

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS

L. M. C. de Oliveira¹, M. Iglesias^{1,2}, S. Mattedi¹ e J. S. Boaventura¹

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador (Brasil)

²Departamento de Ingeniería Química, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela (España)
luanaufn@hotmail.com

RESUMO

Nos últimos anos, os líquidos iônicos têm sido destaque pelo seu potencial em várias aplicações industriais. Entre eles, as sais de Brønsted tem um perfil promissor pela baixa toxicidade, síntese simples e baixo custo. Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de novas sais de Brønsted com ânions ramificados (lactato) ou de cadeia grande (oleato) para futuro uso como aditivos promotores de condutividade de prótons em células a combustível de etanol. Foram medidos dados de densidade, velocidade da transmissão do som e condutividade dos líquidos iônicos puros e em mistura. A densidade diminui linearmente com o aumento da temperatura, e a velocidade do som mostra uma tendência semelhante, mas não linear. A condutividade aumenta de acordo com o modelo de Arrhenius com energia de ativação menor que 10 J/mol. Testes de RMN, FTIR e TGA confirmam a estrutura iônica e a sua estabilidade térmica até 165 °C.

Palavras-chave: Líquidos iônicos, propriedades físicas, condutividade protônica.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o impacto ambiental dos processos industriais, tornou-se mais um critério para avaliar a viabilidade econômica global. Recentemente, diferentes substâncias têm sido desenvolvidas com baixo impacto ambiental, que podem constituir uma alternativa válida para os produtos químicos tóxicos usados até agora na Indústria Química. Um bom exemplo são os líquidos iônicos (IL's), que são uma coleção de íons positivos e negativos de natureza hidrofílica ou hidrofóbica. Apresentam propriedades como baixa volatilidade, caráter não-inflamável, alta estabilidade térmica e alta capacidade de hidratação, que permitem ser utilizados como solventes de limpeza adequados em processos catalíticos, processos de separação, como eletrólitos para baterias, fotoquímica, eletropolimerização⁽¹⁻³⁾ e outros. Além disso, sua faixa em estado líquido pode chegar a temperatura de 300 °C, permitindo o controle da reação cinética e uma grande facilidade de separação

de moléculas orgânicas por destilação, sem perda do líquido iônico. Os IL's podem ser classificadas em dois tipos, líquidos iônicos apróticos (AIL) e líquidos iônicos próticos (PIL). PIL's, também conhecidos como sais de Brønsted, são produzidos através da transferência de prótons de um ácido de Brønsted a uma base de Brønsted. Até agora, muitos líquidos iônicos têm sido baseados no cátion imidazólio e, em menor proporção, em alquilpiridínios e trialquilaminas, todos eles de natureza aprótica. Os PIL's são interessantes, porque tem um próton de grande mobilidade além das propriedades clássicas já conhecidas. Nos últimos anos, grupos de pesquisadores sintetizaram diferentes PIL's como Bicak por neutralização do ácido fórmico com monoetanolamina⁽⁵⁾, Greaves *et al.*⁽⁶⁾ propôs PIL's com aminas primárias e ácidos orgânicos e inorgânicos, Iglesias *et al.*^(7,8) sintetizaram uma família modificando a cadeia alifática dos ácidos orgânicos e utilizando hidroxiaminas secundárias e terciárias. Estes autores explicam o baixo custo, simplicidade de síntese e várias aplicações dessa família de PIL's. Além disso, a toxicidade muito baixa deste tipo de líquido iônico foi verificado⁽⁹⁾, o que incrementa o seu potencial e valor agregado. Neste contexto, torna-se interessante dispor de dados de propriedades físico-químicas destas substâncias puras ou em misturas para aplicação teórica e tecnológica. As estruturas e propriedades físico-químicas dos IL's podem ser estudadas através de métodos modernos de espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN). Eles podem ser úteis para avaliar a composição química dos IL's e para a análise quantitativa das espécies. Além disso, experimentos de NMR Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) podem ser usados para determinar os coeficientes de auto-difusão (D) relacionados com o tamanho molecular e viscosidade das amostras. Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de três PIL's, 2-hidroxietanolamin oleato (2-HEAO), 2-hidroxietanolamin lactato (2-HEAL) e 2-hidroxidietanolamin lactato (2-HDEAL), sendo o primeiro de cadeia longa e os outros de cadeia ramificada hidroxilada. Para estes PIL's as propriedades estudadas foram: densidade, velocidade do som, condutividade e coeficiente de auto-difusão para o 2-HEAO. Testes de RMN, infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA) confirmam a estrutura iônica e a sua estabilidade térmica até 165 °C. Vários estudos sistemáticos sobre o uso de líquidos iônicos como promotores de condutividade protônica em células de combustível têm sido relatados e com resultados promissores⁽¹⁰⁾. Os líquidos iônicos aqui apresentados, estão sendo aplicados como

