

Sistemas Aquosos Bifásicos com Líquidos Iónicos

Catarina Maia Seco Seíça Neves



universidade de aveiro

Orientador: Prof. Dr. João Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. João A. P. Coutinho

1. Introdução

- 1.1. O que são Líquidos Iônicos (LIs)
- 1.2. Propriedades e aplicações dos LIs

2. Sistemas Binários de LIs + H₂O

- 2.1. Breve introdução
- 2.2. Procedimento Experimental
- 2.3. Resultados e Discussão

3. Sistemas Binários de LIs + H₂O Modelados por QSPR

- 3.1. Breve introdução
- 3.2. Metodologia
- 3.3. Resultados e Discussão

4. Sistemas Ternários de LIs + K₃PO₄ + H₂O

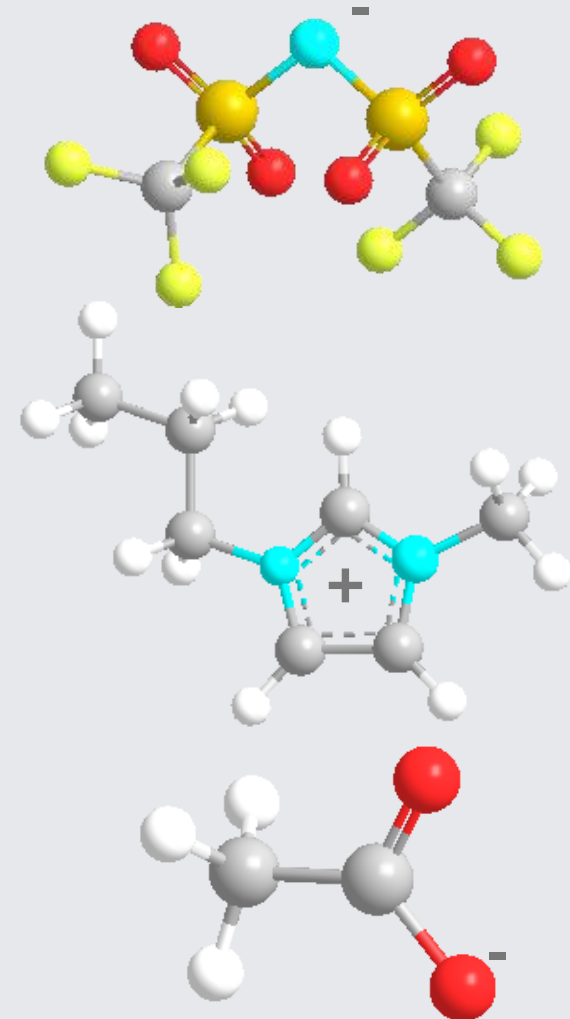
- 4.1. Breve introdução
- 4.2. Procedimento Experimental
- 4.3. Resultados e Discussão

5. Trabalho Futuro

1. Introdução

1.1. O que são Líquidos Iônicos (LIs)?

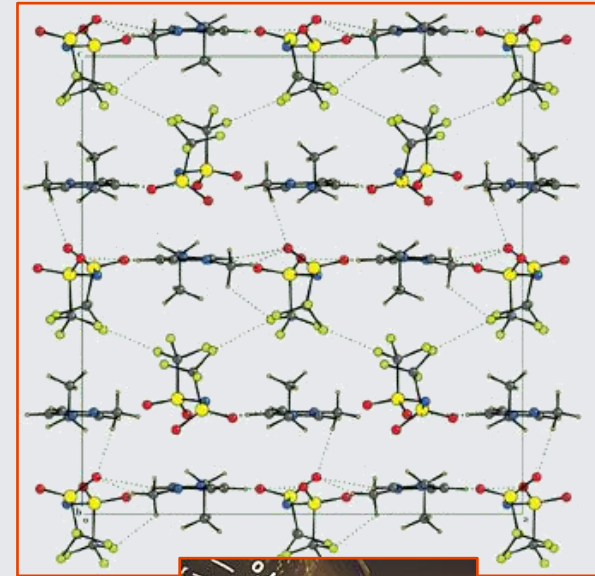
- Constituídos por catiões orgânicos grandes e aniões orgânicos ou inorgânicos
- Não têm uma rede cristalina bem definida
- Pertencem ao grupo de sais liquefeitos
- Propriedades controladas pela selecção do catião e anião



1. Introdução

1.2. Propriedades e Aplicações dos LIs

- Pressões de vapor desprezáveis
- Não são inflamáveis e têm uma elevada estabilidade térmica
- Grande capacidade de solvatação
- Possíveis substitutos de COV's
- Grande potencialidade em processos de extracção
- Aplicáveis em processos de engenharia



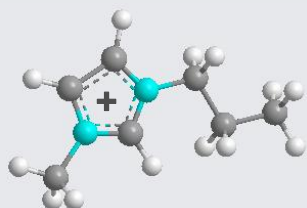
2. Sistemas Binários de LIs + H₂O

2.1. Breve Introdução

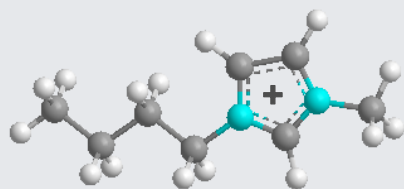
- LIs são não voláteis e não contaminam a atmosfera, mas acabam por contaminar o Meio Ambiente pelas correntes aquosas e efluentes
 - LIs hidrofóbicos, contudo apresentam solubilidades significativas em H₂O
- A água pode comportar-se como um co-solvente ou como um anti-solvente
- A presença de H₂O no LI afecta as propriedades físicas deste.

