

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - UNIFAL-MG
CAMPUS DE POÇOS DE CALDAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ

LUAN HENRIQUE SOARES

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PREDITIVOS NA DETERMINAÇÃO DE
PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS**

POÇOS DE CALDAS/MG

2017

LUAN HENRIQUE SOARES

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PREDITIVOS NA DETERMINAÇÃO DE
PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas/MG.
Orientador: Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg

POÇOS DE CALDAS/MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

S676a Soares, Luan Henrique.

Avaliação de métodos preditivos na determinação de propriedades termofísicas de líquidos iônicos / Luan Henrique Soares. -- Poços de Caldas/MG, 2017.

79 f. –

Orientador(a): Marlus Pinheiro Rolemberg.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2017.

Bibliografia.

1. Líquidos iônicos. 2. Propriedades termofísicas. 3. Modelagem de dados. I. Rolemberg, Marlus Pinheiro. II. Título.

CDD – 660.2

LUAN HENRIQUE SOARES

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PREDITIVOS NA DETERMINAÇÃO DE
PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS**

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a
Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química pela Universidade Federal de Alfenas,
campus Poços de Caldas.

Aprovado em: 10 / 11 / 2017

Professor: Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg

Instituição: Universidade Federal de Alfenas/MG

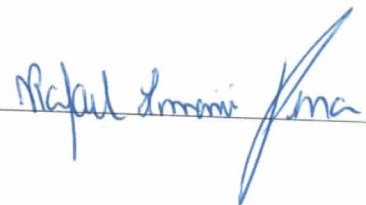
Assinatura:



Professor: Dr. Rafael Firmani Perna

Instituição: Universidade Federal de Alfenas/MG

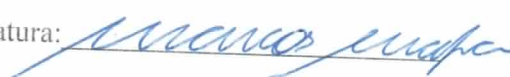
Assinatura:



Professor: Dr. Marcos Rogério Mafra

Instituição: Universidade Federal do Paraná/PR

Assinatura:



Dedico a Deus, a meus pais e familiares, aos meus amigos e ao professor Dr. Marlus pelo apoio na realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, familiares e amigos que, com muita paciência e confiança, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

Ao professor Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg pela dedicação, aprendizagem, compreensão, apoio e a amizade ao longo das supervisões das atividades no desenvolvimento da Dissertação.

Aos demais professores do PPGEQ no Instituto de Ciência e Tecnologia, que foram fundamentais na vida acadêmica e pessoal.

Aos técnicos pela colaboração e disponibilidade.

Aos professores que compõem a banca examinadora pela disposição e atenção.

RESUMO

Os líquidos iônicos (LIs), considerados como “solventes verdes”, são potenciais substitutos dos solventes orgânicos, que são danosos ao meio ambiente. Com a finalidade de obter maior eficiência dos equipamentos ao utilizar estes fluidos, faz-se necessário conhecer suas propriedades termofísicas, como a massa específica (ρ), viscosidade dinâmica (μ), capacidade calorífica (C_p) e condutividade térmica (k). O desafio tecnológico do trabalho consiste na avaliação dos modelos de contribuição de grupos (CG) existentes ao comparar os valores estimados destas propriedades para 14 LIs de grupo imidazólio com uma nova base de dados experimentais atualizada, realizando quando necessário, a reestimativa das contribuições de grupo e proposição de novos grupos não considerados nos modelos. Dentre os modelos de GC, foram utilizados os reportados por Gardas e Coutinho por serem simples e representativos. Estes modelos foram avaliados com uma nova base de dados experimentais elaborada a partir do ILThermo, com 9107 dados experimentais de 14 líquidos iônicos com grupo catiônico imidazólio para as propriedades selecionadas. Os grupos propostos pelos modelos não seriam suficientes para a predição das propriedades de todos os LIs, sendo necessário utilizar CG proposta em outro trabalho para a massa específica (ρ) e incluir os grupos Br^- para a viscosidade dinâmica (μ), Cl^- e DCA^- para a capacidade calorífica (C_p) e DCA^- e parâmetro da pressão para a condutividade térmica (k). Os parâmetros de CG dos modelos utilizados foram reestimados utilizando a nova base de dados experimentais elaborada ao minimizar o desvio relativo médio (σ). Os resultados foram obtidos nas faixas de pressão de 100 a 298900 kPa e de temperatura de 183,45 a 524,87 K, com desvios relativos médios (σ) de 0,66%, 18,76%, 0,38% e 3,8% para ρ , μ , C_p e k , respectivamente. A avaliação dos modelos preditivos utilizados consistiu em comparar tais modelos com uma nova base de dados experimentais para 8 LIs diferentes dos utilizados no trabalho. Sendo verificado que os modelos de CG, com parâmetros reestimados neste trabalho, tiveram boa representatividade para as propriedades de ρ , C_p e k . Ressalta-se que o modelo de CG para a μ pode ser utilizado para a determinação de LIs com grupo Br^- , o que não era possível ao utilizar os modelos selecionados. Assim, com a atualizada base de dados experimentais e os novos parâmetros de contribuição de grupos incluídos, pode-se determinar as propriedades termofísicas analisadas para outros líquidos iônicos ainda não reportados na literatura.

Palavras-chave: Líquidos iônicos. Métodos de contribuição de grupo. Propriedades termofísicas.

ABSTRACT

Ionic liquids (ILs), considered as "green solvents", are potential substitutes for organic solvents, which are harmful to the environment. In order to obtain higher efficiency of the equipment in the use of these fluids, it is necessary to know its thermophysical properties, such as specific mass (ρ), dynamic viscosity (μ), heat capacity (C_p) and thermal conductivity (k). The technological challenge of this work consists in the evaluation of the existing contribution models of groups (GC) by comparing the estimated values of these properties to 14 imidazolium group ILs with a new updated experimental database, performing, when necessary, the reestimation of group contributions and proposition of new groups not considered in the models. Among GC models, those reported by Gardas and Coutinho were used because they were simple and representative. These models were evaluated with a new experimental database elaborated from the ILThermo, with 9107 experimental data of 14 ionic liquids with imidazolium cationic group for the selected properties. The groups proposed by the models would not be enough to predict the properties of all LIs, so it was necessary to use GC proposed in another work for the specific mass (ρ) and include Br- groups for the dynamic viscosity (μ), Cl- and DCA- for heat capacity (C_p) and DCA- and pressure parameter for thermal conductivity (k). The GC parameters of the models used were reestimated using the new experimental database elaborated by minimizing the mean relative deviation (σ). The results were obtained in the pressure ranges of 100 to 298900 kPa and temperature of 183.45 to 524.87 K, with mean relative deviations (σ) of 0.66%, 18.76%, 0.38% and 3.8% for ρ , μ , C_p and k , respectively. The evaluation of the predictive models used consisted in comparing such models with a new experimental database for 8 LIs different from those used in the work. It was verified that the CG models, with parameters re-evaluated in this work, had good representativeness for the properties of ρ , C_p and k . It should be noted that the GC model for μ may be used for the determination of LIs with Br- group, which was not possible when using the selected models. Thus, with the updated experimental database and the new contribution parameters of included groups, it might be determined the thermophysical properties analyzed for other ionic liquids not yet reported in the literature.

Keywords: Ionic liquids. Contribution group method. Thermophysical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquematização do desafio tecnológico do trabalho.	14
Figura 2 - Principais aplicações de líquidos iônicos.....	17
Figura 3 - Principais grupos catiônicos de líquidos iônicos.	18
Figura 4 - Principais grupos aniônicos de líquidos iônicos.	18
Figura 5 - Metodologia do trabalho realizado.	32
Figura 6 - Correlação entre os dados calculados pelo modelo proposto e obtidos experimentalmente para a massa específica.....	41
Figura 7 - Desvios relativos para a massa específica calculada pelo modelo proposto neste trabalho em função da temperatura.	42
Figura 8 - Comparação de dados experimentais, modelos de Gardas e Coutinho (2008c) e proposto neste trabalho para a massa específica de $[C_6MI][BF_4]$ à p_{atm}	43
Figura 9 - Massa específica calculada pelo modelo proposto neste trabalho para líquidos iônicos com diferentes ânions e cadeia alquílica em função da temperatura.....	44
Figura 10 - Correlação para a viscosidade entre os dados experimentais e os resultados obtidos por modelo de contribuição de grupo neste trabalho.	48
Figura 11 - Comparação de dados experimentais, modelos de Gardas e Coutinho (2008b) e proposto neste trabalho para a viscosidade dinâmica de $[C_4MI][CF_3SO_3]$ à p_{atm}	49
Figura 12 - Influência de temperatura, grupos aniônicos e cadeia alquílica na viscosidade dinâmica de LIs determinada por meio do modelo proposto neste trabalho.	50
Figura 13 - Correlação entre dados experimentais e valores calculados pelo modelo proposto neste trabalho para a capacidade calorífica.	54
Figura 14 - Desvios relativos para a capacidade calorífica calculada pelo modelo proposto neste trabalho em função da temperatura.	55
Figura 15 - Comparação de dados experimentais, modelos de Gardas e Coutinho (2008a) e proposto neste trabalho para a capacidade calorífica de $[C_6MI][BF_4]$	56
Figura 16 - Capacidade calorífica para líquidos iônicos com diferentes ânions e cadeia alquílica em função da temperatura.	57
Figura 17 - Correlação entre dados experimentais e valores calculados pelo modelo proposto neste trabalho para a condutividade térmica.....	60
Figura 18 - Desvios relativos para a condutividade térmica calculada pelo modelo proposto neste trabalho em função da temperatura.	61

Figura 19 - Comparação de dados experimentais, modelos de Gardas e Coutinho (2009) e proposto neste trabalho para a condutividade térmica de $[C_4MI][PF_6]$	62
Figura 20 - Condutividade térmica para líquidos iônicos com diferentes ânions e cadeia alquílica em função da temperatura.	63
Figura 21 - Correlação entre dados experimentais e valores calculados pelo modelo proposto neste trabalho para a condutividade térmica, considerando o termo da pressão. ..	65
Figura 22 - Desvios relativos para a condutividade térmica calculada pelo modelo proposto neste trabalho em função da temperatura, considerando o termo da pressão.	66
Figura 23 - Comparação de dados experimentais, resultados obtidos neste trabalho para a condutividade térmica considerando e não o termo da pressão para o $[C_6MI][PF_6]$	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados obtidos para a massa específica dos líquidos iônico com grupo imidazólio por Gardas e Coutinho (2008c).....	25
Tabela 2 - Contribuição de grupo para os parâmetros A e B utilizados na equação 2.	27
Tabela 3 - Contribuição de grupo para os parâmetros A, B e D utilizados na equação 5.	29
Tabela 4 - Contribuição de grupo para os parâmetros A_k e B_k utilizados na equação 9.....	30
Tabela 5 - Contribuições de grupo para a massa molar e o volume molecular na equação 12.40	
Tabela 6 - Resultados referentes à massa específica determinada pelo modelo proposto neste trabalho para 13 LIs.	40
Tabela 7 - Coeficientes de ajuste a, b e c para a equação 12 e desvio relativo médio (σ) para os modelos de Gardas e Coutinho (2008c) e proposto neste trabalho.....	45
Tabela 8 - Resultados referentes à massa específica determinada pelos modelos de Gardas e Coutinho (2008c) [1] e por este trabalho [2] para 8 LIs (Apêndice B) diferentes da base de dados utilizada.....	46
Tabela 9 - Contribuições de grupo para os parâmetros A e B propostos para a viscosidade. ...	47
Tabela 10 - Resultados obtidos por meio do modelo proposto neste trabalho para a predição da viscosidade dinâmica de 12 LIs.	47
Tabela 11 - Resultados referentes à viscosidade dinâmica determinada pelos modelos de Gardas e Coutinho (2008b) [1] e por este trabalho [2] para 8 LIs (Apêndice B) diferentes da base de dados utilizada.....	51
Tabela 12 - Contribuições de grupo para os parâmetros A, B e D propostos neste trabalho para a capacidade calorífica.....	52
Tabela 13 - Capacidade calorífica estimada pelo modelo proposto neste trabalho para 14 LIs.	53
Tabela 14 - Resultados referentes à viscosidade dinâmica determinada pelos modelos de Gardas e Coutinho (2008a) [1] e por este trabalho [2] para 8 LIs (Apêndice B) diferentes da base de dados utilizada.....	58
Tabela 15 - Contribuições de grupo para os parâmetros A_k e B_k propostos neste trabalho para a condutividade térmica.	59
Tabela 16 - Contribuições de grupo para os parâmetros A_k , B_k e C_k propostos para a condutividade térmica.....	63

Tabela 17 - Condutividade térmica determinada pelo modelo proposto neste trabalho para 9 líquidos iônicos.....	64
Tabela 18 - Resultados referentes à condutividade térmica determinada pelos modelos de Gardas e Coutinho (2009) [1] e por este trabalho [2] para 8 LIs (Apêndice B) diferentes da base de dados utilizada.....	68
Tabela 19 - Resumo dos modelos de contribuição de grupo utilizados neste trabalho para a predição das propriedades termofísicas com as respectivas quantidade de dados e desvios relativos médios.	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	LÍQUIDOS IÔNICOS E SUAS APLICAÇÕES	16
3.2	PRINCIPAIS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS	19
3.2.1	Tamanho da cadeia alquílica do cátion	20
3.2.2	Grupos catiônicos ou aniônicos	21
3.2.3	Variação de temperatura e pressão	22
3.3	MÉTODOS PREDITIVOS PARA A DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS	23
3.3.1	Massa específica	24
3.3.2	Viscosidade dinâmica	26
3.3.3	Capacidade calorífica	28
3.3.4	Condutividade térmica	29
4	METODOLOGIA	31
4.1	MODELOS DE PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS - CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO	32
4.1.1	Modelo de contribuição de grupo para a predição da massa específica	32
4.1.2	Modelo de contribuição de grupo para a predição da viscosidade dinâmica	33
4.1.3	Modelo de contribuição de grupo para a predição da capacidade calorífica	34
4.1.4	Modelo de contribuição de grupo para a predição da condutividade térmica	35
4.2	IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL DOS MODELOS PREDITIVOS SELECIONADOS	35
4.3	ELABORAÇÃO DA BASE DE DADOS EXPERIMENTAIS	36
4.4	PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS SELECIONADAS	36
4.5	NOVOS GRUPOS FUNCIONAIS PROPOSTOS PARA OS MODELOS SELECIONADOS	37

4.6	AVALIAÇÃO DOS MODELOS PREDITIVOS COM UMA NOVA BASE DE DADOS EXPERIMENTAIS	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	AVALIAÇÃO DO MODELO PARA A PREDIÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA	39
5.2	AVALIAÇÃO DO MODELO PARA A PREDIÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA	46
5.3	AVALIAÇÃO DO MODELO PARA A PREDIÇÃO DA CAPACIDADE CALORÍFICA	51
5.4	AVALIAÇÃO DO MODELO PARA A PREDIÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA	58
6	CONCLUSÃO	70
7	PROPOSTAS DE PESQUISAS FUTURAS	71
	REFERÊNCIAS	72
	APÊNDICES	77

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o desenvolvimento sustentável da sociedade demandou o desenvolvimento de novas tecnologias como alternativas para minimizar os danos à saúde e ao meio ambiente. Dentre estas, a substituição de solventes tóxicos e inflamáveis, lubrificantes, reagentes catalíticos, fluidos condutores de eletricidade, entre outros. Estas ações vêm sendo realizadas de modo a adequar à “tecnologia verde”, mais especificamente, aos princípios da “química verde”, que se caracteriza por ser mais segura, seletiva e menos danosa ao meio ambiente (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010; THUY PHAM; CHO; YUN, 2010).