aditivos para melhorar a permeabilidade da membrana das células a combustível de etanol ⁽¹¹⁾.

EXPERIMENTAL

Materiais e métodos

As alquilaminas foram obtidas da Aldrich com pureza de 99% (em massa). O ácido oléico foi obtido da Aldrich e o ácido láctico foi obtido da Casa da Química (CAQ), ambos com pureza superior a 99,5% (em massa). Durante o curso dos experimentos, a pureza dos solventes foi monitorada pela densidade e as velocidades de som comparadas aos valores da literatura. Estas magnitudes foram medidas utilizando o DSA-5000 densímetro analisador de som de tubo vibratório digital (Anton Paar). A incerteza é de $\pm 0,01$ K para a temperatura, $\pm 2,10^{-6}$ g.cm⁻³ para a medição da densidade, e $\pm 0,01$ ms⁻¹ para a velocidade de som. Na preparação das misturas, a massa de cada componente foi determinada com um balanço de massa Kern 770 que tinha uma precisão de $\pm 1,10^{-4}$ g. As condutividades dos líquidos puros foram medidas utilizando um condutivímetro digital com resolução 0,001 e precisão relativa 0,05%.

Espectroscopia

Os espectros FT-IR foram obtidos com Varian FT-IR 670, configurado para trabalho a média e alta frequência (900-20 cm⁻¹), utilizando o método ATR. O dispositivo tem uma resolução de 0,10 cm⁻¹ e uma relação sinal-ruído de 5 s de 12.000:1, com 75% de atenuação da luz. Todos os experimentos de RMN foram realizados a 298 K em um espectrômetro de 17,6 T Varian Inova-750 (operando em 750 MHz de frequência de prótons). Os espectros foram processados com o software de Mestre-C ⁽²¹⁾. A preparação das amostras e o procedimento experimental podem ser encontrados em trabalhos prévios ^(7,8). Os resultados das análises FT-IR foram muito semelhantes para os dois líquidos iônicos de ânion lactato. Todos os espectros apresentaram banda larga na faixa de 3500-2400 cm⁻¹, que é característica da estrutura de amônio. O estiramento da ligação OH está nesta faixa. A banda larga centrada em 1600 cm⁻¹ é uma combinação do estiramento de carbonila e da flexão do NH. Na Fig. 1 estão apresentados os espectros FT-IR dos líquidos iônicos estudados.

As estruturas e propriedades físico-químicas dos IL's podem ser estudadas com métodos modernos de RMN. A composição química foi determinada pela

combinação de 1D ^1H , 1D ^{13}C , 1D ^{15}N , 2D-TOCSY, 2D-HMQC e 2D-HMBC. Os experimentos realizados confirmaram a estrutura sintetizada.

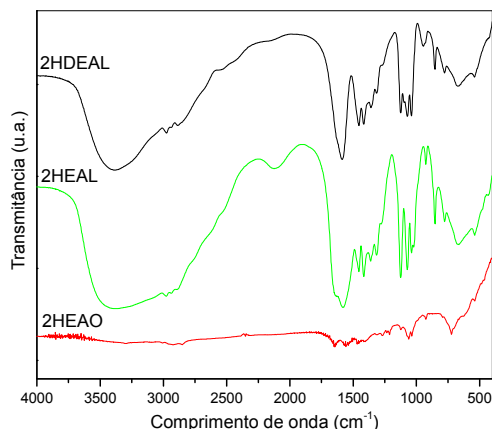


Fig. 1. FTIR dos Líquidos iônicos 2-HEAL, 2-HDEAL e 2-HEAO

A determinação dos coeficientes de auto-difusão em cada experimento DOSY foi realizada pelo ajuste não-linear da intensidade de cada sinal de RMN com a seguinte equação com o software Origin 6.0 (inc OriginLab):