2.2. Procedimento Experimental

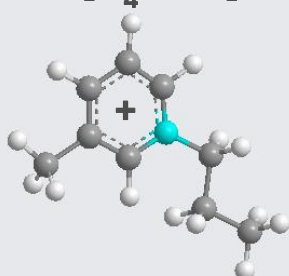
Is Estudados



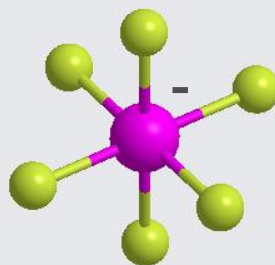
1-metil-3-propilimidazólio
[C₃mim]⁺



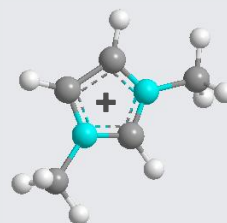
1-butil-3-metilimidazólio
[C₄mim]⁺



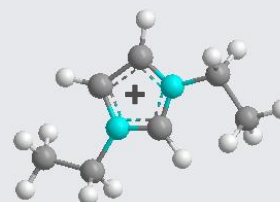
1-metil-3-propilpiridínio
[C₃mpy]⁺



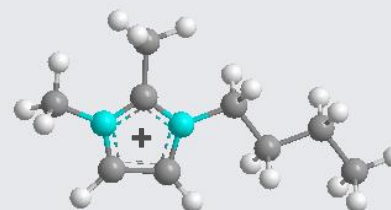
Hexafluorofosfato
[PF₆]⁻



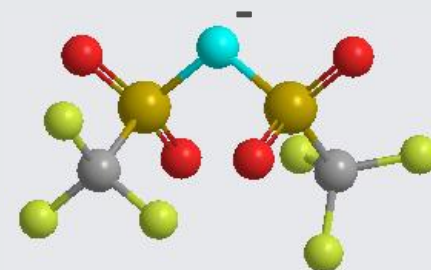
1,3-dimetilimidazólio
[C₁mim]⁺



1,3-dietilimidazólio
[C₂C₂im]⁺

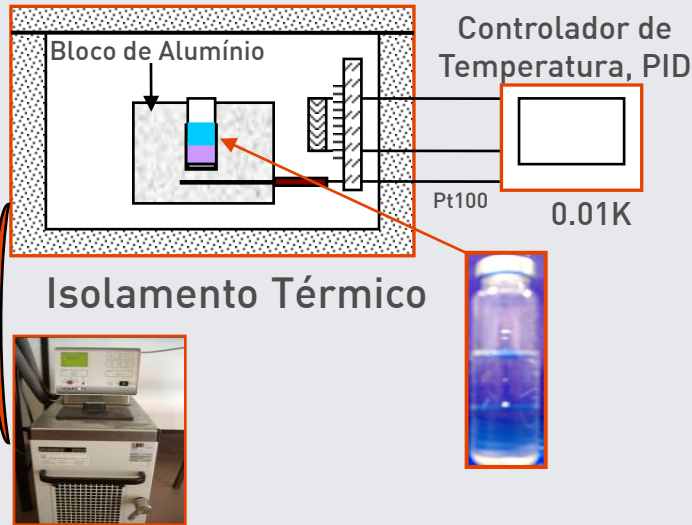


1-butil-2,3-dimetilimidazólio
[C₄C₁mim]⁺



Bis(trifluorometilsulfonil)
imida
[Tf₂N]⁻

2.2. Procedimento Experimental

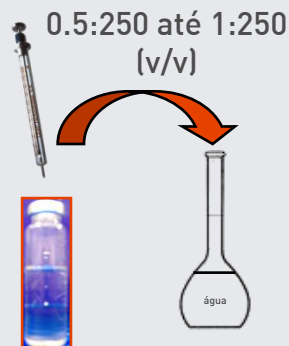


Solubilidade de H₂O em LIs



Titulador Coulométrico
Metrohm 831 KF

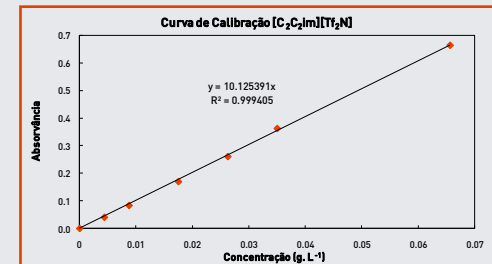
Solubilidade de LIs em H₂O



$\lambda = 211 \text{ nm}$

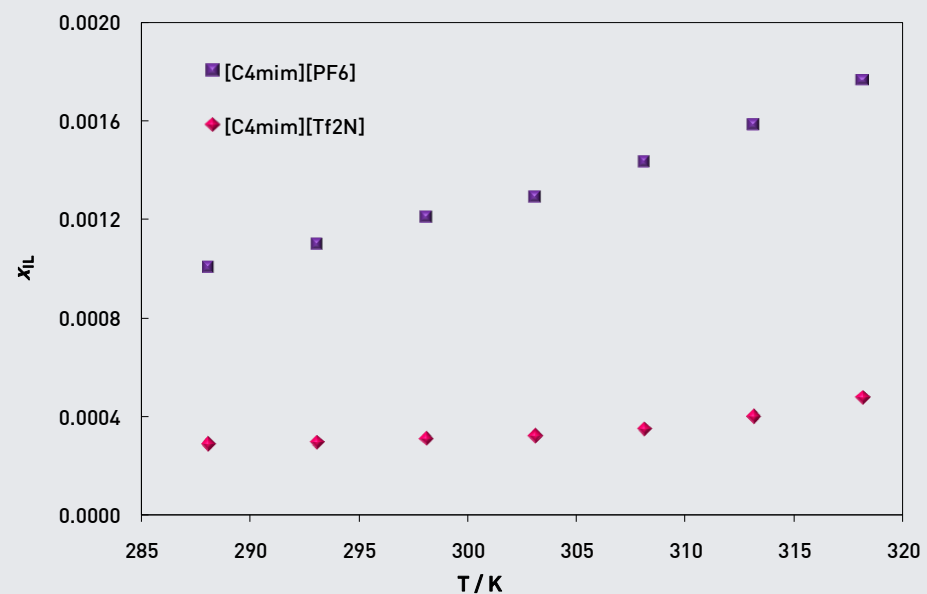
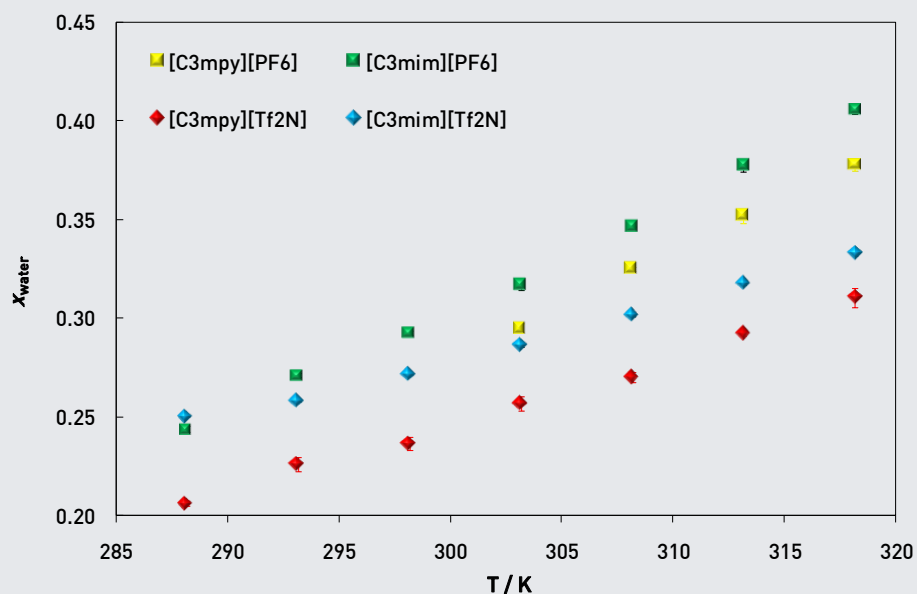


