Universidade de Aveiro

path

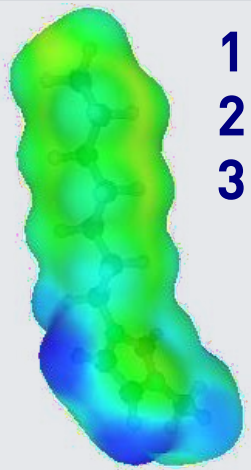
Medição de propriedades termofísicas de perfluorocarbonetos e líquidos iónicos

Pedro Jorge Marques Carvalho

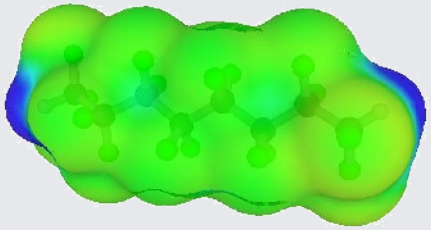
Orientador: **João A. P. Coutinho**
Co-orientador: **António Queimada**

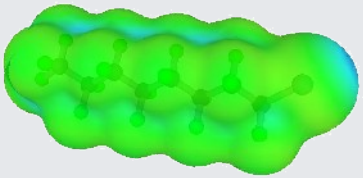
14 de Fevereiro de 2008

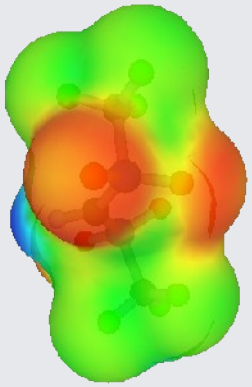
Sumário

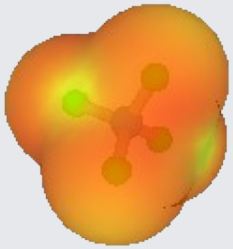


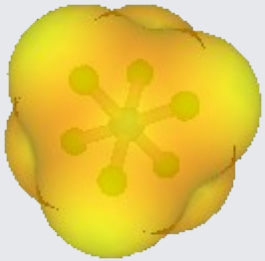
1. Introdução geral e objectivos
2. Método experimental
3. Fluorocarbonetos
   - Introdução
   - Tensões superficiais
     - Resultados
     - Conclusões
4. Líquidos iónicos
   - Introdução
   - Tensões superficiais
     - Resultados
       - Influência do anião
       - Influência do catião
       - Funções termodinâmicas
       - Influência do teor de água no IL
   - Conclusões
5. Outros trabalhos

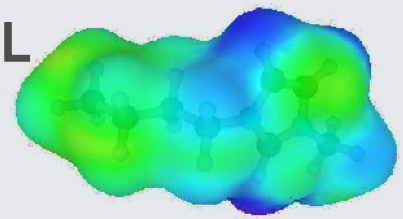












1. Introdução e objectivos

GREEN CHEMISTRY

↑ expansão → avanços científicos inovadores

Produção e aplicação de produtos químicos

× Desperdícios, riscos ambientais e de saúde → solventes químicos

Conceito / paradigma → simples química

Principles of Green Chemistry

- **P** - Prevent wastes
- **R** - Renewable materials
- **O** - Omit derivatization steps
- **D** - Degradable chemical products
- **U** - Use safe synthetic methods
- **C** - Catalytic reagents
- **T** - Temperature, Pressure ambient
- **I** - In-Process Monitoring
- **V** - Very few auxiliary substances
- **E** - E-factor, maximize feed in product
- **L** - Low toxicity of chemical products
- **Y** - Yes it's safe

Principles of Green Engineering

- **I** - Inherently non-hazardous and safe
- **M** - Minimize material diversity
- **P** - Prevention instead of treatment
- **R** - Renewable material and energy inputs
- **O** - Output-led design
- **V** - Very simple
- **E** - Efficient use of mass, energy, space & time
- **M** - Meet the need
- **E** - Easy to separate by design
- **N** - Networks for exchange of local mass & energy
- **T** - Test the life cycle of the design
- **S** - Sustainability throughout product life cycle

esforço → desenvolvimento de novos solventes

"Greener Solvents"

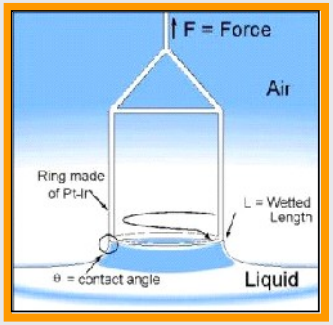
Fluorocarbonetos ***Líquidos Iónicos***

Tensões superficiais & Densidades

2. Método experimental

Tensiómetro & Densimetro

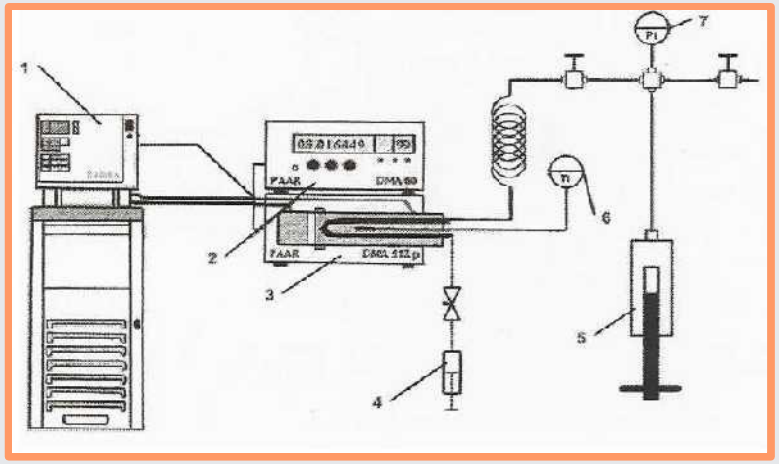
Tensiómetro NIMA DST 9005



- Pressão atmosférica
- (283 – 327) K
- Banho HAAKE F6 (sonda Pt100, ±0.01 K)
- Método do anel de du Noüy (Pt/Ir)
  - ✘ formação de menisco interno → factor correctivo

DMA 60 (Anton Paar)

- Banho Julabo FP-50 (Pt100)
- Pistão gerador de pressão HIP 50-6-15
- Sensor de pressão



2. Método experimental

Purificação dos ILs

Metodologia de limpeza

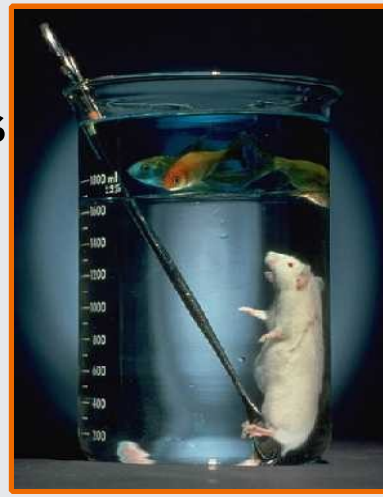
- Teor de água & Compostos voláteis
  - Agitação
  - Vácuo
  - Temperatura moderada
- Queima do anel
- Remoção, por aspiração, da superfície

3. Fluorocarbonetos

Introdução

Propriedades:

- ✓ Derivados dos HCs, substituindo todos os átomos de H por F
- ✓ Elevada electronegatividade do átomo de F
- ✓ Ligações intramoleculares fortes e intermoleculares fracas



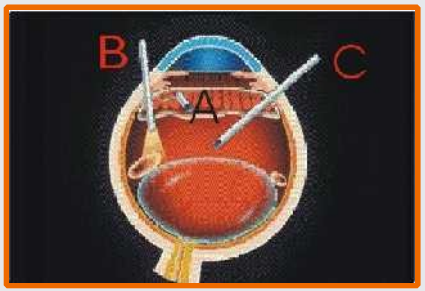
Aplicações:

- ✓ extracção SC, refrigerantes, aerossóis, bio-reactores,
- ✓ meio reacional, remoção de CO_2, substituição de CFCs
- ✓ Bio-Medicina

Substituintes do sangue, Ventilação Líquida, Cirurgia Oftalmológica

Conservação de Orgãos, Técnicas de Imagem,

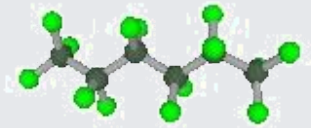
Transporte Controlado de Fármacos



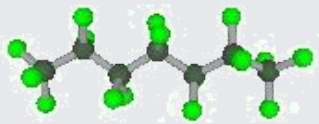
3. Fluorocarbonetos

FCs usados

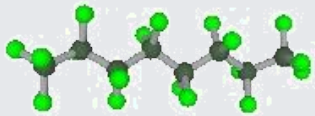
Perfluorocarbonetos (PFCs) lineares:



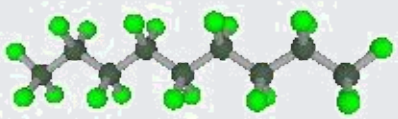
C_6F_{14}



C_7F_{16}

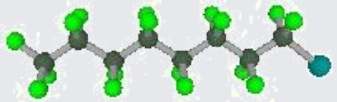


C_8F_{18}



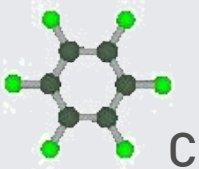
C_9F_{20}

Fluorocarbonetos (FCs) substituídos:



$C_8F_{17}Br$

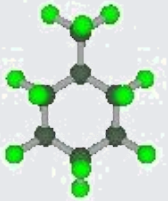
Perfluorocarbonetos aromáticos:



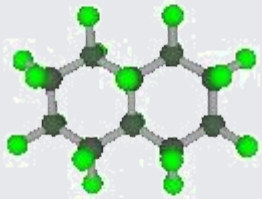
C_6F_6

C_7F_8

Perfluorocarbonetos cíclicos:



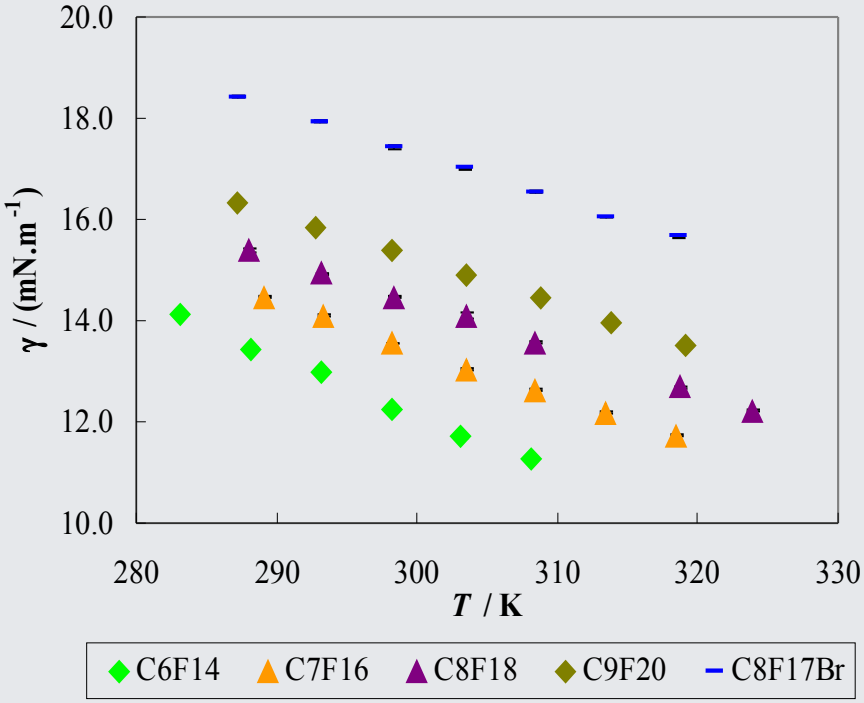
C_7F_{14}

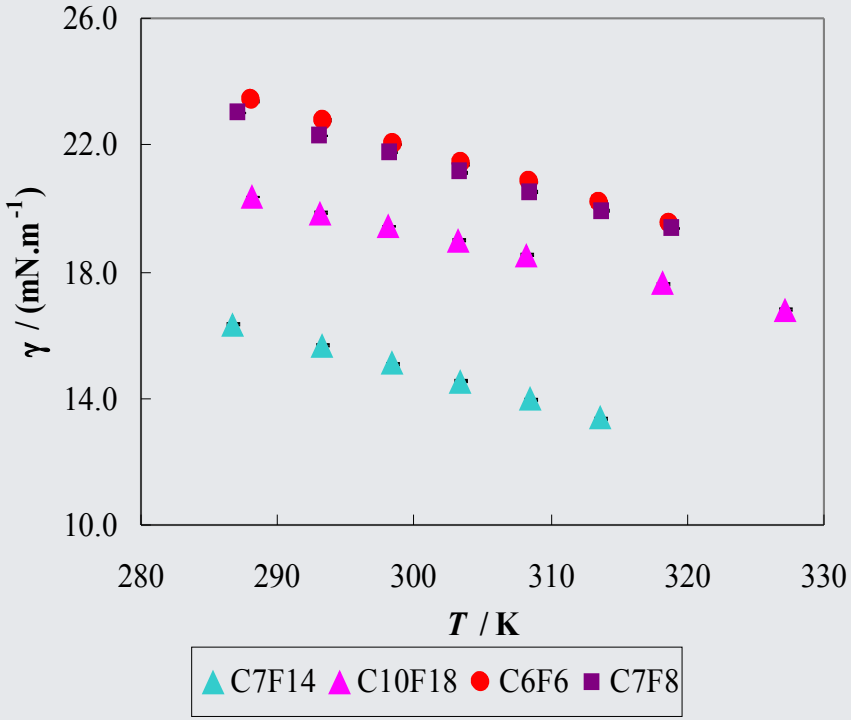


$C_{10}F_{18}$

3. Fluorocarbonetos

Tensões superficiais





- ✓ γ fortemente dependente da temperatura
- ✓ γ pouco dependente do tamanho da cadeia carbonada
- ✓ $\gamma_{FCs} < \gamma_{HCs} \rightarrow$ interacções de Van der Waals
- ✓ Ligações intramoleculares fortes e intermoleculares fracas

3. Fluorocarbonetos

Conclusões

- Tensão superficial inferior à dos alcanos homólogos
  → Ligações intermoleculares fracas
- Tensão superficial aumenta:
  Lineares ‹ cíclicos ‹ aromáticos
- Tensão superficial aumenta com o aumento da cadeia alquílica
- Substituição de F por Br: ↑ Tensão superficial
  → Aumento das interacções intermoleculares

4. Líquidos Iónicos

Introdução - *"Neoteric Solvents"*

"Ionic Liquids may represent an improvement where conventional lubricants/solvents/... have their weaknesses" *BASF 2007*

High Solvating Capacity

Large Liquidus Range

High Thermal Stability

Separation Processing

CO_2 Absorption Process
CO_2 Scrubbing Agents

Chemical Processing

Extractive Distillation (ex. Bioethanol)
Membranes
Diels-Alder reactions
Friedel-Crafts reactions

Non-flammability

Biological

Drug Delivery
Biomass Processing
Biocides

Negligible Vapor Pressure

Eng. & Functional Fluids

Lubricants
Surfactants
Additives
Hydraulic Fluids

Shear Stability

Polymer Processing

Organomodified Siloxanes (OMS)
Foam Stabilizers/cell openers
Defoamers
Emulsifiers
Wetting Agents

Electrolytes

Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)
Batteries
Fuel Cells

Metal Processing

Electro Polishing
Metal Deposition/Extraction

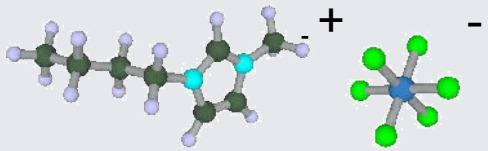
Compressibility

Heat Conductivity

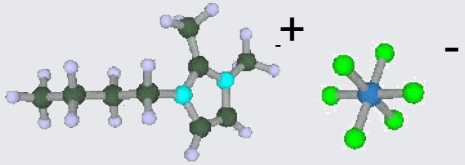
High Ionic Conductivity

4. Líquidos Iónicos

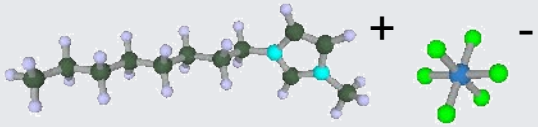
ILs usados



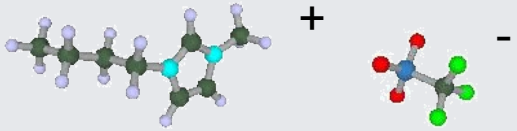
1-butil-3-metil-imidazólio hexafluorofosfato
$[C_4mim][PF_6]$



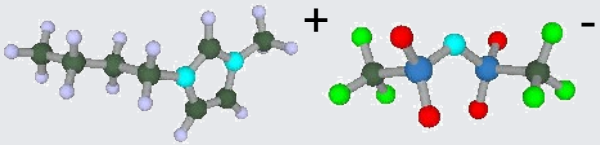
1-butil-2,3-dimetil-imidazólio hexafluorofosfato
$[C_1C_3mim][PF_6]$