Assim, a utilização de líquidos iônicos (LIs) como “solvente verde” é fundamental para reduzir os impactos ambientais que possam ser gerados, visto que são substâncias com grande potencial para uso no desenvolvimento de novos processos de separação e purificação na indústria química, principalmente pelo fato de apresentar baixa toxicidade, estabilidade térmica e química, além de ser facilmente recuperado. Em razão destas características, estes compostos são considerados potenciais substitutos dos solventes orgânicos voláteis (ÁLVAREZ, 2010; THUY PHAM; CHO; YUN, 2010)

Entretanto, para obter maior eficiência na utilização dos líquidos iônicos para projeto, desenvolvimento e operação de novos processos é fundamental a determinação de várias propriedades termofísicas destes compostos, como a massa específica (ρ), viscosidade dinâmica (μ), capacidade calorífica (C_p) e condutividade térmica (k). Isto é necessário para o dimensionamento de equipamentos, determinação do custo energético, análise das condições ótimas de operação, entre outros fatores (APARICIO; ATILHAN; KARADAS, 2010; DAS; ROY, 2013).

As propriedades termofísicas podem ser determinadas a partir da estrutura química do líquido iônico selecionado. Uma vez que é formado pela combinação de grupos catiônicos e aniônicos, é possível obter LIs com propriedades específicas (ÁLVAREZ, 2010; APARICIO; ATILHAN; KARADAS, 2010).

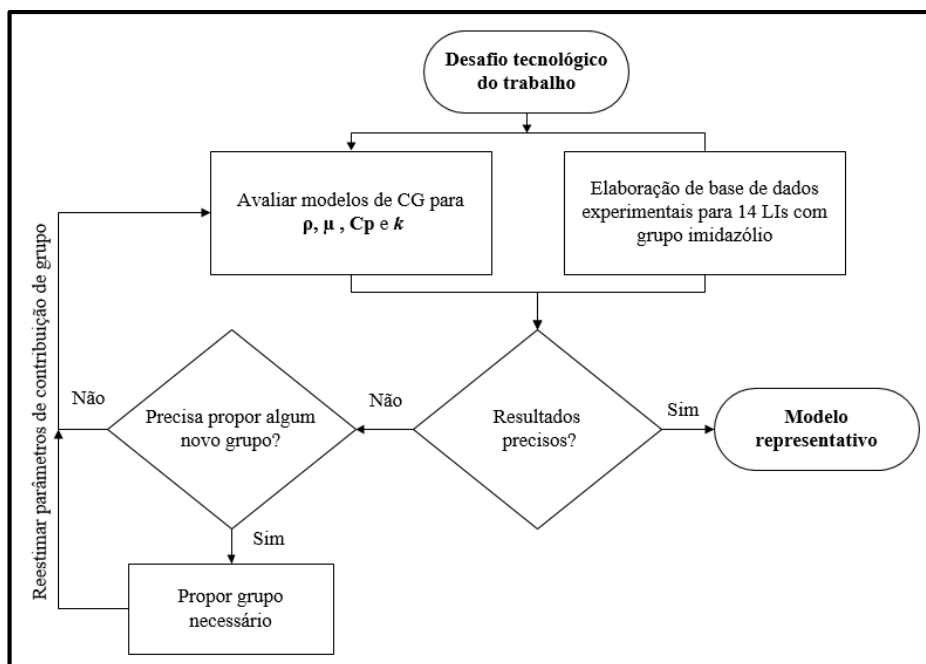
Em razão da grande quantidade de LIs que podem ser gerados a partir de diversos grupos catiônicos, como o imidazólio e piridínio, por exemplo, e aniônicos, como BF_4^- e PF_6^- , torna-se difícil a caracterização de todas estas substâncias (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010). Por isso, se faz necessário a utilização de modelagem computacional, que por meio de métodos preditivos, desenvolvidos a partir de dados experimentais ou fundamentos de termodinâmica, possibilita realizar a predição das propriedades, além de minimizar o tempo e

consumo de reagentes durante as determinações experimentais das propriedades (COUTINHO; CARVALHO; OLIVEIRA, 2012; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

Há vários modelos existentes na predição das propriedades ρ , μ , C_p e k para LIs, como o método de contribuição de grupo (CG) que realiza a regressão linear de dados experimentais e o QSPR (*quantitative structure property relationship*) que relaciona a estrutura química com a propriedade analisada por meio de descritores moleculares, utilizando métodos de mecânica molecular ou mecânica quântica. Pretende-se, neste trabalho, avaliar aqueles que utilizam o método de CG, que se caracteriza por ser simples, prático e representativo. Sendo possível reestimar e modificar os parâmetros de contribuição grupo ao alterar as condições de aplicação, como temperatura e pressão (CHOPEY, 2012; COUTINHO; CARVALHO; OLIVEIRA, 2012).

Frente a dificuldade de obtenção de propriedades termofísicas para os LIs para condições de aplicação ainda não determinadas experimentalmente, pode-se utilizar modelos de CG a partir de uma base de dados experimentais para estimar tais propriedades. O desafio tecnológico do trabalho consiste na avaliação dos modelos de CG existentes ao comparar os valores estimados das propriedades ρ , μ , C_p e k para 14 LIs de grupo imidazólio com uma nova base de dados experimentais atualizada, realizando quando necessário, a reestimativa das CG e proposição de novos grupos não considerados nos modelos (Figura 1).

Figura 1 - Esquematização do desafio tecnológico do trabalho.



Fonte: Do autor.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram divididos em geral e específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a capacidade preditiva de modelos de contribuição de grupos existentes na literatura visando estimar as propriedades termofísicas (massa específica, viscosidade dinâmica, capacidade calorífica e condutividade térmica) dos 14 principais líquidos iônicos com grupo catiônico imidazólio, listados no Apêndice A.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar esse propósito, foi necessário:

- a) Buscar na literatura modelos de contribuição de grupo para predição das propriedades: massa específica, viscosidade dinâmica, capacidade calorífica e condutividade térmica;
- b) Selecionar os modelos de boa representatividade das propriedades analisadas;
- c) Obter, na literatura, valores experimentais de propriedades (massa específica, viscosidade dinâmica, capacidade calorífica e condutividade térmica) dos 14 principais líquidos iônicos com grupo catiônico imidazólio;
- d) Avaliar a aplicabilidade dos modelos para os líquidos iônicos selecionados no intervalo de temperatura e pressão para os valores mínimo e máximo dos dados experimentais;
- e) Criar uma base de dados atualizada com propriedades termofísicas para os 14 líquidos iônicos e propor novos parâmetros de contribuição de grupo ainda não determinados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A partir da crescente preocupação com a sustentabilidade e, conseqüentemente, com os “solventes verdes”, os líquidos iônicos (LIs) são potenciais substitutos dos solventes orgânicos voláteis nos processos industriais. Porém, para o melhor desempenho dos equipamentos na utilização destes fluidos, deve-se ter o conhecimento de suas propriedades físico-químicas, como a massa específica (ρ), viscosidade dinâmica (μ), capacidade calorífica (C_p) e condutividade térmica (k), por exemplo, que são fundamentais no fenômeno de transporte (APARICIO; ATILHAN; KARADAS, 2010; ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010).

Para a obtenção de tais propriedades, estas podem ser determinadas por procedimentos experimentais e modelagem computacional. Visto que há muitas possibilidades de combinação de grupos catiônicos e aniônicos para LIs e que podem fornecer propriedades específicas, a primeira alternativa se torna difícil em razão de alto custo de forma geral e tempo para a sua caracterização (ÁLVAREZ, 2010; COUTINHO; CARVALHO; OLIVEIRA, 2012).

Para a melhor compreensão dos resultados obtidos neste trabalho, esta seção de fundamentação teórica está organizada de modo a compreender o que são os líquidos iônicos e a sua importância nos processos industriais, bem como as principais propriedades termofísicas necessárias para o desenvolvimento dos projetos de engenharia, além dos principais métodos preditivos utilizados para a determinação de tais propriedades para líquidos iônicos.

3.1 LÍQUIDOS IÔNICOS E SUAS APLICAÇÕES

Os líquidos iônicos (LIs) são conhecidos por sais fundidos desde 1988, sendo o nitrato de etilamônio um dos primeiros líquidos iônicos sintetizados. Porém, a viabilidade econômica não era satisfatória naquele período. A partir dos primeiros relatos sobre a síntese de líquidos iônicos estáveis em ar e água em 1992, estes se tornaram uma alternativa tecnológica para os processos industriais (ÁLVAREZ, 2010).

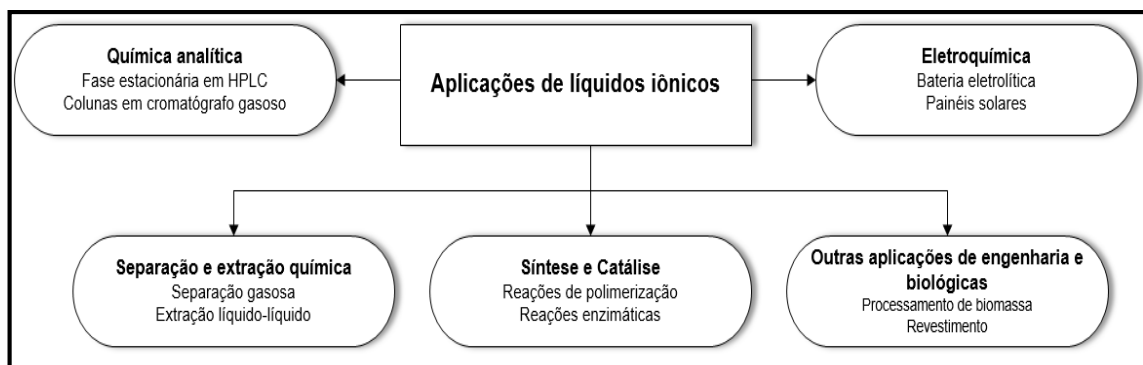
Líquidos iônicos (LIs) são definidos como sais orgânicos com ponto de fusão menor que 100 °C. Estes ainda podem ser classificados como líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTIL – room temperature ionic liquids) caso o ponto de fusão seja menor que 25 °C (ÁLVAREZ, 2010; ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010). A estrutura química dos

líquidos iônicos é basicamente formada por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico, sendo as suas propriedades físico-químicas definidas a partir de suas interações químicas (ÁLVAREZ, 2010; FREIRE et al., 2007). Estes compostos se destacam por apresentarem propriedades físicas específicas de acordo com a combinação dos íons utilizados, que se caracterizam por terem alta estabilidade térmica e química, alta condutividade iônica e pressões de vapor desprezíveis, além de não serem inflamáveis ou tóxicos e ainda podem dissolver muitos compostos orgânicos e inorgânicos (FREIRE et al., 2007; OCHĘDZAN-SIODŁAK; DZIUBEK; SIODŁAK, 2013).

Em razão de tais propriedades, os líquidos iônicos são considerados potenciais substitutos de compostos orgânicos voláteis (COVs), como alcanos e compostos aromáticos, por exemplo, visto que atendem aos princípios da “química verde” ao utilizar compostos menos tóxicos e com a possibilidade de serem reutilizados em processos industriais (AMDE; LIU; PANG, 2015; WASSERSCHIED; STARK, 2010). Assim, visando a sustentabilidade, segurança e saúde, os líquidos iônicos têm sido cada vez mais explorados, ora utilizados como solventes e catalisadores, ora como reagentes para processos industriais (ÁLVAREZ, 2010).

A aplicação dos líquidos iônicos é muito ampla, sendo possível utilizá-los em química analítica, principalmente na cromatografia; em eletroquímica, como baterias eletrolíticas; na separação e extração por meio dos processos mais utilizados na engenharia química, que é a separação gasosa para remoção de poluentes, por exemplo, e a extração líquido-líquido, que pode ser empregada na purificação de combustíveis fósseis; na síntese e catálise, seja em reações de polimerização ou em reações enzimáticas; em processos de revestimento de materiais para ajustar a condutividade térmica, entre outros processos, conforme representado na Figura 2 (DAS; ROY, 2013; KOEL, 2009; SUN; ARMSTRONG, 2010).

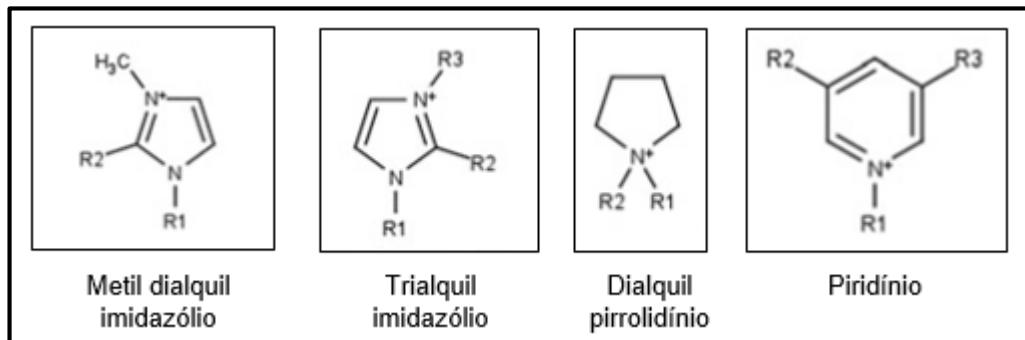
Figura 2 - Principais aplicações de líquidos iônicos.



Fonte: Adaptado de DAS e ROY (2013).

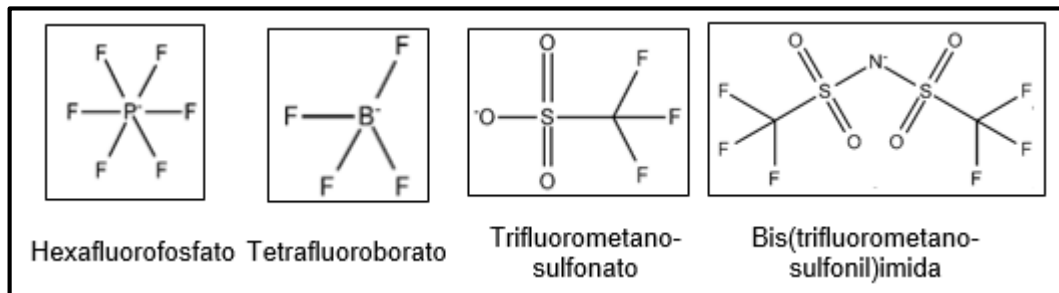
Estas aplicações estão relacionadas com os diferentes tipos de grupos catiônicos e aniônicos presentes na estrutura química de cada líquido iônico. Os principais grupos catiônicos presentes nos líquidos iônicos são mostrados na Figura 3, sendo os grupos imidazólio, pirrolidínio e piridínio mais empregados comercialmente. De forma análoga, a Figura 4 representa alguns dos principais grupos aniônicos mais utilizados (DAS; ROY, 2013; SEOANE et al., 2012; WASSERSCHEID; STARK, 2010).

Figura 3 - Principais grupos catiônicos de líquidos iônicos.



Fonte: Adaptado de DAS e ROY (2013).

Figura 4 - Principais grupos aniônicos de líquidos iônicos.



Fonte: Adaptado de DAS e ROY (2013).

A partir da combinação de cátions e ânions presentes nas figuras 3 e 4, respectivamente, obtêm-se diversos líquidos iônicos com propriedades físico-químicas específicas. Por exemplo, considerando-se os radicais R1 e R2 do primeiro grupo catiônico da Figura 3 como hidrogênio, ao combinar com o hexafluorofosfato, obém-se o líquido iônico 1-metilimidazólio hexafluorofosfato. Assim, pode-se inferir que a alteração do tamanho da cadeia alquílica do cátion, bem como a substituição de grupos catiônicos e aniônicos redefinem a estrutura do líquido iônico e, conseqüentemente, as suas propriedades físico-químicas.

3.2 PRINCIPAIS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS

A partir da análise das aplicações dos líquidos iônicos (Tópico 3.1), verifica-se que as propriedades termofísicas relacionadas aos fenômenos de transporte são fundamentais para projetar e obter melhor eficiência dos equipamentos utilizados (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010). Dentre as principais propriedades, têm-se a massa específica, viscosidade dinâmica, capacidade calorífica e condutividade térmica.