Espectrofotômetro SHIMADZU
UV-1700 Pharma-Spec



2.3. Resultados e Discussão

Influência do Anião

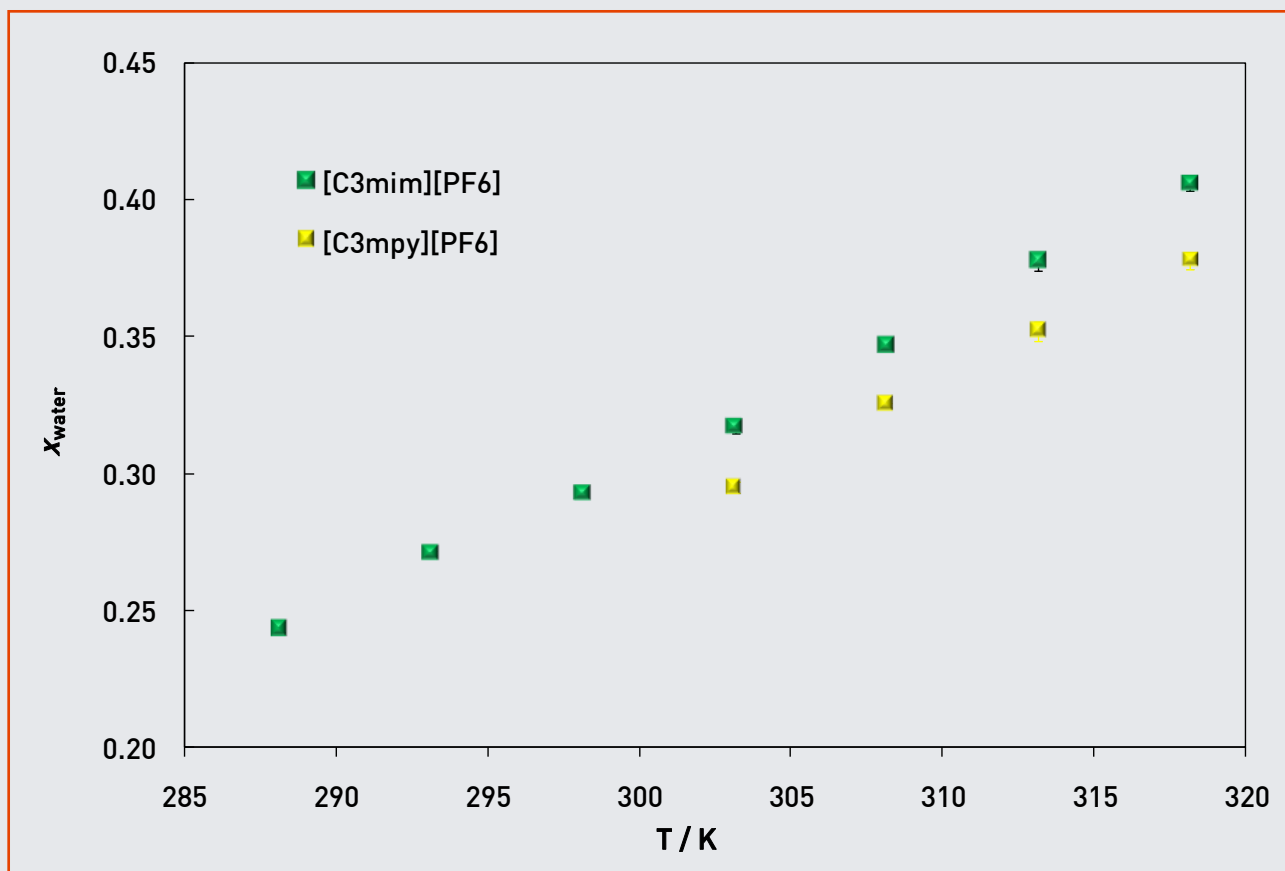


Hidrofobicidade

$[\text{Tf}_2\text{N}] \succ [\text{PF}_6]$

2.3. Resultados e Discussão

Influência da Família do Catião

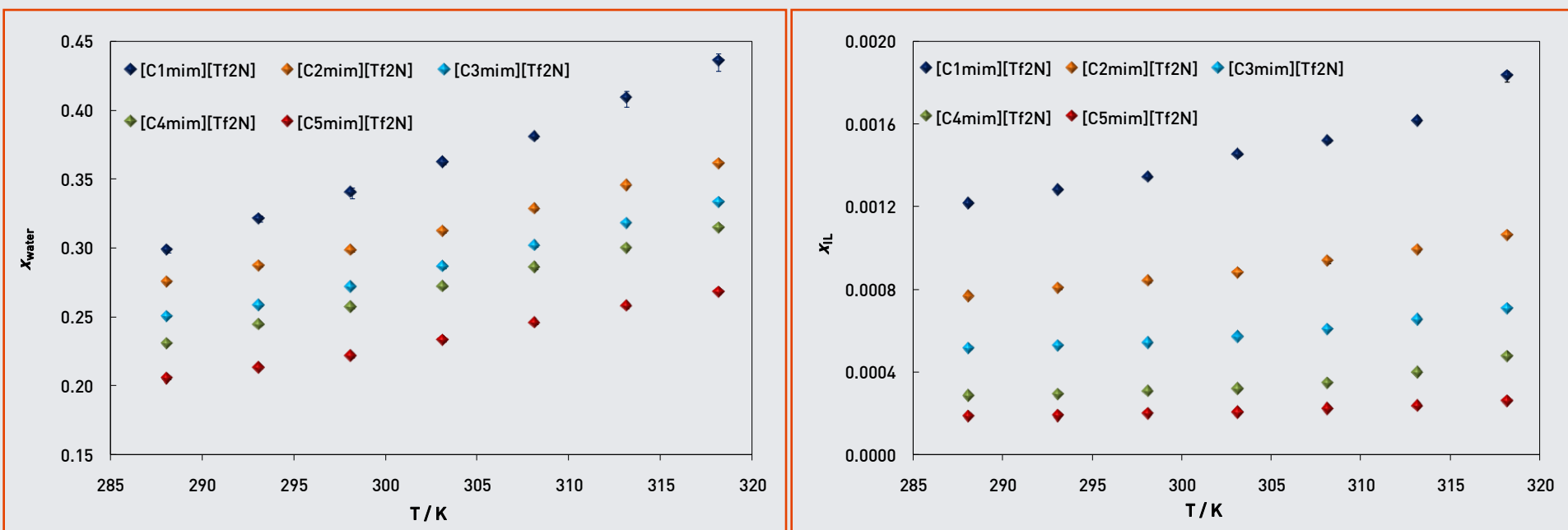


Hidrofobicidade

$[C_3\text{mpy}] \succ [C_3\text{mim}]$

2.3. Resultados e Discussão

Influência do Comprimento da Cadeia Alquílica

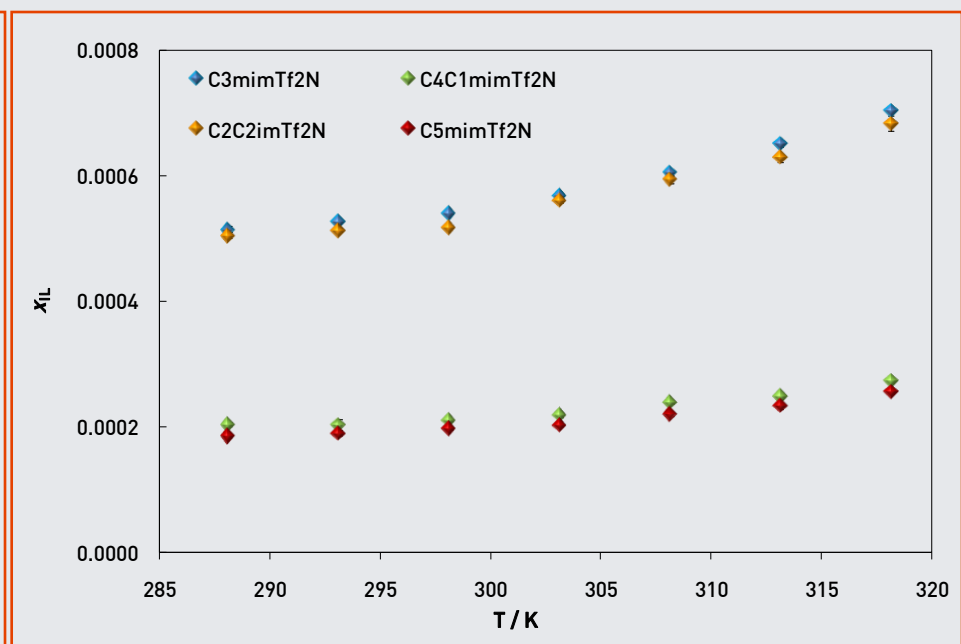
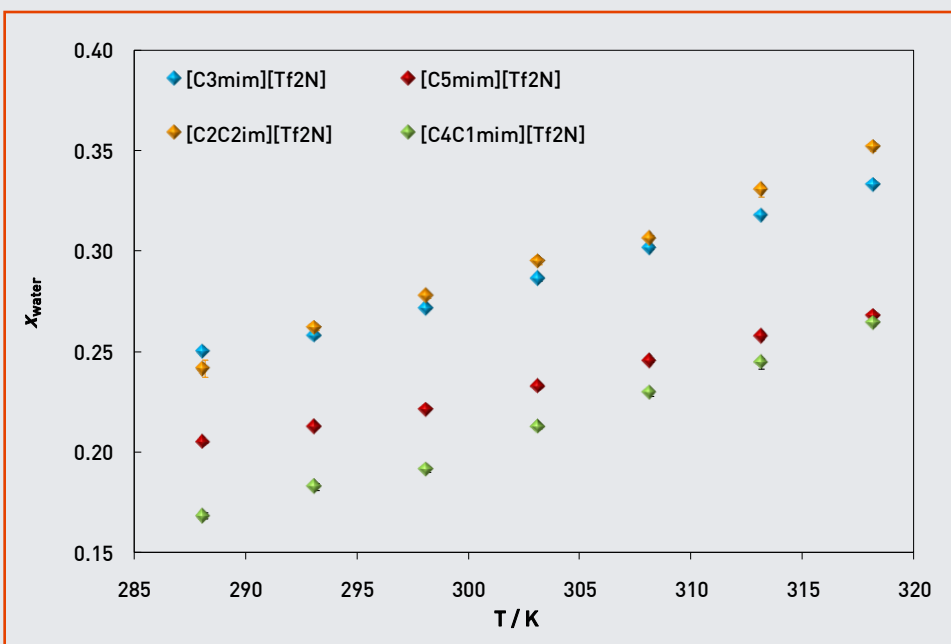


Hidrofobicidade

[C₅mim] > [C₄mim] > [C₃mim] > [C₂mim] > [C₁mim]

2.3. Resultados e Discussão

Comparação de Isómeros



Hidrofobicidade

$[\text{C}_4\text{C}_1\text{mim}] > [\text{C}_5\text{mim}] > [\text{C}_3\text{mim}] > [\text{C}_2\text{C}_2\text{im}]$

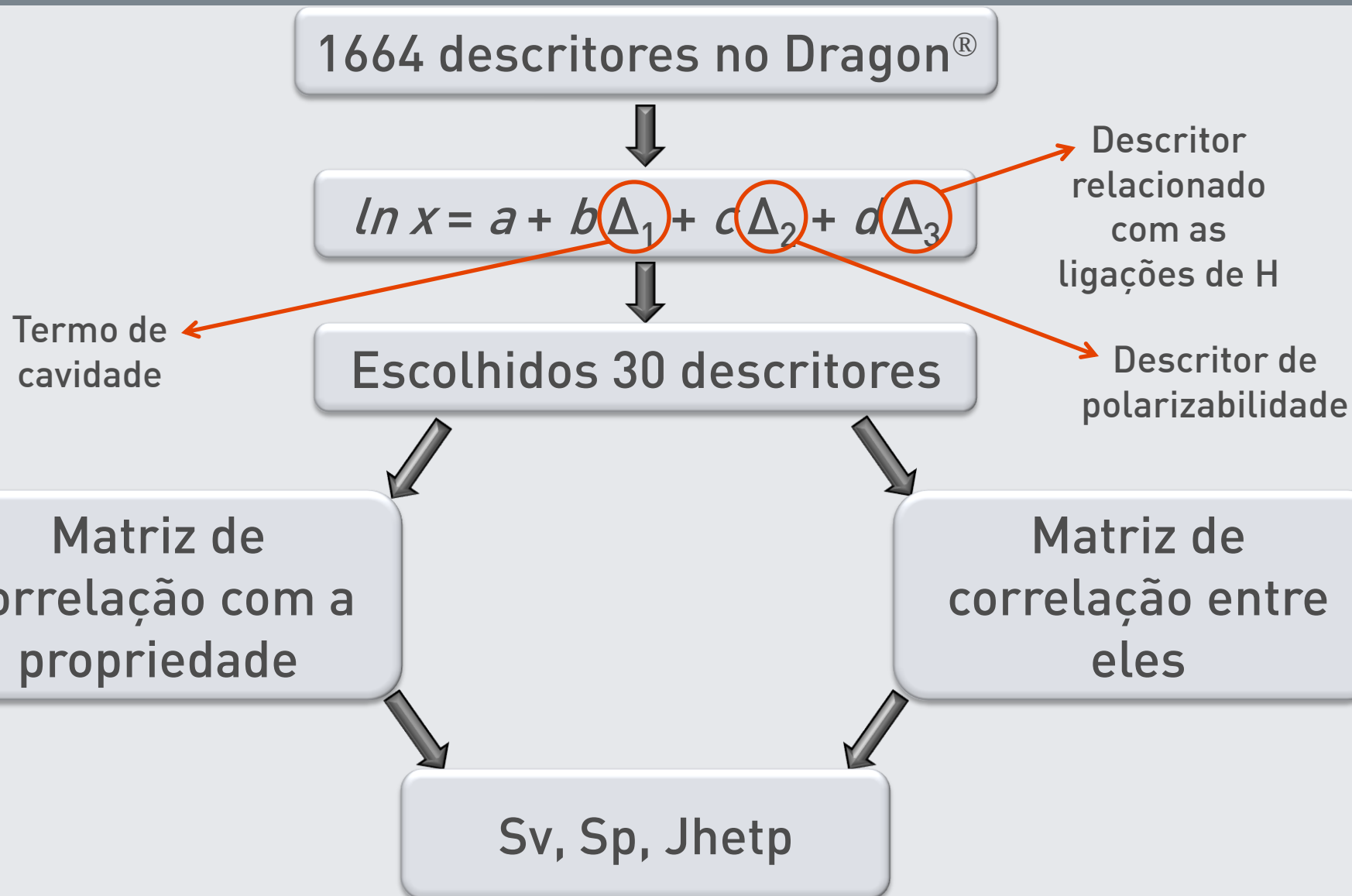
$[\text{C}_5\text{mim}] > [\text{C}_4\text{C}_1\text{mim}] > [\text{C}_2\text{C}_2\text{im}] > [\text{C}_3\text{mim}]$