$$I(G)/I(0) = e^{-DQ} \quad (1)$$

Onde: $I(G)$ é o sinal da integral, na presença do gradiente e $I(0)$ é a intensidade do sinal com a menor inclinação, D é o coeficiente de auto-difusão e a força total gradiente Q é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$Q = q^2 \left(\Delta + \frac{4\delta}{3} + \frac{5\tau_1}{4} + \frac{\tau_2}{4} \right) \quad (2)$$

Onde: Δ é o período de atraso na difusão utilizado no experimento e as outras variáveis são explicadas em trabalhos prévios dos autores. O experimento DOSY é sensível às reações que podem ocorrer em qualquer uma das moléculas presentes na amostra. Dois tipos de reações foram considerados relevantes para a interpretação dos resultados obtidos no estudo de 2-HEAO (Fig. 2):

Troca de Tipo I: DOSY e troca química entre os prótons lábeis

Os prótons lábeis do LI podem sofrer uma troca rápida com outros prótons lábeis e com o solvente residual (H_2O). Nesta situação, o coeficiente de difusão observado para o sinal de RMN, D_{obs} , é um coeficiente de difusão aparente que pode ser calculado de acordo com a Eq. 3⁽¹⁶⁾.

$$D_{\text{obs}} = \chi_A D_A + \chi_B D_B + \chi_C D_C + \dots \quad (3)$$

Onde: A, B, C referem-se à espécie molecular com prótons trocáveis, D_A , D_B e D_C são os seus respectivos coeficientes e χ_i são as respectivas frações molares.

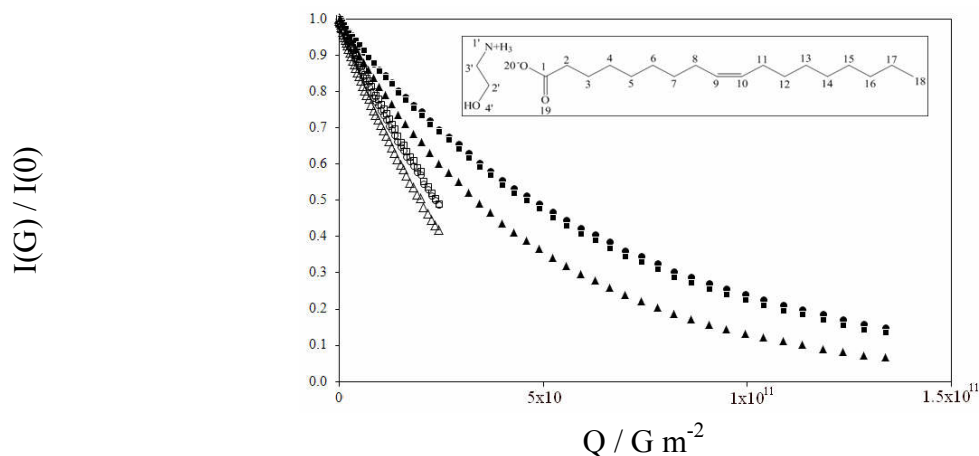
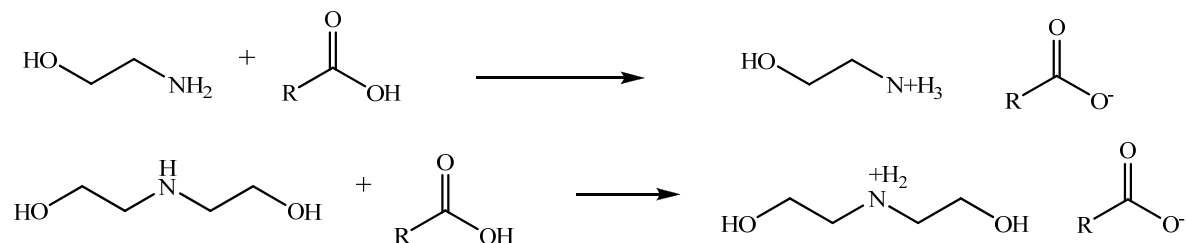