A massa específica é utilizada principalmente para o dimensionamento de equipamentos, como reatores, colunas de destilação, tubulações, entre outros, determinando-se o espaço necessário para o fluido utilizado. Esta propriedade apresenta valores entre 1,05 e 1,35 g.cm⁻³ para a maioria dos líquidos iônicos em condições de temperatura e pressão ambiente, sendo mais densos que a água ($\rho = 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$). Para se determinar esta propriedade de líquidos iônicos, utilizam-se os métodos de vibração de tubo, picnômetro e outros que avaliam a massa específica indiretamente por meio da velocidade do som, por exemplo (APARICIO; ATILHAN; KARADAS, 2010; ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010).

A viscosidade, que está relacionada à resistência do fluido ao escoamento, é importante para o projeto de equipamentos com transferência de calor, tubulações, reatores, extratores líquido-líquido, entre outros. Os líquidos iônicos que apresentam alta viscosidade são geralmente utilizados em aplicações como lubrificantes ou suportes para membranas em processos de separação. Em relação aos que são pouco viscosos, estes são desejáveis como solvente para aumentar a transferência de massa e minimizar o custo com bombeamento (LAZZÚS; PULGAR-VILLARROEL, 2015; ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010). Com a finalidade de se determinar esta propriedade de líquidos iônicos, pode-se utilizar os viscosímetros capilares e oscilantes, por exemplo (APARICIO; ATILHAN; KARADAS, 2010).

Dentre as propriedades térmicas, a capacidade calorífica é a mais estudada por pesquisadores, sendo fundamental em aplicações importantes na engenharia, como em processos de destilação, evaporação e aquecimento (VALDERRAMA; MARTINEZ; ROJAS, 2011). A capacidade calorífica é a relação entre energia e temperatura para uma quantidade de material (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010). Neste trabalho foi estudado a capacidade calorífica do líquido iônico a pressão constante, sendo definida para um sistema fechado e homogêneo como a variação da entalpia em função da temperatura (GARDAS; COUTINHO, 2008a; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998). A determinação

desta propriedade para os líquidos iônicos é realizada, principalmente, pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), sendo pouco analisado o efeito da pressão pelos pesquisadores (APARICIO; ATILHAN; KARADAS, 2010).

A importância da condutividade térmica decorre da sua capacidade em indicar a taxa de transferência da energia por difusão. Esta propriedade depende de muitos fatores como a estrutura física, molecular e atômica, bem como da temperatura (INCROPERA; DEWITT, 2014). A determinação experimental desta propriedade apresenta maior grau de dificuldade em relação às demais, sendo os métodos do “fio quente” (*hot wire method*) e de redes de difração transitórias (*transiente grating technique*) os mais utilizados. O primeiro consiste em aquecer um fio contendo o líquido iônico a ser analisado e um termo resistor, sendo monitorado a variação da temperatura da amostra. Já o segundo determina a condutividade térmica indiretamente por meio de medições da capacidade calorífica e da massa específica (GE et al., 2007; ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010).

Estas e outras propriedades dos líquidos iônicos são influenciadas por diversos fatores como a estrutura do composto, baseado na cadeia alquílica do cátion e nos grupos catiônicos e aniônicos presentes; temperatura e pressão, conforme disposto nos tópicos posteriores (APARICIO; ATILHAN; KARADAS, 2010; ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010; SEOANE et al., 2012).

3.2.1 Tamanho da cadeia alquílica do cátion

A cadeia alquílica do cátion é um fator importante a ser analisado nas propriedades em razão da sua extensão e, conseqüentemente, do volume ocupado. Para a massa específica o aumento na cadeia alquílica favorece a diminuição desta propriedade devido ao aumento do volume ocupado pelo composto (QIAO et al., 2010; TARIQ et al., 2009). Isto é explicado pelo maior grau de empacotamento das moléculas ao aumentar a interação entre os íons na estrutura com o aumento da cadeia alquílica (SANTOS et al., 2016). A teoria de Prigogine-Flory-Patterson pode ser utilizada para justificar este comportamento, pois relaciona o grau de empacotamento molecular com o volume livre. Deste modo, há a tendência dos íons com menor cadeia alquílica apresentarem menor volume livre e, conseqüentemente, maior massa específica (BROCOS et al., 1996; SANTOS et al., 2016).

Diferentemente da massa específica, a viscosidade é maior com o aumento da cadeia

alquílica do grupo catiônico, visto que há maior interação da força de Van der Waals na cadeia alquílica, o que aumenta a resistência ao escoamento. No entanto, há o decréscimo da ionicidade, que é a contribuição na condução iônica, o que pode influenciar em outras propriedades como na condutividade elétrica (TARIQ et al., 2011; TOKUDA et al., 2006).

De forma análoga a viscosidade, a capacidade calorífica aumenta com o acréscimo do comprimento da cadeia, ou seja, da massa molar do composto. Assim, faz-se necessário uma maior quantidade de energia para variar a temperatura dos líquidos iônicos com o aumento da cadeia alquílica do cátion (GARDAS; COUTINHO, 2008a; VALDERRAMA; MARTINEZ; ROJAS, 2011). Isto é corroborado em razão da maior interação das forças de Van der Waals mencionada anteriormente, que exige maior energia cinética, por exemplo, para alterar a vibração da molécula de interesse (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010).

Com relação a condutividade térmica, de acordo com Ge et al. (2007) a alteração da cadeia alquílica pouco influencia na propriedade, não sendo um parâmetro comparativo.

3.2.2 Grupos catiônicos ou aniônicos

Outro fator importante ao analisar a propriedade desejada dos líquidos iônicos é o grupo catiônico e aniônico presente na estrutura. A substituição de um deles pode proporcionar alterações significativas devido a alteração das interações químicas envolvidas, seja ligação de hidrogênio, força de Van der Waals, entre outras (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010; SEOANE et al., 2012; TARIQ et al., 2009). A partir da combinação destes diferentes grupos, conforme apresentados os principais deles nas figuras 3 e 4, pode-se verificar a alteração das propriedades, tanto em razão do aumento da massa molar e volume ocupado, quanto da diferença de interações químicas.

Torna-se difícil estabelecer uma tendência de comportamento das propriedades, visto que há inúmeras combinações dos grupos iônicos. A massa específica, por exemplo, pode aumentar de acordo com o ânion utilizado, sendo $\text{Tf}_2\text{N}^- > \text{PF}_6^- > \text{OTf}^- > \text{BF}_4^-$ (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010). A viscosidade decresce com o aumento da assimetria do ânion presente no líquido iônico, ou seja, os mais viscosos são aqueles que são altamente simétricos. Desta forma, a viscosidade para os grupos aniônicos e catiônicos aumenta, respectivamente, $\text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{PF}_6^- > \text{C}_1\text{SO}_4^- > \text{C}_2\text{SO}_4^- > \text{BF}_4^- > \text{OTf}^- > \text{Tf}_2\text{N}^-$ e pirrolidínio > piridínio > imidazólio (GARDAS; COUTINHO, 2008b; ROONEY;

JACQUEMIN; GARDAS, 2010). A capacidade calorífica (Tópico 3.2.1) aumenta, principalmente, com a massa molar do composto, devido às fortes interações químicas exigirem grande quantidade de energia para alterar a temperatura (GARDAS; COUTINHO, 2008a; ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010). Segundo Gardas e Coutinho (2008a), a capacidade calorífica para os grupos aniônicos e catiônicos aumenta, respectivamente, $\text{EtSO}_4^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{Br}^-$ e piridínio > imidazólio > pirrolidínio.

Enquanto a modificação da cadeia alquílica do cátion não influencia a condutividade térmica, a substituição tanto do cátion quanto do ânion no líquido iônico alteram de forma notória esta propriedade. De acordo Ge et al. (2007) e Rooney, Jacquemin e Gardas (2010), utilizando-se o cátion $[\text{C}_4\text{MI}]$, a condutividade térmica aumenta conforme: $\text{OTf}^- > \text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^-$. Ao comparar com a sequência ordenada da massa específica, verifica-se que são opostas. Com relação aos efeitos dos cátions, a condutividade térmica também é influenciada pela sequência da contribuição da capacidade calorífica, em que o grupo imidazólio tem uma contribuição intermediária para a propriedade.

3.2.3 Variação de temperatura e pressão

A temperatura está relacionada com a energia cinética das partículas, sendo que quanto maior a energia fornecida, maior a movimentação dos átomos na estrutura do composto. Já a pressão consiste na quantidade de partículas que colidem em determinada área, ou seja, quanto menor a pressão, menor o número de colisões de partículas (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998). Assim, ao alterar estes parâmetros, a estrutura química do líquido iônico é modificada, pois altera o estado energético dos átomos e, conseqüentemente, o volume ocupado pelo composto.

A massa específica decresce linearmente com o aumento da temperatura, visto que os átomos ocupam maior volume em virtude da energia cinética fornecida por este parâmetro (GARDAS; COUTINHO, 2008c; ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010). De forma análoga, a viscosidade também decresce ao aumentar a temperatura do sistema, devido a maior facilidade de movimento das partículas, o que influencia na menor resistência ao escoamento (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010; SEOANE et al., 2012). No entanto, este decaimento da viscosidade não é linear como na massa específica, pois esta propriedade não está relacionada com o volume ocupado, mas sim à área superficial, onde há vários fatores

atuando, como a tensão de cisalhamento (WELTY et al., 2007).

A capacidade calorífica possui uma dependência evidente com a temperatura. Quanto maior a temperatura, maior o valor da capacidade calorífica, pois será necessária uma maior quantidade de energia para alterar a temperatura do composto (GARDAS; COUTINHO, 2008a).

Para os líquidos iônicos, a condutividade térmica não depende fortemente da temperatura ou pressão (TOMIDA et al., 2007).

3.3 MÉTODOS PREDITIVOS PARA A DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS

A dificuldade da caracterização, por estudos experimentais, de todos os líquidos iônicos existentes está relacionada com a combinação de grande quantidade de grupos catiônicos e aniônicos, além de fatores como custo e tempo. A utilização de modelagem computacional é um caminho para se aumentar a quantidade de informação destes compostos. Com a modelagem computacional pode-se obter parâmetros adequados para caracterizar diversas propriedades termofísicas e estabelecer modelos para determinadas condições (ÁLVAREZ, 2010; COUTINHO; CARVALHO; OLIVEIRA, 2012). Para se prever as propriedades termofísicas utilizando a modelagem computacional, é necessário fazer uso de uma boa base de dados experimentais, como a ILThermo do NIST (DONG et al., 2007; NIST, 2016).

Métodos preditivos consistem em utilizar a modelagem computacional e recursos estatísticos para estimativas de propriedades termofísicas que representem os resultados reais de difícil determinação experimental. Tais métodos podem ser obtidos empiricamente por meio de regressões não lineares e lineares, sendo estes os mais utilizados devido a praticidade e boa representatividade dos dados experimentais. O método de contribuição de grupo (CG), por exemplo, considera a interação dos grupos químicos que constituem a molécula, enquanto o QSPR (*quantitative structure property relationship*) relaciona a estrutura química com a propriedade analisada por meio de descritores moleculares, utilizando métodos de mecânica molecular ou mecânica quântica. Embora forneça resultados precisos, o QSPR necessita de uma grande base de dados de estrutura química e interações moleculares, além da realização de cálculos de alta complexidade, o que o torna um método de difícil utilização. Os métodos preditivos também podem ser determinados por meio de fundamentação termodinâmica. No entanto, a predição das propriedades para este método está limitada à obtenção de parâmetros críticos,

como temperatura e pressão crítica (ÁLVAREZ, 2010; COUTINHO; CARVALHO; OLIVEIRA, 2012; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

Dos métodos passíveis de utilização, optou-se por se empregar o método preditivo de contribuição de grupo, pois o mesmo fornece boa representatividade dos dados experimentais em diferentes condições de temperatura e pressão, além de fácil implementação e utilização. Este método se baseia na interação química de átomos e moléculas que formam o composto analisado, dividindo-o em subgrupos com características específicas nas condições especificadas. Cada subgrupo é representado por um determinado parâmetro (valor) que pode ser reestimado à medida que se amplia a base de dados experimentais de determinada propriedade. (ÁLVAREZ, 2010; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

Caso seja necessário, pode-se acrescentar novos grupos ao modelo, por exemplo, espécies contendo ligações insaturadas, elementos com anéis aromáticos e ressonância. A partir da quantidade dos grupos presentes no líquido iônico analisado, com as respectivas contribuições determinadas, pode-se obter as propriedades de massa específica, viscosidade dinâmica, capacidade calorífica e condutividade térmica nas condições desejadas (COUTINHO; CARVALHO; OLIVEIRA, 2012; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

A análise de cada modelo de contribuição de grupo utilizado para a obtenção de tais propriedades dos líquidos iônicos é mostrado a seguir.

3.3.1 Massa específica

Dentre os modelos de contribuição de grupo para a massa específica como Qiao et al. (2010), Ye e Shreeve (2007) e Gardas e Coutinho (2008c), por exemplo, este se destaca por ser uma extensão do modelo de Ye e Shreeve (2007), mais simples entre os modelos e com boa precisão, sendo adotado no trabalho.

Gardas e Coutinho (2008c) ajustaram o modelo para 9 líquidos iônicos, utilizando 788 dados experimentais, sob variação da temperatura (293,15-393,15 K) e pressão (0,10-30 Mpa), conforme:

$$\rho = \frac{M_w}{NV_0(a + bT + cP)} \quad (1)$$

em que ρ é a massa específica em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; M_w é a massa molar do líquido iônico em $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$;

N é a constante de Avogadro = $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; V_0 é o volume molecular do líquido iônico em m^3 , obtido por meio da contribuição de grupo do cátion e ânion; T é a temperatura em K; P é a pressão em MPa; coeficientes a , b e c foram obtidos por regressão dos dados experimentais, sendo, respectivamente, $8,005 \times 10^{-1} \pm 2,333 \times 10^{-4}$, $6,652 \times 10^{-4} \pm 6,907 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ e $-5,919 \times 10^{-4} \pm 2,410 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$.

O desvio médio obtido no ajuste em relação aos dados experimentais utilizados foi de 0,28%. Gardas e Coutinho (2008c) fizeram a comparação do modelo proposto para 12 líquidos iônicos com grupo catiônico imidazólio, utilizando 1086 dados experimentais, o que resultou em um desvio médio de 0,45%. Por isso e pela praticidade na determinação da propriedade ao utilizar a contribuição de grupo dos volumes moleculares de grupos catiônico e aniônico, este modelo foi utilizado neste trabalho.

Na Tabela 1 estão dispostos os parâmetros utilizados, massa molar e volume molecular, bem como os resultados obtidos por Gardas e Coutinho (2008c). A partir destes parâmetros, é possível determinar a massa específica do líquido iônico e comparar com os dados experimentais. Ressalta-se que a propriedade estimada pelo método deve estar sob os intervalos de pressão e temperatura considerados.

Tabela 1 - Resultados obtidos para a massa específica dos líquidos iônico com grupo imidazólio por Gardas e Coutinho (2008c).

(continua)

Líquido Iônico	M_w (kg.mol ⁻¹)	Volume molecular (m ³)		Intervalo de Temperatura (K)	Intervalo de Pressão (Mpa)	Total de dados	Desvio médio (%)
		Cátion	Ânion				
[C ₂ MI][NTf ₂]	0,39131	1,82E-28	2,48E-28	293,1-353,1	0,10	13	0,38
[C ₃ MI][NTf ₂]	0,40534	2,1E-28	2,48E-28	298,15-333,15	0,10-59,59	165	0,21
[C ₄ MI][NTf ₂]	0,41936	2,38E-28	2,48E-28	298,15-328,20	0,10-59,10	168	0,22
[C ₅ MI][NTf ₂]	0,43339	2,66E-28	2,48E-28	298,15-333,15	0,10-59,59	165	0,18
				298,15-333,15	0,10-50,75	156	0,34
[C ₆ MI][NTf ₂]	0,44742	2,94E-28	2,48E-28	298,15-358,15	0,10	14	0,22
[C ₈ MI][NTf ₂]	0,47548	3,5E-28	2,48E-28	298,15-343,15	0,10	10	0,17
[C ₂ MI][BF ₄]	0,19797	1,82E-28	7,3E-29	293,15-323,15	0,101	07	3,56
				298,34-332,73	0,10-59,92	67	0,80

Tabela 1 - Resultados obtidos para a massa específica dos líquidos iônico com grupo imidazólio por Gardas e Coutinho (2008c).