3. Sistemas Binários de LIs + H₂O Modelados por QSPR

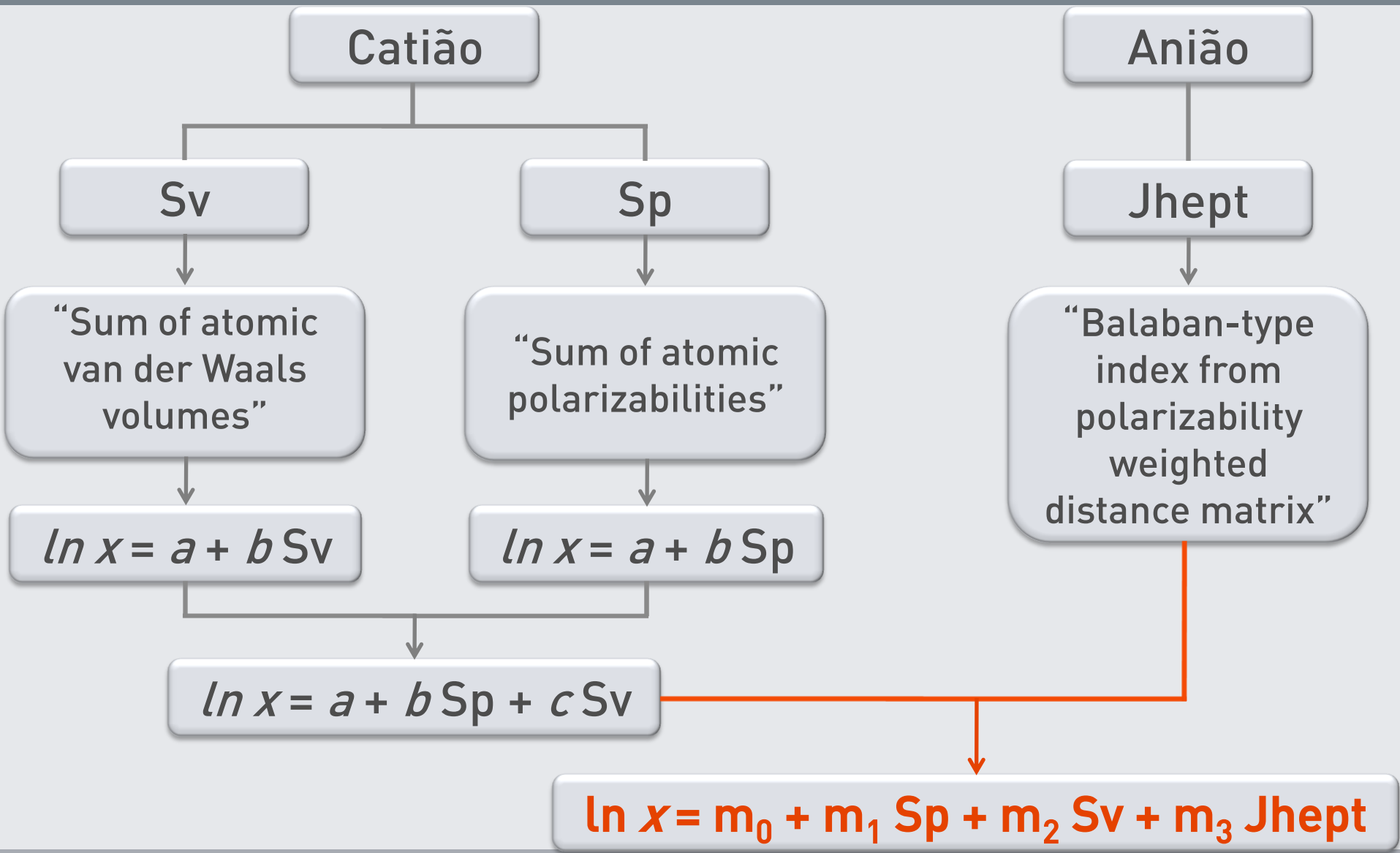
3.1. Breve Introdução

- QSPR $\longrightarrow$ Quantitative Structure Property Relationship
- Método para prever propriedades de compostos com base na sua estrutura molecular
- Modelo construído com base em coeficientes ajustados e descritores moleculares
- **Vantagem:** prevê propriedades de compostos ainda não sintetizados
- **Desvantagem:** não tem em conta interacções do tipo pontes de hidrogénio

3.2. Metodologia



3.2. Metodologia



3.3. Resultados e Discussão

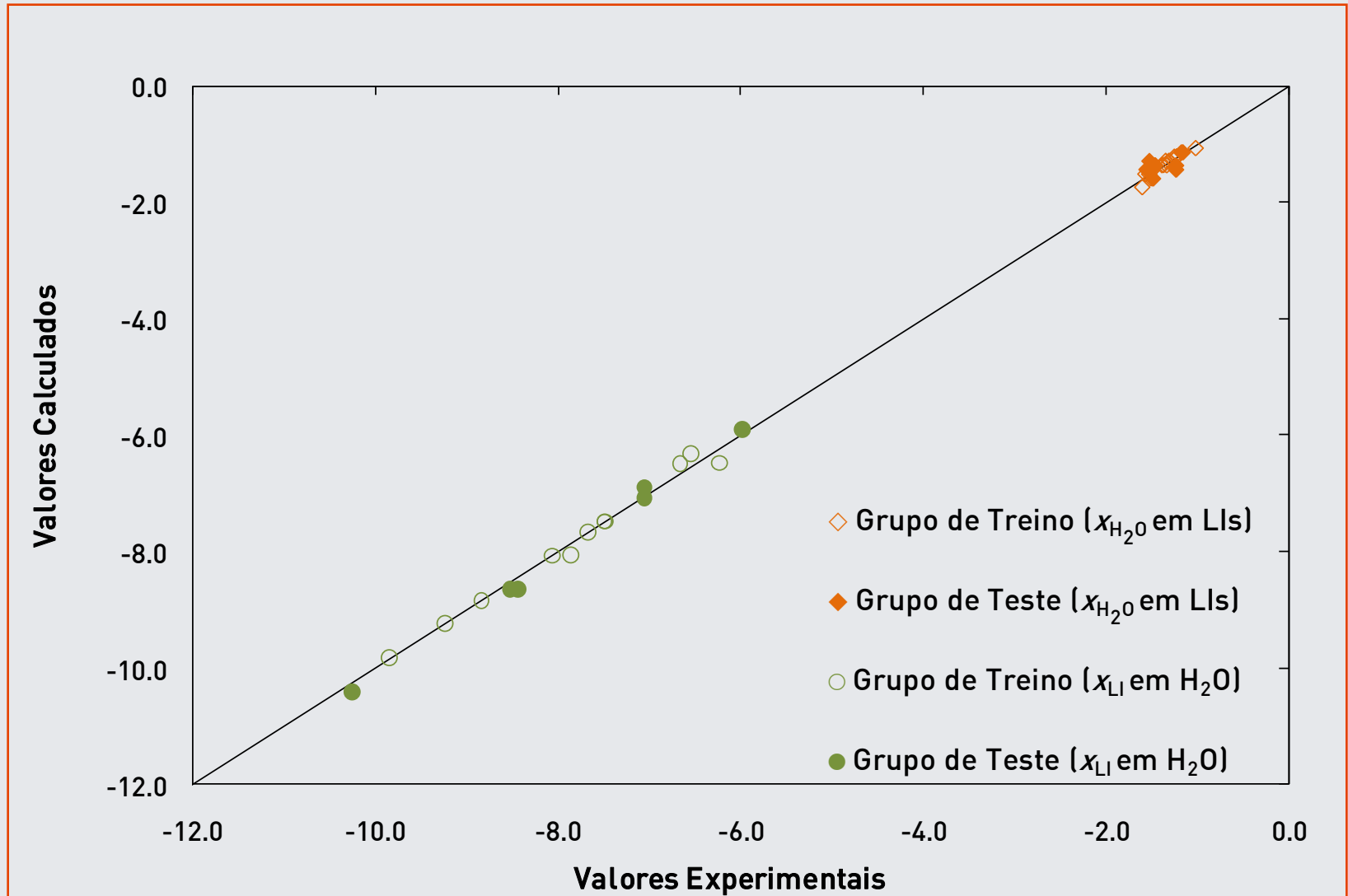
	LI		Descritores			Valores Experimentais	Valores Calculados	$\delta / \%$	Valores Experimentais	Valores Calculados	$\delta / \%$
	Catião	Anião	Sp	Sv	Jhetp	($\ln x_{H_2O}$)	($\ln x_{H_2O}$)		($\ln x_L$)	($\ln x_L$)	
Grupo de Treino	[C ₄ mim]	[PF ₆]	14.96	13.87	2.908	-1.228	-1.228	0.0	-6.656	-6.496	2.4
	[C ₆ mim] ¹		18.48	17.07		-1.386	-1.376	0.8	-7.667	-7.660	0.1
	[C ₈ mim] ¹		22.01	20.26		-1.528	-1.528	0.0	-8.835	-8.835	0.0
	[C ₃ mpy]		14.95	13.88		-1.221	-1.224	0.2	-6.220	-6.486	4.3
	[C ₁ mim]	[Tf ₂ N]	9.68	9.08	3.932	-1.017	-1.080	6.1	-6.535	-6.324	3.2
	[C ₃ mim] ¹		13.20	12.28		-1.251	-1.228	1.9	-7.473	-7.488	0.2
	[C ₄ mim] ¹		14.96	13.87		-1.304	-1.304	0.0	-8.054	-8.074	0.2
	[C ₆ mim] ¹		18.48	17.07		-1.520	-1.452	4.5	-9.238	-9.238	0.0
	[C ₇ mim] ¹		20.24	18.67		-1.570	-1.526	2.8	-9.849	-9.820	0.3
	[C ₁₀ mim] ³		25.53	23.46		-1.604	-1.752	9.2	---	---	---
	[C ₂ C ₂ im]		13.20	12.28		-1.224	-1.228	0.4	-7.488	-7.488	0.0
	[C ₃ mpy] ²		14.95	13.88		-1.347	-1.300	3.5	-7.850	-8.063	2.7
	[4-C ₄ mpy] ³		16.72	15.48		-1.336	-1.376	3.0	---	---	---
	[C ₄ py] ³		14.95	13.88		-1.312	-1.300	0.9	---	---	---
	[C ₈ py] ³		22.00	20.27		-1.510	-1.600	6.0	---	---	---
	[C ₃ mpip] ²		17.24	15.67		-1.487	-1.448	2.7	---	---	---
	[C ₃ mpyr] ²		15.48	14.08		-1.370	-1.372	0.1	---	---	---
Grupo de Teste	[C ₃ mim]	[PF ₆]	13.20	12.28	2.908	-1.149	-1.152	0.2	-5.969	-5.910	1.0
	[C ₄ C ₁ mim] ¹		16.72	15.47		-1.519	-1.302	14.3	-7.042	-7.078	0.5
	[C ₂ mim] ¹		11.44	10.68		-1.165	-1.154	1.0	-7.041	-6.906	1.92
	[C ₅ mim] ¹	[Tf ₂ N]	16.72	15.47	3.932	-1.459	-1.378	5.6	-8.512	-8.656	1.7
	[C ₈ mim] ¹		22.01	20.26		-1.479	-1.604	8.5	-10.246	-10.412	1.6
	[C ₄ C ₁ mim]		16.72	15.47		-1.552	-1.378	11.2	-8.430	-8.656	2.7
	[C ₄ mpy] ³		16.72	15.48		-1.454	-1.376	5.4	---	---	---
	[C ₈ py] ³		18.48	17.08		-1.402	-1.450	3.5	---	---	---
	[C ₄ mpyr] ²		17.24	15.67		-1.457	-1.448	0.6	---	---	---

³Dados ainda não publicados

1. Freire, M.G., Carvalho, P.J., Gardas, R.L., Marrucho, I.M., Santos, L., and Coutinho, J.A.P., *J. Phys. Chem. B*, 112 2008 1604-1610.

