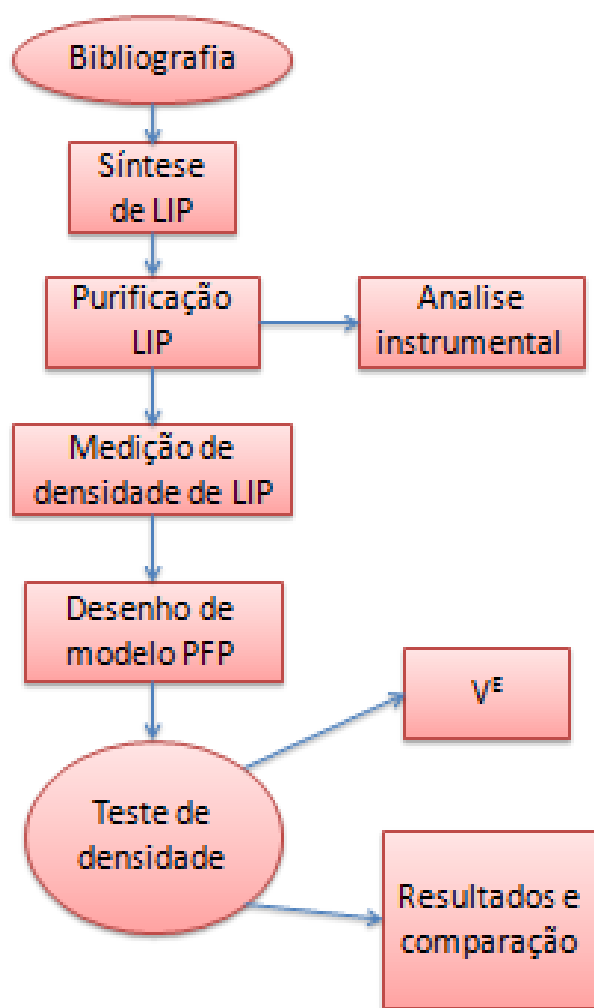


Figura 2 – Metodologia do trabalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figs. 4-7 mostram a dependência do volume de excesso com a composição da V^E para diferentes solventes e os cálculos da teoria da PFP. Os volumes de excesso são: o experimental obtido no laboratório e o teórico obtido da teoria da PFP antes descrita.

Todas as misturas exibem valores negativos, aumentando o valor negativo com o comprimento do peso molecular do solvente. Para as misturas binárias, as curvas x VS. V^E (experimental e teórico) são quase simétricas sobre $x=0,9$ e têm um comportamento mais robusto para $x=0,5$.

À luz do modelo, a mistura com água como solvente ajusta-se mais ao comportamento da teoria PFP. Uma análise de cada uma das três contribuições teóricas para V^E mostra como entre o etanol e o metanol é este último quem segue um comportamento mais semelhante ao ajustado pela teoria da PFP.

A análise dos gráficos, mostra que o modelo do PFP representa bem o comportamento da curva experimental para as três misturas que foram utilizadas. Além disso, observou-se que o desvio em relação ao experimental foi menor para as misturas com a água e o metanol como solvente.

