



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

AVALIAÇÃO DAS ABORDAGENS DE CÁLCULO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ATIVAÇÃO DA VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS IÔNICOS

SANTOS LJ¹ e MONTEIRO S^{1*}

¹ Universidade de Brasília, Instituto de Química

*E-mail para contato: simonems@unb.br

RESUMO – *Este trabalho tem como objetivo fazer uma análise crítica de duas abordagens de cálculo disponíveis na literatura para determinação de parâmetros termodinâmicos de ativação da viscosidade de líquidos iônicos de acordo com o modelo de Eyring. Na primeira, os dados de logaritmo da viscosidade são aproximados para um polinômio de segundo grau, enquanto na segunda, para uma reta. De fato, foi observado que o logaritmo da viscosidade em função da temperatura se aproxima muito de uma reta. Entretanto, essa aproximação resulta em entalpia e entropia constante, resultando em interpretações físicas equivocadas.*

1. INTRODUÇÃO

As propriedades reológicas e volumétricas de líquidos iônicos são de grande interesse industrial devido ao aumento de aplicações desses materiais como novos materiais. O conhecimento dessas propriedades fornece informações fundamentais em base molecular, sendo a viscosidade um fator importante na transferência de massa, e consequentemente, no desenvolvimento de processos. Estão disponíveis na literatura diversos trabalhos que realizaram a modelagem da viscosidade com objetivo de obter os parâmetros de ativação da viscosidade (Camargo *et al.*, 2016; Páez *et al.*, 2014). Entretanto, nestes trabalhos são apresentadas abordagens matemáticas diversas, gerando parâmetros de ativação com interpretações opostas para o mesmo conjunto de dados experimentais. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar duas abordagens matemáticas apresentadas para o cálculo de parâmetros de ativação da viscosidade utilizadas na literatura em relação à interpretação física dos valores calculados.

2. METODOLOGIA

Os parâmetros termodinâmicos: energia de Gibbs de ativação (ΔG^*), entropia de ativação (ΔS^*), entalpia de ativação (ΔH^*) e variação da capacidade calorífica de ativação (ΔC_p^*) foram estimados a partir dos dados experimentais de viscosidade (η) e densidade (ρ) do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($\text{Bmim}^+\text{BF}_4^-$) apresentados por Jacquemin *et al.* (2006). Todos esses parâmetros foram avaliados tendo como ponto de partida a Equação de Eyring (Equação 1):



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

$$\ln \eta = \ln \left(\frac{hN}{V} \right) + \frac{\Delta H^*}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R} \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck, N o número de Avogadro, V o volume molar, R a constante dos gases e T a temperatura. A diferenciação da Eq. 1 em relação a T fornece a Eq. 2:

$$d(\ln \eta) / dT = -\Delta H^* / (RT^2) \quad (2)$$

O volume molar foi calculado a partir da razão entre a massa molar e as densidades nas faixas de temperatura das medidas de viscosidade para o líquido iônico puro, utilizando os dados experimentais reportados por Jacquemin *et al.* (2006).

2.1. Modelos Matemáticos

2.1.1. Modelo 1 (Ajuste para um polinômio de segundo grau)

Nesta abordagem apresentada por Camargo *et al.* (2016), os dados de viscosidade em função da temperatura são ajustados a partir da Equação 3:

$$\ln \eta = aT^2 + bT + c \quad (3)$$

onde a , b e c são os coeficientes do polinômio. Assim, $\Delta H^*(T)$ é calculado pela Equação 4:

$$d(\ln \eta) / dT = -\Delta H^* / (RT^2) = 2aT + b \quad (4)$$

$\Delta C_P^*(T)$, $\Delta G^*(T)$ e $\Delta S^*(T)$ foram obtidos a partir das Equações 5 a 7:

$$\Delta C_P^* = d(\Delta H^*) / dT = -2RT(3aT + b) \quad (5)$$

$$\Delta G^* = RT \ln(\eta V / hN) \quad (6)$$

$$\Delta S^* = (\Delta H^* - \Delta G^*) / T \quad (7)$$

2.1.2. Modelo 2 (Ajuste para uma reta)

Nesta abordagem apresentada por Páez *et al.* (2014), a Equação 1 é reescrita como:

$$\ln \left(\frac{\eta V}{hN} \right) = \frac{\Delta H^*}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R} \quad (8)$$

Os dados são ajustados por uma reta do tipo:

$$\ln\left(\frac{\eta V}{hN}\right) = \frac{a}{T} + b \quad (9)$$

onde a e b são seus coeficientes. Assim, $\Delta H^* = aR$ e $\Delta S^* = -bR$; dessa forma, ΔC_p^* é igual a zero. A energia de Gibbs de ativação é calculada pela identidade:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (10)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os dados de viscosidade reportados na literatura para o $(\text{Bmim}^+\text{BF}_4^-)$ (Jacquemin *et al.*, 2006). Como pode ser observado, o logaritmo da viscosidade em função da temperatura pode facilmente ser aproximados para uma reta, conforme sugerido no Modelo 2. Os parâmetros de ativação da viscosidade foram calculados utilizando ambos os modelos, como pode ser visto nas Figuras 2 e 3.