							(conclusão)	
Líquido Iônico	M_w (kg.mol ⁻¹)	Volume molecular (m ³)		Intervalo de Temperatura (K)	Intervalo de Pressão (Mpa)	Total de dados	Desvio médio (%)	
[C ₄ MI][BF ₄]	0,22602	2,38E-28	7,3E-29	278,15-333,15	0,1-60,0	26	0,64	
				293,15-353,15	0,10-20,00	20	0,21	
				298,2-323,2	0,10-69,39	07	2,02	
[C ₈ MI][BF ₄]	0,28213	3,5E-28	7,3E-29	273,1-363,1	0,10	13	0,44	
				298,15-323,15	0-100	144	1,15	
				298,2-323,2	0,10-69,39	06	1,39	
				293,15-353,15	0,10-20,00	20	0,32	
				283,13-343,27	0,10	13	0,07	
[C ₄ MI][PF ₆]	0,28418	2,38E-28	7,3E-29	273,1-363,1	0,10	14	0,14	
				298,23-353,47	0,10	10	0,14	
				283,15-323,15	0,10	09	0,23	
				289,10-309,15	0,10	11	0,34	
[C ₆ MI][PF ₆]	0,31224	2,94E-28	1,07E-28	278,15-318,15	0,10	09	0,08	
				298,2-323,2	0,10-69,73	06	1,69	

Fonte: Adaptado de Gardas e Coutinho (2008c).

3.3.2 Viscosidade dinâmica

A determinação da viscosidade dinâmica (μ) para os líquidos iônicos pode ser realizada por vários modelos, conforme reportado por Coutinho, Carvalho e Oliveira (2012). Dentre estes, destaca-se o trabalho de Gardas e Coutinho (2008b), que utilizou a aproximação de Orrick-Erbar para determinar esta propriedade (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001). Assim, a viscosidade pode ser obtida a partir da equação (2):

$$\ln \frac{\mu}{\rho M_w} = A + \frac{B}{T} \quad (2)$$

em que $[\mu] = \text{cP}$; $[\rho] = \text{g.cm}^{-3}$; $[M_w] = \text{g.mol}^{-1}$; $[T] = \text{K}$ e A e B são parâmetros do modelo.

Os parâmetros A e B são calculados a partir das equações 3 e 4, respectivamente.

$$A = \sum_{i=1}^k n_i a_i \quad (3)$$

$$B = \sum_{i=1}^k n_i b_i \quad (4)$$

em que a_i e b_i representam a contribuição de cada grupo presente no líquido iônico (Tabela 2); n_i é a quantidade de cada grupo i e k é o número total de grupos presente no composto.

Utilizando-se os dados presentes na Tabela 2 para determinar os parâmetros A e B a partir das equações 3 e 4, respectivamente e, em seguida, pode-se determinar a viscosidade por meio da equação 2.

Tabela 2 - Contribuição de grupo para os parâmetros A e B utilizados na equação 2.

Espécies	a_i	$b_i(K)$
Cátions		
1,3-Dimetilimidazólio (+)	6,56	1757,1
1-Metilpiridínio (+)	6,87	1703,6
1,1-Dimetilpirrolidínio (+)	5,43	2233,3
Ânions		
PF ₆ ⁻	-20,49	2099,8
BF ₄ ⁻	-18,08	1192,4
TF ₂ N ⁻	-17,39	510,0
Cl ⁻	-27,63	5457,7
CH ₃ COO ⁻	-21,26	2742,0
MESO ₄ ⁻	-19,46	1732,8
EtSO ₄ ⁻	-19,06	1587,3
CF ₃ SO ₃ ⁻	-17,72	905,6
Grupos		
CH ₂	-0,63	250,4
CH ₃	-0,74	250,0

Fonte: Adaptado de Gardas e Coutinho (2008b).

Ressalta-se que o desvio médio relativo obtido por estes pesquisadores a partir da comparação com 500 dados experimentais de 29 líquidos iônicos foi de 7,7%, sob variação de

temperatura (293-393 K) à pressão atmosférica, sendo este modelo mais simples e com boa representatividade dos dados experimentais para a viscosidade, sendo mais indicado que outros trabalhos (GARDAS; COUTINHO, 2008b; LAZZÚS; PULGAR-VILLARROEL, 2015; TARIQ et al., 2011).

Como este modelo é dependente da massa específica, esta pode ser determinada a partir da equação 1 (Tópico 3.3.1) ou de dados experimentais.

3.3.3 Capacidade calorífica

Dentre os modelos reportados por Coutinho, Carvalho e Oliveira (2012), destaca-se o método de contribuição de grupo de Gardas e Coutinho (2008a) pela praticidade e precisão dos resultados, sendo utilizada a aproximação de Ruzicka e Domalski para determinar esta propriedade (RUZICKA; DOMALSKI, 1993). Assim, pode-se obter C_p por meio da equação:

$$C_p = R \left[A + B \left(\frac{T}{100} \right) + D \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (5)$$

em que $[C_p] = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; R é a constante universal dos gases; T é a temperatura absoluta e os parâmetros A , B e D são determinados pelo método de contribuição de grupo, conforme equações 6, 7 e 8, respectivamente.

$$A = \sum_{i=1}^k n_i a_i \quad (6)$$

$$B = \sum_{i=1}^k n_i b_i \quad (7)$$

$$D = \sum_{i=1}^k n_i d_i \quad (8)$$

Sendo os parâmetros de contribuição grupo a_i , b_i e d_i obtidos a partir da Tabela 3, n_i é a quantidade de cada grupo i e k é o número total de grupos presente no composto.

Foi observado que os resultados obtidos a partir de 2400 dados experimentais para 19 líquidos iônicos são confiáveis no intervalo de temperatura entre 196,36 a 663,10 K, com desvio médio de 0,36%, sendo que a maioria dos processos de engenharia ocorrem nesta condição (GARDAS; COUTINHO, 2008a).

Ressalta-se que o modelo é simples e apresenta maior facilidade na predição da capacidade calorífica que outros trabalhos (PAULECHKA et al., 2010; VALDERRAMA; MARTINEZ; ROJAS, 2011).

Tabela 3 - Contribuição de grupo para os parâmetros A, B e D utilizados na equação 5.

Espécies	a_i	$b_i(K)$	$d_i(K^2)$	Espécies	a_i	$b_i(K)$	$d_i(K^2)$
Cátions				Ânions			
1,3-dimetilimidazólio (+)	11,930	8,794	-1,584	PF ₆ ⁻	4,674	-0,379	1,110
1-metilpiridínio (+)	54,063	-13,390	1,280	BF ₄ ⁻	3,017	-1,061	0,968
1,1-dimetilpirrolidínio (+)	42,446	-9,419	1,000	Tf ₂ N ⁻	14,161	5,316	0,357
Grupos				Br ⁻	28,638	-20,704	3,928
CH ₂	-1,133	2,443	-0,259	EtSO ₄ ⁻	22,335	-6,164	1,522
CH ₃	6,218	-9,318	1,328	CF ₃ SO ₃ ⁻	29,551	-11,280	2,453
Dimetilamônio	28,98	-10,669	1,555				

Fonte: Adaptado de Gardas e Coutinho (2008a).

3.3.4 Condutividade térmica

Apesar da importância da condutividade térmica nas aplicações da engenharia, esta é a propriedade termofísica com menor quantidade de dados experimentais disponíveis na literatura, sendo encontrada para apenas 17 líquidos iônicos no ILThermo, o que pode estar relacionado com a dificuldade da determinação experimental (COUTINHO; CARVALHO; OLIVEIRA, 2012; NIST, 2016).

Segundo Coutinho, Carvalho e Oliveira (2012), só há um modelo preditivo proposto para determinar a condutividade térmica (k) para os líquidos iônicos, sendo por meio de contribuição de grupo, conforme reportado em Gardas e Coutinho (2009). Neste modelo de contribuição de grupo, Gardas e Coutinho (2009) realizaram o ajuste linear dos dados experimentais e assumiram que o decaimento desta propriedade com a temperatura, conforme a seguinte equação:

$$k = A_k - B_k T \quad (9)$$

em que [k] = W.m⁻¹.K⁻¹); T é a temperatura absoluta e os coeficientes A_k e B_k são obtidos por meio do método de contribuição de grupo, conforme as equações 10 e 11, respectivamente.

$$A_k = \sum_{i=1}^k n_i a_{i,k} \quad (10)$$

$$B_k = \sum_{i=1}^k n_i b_{i,k} \quad (11)$$

Sendo utilizados os parâmetros $a_{i,k}$ e $b_{i,k}$, a partir da Tabela 4, para a determinação dos parâmetros A_k e B_k , respectivamente.

Ao analisar os resultados obtidos por Gardas e Coutinho (2009) a partir de 107 dados experimentais para 16 líquidos iônicos, verificou-se que esses foram representativos no intervalo de temperatura entre 293 e 390 K, com desvio médio de 1,06% e máximo de 3,5%. Isto torna o modelo adequado para os líquidos iônicos utilizados neste trabalho, visto que há parâmetros de contribuição de grupo para a sua maioria.

Tabela 4 - Contribuição de grupo para os parâmetros A_k e B_k utilizados na equação 9.

Espécies	$a_{i,k}$	$b_{i,k} (K^{-1})$
Cátions		
1,3-dimetilimidazólio (+)	0,1356	0,00001564
1,1-dimetilpirrolidínio (+)	0,1325	0,00001668
Tetrametilfosfônio (+)	0,1503	0,0000323
Ânions		
PF ₆ ⁻	0,0173	0,000009088
BF ₄ ⁻	0,0874	0,00008828
TF ₂ N ⁻	0,0039	0,00002325
CF ₃ SO ₃ ⁻	0,0305	0,00005284
EtSO ₄ ⁻	0,0700	0,00006552
Cl ⁻	0,0166	0,00001
Grupos		
CH ₂	0,0010	0,000002586
CH ₃	0,0042	0,000007768

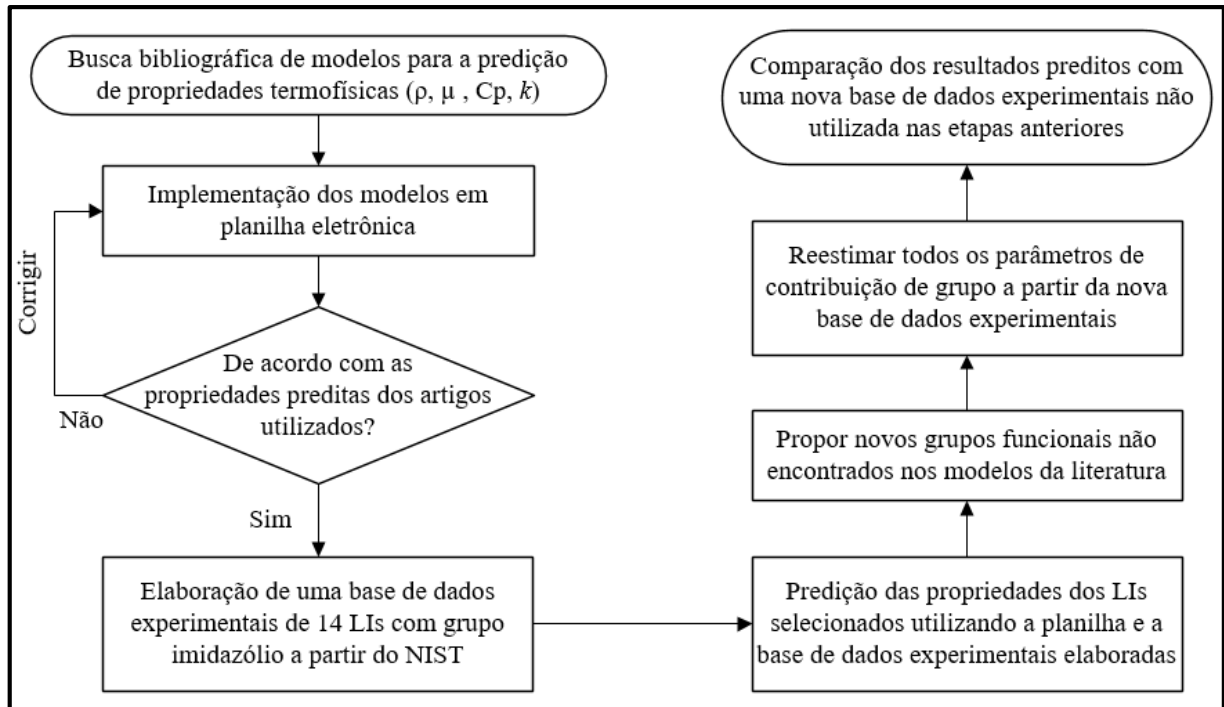
Fonte: Adaptado de Gardas e Coutinho (2009).

4 METODOLOGIA

A metodologia realizada neste trabalho (Figura 5) foi realizada de acordo com as seguintes etapas:

1. Busca na literatura por modelos de predição de propriedades termofísicas (massa específica, viscosidade dinâmica, capacidade calorífica e condutividade térmica) conforme tópicos 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3 e 3.3.4.
2. Implementação dos modelos selecionados em uma planilha eletrônica e validação dos resultados mediante comparação das propriedades termofísicas previstas nos artigos originais.
3. Elaboração de uma base de dados experimentais com uma ampla quantidade de dados para os 14 líquidos iônicos mais utilizados na literatura e que possuíam o grupo imidazólio em sua formulação (Apêndice A) a fim de avaliar a eficiência dos modelos e grupos propostos na literatura.
4. Predição das propriedades termofísicas selecionadas, utilizando a planilha desenvolvida, e comparação com os dados experimentais da base de dados elaborada.
5. Propor novos grupos funcionais não encontrados nos modelos propostos da literatura e reestimar os parâmetros de todos os grupos (novos e existentes), a partir dos dados da base experimental elaborada.
6. Avaliar os modelos propostos, com novos grupos e parâmetros reestimados, comparando os resultados preditos com os existentes em uma nova base de dados experimentais não utilizada nas etapas anteriores.

Figura 5 - Metodologia do trabalho realizado.



Fonte: Do autor.

4.1 MODELOS DE PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS – CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO

As principais propriedades termofísicas (massa específica, viscosidade dinâmica, capacidade calorífica e condutividade térmica) foram selecionadas e, posteriormente, feito a busca de modelos preditivos na literatura para tais propriedades (Tópico 3.3). O modelo de contribuição de grupo (CG) foi adotado neste trabalho por ser simples e de boa precisão.

Os modelos de contribuição de grupo utilizado para a predição das propriedades termofísicas analisadas neste trabalho são apresentados nos tópicos 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4.

4.1.1 Modelo de contribuição de grupo para a predição da massa específica

O modelo de contribuição de grupo para a predição da massa específica proposto por Gardas e Coutinho (2008c) foi utilizado neste trabalho (Tópico 3.3.1). Os autores ajustaram o modelo para 9 líquidos iônicos sob variação da temperatura (293,15-393,15 K) e pressão (0,10-30 Mpa), conforme:

$$\rho = \frac{M_w}{NV_0(a+bT+cP)} \quad (12)$$

em que ρ é a massa específica em kg.m^{-3} ; M_w é a massa molar do líquido iônico em kg.mol^{-1} ; N é a constante de Avogadro = $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; V_0 é o volume molecular do líquido iônico em m^3 , obtido por meio da contribuição de grupo do cátion e ânion; T é a temperatura em K; P é a pressão em MPa; coeficientes a , b e c foram obtidos por regressão dos dados experimentais, sendo, respectivamente, $8,005 \times 10^{-1} \pm 2,333 \times 10^{-4}$, $6,652 \times 10^{-4} \pm 6,907 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ e $-5,919 \times 10^{-4} \pm 2,410 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$.