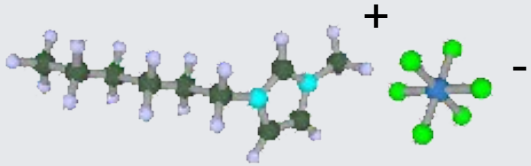
3-metil-1-octil-imidazólio hexafluorofosfato
$[C_8mim][PF_6]$



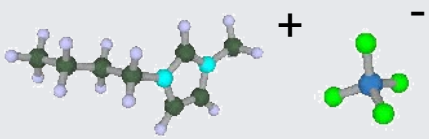
1-butil-3-metil-imidazólio trifluorometanosulfonato
$[C_4mim][CF_3SO_3]$



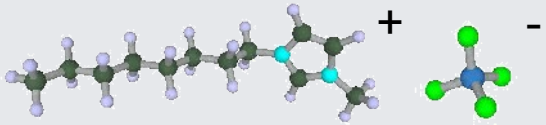
1-butil-3-metil-imidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida
$[C_4mim][Tf_2N]$



1-hexyl-3-methyl-imidazolium hexafluorofosfato
$[C_6mim][PF_6]$



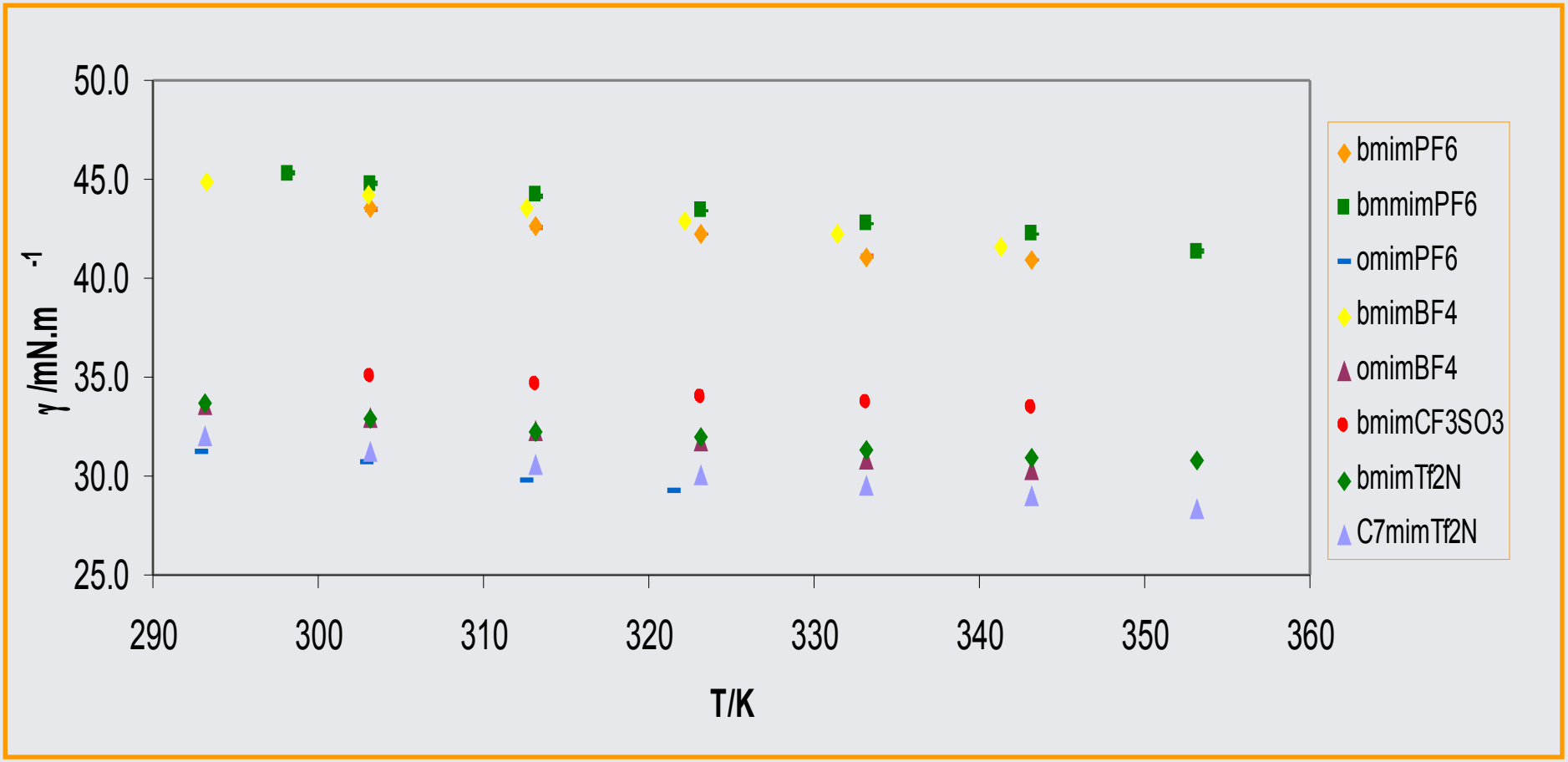
1-butil-3-metil-imidazólio tetrafluoroborato
$[C_4mim][BF_4]$



3-metil-1-octil-imidazólio tetrafluoroborato
$[C_8mim][BF_4]$

4. Líquidos Iónicos

Introdução

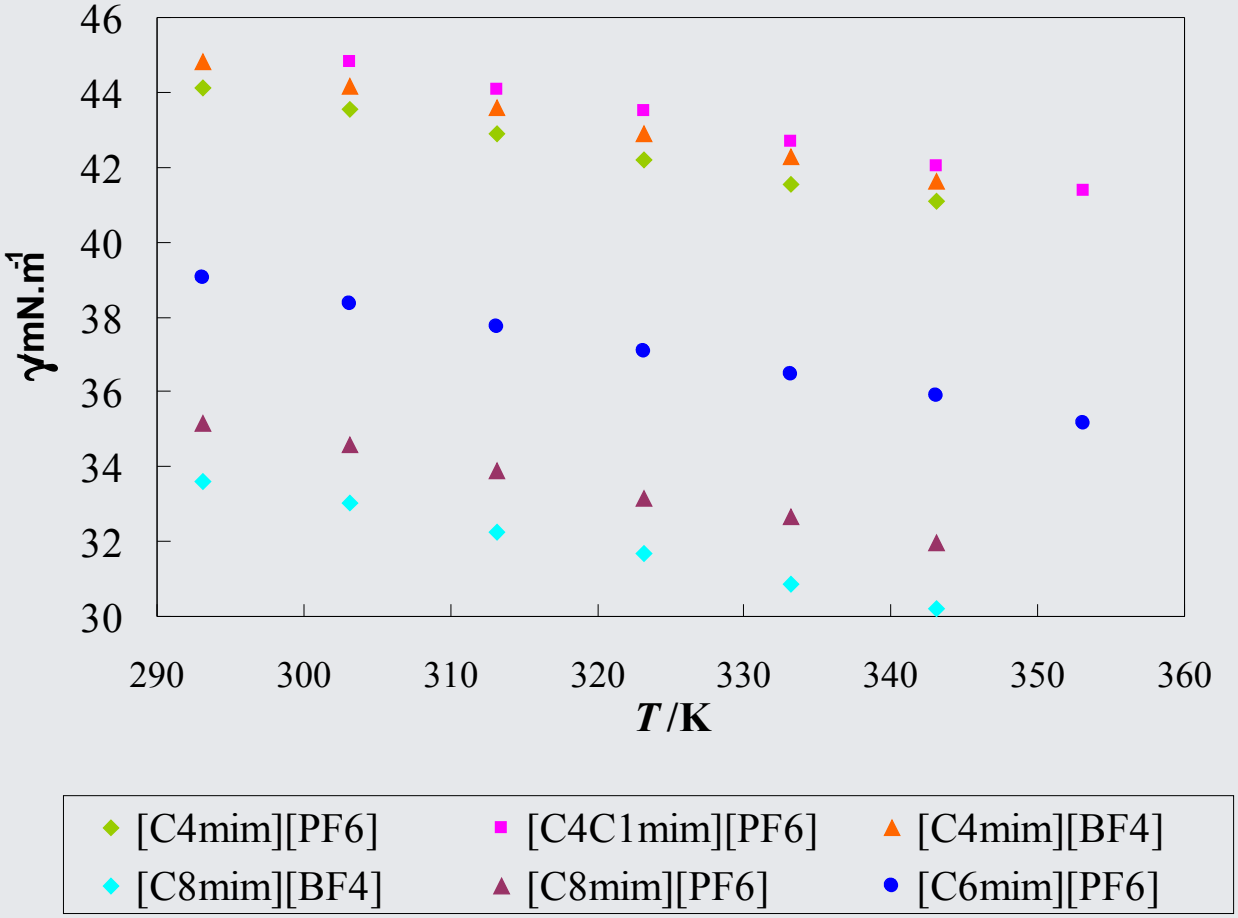


$\gamma_{(metanol)} = 22.7\ mN.m^{-1}$ $\gamma_{(acetona)} = 25.2\ mN.m^{-1}$

$\gamma_{(n\text{-alcanos})} \approx 20\ mN.m^{-1}$ $\gamma_{(água)} = 72.8\ mN.m^{-1}$