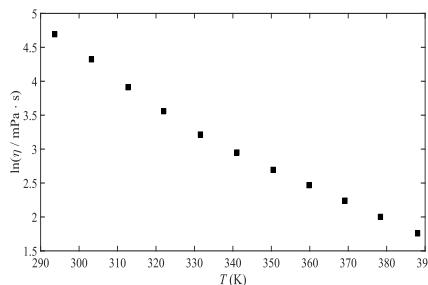


Figura 1 – Logaritmo da viscosidade do $(\text{Bmim}^+\text{BF}_4^-)$ vs T (Jacquemin *et al.*, 2006)

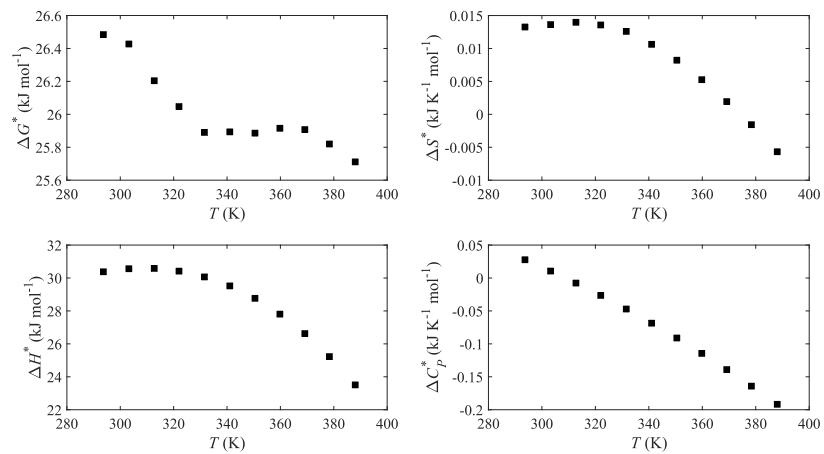


Figura 2 – Parâmetros de ativação calculados para o modelo 1: $\ln \eta = aT^2 + bT + c$.

A diferença entre os Modelos 1 e 2 fica muito clara quando as Figuras 2 e 3 são comparadas. Pode ser observar que ambos os modelos fornecem um perfil para ΔG^* , que decresce com o aumento da temperatura. O fluxo viscoso pode ser entendido como uma série de transições entre estados de equilíbrio, cada transição envolve ultrapassar uma barreira de energia.

Essa barreira é a energia de Gibbs de ativação. Como a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, é de se esperar que ΔG^* tenha o mesmo comportamento, pois há uma diminuição da resistência ao escoamento à medida que a temperatura aumenta. Ambos modelos descrevem esse comportamento, entretanto o modelo 1 (aproximação polinomial) prediz uma região de ΔG^* aproximadamente constante.

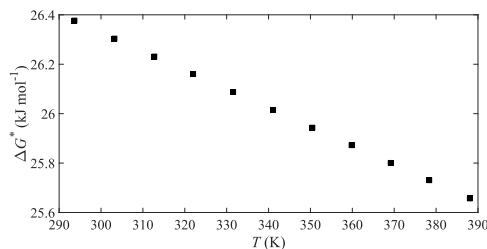


Figura 3 – Energia de Gibbs de ativação como função da temperatura calculada para o modelo 2: $\ln\left(\frac{\eta V}{hN}\right) = \frac{a}{T} + b$. $\Delta H^* = 28,6174 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^* = 0,0076 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\Delta C_p^* = 0$.

Para os demais parâmetros (ΔH^* , ΔS^* e ΔC_p^*), a diferença de resultados obtidos com os dois modelos fica mais evidente: o Modelo 1 obtém perfis, enquanto o Modelo 2 obtém constantes. A medida da viscosidade está intimamente ligada às forças intermoleculares, assim, ΔH^* é uma forma de quantificar a força dessas ligações. Enquanto o Modelo 1 prevê uma diminuição dessas forças com o aumento da temperatura, ou seja, com a diminuição da viscosidade, o Modelo 2 não consegue descrever esse comportamento ao assumir que esse parâmetro seja constante. Outro fato interessante é que ambos os modelos mostram ΔS^* muito próximo de zero, porém positiva, mostrando um aumento da desorganização do sistema com o aumento da temperatura.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi observado que o exponencial da viscosidade em função da temperatura se aproxima muito de uma reta. Entretanto, essa aproximação resulta em entalpia e entropia constantes, podendo levar a equívocos na interpretação física dos dados experimentais.

AGRADECIMENTOS

FAPDF (193.000.669/2015; 0193.001523/2016), FAPESP (2014/21252-0).

5. REFERÊNCIAS

CAMARGO D, ANDRADE RS, FERREIRA GA, MAZZER H, CARDOZO-FILHO L, Investigation of the rheological properties of protic ionic liquids. *J. Phys. Org. Chem.*, v. 29, p. 604-612, 2016.

JACQUEMIN J, HUSSON P, PADUA AAH, MAJER V, Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chem.*, v. 8, p. 172-180, 2006.

PÁEZ MS, ALVIS A, ARRÁZOLA G, Efecto de la temperatura sobre la viscosidad de soluciones acuosas diluidas de Cloruro de 1-Butil -1 -metil Imidazolio [Bmim+][Cl-]. *Inf. Tecnol.*, v. 25, p. 185-190, 2014.