O desvio médio obtido por estes pesquisadores na predição da massa específica de 12 líquidos iônicos com grupo catiônico imidazólio, ao comparar com 1086 dados experimentais, foi de 0,45%. Por isso e pela praticidade na determinação da propriedade ao utilizar a contribuição de grupo dos volumes moleculares de grupos catiônico e aniônico, este modelo foi utilizado neste trabalho.

Os parâmetros de contribuição utilizados para a massa molar e volume molecular na predição da massa específica para 12 LIs estão dispostos na Tabela 1 (Tópico 3.3.1).

4.1.2 Modelo de contribuição de grupo para a predição da viscosidade dinâmica

O modelo de contribuição de grupo proposto por Gardas e Coutinho (2008b) foi utilizado neste trabalho para a predição da viscosidade dinâmica (Tópico 3.3.2). Os autores utilizaram a aproximação de Orrick-Erbar para determinar esta propriedade, conforme a equação 13 (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

$$\ln \frac{\mu}{\rho M_w} = A + \frac{B}{T} \quad (13)$$

em que $[\mu] = \text{cP}$; $[\rho] = \text{g.cm}^{-3}$; $[M_w] = \text{g.mol}^{-1}$; $[T] = \text{K}$ e A e B são parâmetros do modelo.

Os parâmetros A e B são calculados a partir das equações 14 e 15, respectivamente.

$$A = \sum_{i=1}^k n_i a_i \quad (14)$$

$$B = \sum_{i=1}^k n_i b_i \quad (15)$$

em que a_i e b_i representam a contribuição de cada grupo presente no líquido iônico (Tabela 2 - Tópico 3.3.2); n_i é a quantidade de cada grupo i e k é o número total de grupos presente no

composto.

Os parâmetros A e B são determinados por meio da Tabela 2 e das equações 14 e 15, respectivamente. Como este modelo é dependente da massa específica, esta pode ser predita a partir da equação 12 (Tópico 4.1.1) ou de dados experimentais. Assim, obtém-se a viscosidade dinâmica por meio da equação 13.

Ressalta-se que o desvio médio relativo obtido por estes pesquisadores a partir da comparação com 500 dados experimentais de 29 líquidos iônicos foi de 7,7%, sob variação de temperatura (293-393 K) à pressão atmosférica.

4.1.3 Modelo de contribuição de grupo para a predição da capacidade calorífica

Neste trabalho foi estudado a capacidade calorífica (C_p) do líquido iônico a pressão constante, sendo definida para um sistema fechado e homogêneo como a variação da entalpia em função da temperatura (GARDAS; COUTINHO, 2008a; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998). O modelo de contribuição de grupo para a predição desta propriedade, proposto por Gardas e Coutinho (2008a), foi utilizado neste trabalho devido a praticidade e a precisão dos resultados. Estes pesquisadores utilizaram a aproximação de Ruzicka e Domalski para determinar a capacidade calorífica (RUZICKA; DOMALSKI, 1993).

A capacidade calorífica foi determinada com o modelo proposto por Gardas e Coutinho (2008a), utilizando-se a equação 16.

$$C_p = R \left[A + B \left(\frac{T}{100} \right) + D \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (16)$$

em que $[C_p] = \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; R é a constante universal dos gases; T é a temperatura absoluta e os parâmetros A, B e D são determinados pelo método de contribuição de grupo, conforme equações 17, 18 e 19, respectivamente.

$$A = \sum_{i=1}^k n_i a_i \quad (17)$$

$$B = \sum_{i=1}^k n_i b_i \quad (18)$$

$$D = \sum_{i=1}^k n_i d_i \quad (19)$$

Sendo os parâmetros de contribuição grupo a_i , b_i e d_i obtidos a partir da Tabela 3 (Tópico 3.3.3), n_i é a quantidade de cada grupo i e k é o número total de grupos presente no

composto.

Foi observado que os resultados obtidos a partir de 2400 dados experimentais para 19 líquidos iônicos são confiáveis no intervalo de temperatura entre 196,36 a 663,10 K, com desvio médio de 0,36%, sendo que a maioria dos processos de engenharia ocorrem nesta condição (GARDAS; COUTINHO, 2008a).

4.1.4 Modelo de contribuição de grupo para a predição da condutividade térmica

O modelo de contribuição de grupo para a predição da condutividade térmica proposto por Gardas e Coutinho (2009) foi utilizado neste trabalho, visto que é o único método de predição disponível na literatura para esta propriedade. Gardas e Coutinho (2009) realizaram o ajuste linear dos dados experimentais e assumiram que o decaimento desta propriedade com a temperatura, conforme a equação 20.

$$k = A_k - B_k T \quad (20)$$

em que $[k] = \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; T é a temperatura absoluta e os coeficientes A_k e B_k são obtidos por meio do método de contribuição de grupo, conforme as equações 21 e 22, respectivamente.

$$A_k = \sum_{i=1}^k n_i a_{i,k} \quad (21)$$

$$B_k = \sum_{i=1}^k n_i b_{i,k} \quad (22)$$

Sendo utilizados os parâmetros $a_{i,k}$ e $b_{i,k}$, a partir da Tabela 4 (Tópico 3.3.4), para a determinação dos parâmetros A_k e B_k , respectivamente.

A partir de 107 dados experimentais para 16 líquidos iônicos, Gardas e Coutinho (2009) propuseram este modelo com resultados representativos no intervalo de temperatura entre 293 e 390 K e desvio médio de 1,06%. Tornando-o adequado para os líquidos iônicos utilizados neste trabalho, visto que há parâmetros de contribuição de grupo para quase todos.

4.2 IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL DOS MODELOS PREDITIVOS SELECIONADOS

Os modelos de contribuição de grupo utilizados neste trabalho para a predição das propriedades termofísicas selecionadas (Tópicos 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4) foram

implementados em planilhas eletrônicas. Este procedimento foi realizado ao organizar os parâmetros de contribuição de grupos em tabelas, semelhante às reportadas nos artigos utilizados, e por meio das equações propostas listadas no tópico 4.1.

A validação da planilha elaborada para a predição das propriedades selecionadas consistiu em comparar os resultados dispostos nos artigos com os resultados obtidos na planilha, sendo verificado os mesmos valores.

4.3 ELABORAÇÃO DA BASE DE DADOS EXPERIMENTAIS

Visando a elaboração de uma base de dados experimentais representativa, atualizada e ampla, neste trabalho os dados experimentais das propriedades termofísicas foram obtidos a partir do banco de dados ILThermo, atualizado em julho de 2016 (NIST, 2016).

No ILThermo, utilizando-se o número de identificação CAS (Apêndice A) para cada líquido iônico selecionado, obteve-se os dados experimentais das propriedades termofísicas analisadas e foram listados em planilhas eletrônicas com as respectivas condições de temperatura e pressão.

A base de dados foi composta de 9017 dados experimentais, sendo 5003, 1241, 2753 e 110 a quantidade de dados experimentais referentes à massa específica, viscosidade dinâmica, capacidade calorífica e condutividade térmica, respectivamente.

Após a elaboração da base de dados experimentais, pode-se avaliar a representatividade dos modelos e grupos propostos na literatura (Tópico 4.1).

4.4 PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS SELECIONADAS

A predição das propriedades termofísicas selecionadas para os 14 LIs foi realizada de forma análoga ao tópico 4.2, porém utilizando os dados experimentais da nova base elaborada no tópico 4.3. Foi considerado a temperatura e a pressão de cada dado experimental para a predição das propriedades analisadas. Com a obtenção de ambos os valores, experimental e calculado, pôde-se verificar os desvios relativos.

Os parâmetros de contribuição de grupo foram obtidos por meio de programação em Visual Basic (VBA) e da ferramenta Solver do Excel®, que utiliza o algoritmo de gradientes reduzidos generalizados (GRG2) (LASDON et al., 1978). Esta etapa consistiu em minimizar o

desvio relativo médio entre os valores calculados pelos modelos de CG (Tópico 4.1) e determinados experimentalmente (Tópico 4.3) por meio da função objetivo (F.O) representada na equação 23, reestimando as contribuições de grupo propostas por Gardas e Coutinho (Tópico 3.3).

$$F.O = \frac{100 \times \sum_{i=1}^N |(Valor_{calc} - Valor_{exp}) / Valor_{exp}|_i}{N} \quad (23)$$

Sendo N a quantidade de dados total, i o índice do dado analisado, $Valor_{calc}$ o valor calculado pelo modelo de CG e $Valor_{exp}$ o valor obtido na base de dados do ILThermo.

Em razão de não ser encontrados todos os parâmetros de contribuição de grupo necessários para os LIs analisados, foi necessário propor novos grupos funcionais quando não encontrados na literatura.

4.5 NOVOS GRUPOS FUNCIONAIS PROPOSTOS PARA OS MODELOS SELECIONADOS

Para a estimativa da massa específica, foi utilizado o modelo de Gardas e Coutinho (2008c) (Tópico 4.1.1) devido a sua praticidade, apesar de não ter parâmetros de contribuição de grupo para todos os grupos que compõem os líquidos iônicos utilizados (Apêndice A). Por isso, foram consideradas as contribuições de grupo para o volume molecular e massa molar proposta por Ye e Shreeve (2007), a fim de realizar a predição da propriedade para os líquidos iônicos. Uma vez que a abordagem de Ye e Shreeve (2007) não possuía grupos que representassem o ânion DCA^- (Dicianamida), sendo necessário para o LI $[C_4MI][DCA]$ (Apêndice A), não foi possível determinar o volume molecular para este ânion. Com relação aos coeficientes a , b e c , utilizados na equação 12, estes foram reestimados para o novo conjunto de dados experimentais (Tópico 4.3) por meio do Solver ao minimizar a função objetivo (Equação 23).

Por meio do modelo de Gardas e Coutinho (2008b) utilizado para a predição da viscosidade dinâmica, não foi possível realizar a predição desta propriedade para o LI $[C_4MI][Br]$ (Apêndice A) devido a não consideração do ânion Br^- (Tópico 3.3.2). Deste modo, foi proposto a contribuição de grupo para este ânion e, conseqüentemente, a reestimativa dos parâmetros de contribuição de grupo, utilizando a nova base de dados experimentais (Tópico 4.3) e o Solver ao minimizar a função objetivo (Equação 23). Ressalta-se que não foi possível determinar o volume molecular para o ânion DCA^- , visto que a viscosidade dinâmica é dependente da massa específica, a qual não foi determinada para o líquido iônico que constitui

este ânion, o $[C_4MI][DCA]$.

Na predição da capacidade calorífica para os 14 líquidos iônicos utilizados neste trabalho (Apêndice A), ao comparar estes LIs com os grupos propostos por Gardas e Coutinho (2008a) na Tabela 3 (Tópico 3.3.3), verificou-se que este modelo não considerou a contribuição de grupo dos ânions Cl^- e DCA^- . Por isso, estes grupos foram propostos neste trabalho para realizar a predição da capacidade calorífica dos líquido iônicos $[C_4MI][Cl]$ e $[C_4MI][DCA]$ (Apêndice A). Todos os parâmetros de CG para esta propriedade foram recalculados ao considerar a nova base de dados experimentais (Tópico 4.3) e minimizar a função objetivo (Equação 23) por meio do Solver.

Comparando-se os 14 líquidos iônicos selecionados (Apêndice A) com os LIs presentes na Tabela 4 (Tópico 3.3.4) para a predição da condutividade térmica, verificou-se que o modelo de Gardas e Coutinho (2009) não considerou a contribuição de grupo do ânion DCA^- , que é necessário para determinar a propriedade para o LI $[C_4MI][DCA]$ (Apêndice A). Assim, foi proposto a contribuição de grupo para este ânion por meio da minimização da função objetivo (Equação 23), reestimando todos os parâmetros ao considerar a nova base de dados experimentais (Tópico 4.3).

Ao contrário das demais propriedades, para a condutividade térmica foi proposto um parâmetro na equação 20, que considera a pressão do sistema, uma vez que esta influenciou nos dados experimentais (GARDAS; COUTINHO, 2009).

4.6 AVALIAÇÃO DOS MODELOS PREDITIVOS COM UMA NOVA BASE DE DADOS EXPERIMENTAIS

A avaliação dos modelos preditivos propostos, com novos grupos e parâmetros reestimados, foi realizada por meio da comparação dos resultados obtidos com uma nova base de dados experimentais. Apesar desta base ter sido elaborada de forma análoga ao tópico 4.3 por meio do ILThermo, foram considerados outros 8 líquidos iônicos (Apêndice B).

A predição das propriedades termofísicas foram realizadas por meio dos modelos de Gardas e Coutinho (Tópico 4.1) e destes modelos com novos grupos e parâmetros reestimados neste trabalho. Sendo feito uma comparação dos resultados obtidos por ambos os modelos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando-se 9107 dados experimentais, a partir da base de dados ILThermo, atualizada em julho de 2016, os resultados obtidos neste trabalho para os 14 líquidos iônicos selecionados (Apêndice A), foram organizados de acordo com as propriedades analisadas, sendo apresentadas na seguinte ordem: massa específica, viscosidade dinâmica, capacidade calorífica e condutividade térmica (NIST, 2016).

5.1 AVALIAÇÃO DO MODELO PARA A PREDIÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA

Dentre as propriedades analisadas, a massa específica foi a propriedade com maior quantidade de dados experimentais disponíveis para os líquidos iônicos estudados. Foi possível obter uma base de dados com 5003 dados experimentais a partir do ILThermo para o intervalo de temperatura (220-473 K) e pressão (100-275300 kPa) (NIST, 2016).

O modelo de contribuição de grupo proposto por Gardas e Coutinho (2008c) foi utilizado para a predição da massa específica para os LIs selecionados neste trabalho (Apêndice A) por ser simples e representativo (Tópico 4.1.1). Ao comparar estes líquidos iônicos com os LIs presentes na Tabela 1 (Tópico 3.3.1), verificou-se que Gardas e Coutinho (2008c) classificaram os grupos em apenas cátions e ânions do LI, além de não considerar ânions como Br^- , Cl^- , CF_3SO_3^- e DCA^- (Dicianamida). Os parâmetros de contribuição propostos pelos autores não seriam suficientes para a determinação da massa específica para todos os líquidos iônicos utilizados neste trabalho. Optou-se, então, por utilizar os parâmetros de contribuição de grupo para a massa molar e o volume molecular a partir do trabalho de Ye e Shreeve (2007) (Tabela 5), aplicando-os no modelo de Gardas e Coutinho (2008c). Com os parâmetros de contribuição de grupo presentes na Tabela 5 foi possível realizar a predição da massa específica para 13 LIs, não incluindo o $[\text{C}_4\text{MI}][\text{DCA}]$, pois a metodologia de Ye e Shreeve (2007) não possuía grupos que representassem o ânion DCA^- .

Conforme apresentado no tópico 4.5, além da inclusão de novos parâmetros de contribuição de grupo, os parâmetros a , b e c da equação 12 foram recalculados ao minimizar a função objetivo (Equação 23) a partir da nova base de dados elaborada (Tópico 4.3), obtendo-se $a = 0,8336$, $b = 5,688 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $c = -3,9749 \times 10^{-4} \text{ Mpa}^{-1}$.

O modelo de Gardas e Coutinho (2008c) (Tópico 4.1.1), com a inclusão de novos parâmetros e coeficientes de ajuste a , b e c reestimados, foi utilizado para realizar a predição da massa específica de 13 LIs (Equação 12, Tópico 4.1.1).