2. Freire, M.G., Neves, C.M.S.S., Carvalho, P.J., Gardas, R.L., Fernandes, A.M., Marrucho, I.M., Santos, L., and Coutinho, J.A.P., *J. Phys. Chem. B*, 111 2007 13082-13089.

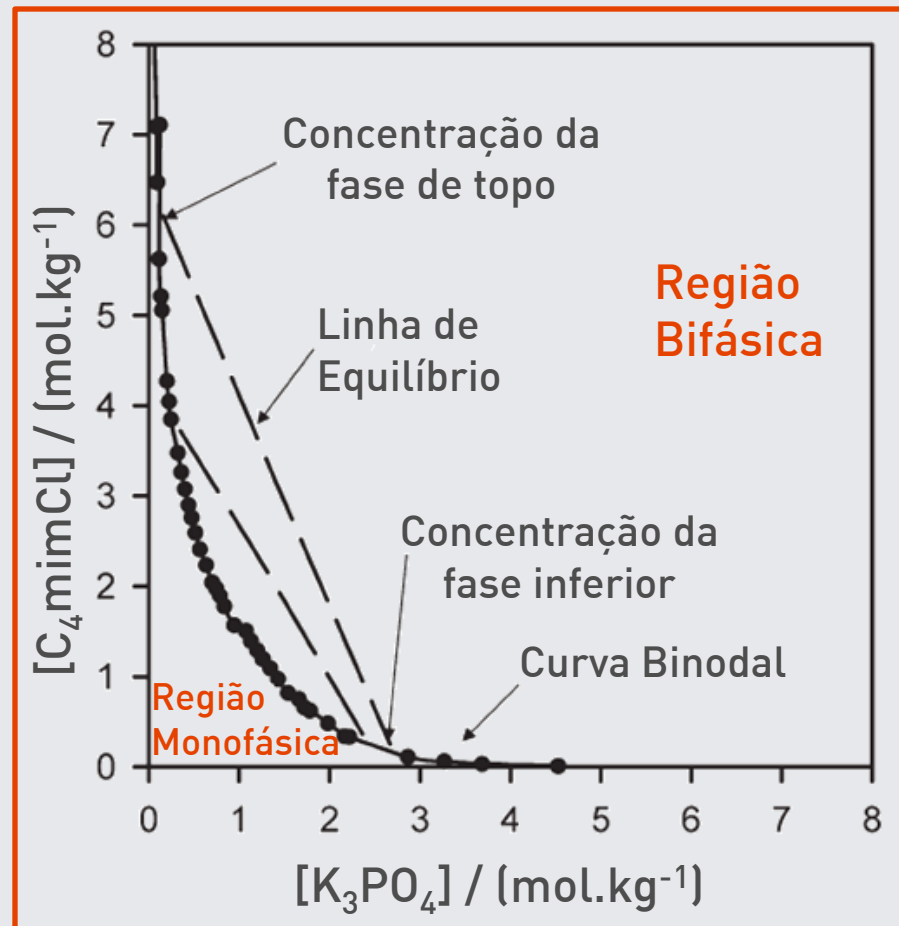
3.3. Resultados e Discussão



4. Sistemas Ternários de LIs + H₂O + K₃PO₄

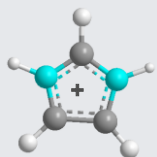
4.1. Breve Introdução

- Formam-se quando duas soluções aquosas incompatíveis são adicionadas alternadamente
- Método usado para extracção de compostos de interesse
- Substitui processos de extracção caros e com baixos rendimentos