5.1. 2-HDEAL + Água

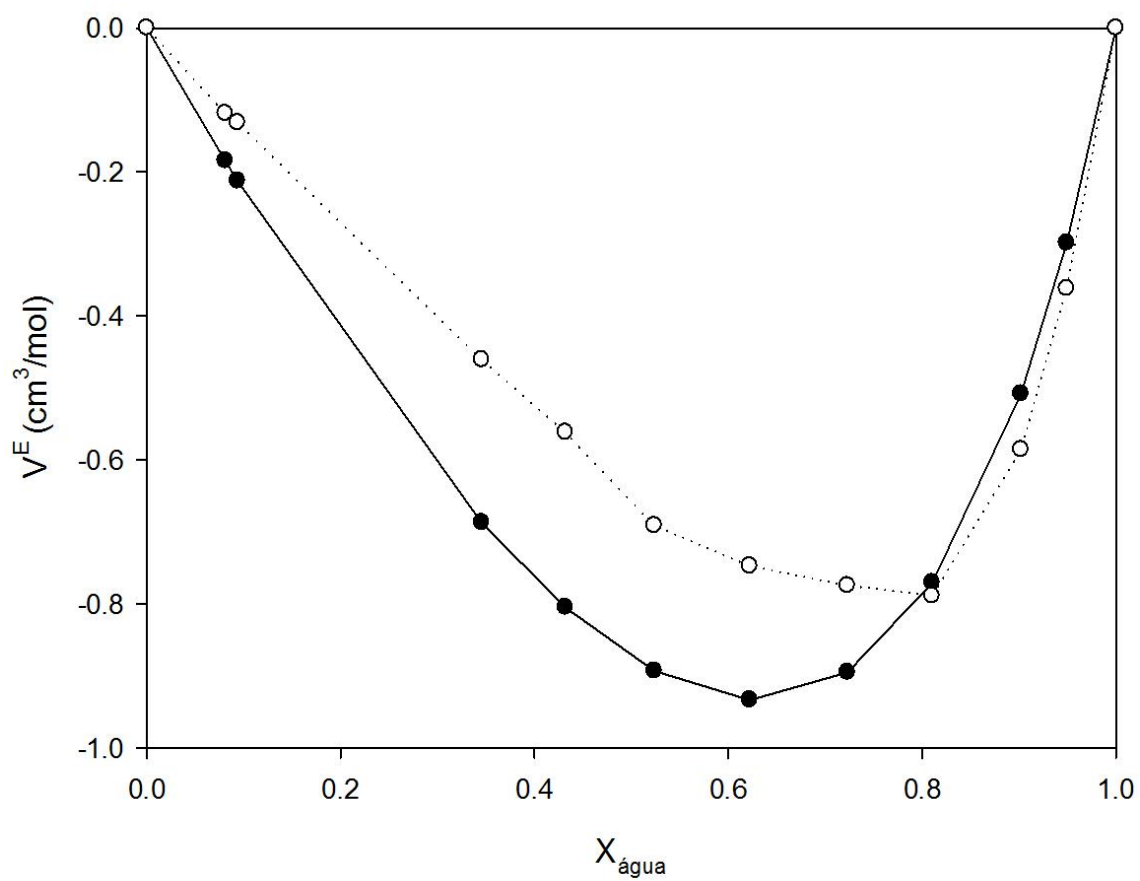


Figura 4 – Volume molar de excesso experimental ($\circ$) e pelo método do PFP ($\bullet$) em função da fração molar da água a 298,15 K.