Tabela 5 - Contribuições de grupo para a massa molar e o volume molecular na equação 12.

Espécies	M_w (g.mol ⁻¹)	V_0 (m ³)	Espécies	M_w (g.mol ⁻¹)	V_0 (m ³)
Cátion			Ânions		
1,3-Dimetilimidazólio (+)	97,134	1,5E-28	PF ₆ ⁻	144,964	1,1E-28
Grupos			BF ₄ ⁻	86,805	7,3E-29
CH ₂	14,027	2,8E-29	Tf ₂ N ⁻	280,142	2,48E-28
CH ₃	15,034	3,5E-29	Br ⁻	79,904	5,6E-29
			Cl ⁻	35,453	4,7E-29
			CF ₃ SO ₃ ⁻	149,069	1,3E-28

Fonte: Adaptado de Ye e Shreeve (2007).

Os resultados obtidos para a massa específica dos 13 líquidos iônicos utilizados por meio da equação 12 estão dispostos na Tabela 6. Os intervalos de temperatura e pressão desta tabela estão relacionados com as condições de determinação experimental da propriedade.

Tabela 6 - Resultados referentes à massa específica determinada pelo modelo proposto neste trabalho para 13 LIs.

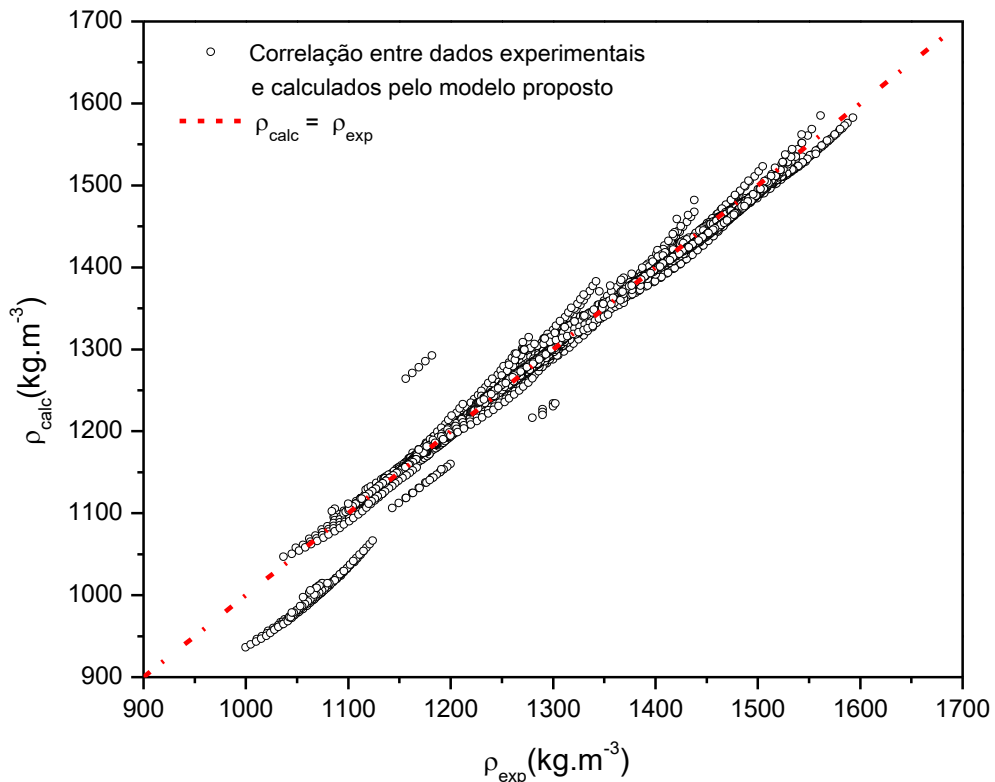
Líquido iônico	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Quantidade de dados	Desvio relativo médio (%)
[C ₂ MI][BF ₄]	278-472	100-200000	514	0,50
[C ₄ MI][BF ₄]	240-473	100-275300	1036	0,33
[C ₆ MI][BF ₄]	220-473	100-200000	595	0,23
[BMMI][BF ₄]	288-373	101	23	3,30
[C ₂ MI][PF ₆]	353-472	101-200000	131	0,24
[C ₄ MI][PF ₆]	273-472	100-202100	450	0,35
[C ₆ MI][PF ₆]	220-472	100-200000	444	0,36
[BMMI][PF ₆]	313-353	101	5	9,33
[C ₄ MI][Cl]	298-452	100-200000	168	6,42
[C ₄ MI][Br]	298-323	101	7	5,17
[C ₄ MI][CF ₃ SO ₃]	283-393	100-60046	209	0,27
[C ₂ MI][TF ₂ N]	261-473	100-100087	373	0,63
[C ₄ MI][TF ₂ N]	273-473	100-251500	1048	0,66

Fonte: Do autor.

Ao analisar a Tabela 6, verifica-se que os resultados obtidos para a determinação da massa específica de 13 LIs por meio do modelo de contribuição de grupo proposto, utilizando os parâmetros da Tabela 5, foram adequados por apresentar a maioria dos desvios relativos médios (σ) inferiores a 1%. Ainda é possível notar que a disponibilidade de poucos dados experimentais pode influenciar na maior divergência do modelo proposto, como por exemplo, para os LIs [C₄MI][Br], [BMMI][BF₄] e [BMMI][PF₆] com $\sigma > 3\%$.

No caso do [C₄MI][Cl], apesar de apresentar 168 dados experimentais, o parâmetro de contribuição de grupo proposto para o grupo aniônico Cl⁻ não foi tão preciso quanto para os demais. Isto pode estar relacionado com o ajuste realizado para os coeficientes *a*, *b* e *c* não representar muito bem o grupo Cl⁻, bem como ao fato da maioria dos dados experimentais ter sido determinada em altas pressões, sendo possível considerar maior intervalo de incerteza, ou seja, maior desvio relativo. Por meio da Figura 6, que apresenta a correlação para a massa específica entre os dados experimentais utilizados (Tópico 4.3) e os valores calculados a partir do modelo proposto, pode-se notar tais desvios.

Figura 6 - Correlação entre os dados calculados pelo modelo proposto e obtidos experimentalmente para a massa específica.

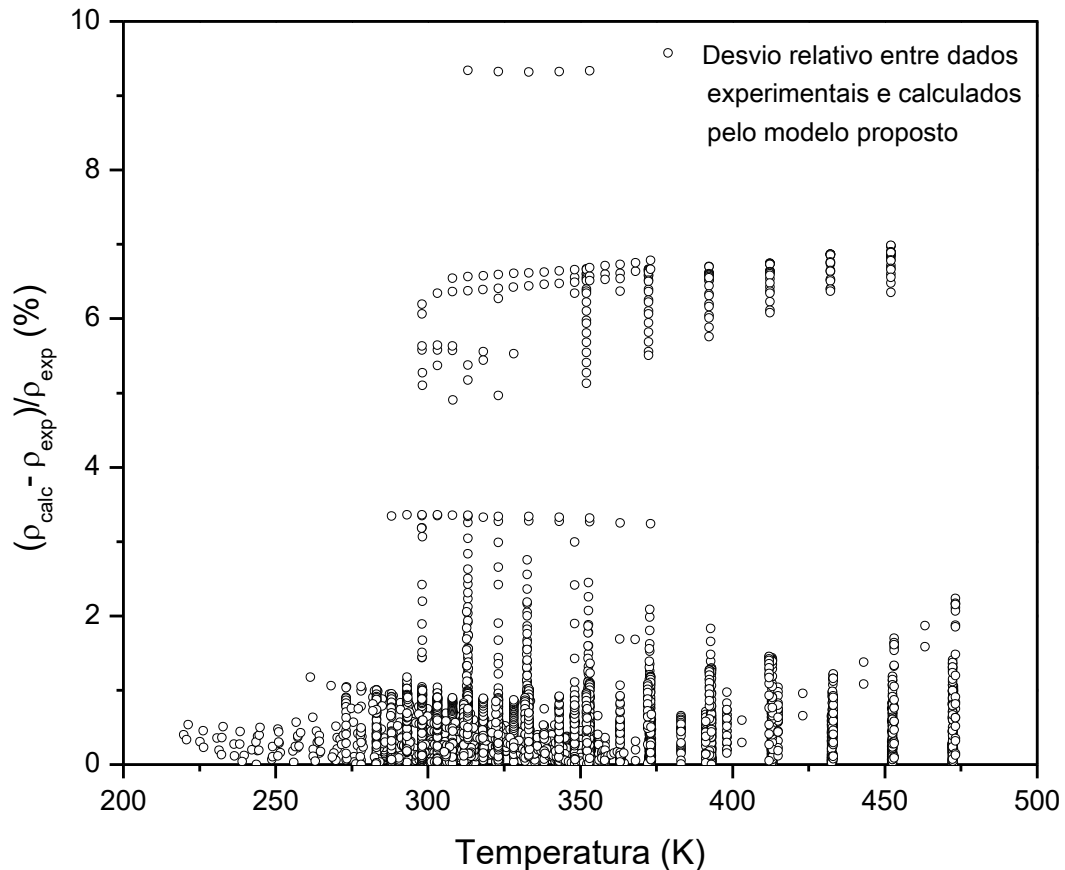


Fonte: Do autor.

A partir da Figura 6, constata-se que os valores calculados neste trabalho para a massa específica foram representativos, uma vez que apresentou desvio relativo médio de 0,66% ao utilizar a equação 23 (Tópico 4.4). Os maiores desvios encontrados, conforme apresentados na Figura 7, podem estar relacionados às condições de obtenção dos dados experimentais. Como será apresentado posteriormente, tais dados foram obtidos em uma região de alta pressão e, nestas condições, a determinação da massa específica é de difícil obtenção experimental, podendo apresentar um alto grau de incerteza.

Ao verificar os desvios relativos para a massa específica em função da temperatura, a partir da Figura 7, notou-se que apesar da maioria dos desvios apresentarem desvios de até 4%, há alguns próximos a 10%. No entanto, estes dados podem estar relacionados com altas pressões, conforme mencionado anteriormente, visto que para uma mesma temperatura há vários dados experimentais, mas em diferentes condições de pressão.

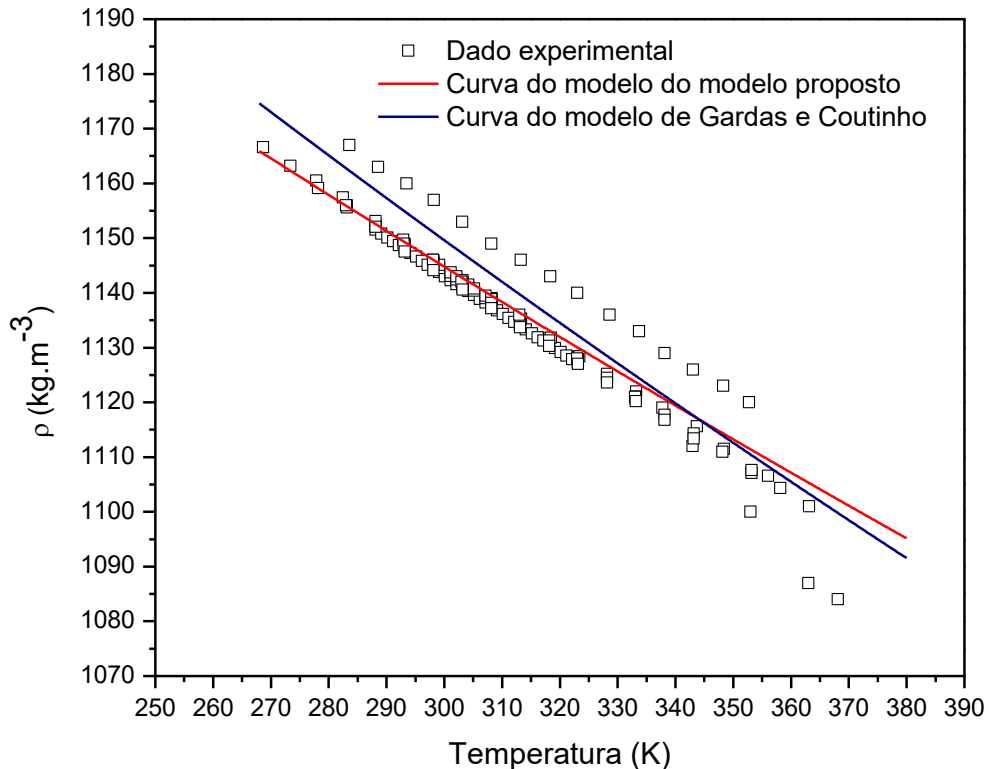
Figura 7 - Desvios relativos para a massa específica calculada pelo modelo proposto neste trabalho em função da temperatura.



Fonte: Do autor.

Foi realizada, à pressão atmosférica (p_{atm}), a comparação de dados experimentais, calculados a partir dos parâmetros propostos por Gardas e Coutinho (2008c), bem como dos parâmetros propostos neste trabalho para a massa específica de $[\text{C}_6\text{MI}][\text{BF}_4]$ de modo a verificar a representatividade do modelo proposto sob influência da temperatura (Figura 8).

Figura 8 - Comparação de dados experimentais, modelos de Gardas e Coutinho (2008c) e proposto neste trabalho para a massa específica de $[\text{C}_6\text{MI}][\text{BF}_4]$ à p_{atm} .



Fonte: Do autor.

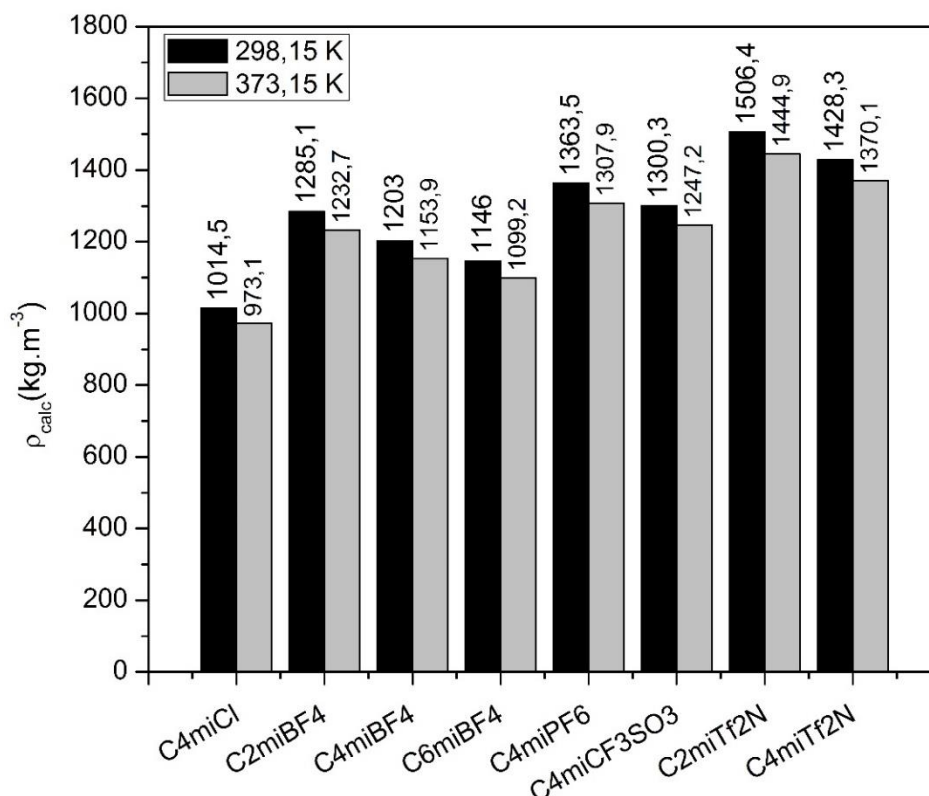
Constata-se por meio da Figura 8 que os parâmetros de contribuição de grupo propostos por Gardas e Coutinho (2008c) e por este trabalho foram representativos ao comparar com os dados experimentais (NIST, 2016). Ainda foi possível notar que há o decaimento da massa específica com o aumento da temperatura para o líquido iônico $[\text{C}_6\text{MI}][\text{BF}_4]$. A teoria de Prigogine-Flory-Patterson pode ser utilizada para justificar este comportamento, pois de acordo com BROCOS et al. (1996), esta teoria relaciona o grau de empacotamento molecular com o volume livre. Em altas temperaturas, os líquidos iônicos apresentam menor massa específica em razão do maior volume livre e da maior dificuldade de interação dos íons.