4. Líquidos Iónicos

Influência do catião



↙ Prob. estabelecer pontes de hidrogénio **menos significativa** perda de entropia

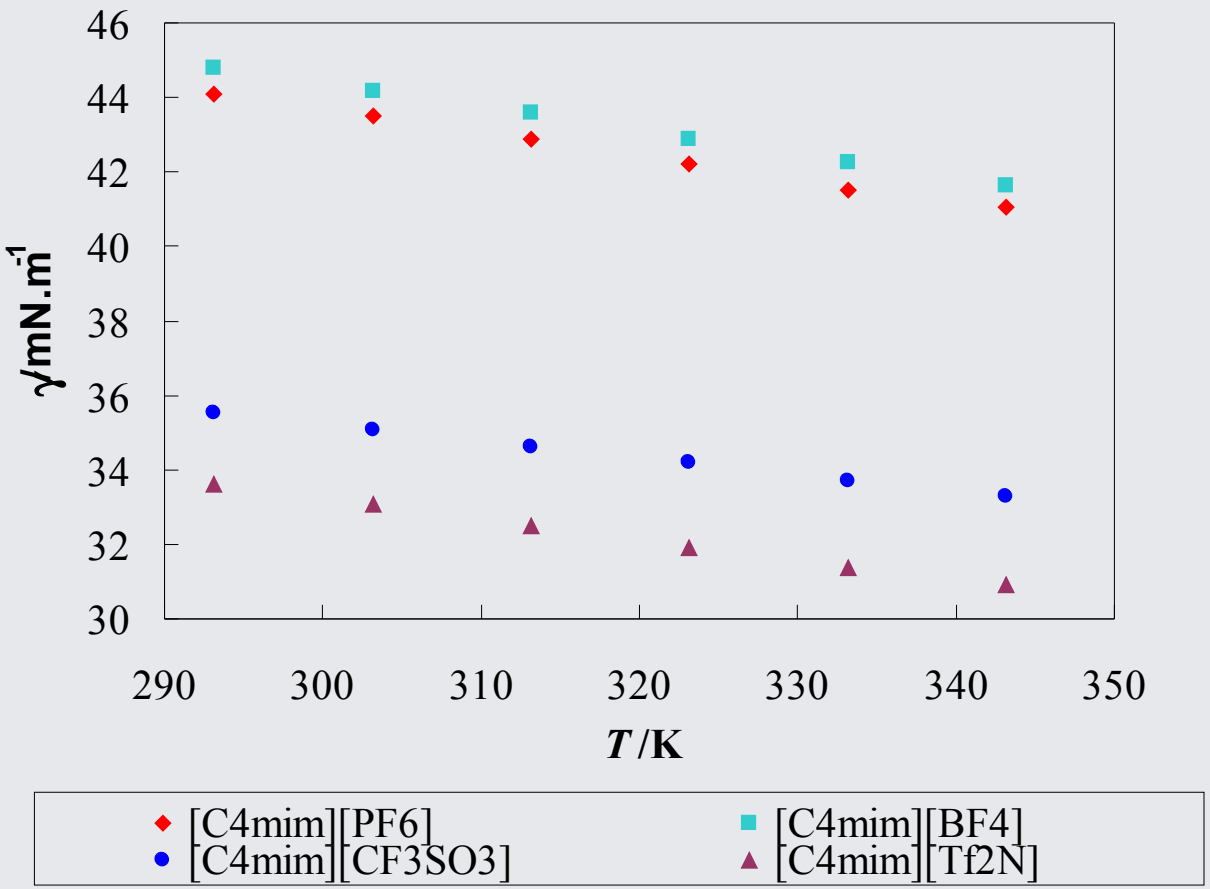
→

↗ Interacções cadeia alquílica

↙ Desordem no sistema

4. Líquidos Iónicos

Influência do anião



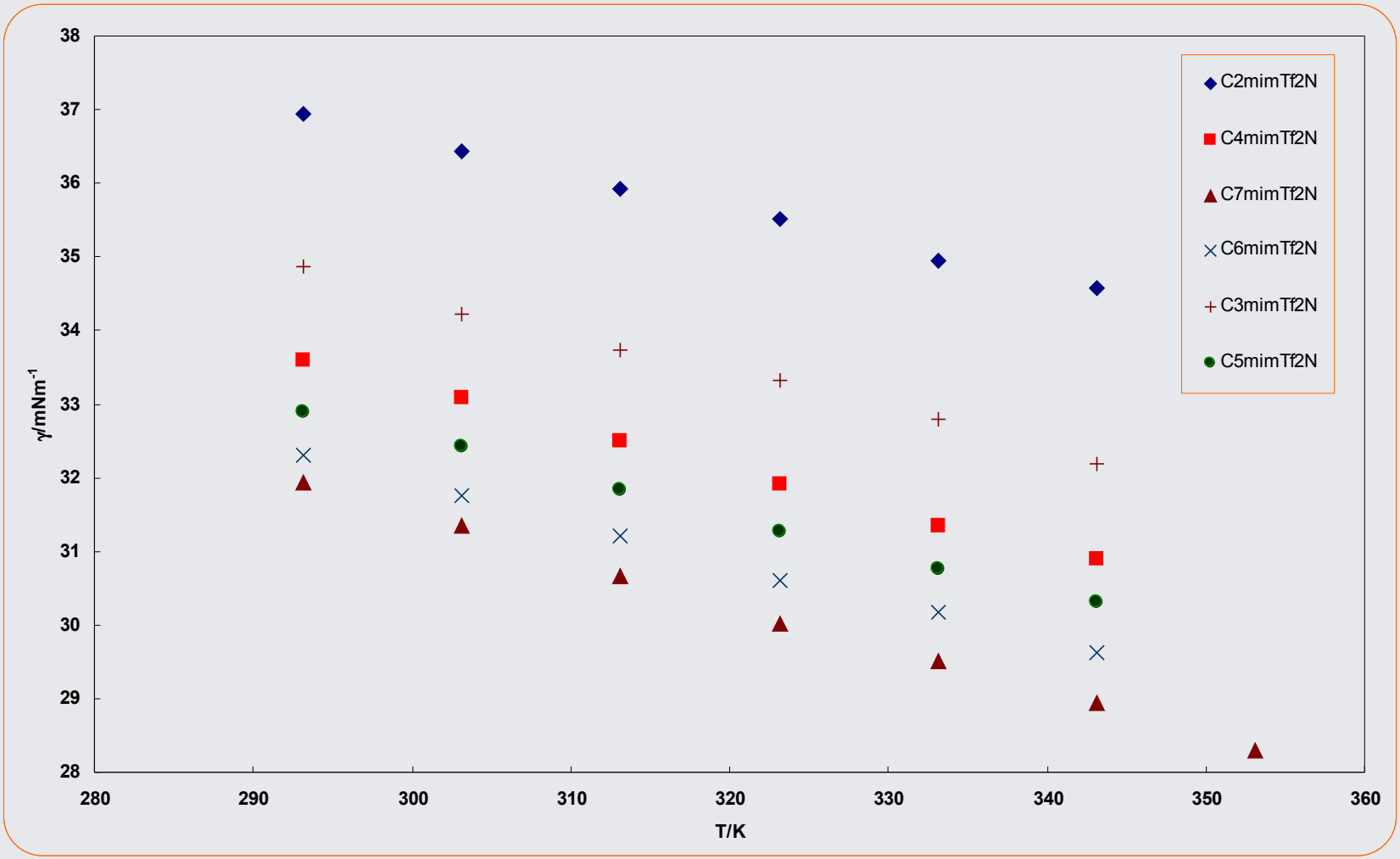
↗ Natureza difusa da carga do anião

Carga deslocalizada ⇒ ↓ Probabilidade de ligação por pontes de hidrogénio

$[BF_4] > [PF_6] > [CF_3SO_3] > [Tf_2N]$

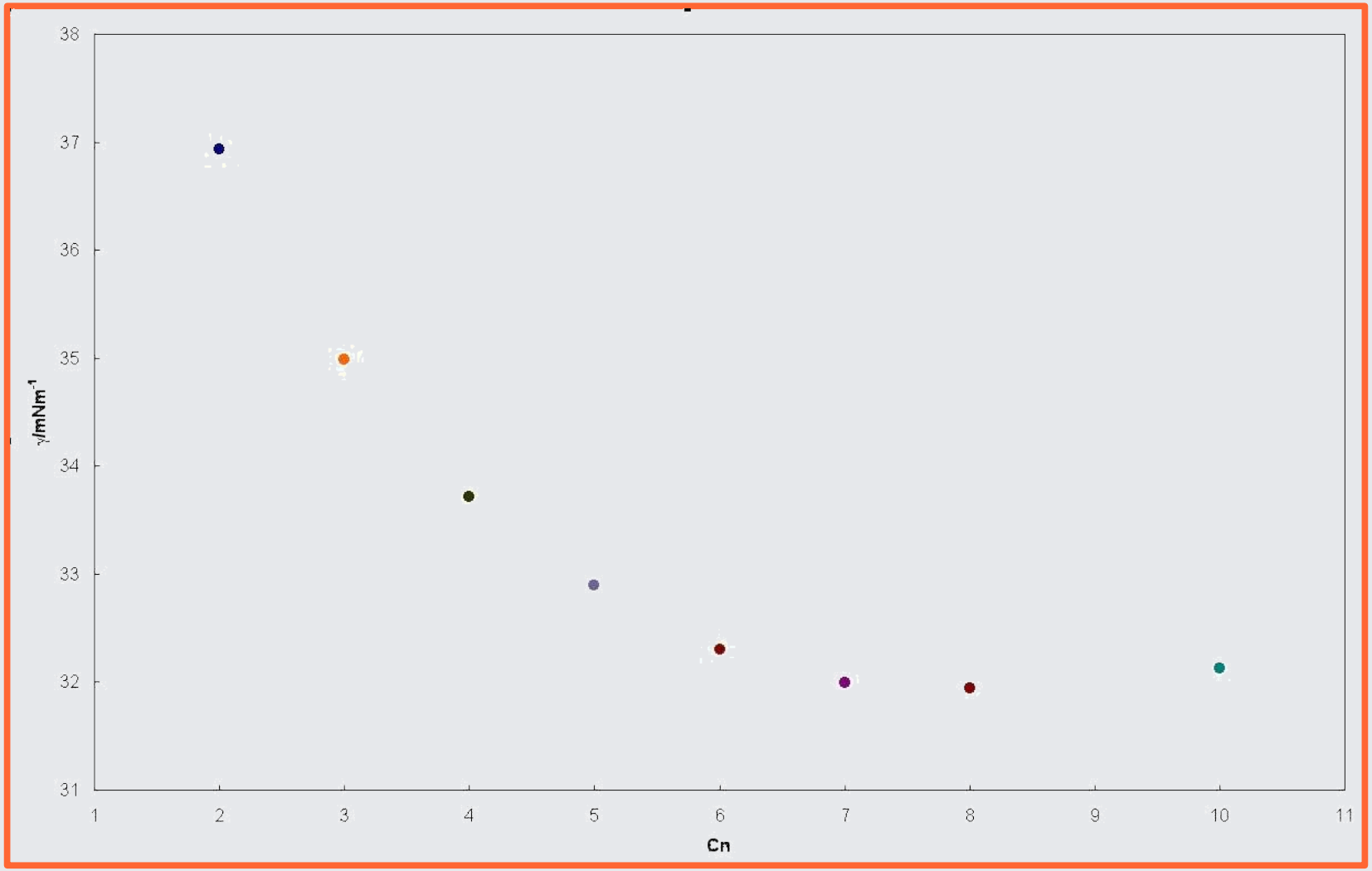
4. Líquidos Iónicos

Influência do catião – família Tf_2N



4. Líquidos Iónicos

Influência do catião – família Tf_2N



4. Líquidos Iónicos

Funções termodinâmicas

$$S^{\gamma} = -\frac{d\gamma}{dT} \qquad H^{\gamma} = \gamma - T\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)$$

RTILs	Dry Ils: $(S^{\gamma} \pm \sigma)$ x10^{-5} J.m^{-2}.K^{-1}	Dry Ils: $(H^{\gamma} \pm \sigma)$ x10^{-2} J.m^{-2}	Saturated Ils: $(S^{\gamma} \pm \sigma)$ x10^{-5} J.m^{-2}.K^{-1}	Saturated Ils: $(H^{\gamma} \pm \sigma)$ x10^{-2} J.m^{-2}
[C$_4$mim][BF$_4$]	6.35 ± 0.07	6.34 ± 0.02		
[C$_8$mim][BF$_4$]	7.1 ± 0.1	5.44 ± 0.04		
[C$_4$mim][PF$_6$]	6.2 ± 0.1	6.23 ± 0.05	6.4 ± 0.4	6.3 ± 0.2