5.2. 2-HDEAL + Metanol

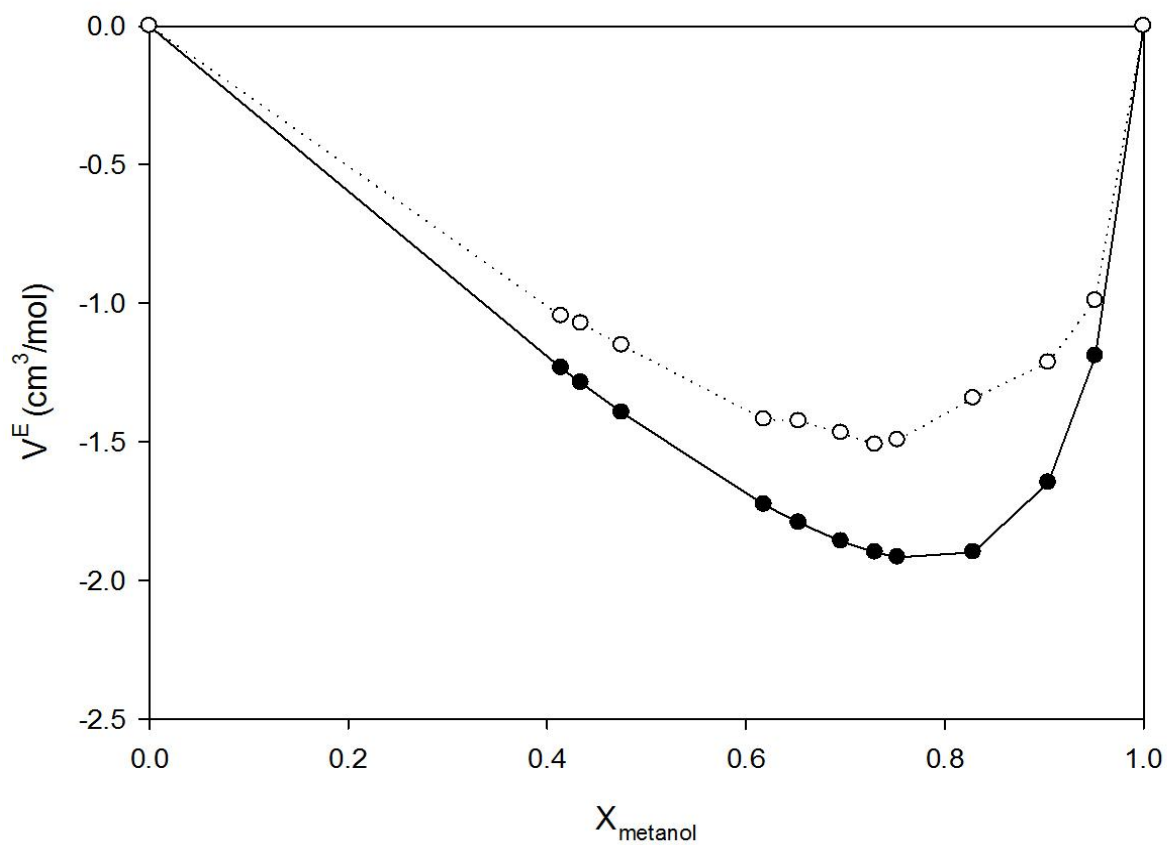


Figura 5 – Volume molar de excesso experimental ($\circ$) e pelo método do PFP ($\bullet$) em função da fração molar do metanol a 298,15 K.