Foi possível verificar a influência da temperatura, tamanho da cadeia alquílica e do

ânion na massa específica do líquido iônico (Figura 9). Por meio da análise desta figura, notou-se o decaimento da massa específica com o aumento da temperatura de 298,15 K à 373,15 K para todos os líquidos iônicos, o que pode estar relacionado com o maior volume ocupado pelo composto com o aumento da energia cinética e, conseqüentemente, reduzindo sua massa específica. Isto ainda é justificado pela teoria de Prigogine-Flory-Patterson, mencionada anteriormente (BROCOS et al., 1996).

De acordo com a Figura 9, é notório o decaimento da propriedade com o aumento da cadeia alquílica, sendo justificado pelo maior grau de empacotamento das moléculas ao aumentar a interação entre os íons na estrutura com o aumento da cadeia alquílica (SANTOS et al., 2016), bem como pela teoria de Prigogine-Flory-Patterson (Tópico 3.2.1). Esta teoria, considera que os LIs com maiores cadeias alquílicas apresentam menor massa específica em razão do maior volume livre e da maior dificuldade de interação dos íons. Ou seja, há a tendência dos íons com maiores cadeias alquílicas apresentarem maior volume livre e, conseqüentemente, menor massa específica (BROCOS et al., 1996; SANTOS et al., 2016).

Figura 9 - Massa específica calculada pelo modelo proposto neste trabalho para líquidos iônicos com diferentes ânions e cadeia alquílica em função da temperatura.



Fonte: Do autor.

Isto pode ser exemplificado ao se analisar a propriedade do $[\text{C}_2\text{MI}][\text{BF}_4]$ e do $[\text{C}_6\text{MI}][\text{BF}_4]$, que decaí de $1285,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para $1146 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ à temperatura ambiente (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010).

A massa específica também é influenciada pela estrutura química do ânion, obtendo-se maior valor da propriedade na sequência: $\text{Tf}_2\text{N}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$, o que pode estar relacionado com a alteração das interações moleculares (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010).

De modo a corroborar a representatividade dos modelos de contribuição de grupo, a Tabela 7 apresenta os parâmetros determinados para os coeficientes de ajuste a , b e c na equação 12 e o desvio relativo médio (σ) para os modelos de Gardas e Coutinho (2008c) e proposto neste trabalho utilizando uma ampla base de dados experimentais elaborada (Tópico 4.3).

Tabela 7 - Coeficientes de ajuste a , b e c para a equação 12 e desvio relativo médio (σ) para os modelos de Gardas e Coutinho (2008c) e proposto neste trabalho.

Modelos	Parâmetros			
	a	$b [\text{K}^{-1}]$	$c [\text{Mpa}^{-1}]$	$\sigma (\%)$
Gardas e Coutinho (2008c)	0,8005	0,000665	-0,0005919	1,08
Modelo proposto	0,8336	0,0005688	-0,00039749	0,66

Fonte: Do autor.

Constatou-se que foi possível minimizar o desvio relativo médio com o auxílio das planilhas eletrônicas em aproximadamente 50% do primeiro trabalho. Isto pode estar relacionado ao fato de ter sido utilizado maior base de dados experimentais e atualizada para líquidos iônicos específicos com cátion imidazólio.

Para avaliar a representatividade dos modelos preditivos (Tópico 4.6), foi realizado a comparação dos modelos propostos por Gardas e Coutinho (2008c) e este trabalho para a predição da massa específica de outros 8 líquidos iônicos (Apêndice B) diferentes da base de dados elaborada (Tópico 4.3).

Os resultados obtidos são representados na Tabela 8, em que ambos os modelos selecionados foram representativos, pois apresentaram baixos desvios relativos médios (σ) para os LIs utilizados, com exceção do $[\text{C}_2\text{MI}][\text{Cl}]$. Isto pode estar relacionado com a pouca quantidade de dados experimentais, que dificulta na predição da propriedade, bem como aos parâmetros de contribuição de grupo propostos para o ânion Cl^- .

Uma vez que o desvio relativo médio obtido para o modelo proposto neste trabalho foi inferior ao modelo proposto por Gardas e Coutinho (2008c) para 5 líquidos iônicos, pode-se inferir que o modelo proposto foi adequado e representativo.

Tabela 8 - Resultados referentes à massa específica determinada pelos modelos de Gardas e Coutinho (2008c) [1] e por este trabalho [2] para 8 LIs (Apêndice B) diferentes da base de dados utilizada.

Líquido iônico	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Quantidade de dados	Desvio relativo médio (%) [1]	Desvio relativo médio (%) [2]
[C ₁₀ MI][BF ₄]	283-364	100	17	0,38	0,23
[C ₈ MI][PF ₆]	293-472	100-90000	92	0,41	0,40
[C ₉ MI][PF ₆]	293-365	100	15	0,08	0,14
[C ₂ MI][Cl]	333-363	100	7	7,65	7,62
[C ₆ MI][CF ₃ SO ₃]	303-352	104-60665	48	0,51	0,27
[C ₆ MI][TF ₂ N]	273-413	101-140000	266	0,71	0,67
[C ₈ MI][TF ₂ N]	293-393	100-30000	96	0,32	0,36
[C ₁₀ MI][TF ₂ N]	293-393	100-35000	209	0,28	0,50

Fonte: Do autor.

5.2 AVALIAÇÃO DO MODELO PARA A PREDIÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA

Para a predição da viscosidade dinâmica (μ) dos LIs analisados (Apêndice A), foram utilizados 1241 resultados experimentais no intervalo de temperatura (263,15-413,20 K) e pressão (100-298900 kPa) do ILThermo (NIST, 2016) para a nova base de dados experimentais (Tópico 4.3).

O modelo de contribuição de grupo (CG) de Gardas e Coutinho (2008b) (Tópico 4.1.2) foi utilizado para determinar a viscosidade dinâmica dos LIs utilizados neste trabalho (Apêndice A) devido a sua praticidade e representatividade. Comparando-se estes LIs com os parâmetros de contribuição de grupo presentes na Tabela 2 (Tópico 3.3.2), verificou-se que estes não eram suficientes para determinar a propriedade do LI [C₄MI][Br] (Apêndice A). Por isso, foi proposto a contribuição de grupo para o ânion Br⁻ (Tópico 4.5) e reestimados os parâmetros a_i e b_i para cada grupo ao minimizar a função objetivo (Equação 23 – Tópico 4.4), utilizando-se a nova base de dados experimentais (Tópico 4.3). Vale ressaltar que não foi possível realizar a predição da viscosidade dinâmica para os LIs [C₄MI][DCA] e [BMMI][PF₆], pois não foram encontrados

dados experimentais para este e houve dificuldades na determinação da massa específica do primeiro, que é necessário para a obtenção da viscosidade (Tópico 4.1.2).

Os parâmetros de contribuição de grupo reajustados, com a inclusão do grupo Br⁻ em destaque, estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Contribuições de grupo para os parâmetros A e B propostos para a viscosidade.

Espécies	a _i	b _i (K)	Espécies	a _i	b _i (K)
Cátion			Ânions		
1,3-Dimetilimidazólio (+)	8,16	1439,2	PF ₆ ⁻	-19,49	1490,0
Grupos			BF ₄ ⁻	-18,27	949,1
CH ₂	-1,15	449,4	Tf ₂ N ⁻	-18,72	722,5
CH ₃	-0,02	493,4	Cl ⁻	-18,89	941,6
			CF ₃ SO ₃ ⁻	-18,06	731,5
			Br⁻	-19,22	1615,5

Fonte: Do autor.

Utilizando-se as contribuições de grupo propostas neste trabalho (Tabela 9) a partir do modelo de Gardas e Coutinho (2008b) (Tópico 4.1.2), os valores de viscosidade dinâmica para 12 LIs foram estimados e comparados com a base de dados experimentais elaborada (Tópico 4.3) cujos resultados são representado na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados obtidos por meio do modelo proposto neste trabalho para a predição da viscosidade dinâmica de 12 LIs.

Líquido iônico	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Quantidade de dados	Desvio relativo médio (%)
[C ₂ MI][BF ₄]	269-363	100-14500	95	13,85
[C ₄ MI][BF ₄]	278-73	100-72350	161	13,14
[C ₆ MI][BF ₄]	283-368	100-121810	130	13,27
[BMMI][BF ₄]	298-373	101	14	18,42
[C ₂ MI][PF ₆]	343-363	101	3	14,53
[C ₄ MI][PF ₆]	273-413	100-249300	246	23,46
[C ₆ MI][PF ₆]	273-363	100-238500	143	24,62
[C ₄ MI][Cl]	298-393	101	12	32,59
[C ₄ MI][Br]	298	101	2	1,39
[C ₄ MI][CF ₃ SO ₃]	283-363	101	50	5,41
[C ₂ MI][Tf ₂ N]	263-393	100-125530	193	15,75
[C ₄ MI][Tf ₂ N]	273-387	100-298900	192	25,50

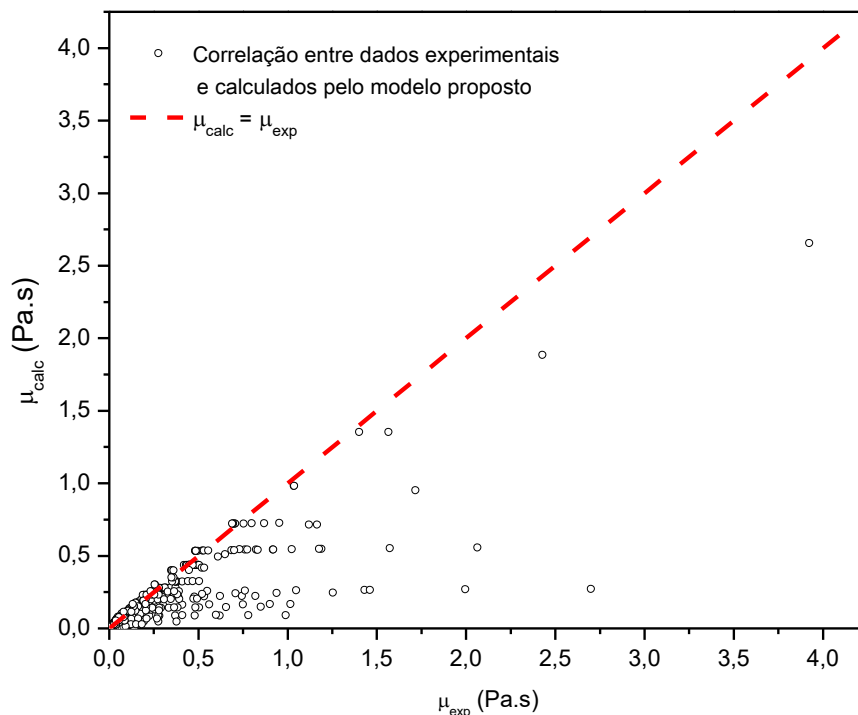
Fonte: Do autor.

De acordo com a Tabela 10, apesar da maioria dos LIs apresentar desvios relativos médios (σ) superiores a 13%, verifica-se que os resultados obtidos para a determinação da viscosidade dos 12 LIs por meio do modelo de CG proposto com a inclusão da contribuição de grupo para o Br⁻, utilizando os parâmetros da Tabela 9, pode ser considerado adequado. Isto está relacionado ao fato de haver dois LIs que tiveram σ inferiores a 5,5% e do maior intervalo de incerteza dos dados experimentais devido a sua dificuldade de determinação. Ao comparar o σ de 7,7% obtido por Gardas e Coutinho (2008b) utilizando a sua base de dados experimentais, com o σ obtido neste trabalho de 18,76%, constata-se que o modelo proposto é menos preciso que o de Gardas e Coutinho (2008b), mas considera a contribuição de um grupo a mais (Br⁻).

Analisando-se os resultados da Tabela 10, nota-se que a disponibilidade de poucos dados experimentais pode influenciar na maior divergência do modelo proposto, como por exemplo, para os LIs [C₂MI] [PF₆], [BMMI] [BF₄] e [C₄MI][Cl] com $\sigma > 14\%$.

Embora haja divergências nos resultados para o modelo proposto, obteve-se uma correlação representativa para a viscosidade dinâmica entre os dados experimentais utilizados e os valores calculados pelo modelo proposto, conforme representado na Figura 10.

Figura 10 - Correlação para a viscosidade entre os dados experimentais e os resultados obtidos por modelo de contribuição de grupo neste trabalho.

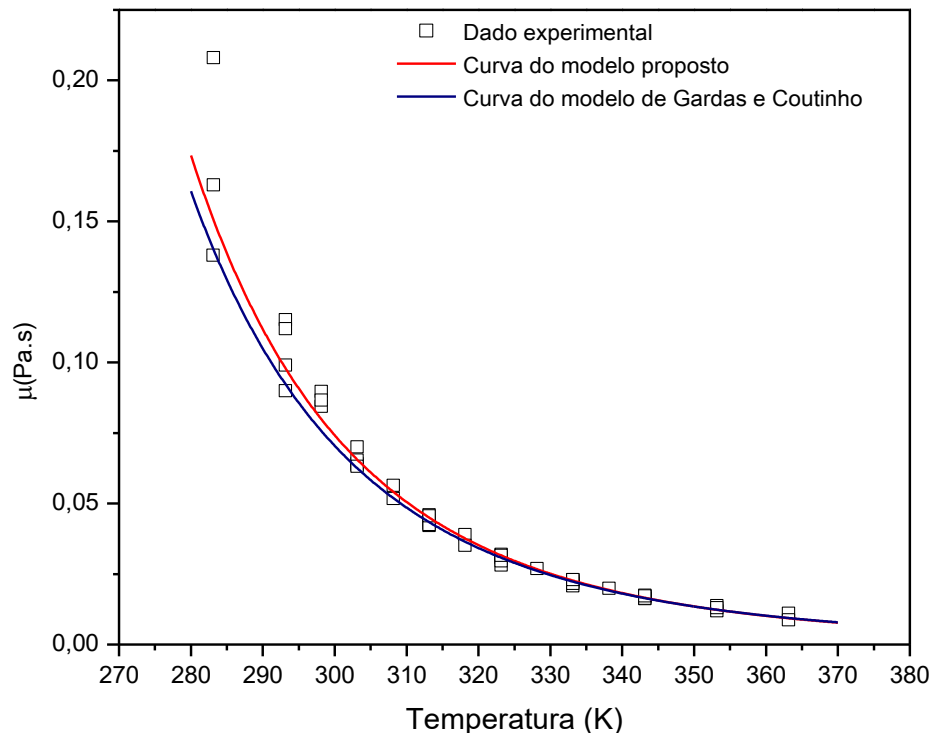


Fonte: Do autor.

Observa-se nesta figura que, embora não haja uma boa correlação como para a massa específica, o desvio relativo médio (σ) obtido para esta propriedade foi de 18,76%, sendo adequado porque além de ter inserido a contribuição de grupo para o Br^- , a base de dados experimentais continha maior quantidade de dados e com valores extremos, de alta pressão e baixas viscosidades, o que dificulta a determinação exata da propriedade, bem como na boa correlação com o modelo, que é explicado pelo maior intervalo de incerteza.