[C$_6$mim][PF$_6$]	6.34 ± 0.08	5.76 ± 0.03		
[C$_8$mim][PF$_6$]	6.7 ± 0.1	5.49 ± 0.05	6.3 ± 0.2	5.30 ± 0.07
[bmmim][PF$_6$]	6.9 ± 0.1	6.57 ± 0.05		
[C$_2$mim][Tf$_2$N]	4.8 ± 0.1	5.09 ± 0.03		
[C$_4$mim][Tf$_2$N]	5.5 ± 0.1	4.97 ± 0.03	5.4 ± 0.2	4.96 ± 0.06
[C$_6$mim][Tf$_2$N]	5.4 ± 0.1	4.81 ± 0.03		
[C$_7$mim][Tf$_2$N]	6.0 ± 0.1	4.96 ± 0.03		
[C$_4$mim][CF$_3$SO$_3$]	4.45 ± 0.04	4.86 ± 0.01		

o baixa S^{γ} → Alta organização à superfície

[1] Lynden-Bell et a., Mol. Phys 101 (2003)
[2] Santos et al., J. Am. Chem. Soc. (2006)

4. Líquidos Iónicos

Conclusões

- Tensão superficial inferior à dos sais convencionais
  - ↳ Superior à dos solventes orgânicos comuns
- Entropias de superfície reduzidas
  - ↳ Organização à superfície elevada
- Aumento das moléculas de IL
  - ↳ ↗ interacção dos pares iónicos dos ILs
  - ↳ ↙ tensões superficiais
    - → dispersão da carga iónica
    - → redução da força das ligações por pontes de hidrogénio
- Substituição do H mais acídico: ↓ entropia → ↗ tensão

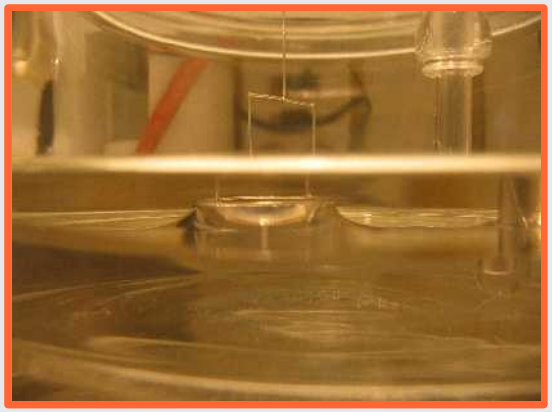
5. Outros trabalhos

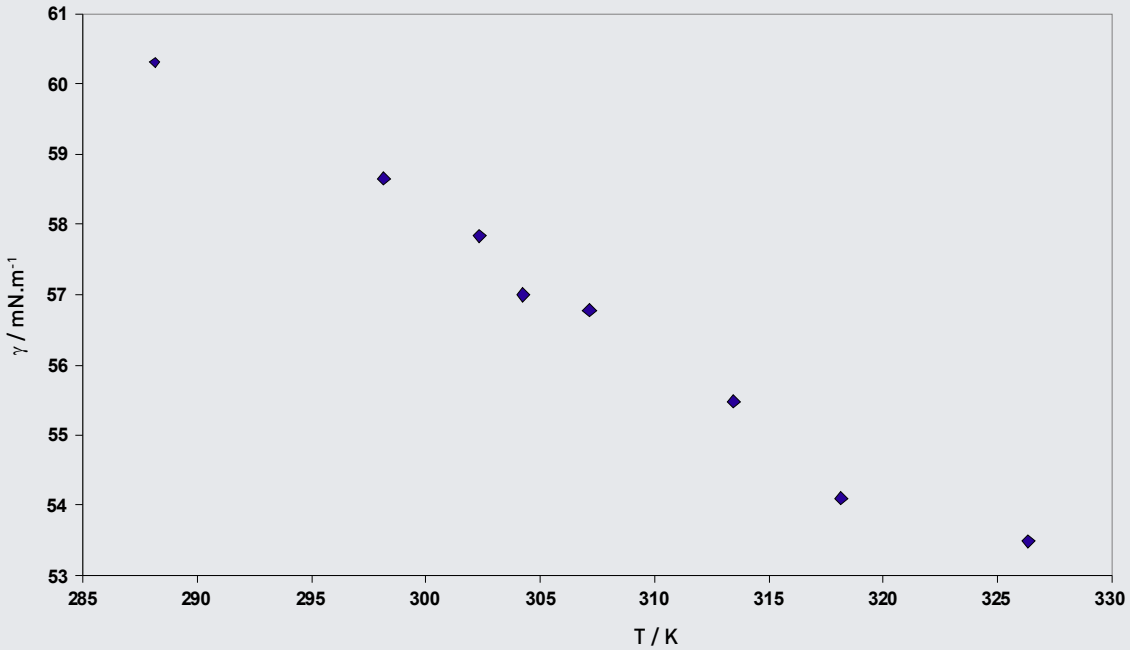
Tensões interfaciais

PFCs / Água:

- ✓ Densidades: PFCs › Água
- ✓ Molhabilidade da placa: Água › PFCs

- ✓ Apenas 1 medição por ciclo → Inviável





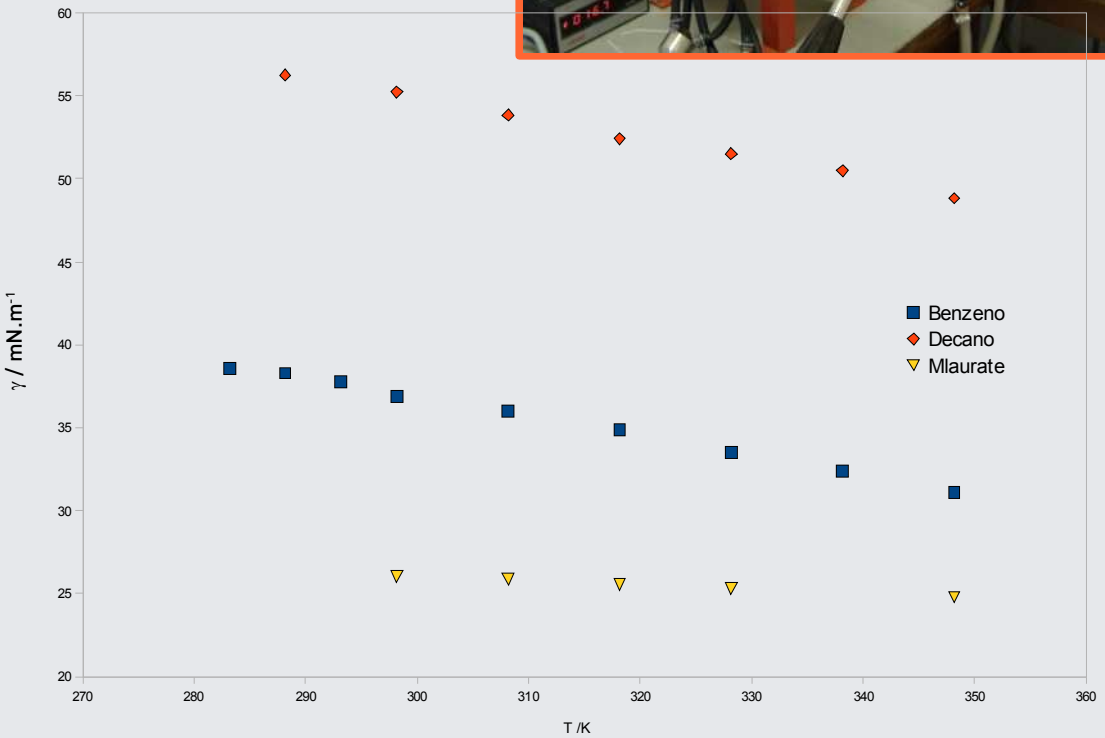
5. Outros trabalhos

Tensões interfaciais

Interfaciais a alta pressão:

- ✓ Pressões até 1000 bar
- ✓ Larga gama de temperaturas
- ✓ Método: gota pendente

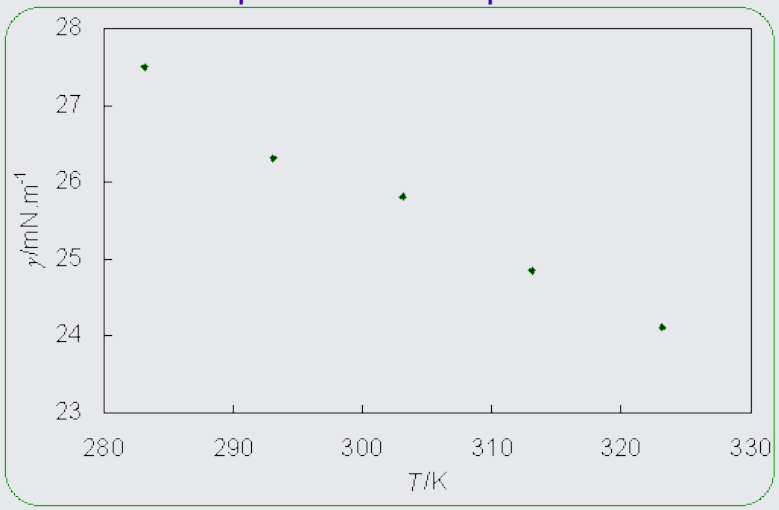
- ✓ Optimização/Validação do método



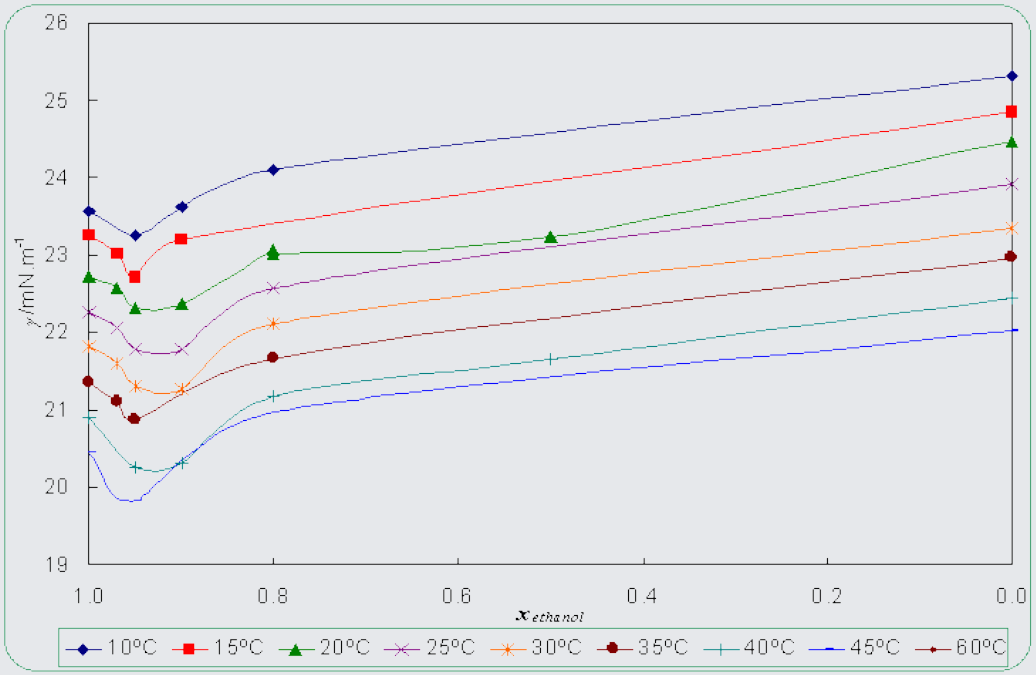
Ésteres e Alcanos com Etanol

- ✓ Método: Placa de Wilhelmy
- ✓ Tempo de estabilização
- ✓ Homogeneidade da solução
- ✓ Condensação

Tensão Superficial metil-heptanoato



Tensão Superficial Decano/Etanol



➢ "Critical end point"

Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Process and Product
Applied Thermodynamics

http://path.web.ua.pt

Universidade de Aveiro

path

Medição de propriedades termofísicas de perfluorocarbonetos e líquidos iónicos

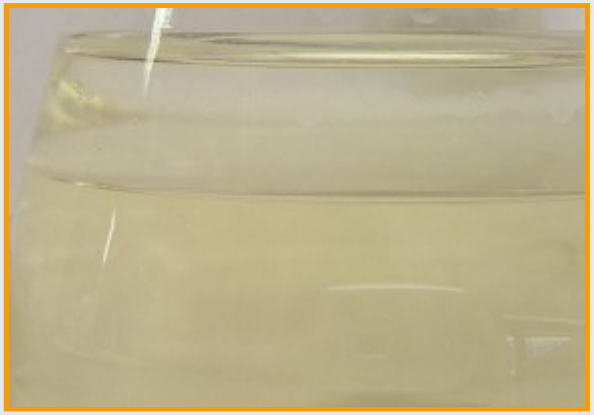
Pedro Jorge Marques Carvalho

Orientador: **João A. P. Coutinho**
Co-orientador: **António Queimada**

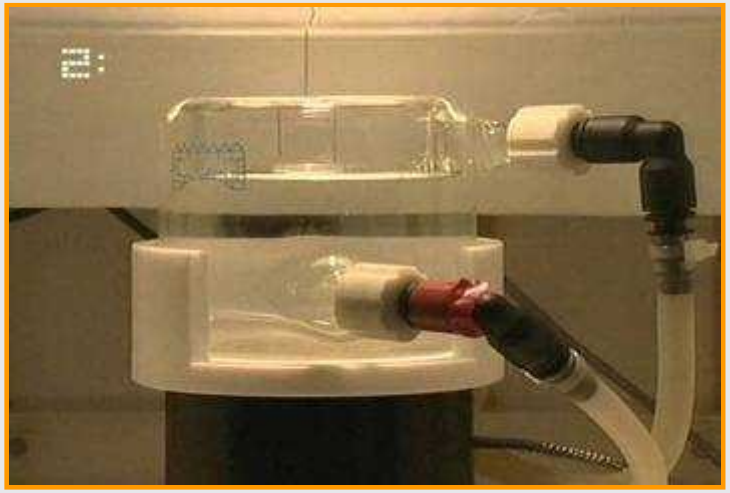
14 de Fevereiro de 2008

Líquidos Iónicos

Influência do teor de água



- 48h em equilíbrio com água para cada temperatura
- Limpeza da surperfície



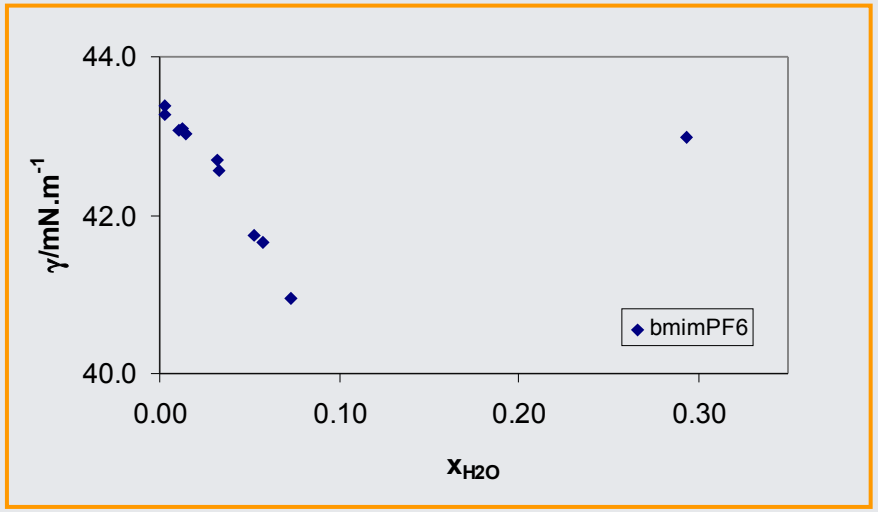
- Determinação do teor de água
- Medição da tensão superficial

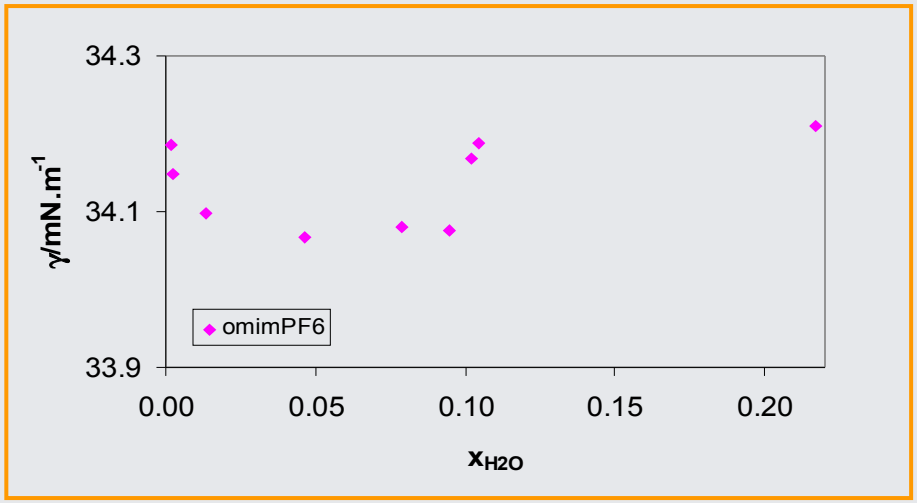
Líquidos Iónicos
Influência do teor de água

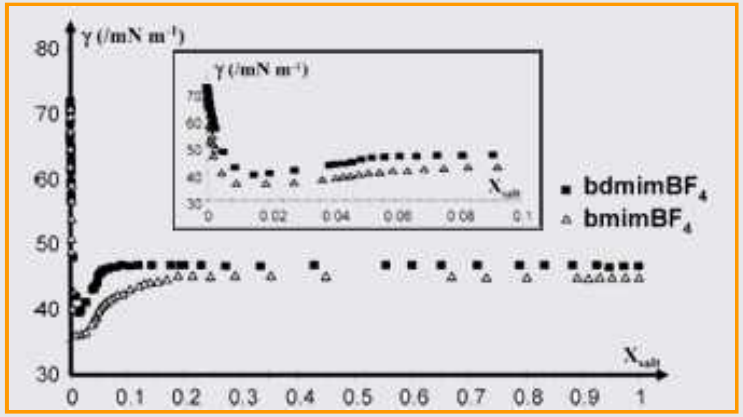
Universidade de Aveiro

path

Estudo da γ *vs.* teor de água (absorção da atmosfera) a 303 K:







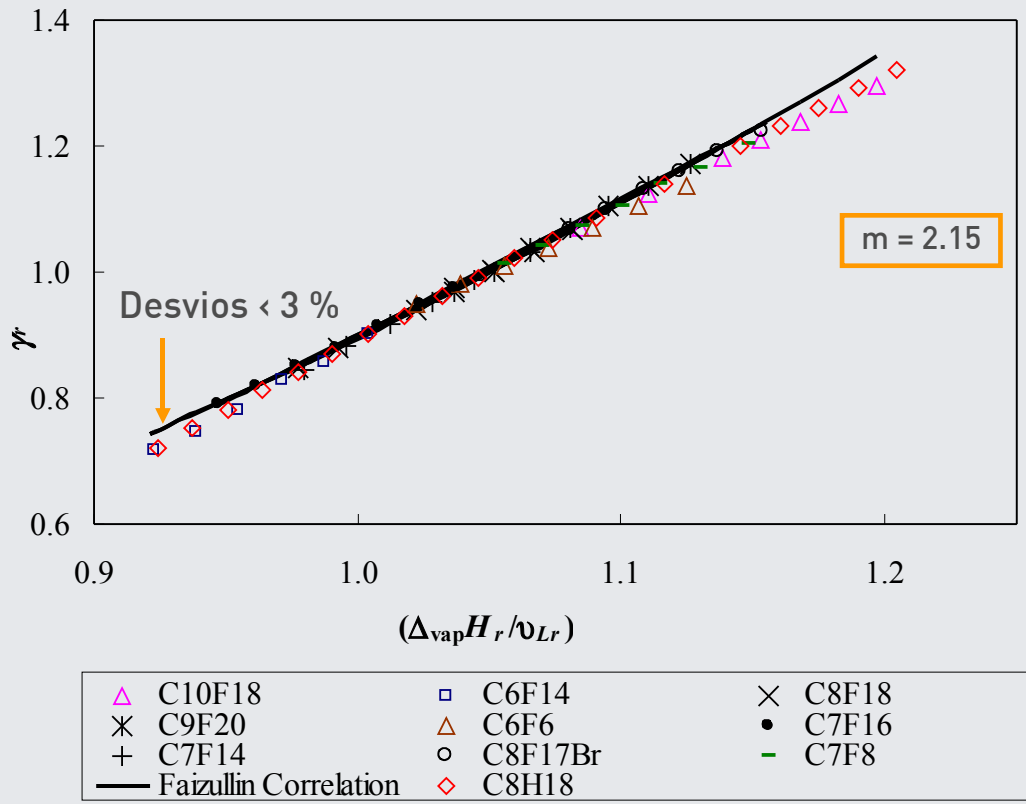
Comportamento da Tensão Superficial

self-association do IL

Ibrahim Bou Malham, Pierre Letellier, and Mireille Turmine*
J. Phys. Chem. B **2006**, *110*, 14212-14214