Fig 2. Queda da intensidade de sinal DOSY $I(G)/I(0)$ de diferentes sinais 1H NMR de 2-HEAO, como uma função da força de gradiente Q aplicada. Os símbolos brancos são dados de 50 ms e os pretos de 300 ms. Os símbolos (\circ) e (\square) correspondem à sinais não-trocáveis de 1H RMN do ânion (9C) e cátion (2C), respectivamente. Os símbolos (Δ) correspondem à troca química de prótons do grupo NH^{2+} (1N).

Troca de Tipo II: DOSY e associação bimolecular. Considere o caso de um equilíbrio de associação bimolecular entre os cátions e ânions do IL que leva à formação transitória de um íon-par com a troca lenta ou intermediária com as espécies livres, respeitando a escala de tempo de difusão. O experimento DOSY permite detectar este tipo de troca quando houver modulação no coeficiente de difusão dos prótons não-lábeis para o tempo de atraso de difusão utilizado no experimento.

Preparação dos líquidos iônicos

O procedimento experimental detalhado apresenta-se em trabalhos prévios ⁽¹⁰⁻¹⁴⁾. A reação de neutralização ácido-base é simples e pode ser expressa da seguinte forma:



Onde: R é radical alquila do ácido. As reações químicas são exotérmicas, assim, um controle adequado da temperatura é essencial em todo o processo de

síntese e purificação do material. Com o progresso da reação apresenta-se um aumento gradual da viscosidade, eliminando-se posteriormente reagentes em excesso e água absorvida aquecendo ligeiramente e com agitação vigorosa por 48 h. Uma massa de cor amarela (2-HEAO) e dois líquidos viscosos de coloração amarelo escuro (2-HEAL e 2-HDEAL) foram obtidos quando o processo de reação e purificação foram concluídas. A fim de diminuir o teor de água, tanto quanto possível, cada IL foi seco por mais 48 horas a 50 °C, sob vácuo de 20 kPa, com agitação, antes de cada utilização experimental.

Medição de propriedades termodinâmicas e estimativa dos parâmetros

As propriedades físicas macroscópicas medidas (densidade, velocidade do som e condutividade) foram medidas em função da temperatura. Durante o trabalho experimental, foi observado que estes líquidos iônicos são completamente solúveis em metanol e etanol, sendo apenas parcialmente solúvel em água. Na Fig. 3 e 4, o efeito da temperatura sobre as propriedades físicas são estudadas. A compressibilidade isentrópica, κ_s (TPa⁻¹) foi calculada a partir da equação de Newton-Laplace. Estes números mostram uma tendência decrescente na eficiência de empacotamento dos líquidos iônicos na medida em que se diminui o peso molecular dos mesmos.

CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de três PIL's, a saber: 2-hidroxietanolamin oleato (2-HEAO), 2-hidroxietanolamin lactato (2-HEAL) e 2-hidroxidietanolamin lactato (2-HDEAL), sendo o primeiro de cadeia longa e os outros de cadeia ramificada hidroxilada. Para estes PIL's as propriedades estudadas foram: densidade, velocidade do som, condutividade e coeficiente de auto-difusão para o 2-HEAO. Os valores observados nas magnitudes de mistura destacam a forte não idealidade dos sistemas binários. Os estudos de ressonância revelam a ordem interna em estruturas lamelar/micelares. Testes de RMN, FTIR e TGA confirmaram a estrutura iônica e a sua estabilidade térmica até 165 ° C.