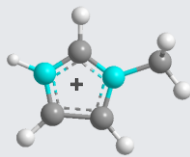


4.2. Procedimento Experimental

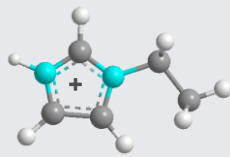
IIs Estudados



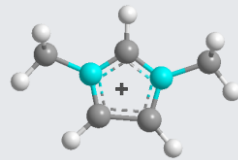
[im]⁺



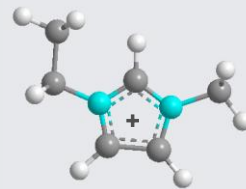
[C₁im]⁺



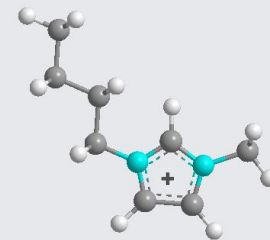
[C₂im]⁺



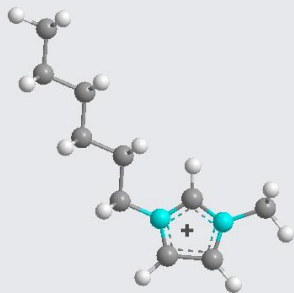
[C₁mim]⁺



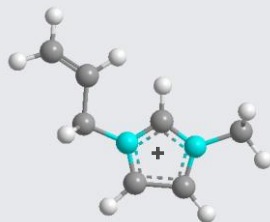
[C₂mim]⁺



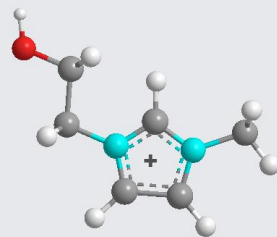
[C₄mim]⁺



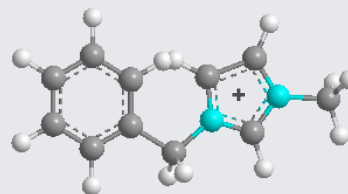
[C₆mim]⁺



[amim]⁺



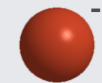
[OHC₂mim]⁺



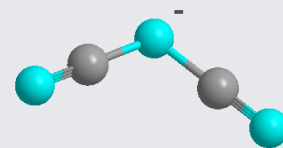
[C₇H₇mim]⁺



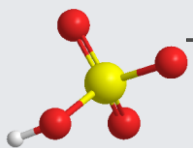
[Cl]⁻



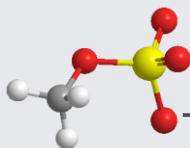
[Br]⁻



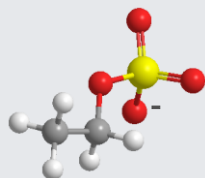
[N(CN)₂]⁻



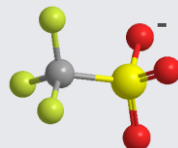
[HSO₄]⁻



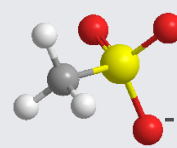
[MeSO₄]⁻



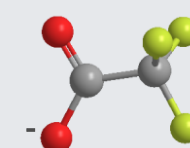
[EtSO₄]⁻



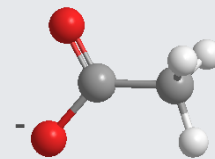
[CF₃SO₃]⁻



[CH₃SO₃]⁻



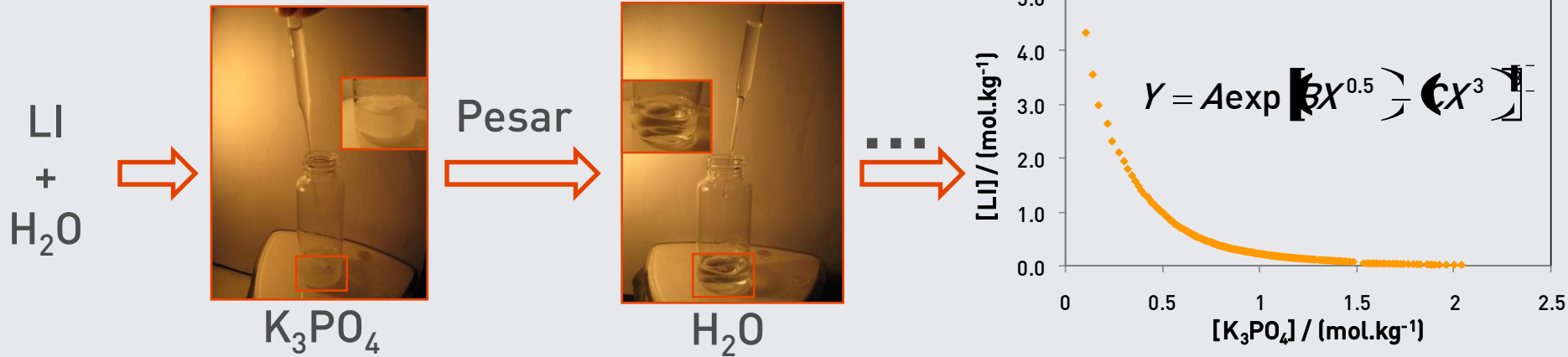
[CF₃CO₂]⁻



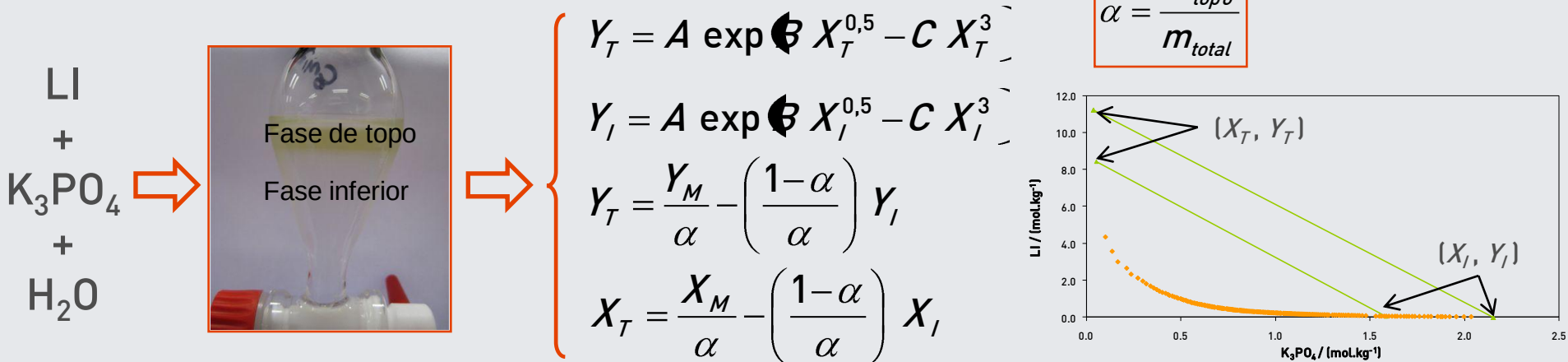
[CH₃CO₂]⁻

4.2. Procedimento Experimental

Curva Binodal

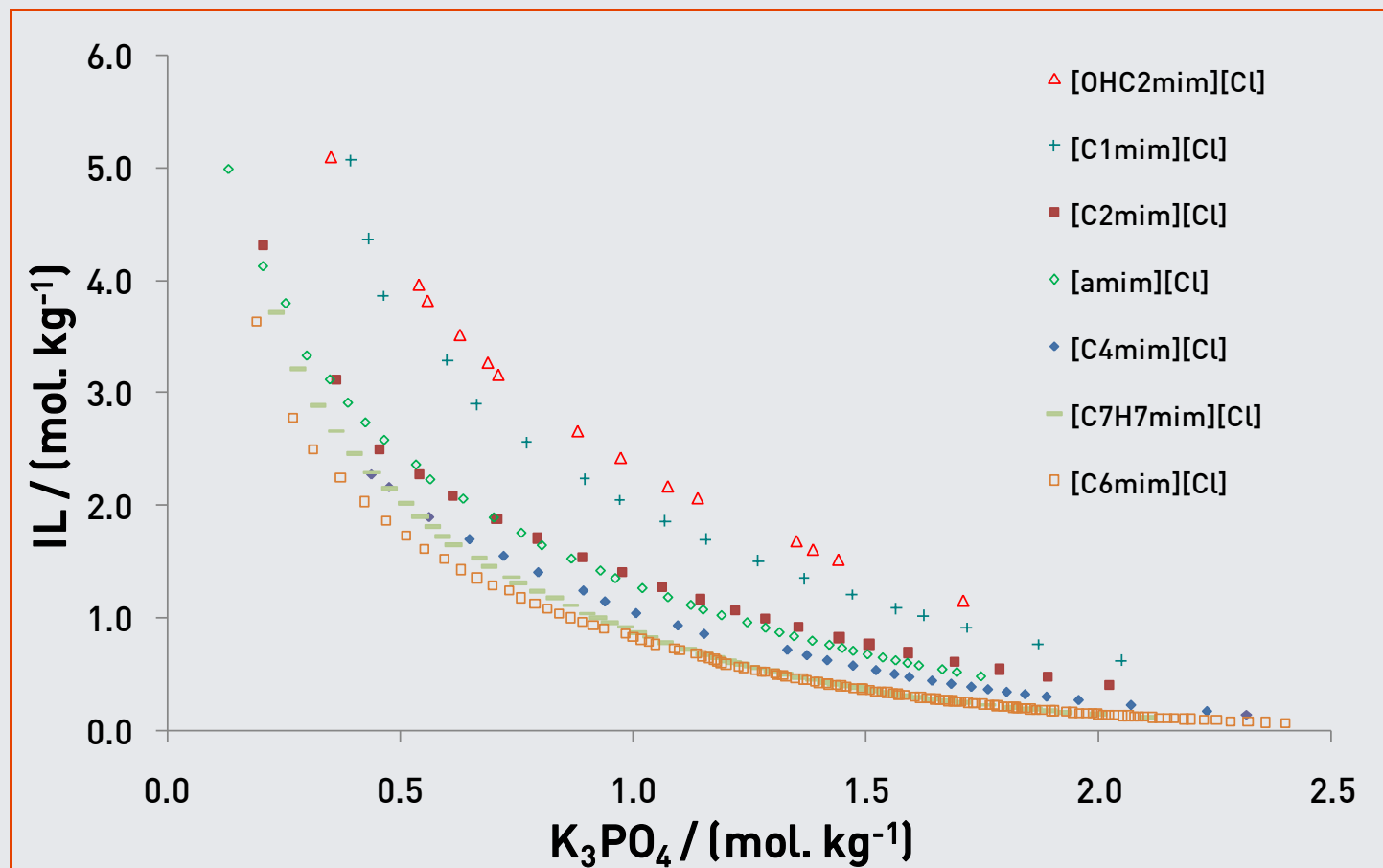


Linhas de Equilíbrio



4.3. Resultados e Discussão

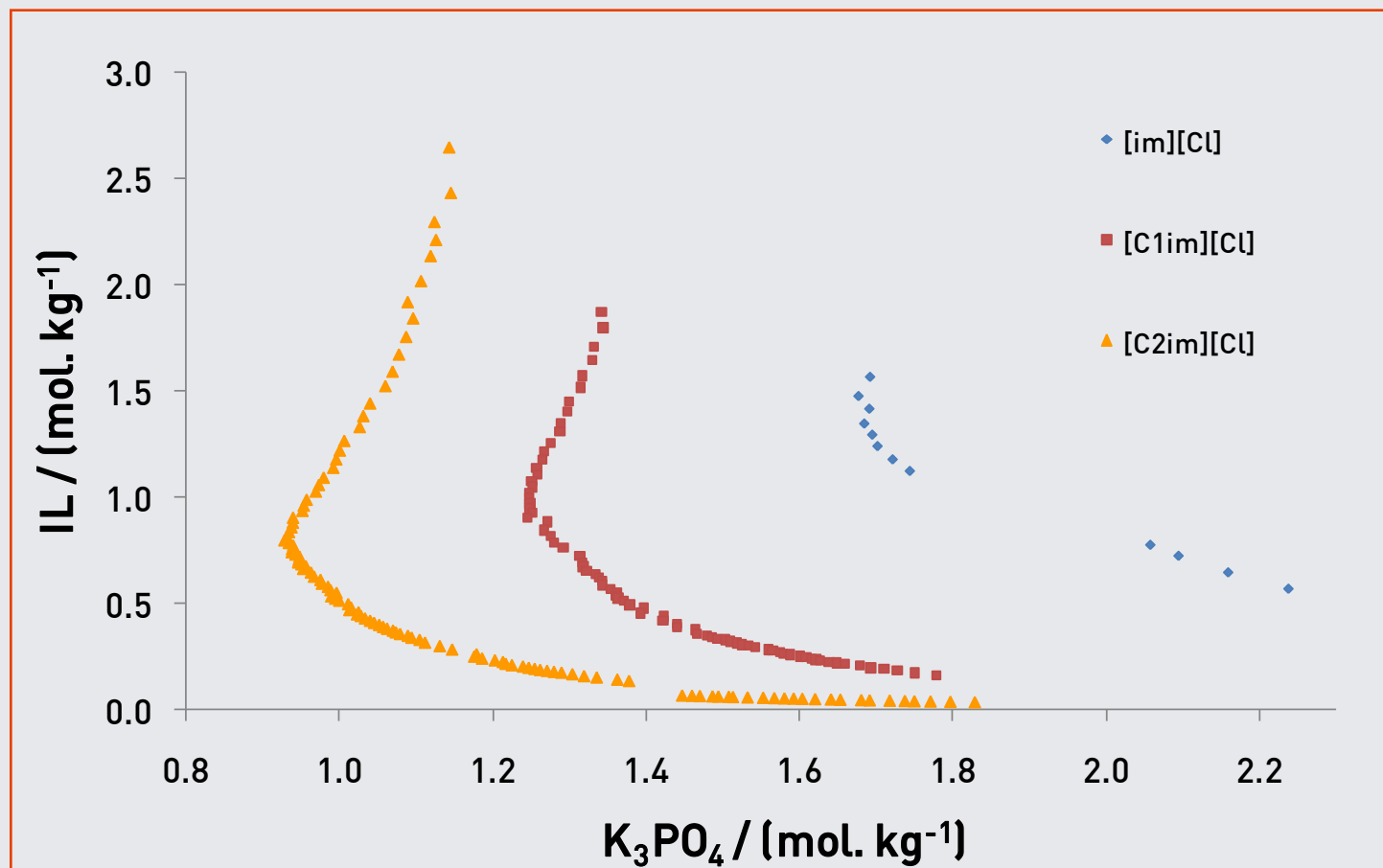
Influência do Catião



[C₆mim] > [C₇H₇mim] > [C₄mim] > [C₂mim] ≈ [amim] > [C₁mim] > [OHC₂mim]