5.3. 2-HDEAL + Etanol

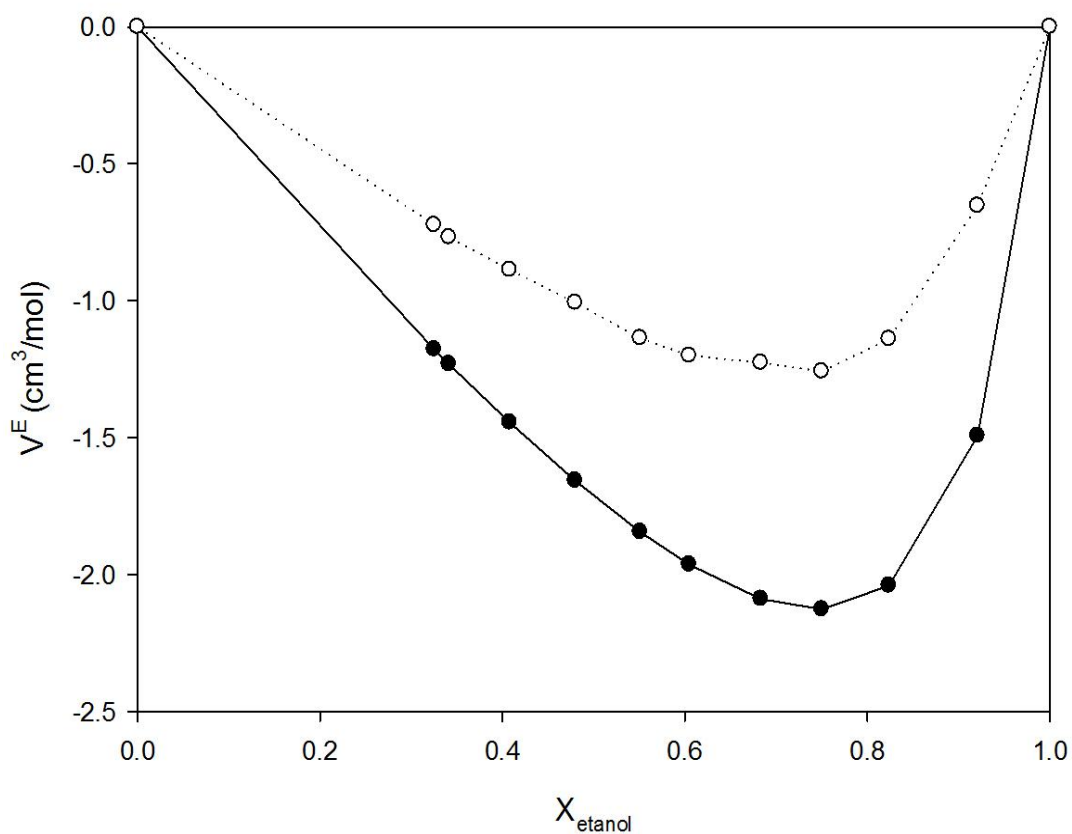


Figura 6 – Volume molar de excesso experimental (○) e pelo método do PFP (●) em função da fração molar do etanol a 298,15 K.

6. CONCLUSÕES

Pode ser observado que a teoria PFP reproduz as principais características dos dados experimentais usando apenas um parâmetro ajustado para descrever V^E . Para os misturas com metanol e etanol, o método sobreestima o valor da propriedade. Este não é surpreendente, considerando que a teoria PFP não considerar todas as possíveis interações existentes nas misturas estudadas.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Plechkova, N.V. e Seddon, K.R. Chem. Soc. Rev. 37 123-150 (2008).
- [2] Greaves, T.L. e Drummond, C. J. Chem. Rev. 108 206-237(2008).
- [3] Zafarini-Moattar, M.T. e Hemayat, S. J. Chem. Thermodynamics 38 1377-1384 (2006).
- [4] M. Iglesias, A. Torres, R. Gonzalez-Olmos, R., and D. Salvatierra, J. Chem. Thermodyn., 2008, 40,119-133.
- [5] Abe, A.; Flory, P. J. The thermodynamic properties of mixtures of small, nonpolar molecules. J. Am. Chem. Soc. v.87, p.1838, 1965.
- [6] Flory P.J. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures. J.Am. Chem. Soc. v.87, p.833, 1965.
- [7] Heintz, H.; Ber Bunsenges, A., A new Theoretical Approach for predicting Excess Properties of Alkanol/Alkane mixtures, Phys Chem. v.89, p.172, 1985.
- [8] Awwad ,A.M., Al-Nidawy, N.K., Salman, M.A.; HASSAN, F.A. Molar excess volumes of binary mixtures of ethylbenzene with n-alkanes at 298.15 K, an interpretation in terms of the Prigogine-Flory-Patterson model.. Thermochimica Acta, v.114, p.337-46, 1987.
- [9] Letcher, T.M.; Baxter, R.C., Application of the Prigogine-Flory-Patterson theory part I. Mixtures of n-alkanes with bicyclic components, benzene, cyclohexane and n-hexane. Journal of Solution Chemistry, v.18, n°1, 1989.
- [10] Aznarez, S.; Postigo, M., Volumen es molares de exceso de mezclas binarias de acetonitrilo con alcoholes primarios a 298,15 K, X Congreso Argentino de Fisicoquímica, Tucumán, Argentina, 1997.
- [11] Valderrama, J.O., Toro, A. e Rojas, R.E. J. Chem. Thermodynamics 43, 1068-1073 (2011).