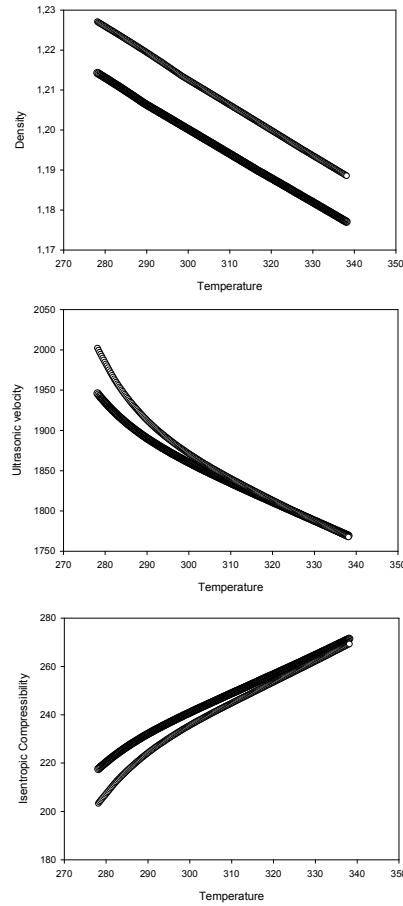


Fig 3. Influência da temperatura na densidade, velocidade do som e compressibilidade isentrópica para (o) 2-HEAL e (Δ) 2-HDEAL

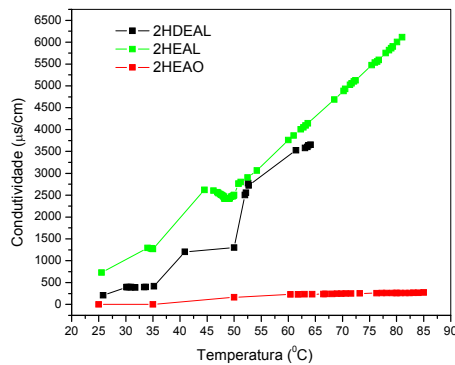


Fig 4. Influência da temperatura na condutividade para os líquidos iônicos.

O comportamento de difusão e as propriedades de mistura neste estudo mostraram valores adequados para o ensaio de líquidos iônicos como aditivos promotores de permeabilidade protônica em membrana polimérica de células a combustível.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro no desenvolvimento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Sheldon, *Chem. Commun.*, 23 (2001) 2399–2407.
- [2] E.B. Bates, R.D. Mayton, I. Ntai, J.H.Jr. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 926-927,.
- [3] S. Zhang, Q. Zhang, Z.C. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 614-622.
- [4] R. Kato, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilib.*, 226 (2004) 37-44.
- [5] N. Bicaç, *J. Mol. Liq.*, 116 (2005) 15-18.
- [6] T.L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, C. Drummond, *J. Phys. Chem. B.*, 110 (2006) 22479-22487.
- [7] M. Iglesias, A. Torres, R. Gonzalez-Olmos, D. Salvatierra, *J. Chem. Thermodynamics*, 40 (2008) 119–133,
- [8] I. Cota, R. Gonzalez-Olmos, M. Iglesias, F. Medina, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 12468-12477.
- [9] J. Sierra, E. Martí, A. Mengíbar, R. González-Olmos, M. Iglesias, R. Cruañas, M.A. Garau, in 5º Society of Environmental Toxicology and Chemistry Congress (Eds.), Effect of new ammonium based ionic liquids on soil microbial activity, Sydney, Australia, 2008.
- [10] H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem. Commun.* 24 (2007) 2539–2541.
- [11] Figueiredo, R.C., Araujo, C.W., Paraguassu, W., Castro Jr., M.C., Tanaka, A.A., Boaventura, J.S., Mamede, N. (2010) *J. Applied Pol. Sci.* 115 (2), pp. 851-854

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW IONIC LIQUIDS

In recent years, ionic liquids have been highlighted for its potential in various industrial applications. Among them, the salts of Brönsted has a promising profile for the low toxicity, low cost and simple synthesis. This paper presents the synthesis and characterization of new salts of Bronsted with branched (lactate) or large chain anions (oleate) for future use as additives promoters of proton conductivity in fuel cells of ethanol. Experimental data were measured for density, sound velocity and conductivity of pure ionic liquids and mixtures. The density decreases linearly with increasing temperature, and sound velocity shows a similar trend, but not linear. The conductivity increases according to the Arrhenius model with activation energy less than 10 J / mol. Tests NMR, FTIR and TGA confirm ionic structure and thermal stability up to 165 ° C.

Keywords: Ionic liquids, physical properties, proton conductivity.