4.3. Resultados e Discussão

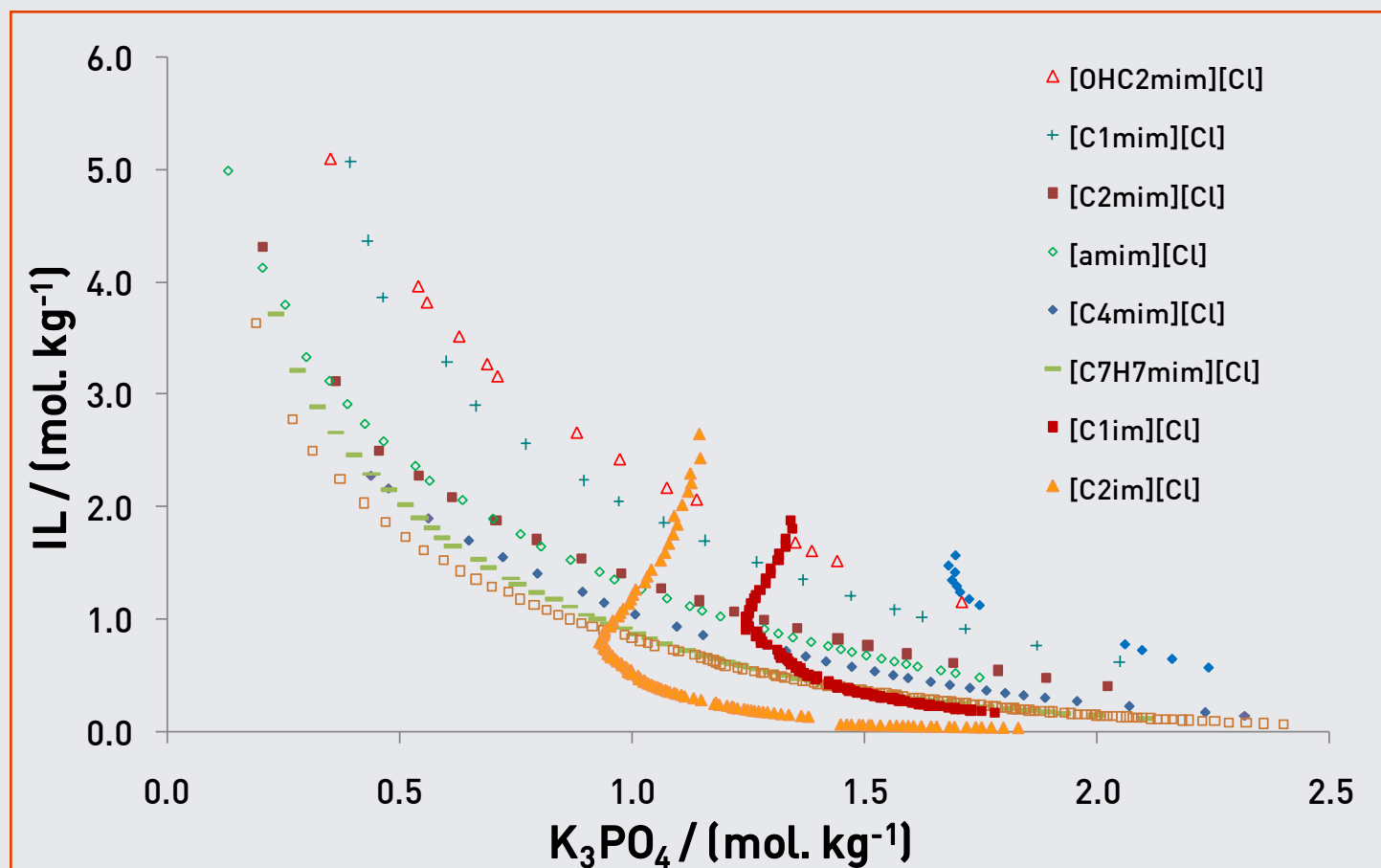
Influência do Catião



$[C_2im] > [C_1im] > [im]$

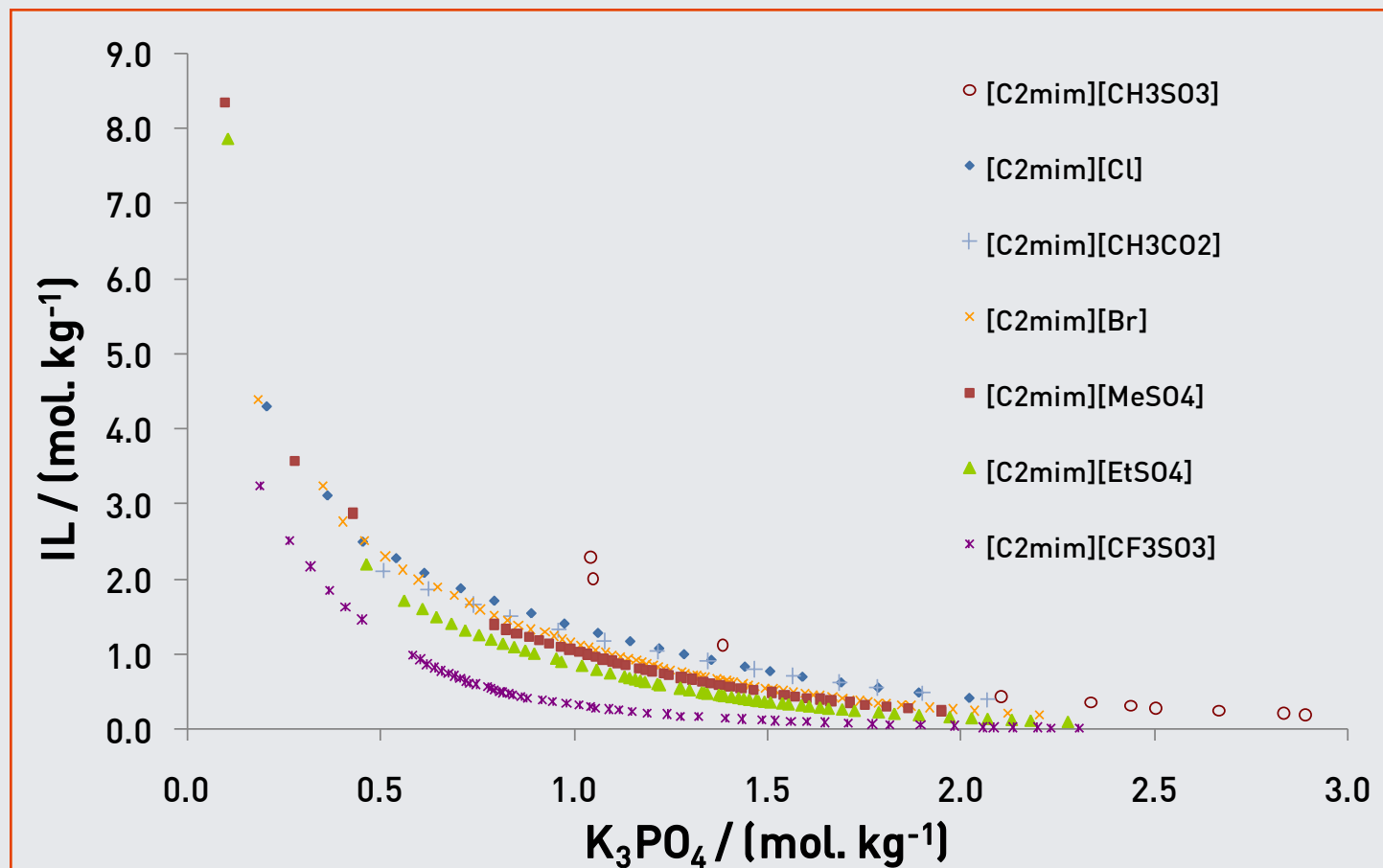
4.3. Resultados e Discussão

Influência do Catião



4.3. Resultados e Discussão

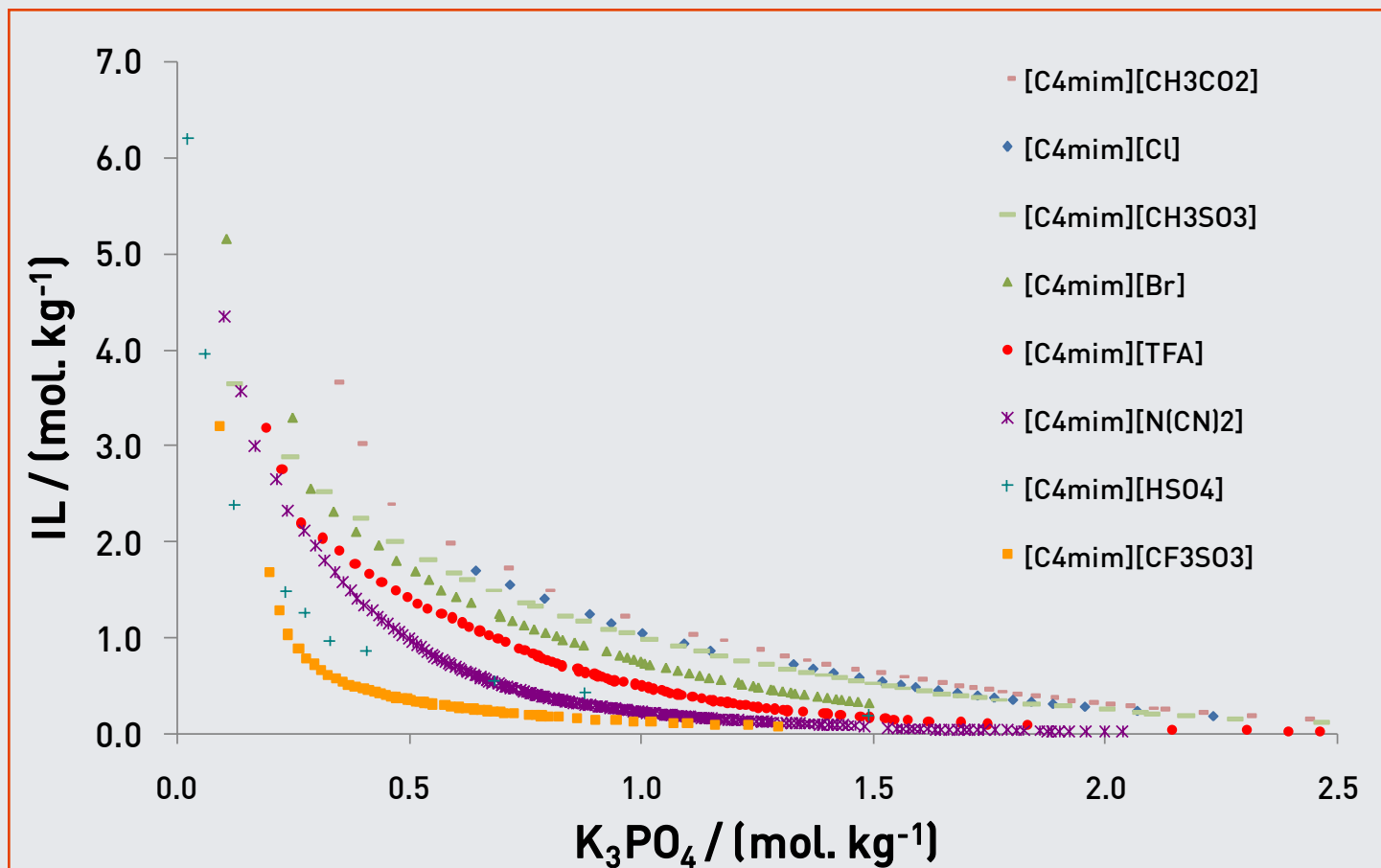
Influência do Anião



$[\text{CF}_3\text{SO}_3] > [\text{EtSO}_4] > [\text{MeSO}_4] > [\text{Br}] > [\text{Cl}] \approx [\text{CH}_3\text{CO}_2] > [\text{CH}_3\text{SO}_3]$