Fluorocarbonetos
Correlação de Faizullin

$\Delta_{vap}H$ e a organização da superfície: energia necessária para quebrar as ligações intermoleculares



Correlação de Faizullin

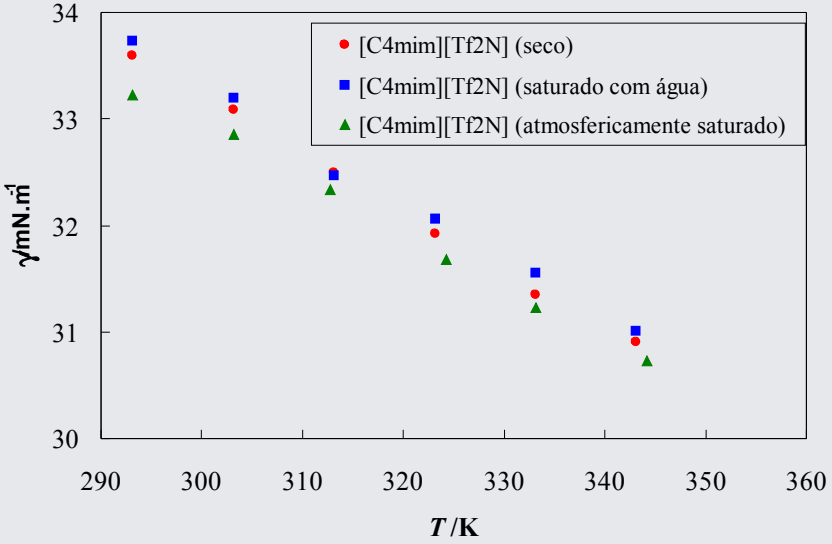
$$\gamma_r = \left(\frac{\Delta_{vap} H_r}{v_{Lr}} \right)^m$$

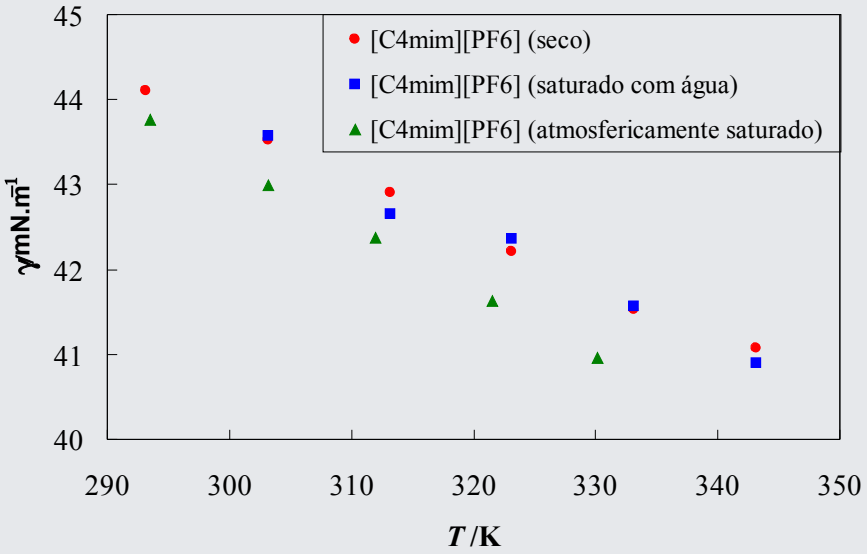
$$T_r = \frac{T}{T_c} \qquad \gamma_r = \frac{\gamma}{\gamma_{T_r=0.6}}$$

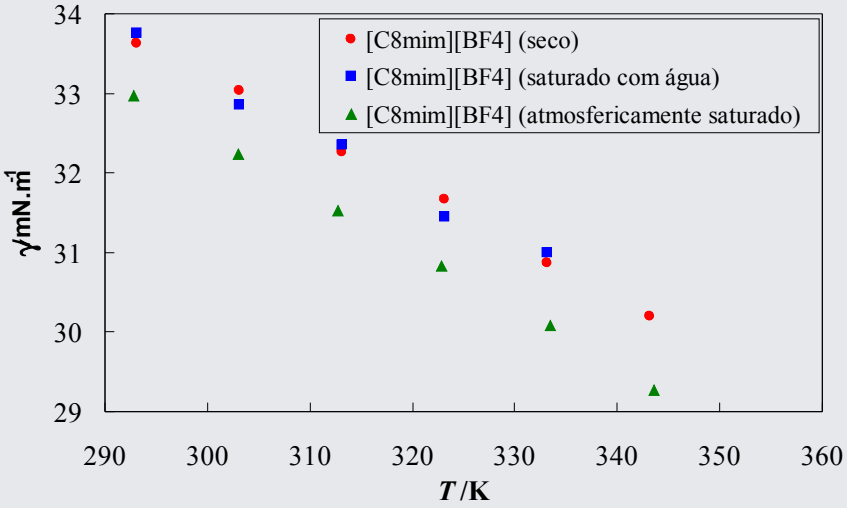
$$v_{Lr} = \frac{v_L}{v_{LT_r=0.6}} \qquad \Delta_{vap} H_r = \frac{\Delta_{vap} H}{\Delta_{vap} H_{T_r=0.6}}$$

Faizullin, M. Z., *Fluid Phase Equilib.* 211 (2003) 75-83

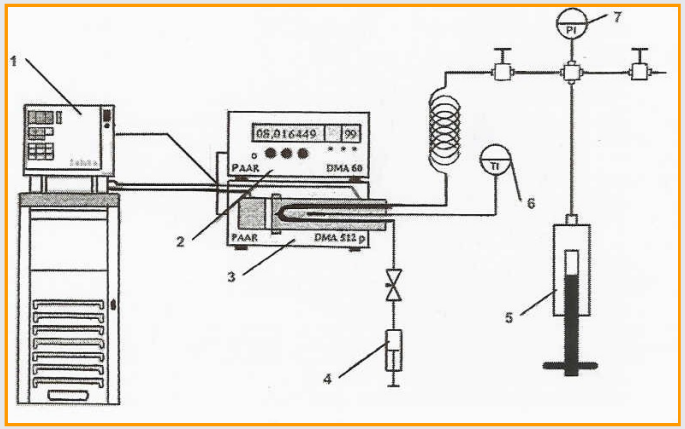
Líquidos Iónicos
Influência da água







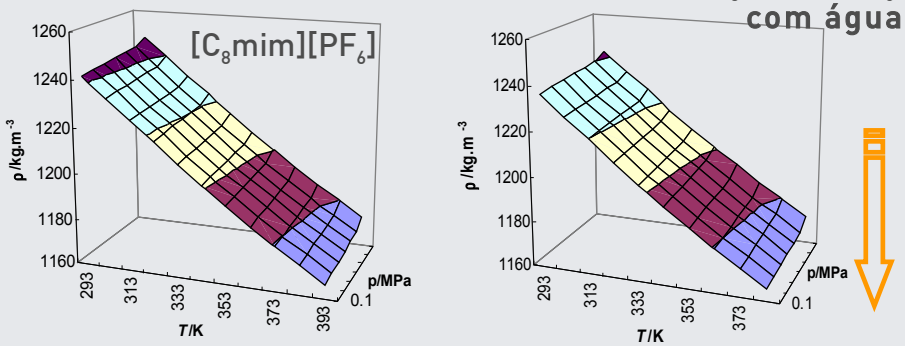
Líquidos Iónicos
Densidades



$293.15 < (T/K) < 393.15$

$0.10 < (p/MPa) < 10.0$

$[C_8mim][PF_6]$ saturado com água a 293.15 K



Decréscimo da densidade em 0.53 %

$[C_4mim][BF_4]$, $[C_8mim][BF_4]$, $[C_6mim][PF_6]$, $[C_8mimPF_6]$, $[C_4C_1mim][PF_6]$ e $[C_4mim][CF_3SO_3]$

- ✓O volume molar aumenta com o aumento da cadeia alquílica do catião: (33.88 ± 0.01) $cm^3 \cdot mol^{-1}$ por adição de cada grupo $-CH_2-CH_2-$
- ✓O volume molar aumenta com o tamanho efectivo do anião na ordem: $[BF_4] < [PF_6] < [CF_3SO_3]$.