4.3. Resultados e Discussão

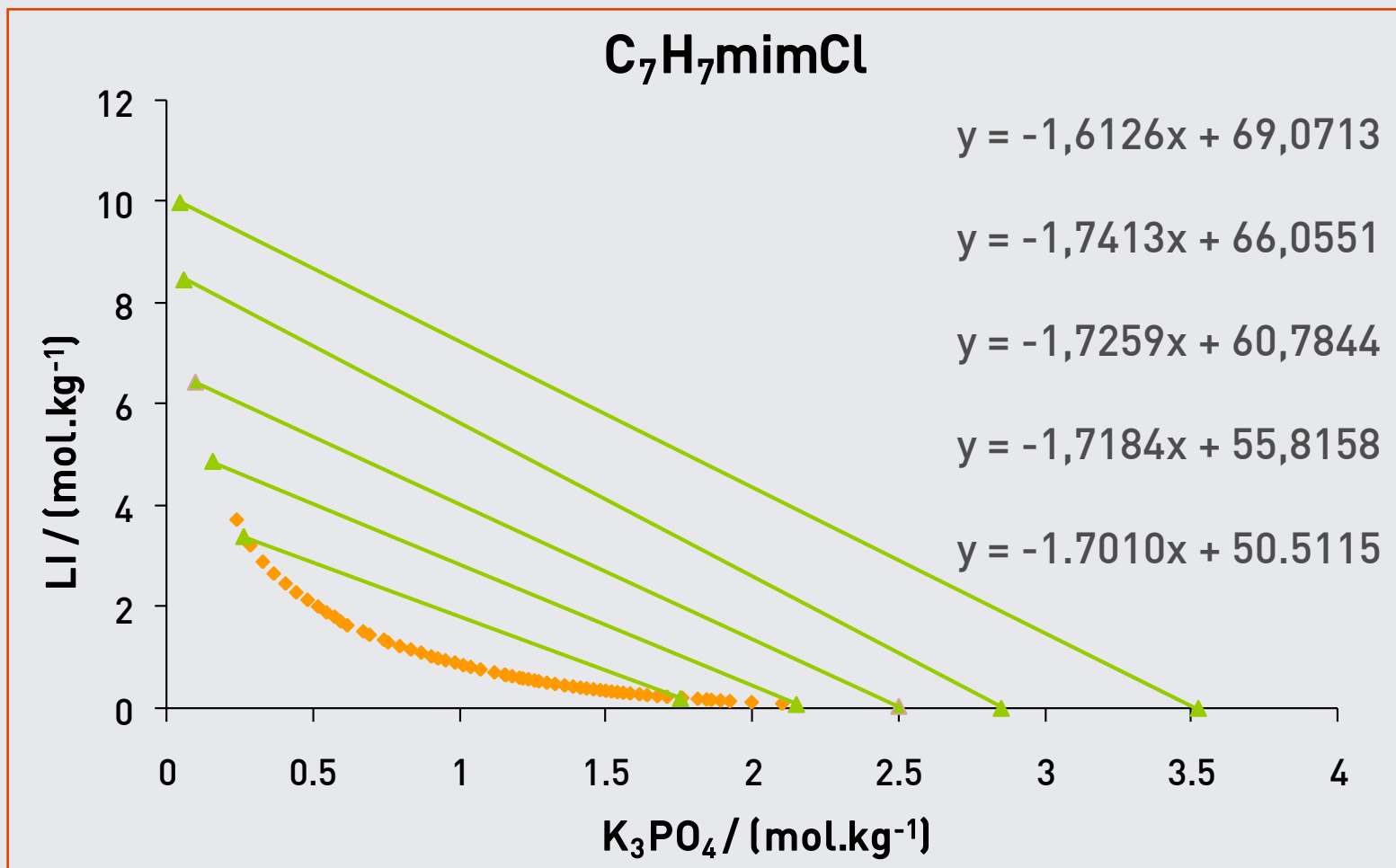
Influência do Anião



$[\text{CF}_3\text{SO}_3] > [\text{N}(\text{CN})_2] > [\text{HSO}_4] > [\text{TFA}] > [\text{Br}] > [\text{Cl}] \approx [\text{CH}_3\text{CO}_2] \approx [\text{CH}_3\text{SO}_3]$

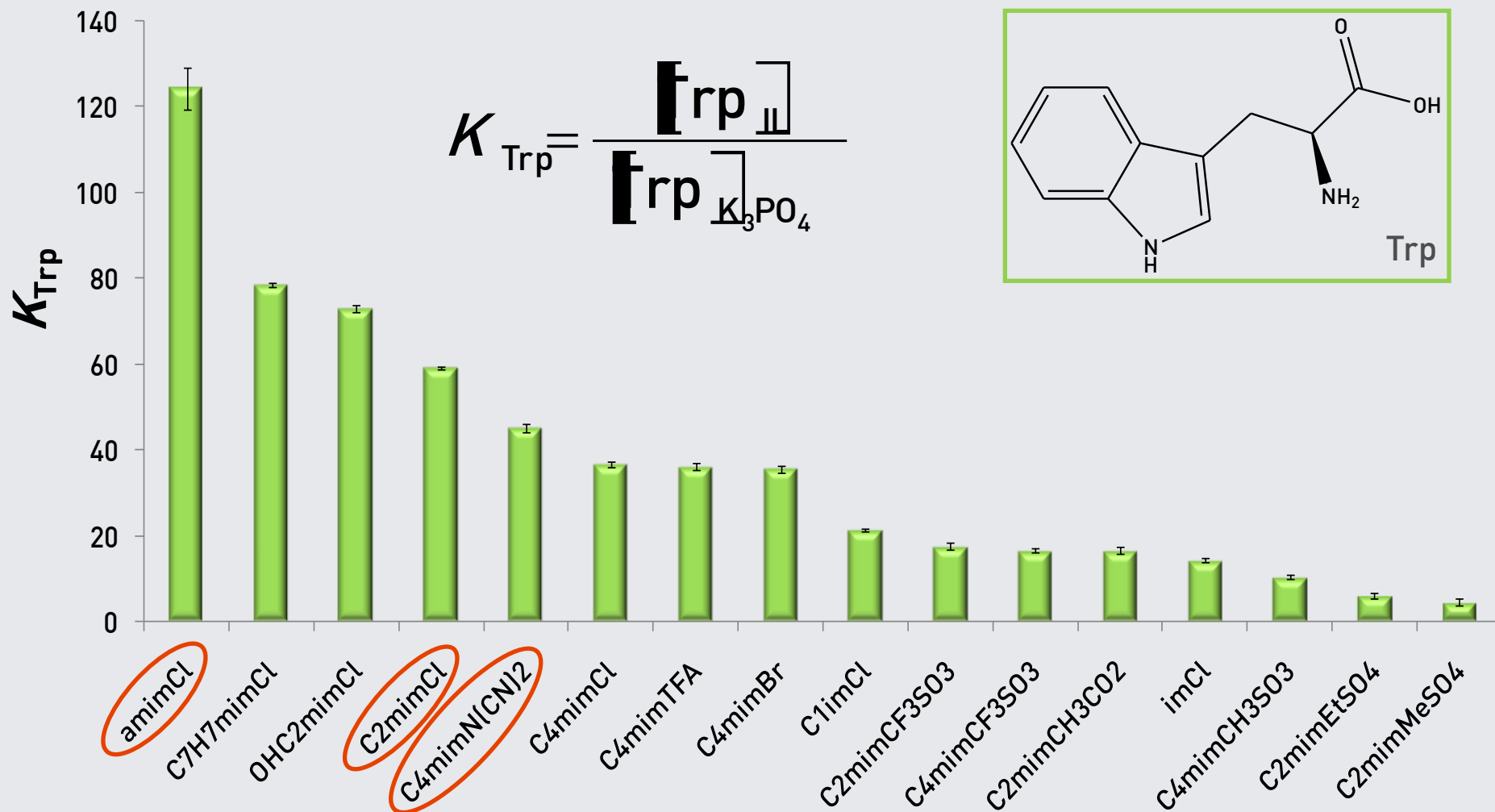
4.3. Resultados e Discussão

Linhas de Equilíbrio



4.3. Resultados e Discussão

Extração



5. Trabalho Futuro

- Desenvolver um método para medir experimentalmente solubilidade de LIs, sem interacções $\pi \cdots \pi$, em água;
- Usar o modelo criado pelo QSPR para as várias temperaturas disponíveis;
- Tornar os SAB estudados mais “verdes”:
 - Substituição dos LIs estudados por colinas;
 - Troca do sal K_3PO_4 por açúcares.

Agradecimentos

- ✓ Aos meus orientadores: Prof. Dr. João A. P. Coutinho e Prof. Dr. João Oliveira;
- ✓ À disponibilidade do Prof. Dr. Luís Belchior
- ✓ À Mara
- ✓ Ao Grupo Path