Comparando-se os dados experimentais (Tópico 4.3) com os valores estimados pelo modelo de contribuição de grupo, utilizando-se os parâmetros deste trabalho e de Gardas e Coutinho (2008b), verificou-se que a representatividade de ambos os modelos foram representativos à pressão atmosférica, conforme demonstrado na Figura 11 para o líquido iônico $[\text{C}_4\text{MI}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$. Ao analisar esta figura, constatou-se o decaimento da viscosidade com o aumento da temperatura e que em baixas temperaturas, as viscosidades dinâmicas são altas, o que dificulta a determinação da propriedade e favorece o maior desvio dos dados experimentais.

Figura 11 - Comparação de dados experimentais, modelos de Gardas e Coutinho (2008b) e proposto neste trabalho para a viscosidade dinâmica de $[\text{C}_4\text{MI}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ à p_{atm} .



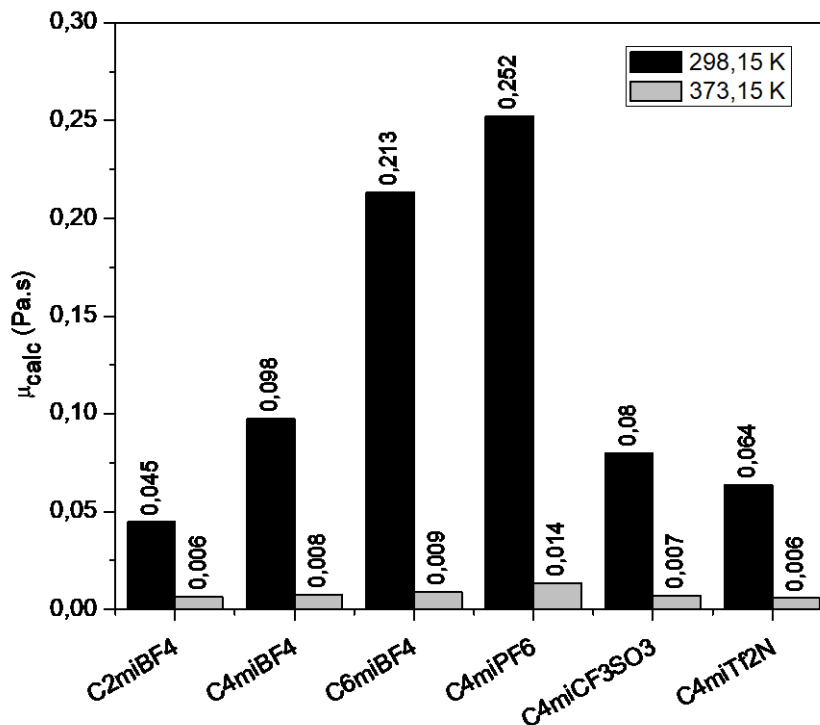
Fonte: Do autor.

Dentre os principais fatores que influenciam a viscosidade dinâmica (Tópico 3.2), a

temperatura, o tamanho da cadeia alquílica e do ânion do líquido iônico foram analisados (Figura 12). Notou-se que o aumento da temperatura favoreceu o decaimento da propriedade, pois há maior a energia cinética no sistema decorrente da maior temperatura, o que reduz a resistência ao escoamento do composto e, conseqüentemente, a viscosidade (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010; WELTY et al., 2007).

A viscosidade dinâmica é maior ao aumentar o comprimento da cadeia alquílica devido a maior interação de Van der Waals, que favorece ao aumento da resistência ao escoamento do líquido iônico (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010). Além disso, a estrutura do grupo aniônico altera a propriedade dos LIs, pois estes são mais viscosos com a sua maior simetria, que oferece maior resistência ao escoamento, tomando-se como base a seguinte ordem de viscosidade: $[C_2MI][BF_4] > [C_2MI][CF_3SO_3] > [C_2MI][Tf_2N]$ (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010).

Figura 12 – Influência de temperatura, grupos aniônicos e cadeia alquílica na viscosidade dinâmica de LIs determinada por meio do modelo proposto neste trabalho.



Fonte: Do autor.

A avaliação da representatividade dos modelos preditivos (Tópico 4.6) foi realizada por meio da comparação dos modelos propostos por Gardas e Coutinho (2008b) com este trabalho

para a predição da viscosidade dinâmica de outros 8 líquidos iônicos (Apêndice B) diferentes da base de dados elaborada (Tópico 4.3).

Com exceção do LI $[C_6MI][TF_2N]$, em que não foram encontrados dados experimentais, os resultados obtidos são representados na Tabela 11, sendo os dados deste LI caracterizado por “-“. Nesta tabela de comparação dos modelos citados anteriormente, o modelo de Gardas e Coutinho (2008b) foi mais representativo, pois apresentou menores desvios relativos médios (σ) para os LIs utilizados. Embora o modelo proposto neste trabalho tenha tido maior σ , para os LIs $[C_{10}MI][BF_4]$ e $[C_6MI][CF_3SO_3]$ os resultados obtidos de σ para ambos os modelos foram próximos, o que torna o modelo proposto adequado para alguns LIs.

Tabela 11 - Resultados referentes à viscosidade dinâmica determinada pelos modelos de Gardas e Coutinho (2008b) [1] e por este trabalho [2] para 8 LIs (Apêndice B) diferentes da base de dados utilizada.

Líquido iônico	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Quantidade de dados	Desvio relativo médio (%) [1]	Desvio relativo médio (%) [2]
$[C_{10}MI][BF_4]$	283-363	100	9	32,06	33,03
$[C_8MI][PF_6]$	273-363	100-175900	56	27,67	37,62
$[C_9MI][PF_6]$	293-363	100	15	10,44	48,45
$[C_2MI][Cl]$	323-363	100	5	56,90	95,88
$[C_6MI][CF_3SO_3]$	303-343	100	9	10,19	11,88
$[C_6MI][TF_2N]$	-	-	-	-	-
$[C_8MI][TF_2N]$	278-358	100	25	13,99	149,28
$[C_{10}MI][TF_2N]$	298-343	100-122570	33	36,15	127,37

Fonte: Do autor.

5.3 AVALIAÇÃO DO MODELO PARA A PREDIÇÃO DA CAPACIDADE CALORÍFICA

Utilizando-se o modelo de contribuição de grupo de Gardas e Coutinho (2008a) por ser simples e com boa precisão (Tópico 4.1.3), a capacidade calorífica dos líquidos iônicos estudados (Apêndice A) foi determinada por meio de 2753 dados experimentais (Tópico 4.3) para o intervalo de temperatura (183,45-524,87 K) e pressão (100-60000 kPa) (NIST, 2016). Ressalta-se que apesar de haver variação da pressão na determinação experimental, a influência deste parâmetro na capacidade calorífica é pouco significativa.

Foi realizada uma comparação prévia dos LIs utilizados (Apêndice A) com os

parâmetros de contribuição de grupo da Tabela 3 (Tópico 3.3.3), sendo verificado que não poderiam realizar a predição da capacidade calorífica para os LIs $[C_4MI][Cl]$ e $[C_4MI][DCA]$ (Apêndice A). Assim, os grupos aniônicos Cl^- e DCA^- foram propostos neste trabalho (Tópico 4.5), bem como a reestimativa dos parâmetros a_i , b_i e d_i para todos os LIs por meio da minimização da função objetivo (Equação 23 – Tópico 4.4) com o auxílio da nova base de dados experimentais elaborada (Tópico 4.3).

Os parâmetros de contribuição de grupo reestimados, com a inclusão destes grupos em destaque, são dispostos na Tabela 12.

Tabela 12 - Contribuições de grupo para os parâmetros A, B e D propostos neste trabalho para a capacidade calorífica.

Espécies	a_i	b_i (K)	d_i (K ²)
Cátion			
1,3-Dimetilimidazólio (+)	32,022	-0,115	2,513
Ânions			
PF_6^-	-11,343	4,826	-2,174
BF_4^-	12,480	-11,168	-0,032
Tf_2N^-	-0,653	11,989	-3,556
Br^-	14,663	-16,787	0,828
$CF_3SO_3^-$	24,236	-14,471	0,578
Cl^-	-15,990	0,310	-1,615
DCA	-1,773	-0,201	-1,969
Grupos			
CH_2	-2,522	3,686	-0,530
CH_3	9,855	-4,370	0,668

Fonte: Do autor.

Com a utilização dos parâmetros de contribuição de grupo propostos neste trabalho (Tabela 12) e do modelo de Gardas e Coutinho (2008a) (Tópico 4.1.3), foi realizado a predição da capacidade calorífica para os 14 LIs selecionados (Apêndice A) e comparado com a base de dados experimentais elaborada (Tópico 4.3). Os resultados da comparação entre os valores estimados neste trabalho para os 14 LIs utilizados, com a inclusão dos parâmetros de contribuição de grupo de Cl^- e DCA^- (Tabela 12), e os dados experimentais com as respectivas condições de temperatura e pressão são dispostos na Tabela 13.

Verifica-se que para a maioria dos líquidos iônicos estudados, a predição da capacidade

calorífica (C_p) foi adequada, visto que o desvio relativo médio (σ) com relação à base de dados experimentais elaborada (Tópico 4.3) foi inferior a 1% para cada LI. Apesar do σ para todos LIs ter sido 0,38%, ou seja, superior ao 0,36% obtido no trabalho de Gardas e Coutinho (2008a), ressalta-se que foi inserido a contribuição de grupo para Cl^- e DCA, sendo possível determinar a propriedade para outros grupos que contêm tais grupos em sua estrutura química.

Tabela 13 – Capacidade calorífica estimada pelo modelo proposto neste trabalho para 14 LIs.

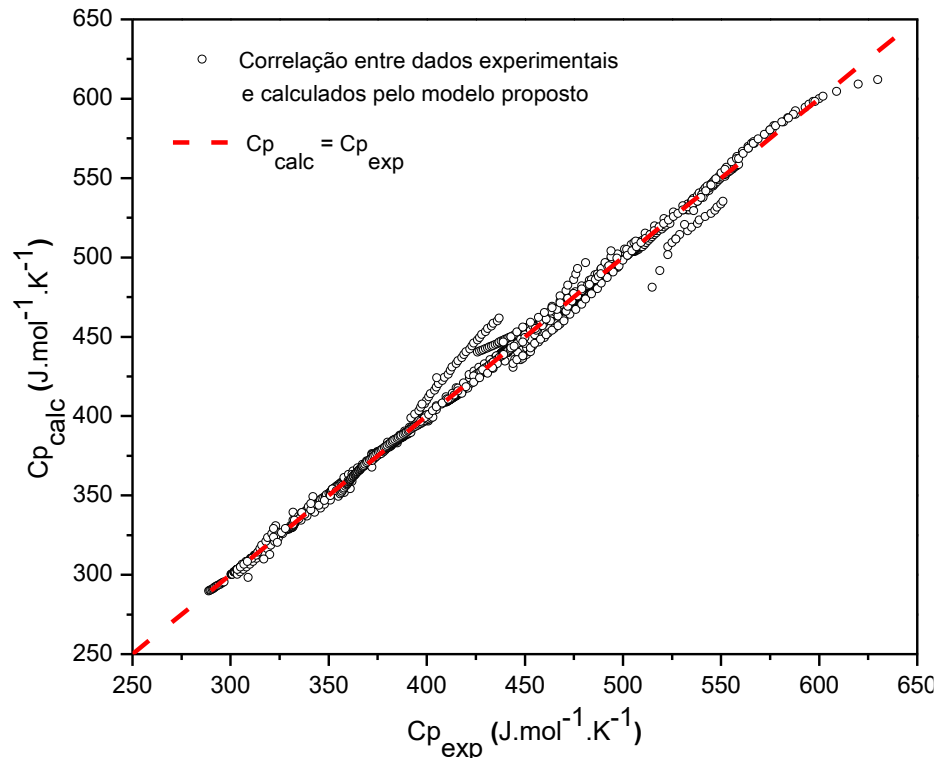
Líquido iônico	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Quantidade de dados	Desvio relativo médio (%)
$[C_2MI][BF_4]$	283-358	100-60000	149	0,21
$[C_4MI][BF_4]$	283-358	100-60000	284	0,25
$[C_6MI][BF_4]$	283-323	100-60000	132	0,17
$[BMMI][BF_4]$	313-383	101	15	0,33
$[C_2MI][PF_6]$	353-453	101	11	0,49
$[C_4MI][PF_6]$	283-524	101	1584	0,31
$[C_6MI][PF_6]$	258-355	101	20	0,76
$[BMMI][PF_6]$	298-383	101	15	0,94
$[C_4MI][Cl]$	298-453	101	27	1,11
$[C_4MI][Br]$	225-403	101	35	0,40
$[C_4MI][CF_3SO_3]$	291-425	101	163	1,11
$[C_4MI][DCA]$	235-367	101	131	0,34
$[C_2MI][TF_2N]$	256-463	101	134	0,53
$[C_4MI][TF_2N]$	190-413	101	54	1,03

Fonte: Do autor.

Os parâmetros de contribuição de grupo propostos neste trabalho para a capacidade calorífica (Tabela 12) apresentaram boa representatividade em decorrência do baixo desvio relativo médio (σ) em relação à nova base de dados elaborada (Tópico 4.3). Isto foi verificado a partir da correlação entre os dados experimentais e os valores estimados neste trabalho (Figura 13).

Foi possível notar que a capacidade calorífica de líquidos iônicos aumenta linearmente com a temperatura e que os maiores desvios relativos obtidos são encontrados entre os valores de 400 e 450 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Um dos parâmetros que pode ter influenciado na propriedade é a temperatura, que é analisada posteriormente.

Figura 13 - Correlação entre dados experimentais e valores calculados pelo modelo proposto neste trabalho para a capacidade calorífica.



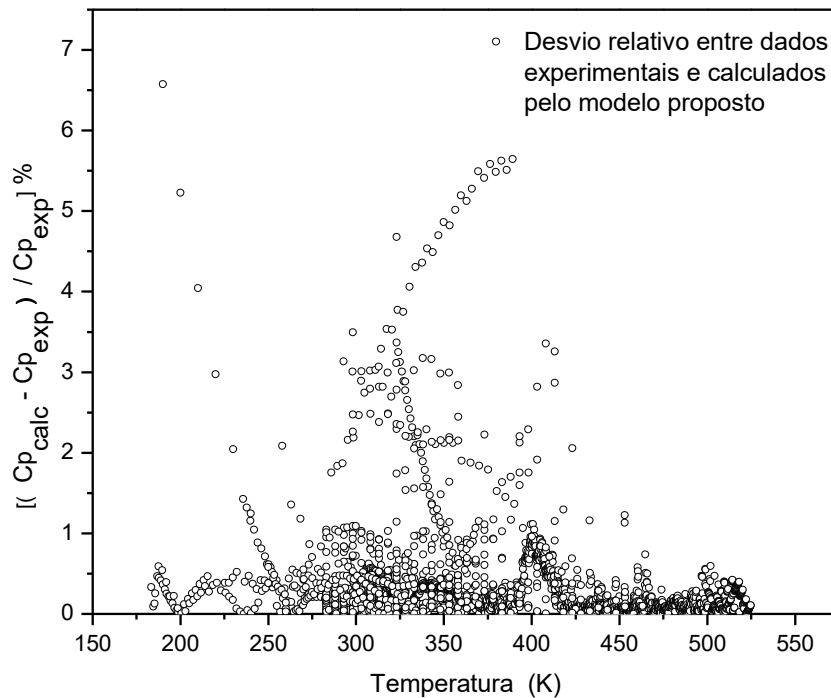
Fonte: Do autor.

Analisando-se a Figura 14, verifica-se que há maior quantidade de desvios relativos inferiores a 1% e poucos desvios até 7%, sendo estes maiores desvios concentrados em temperaturas próximas a 200 K e entre 300 e 400 K. Isto pode ter ocorrido em razão da dificuldade de determinar as propriedades termofísicas em baixas temperatura, além de ter maior quantidade de dados no intervalo de 300 a 400 K devido a operação da maioria dos processos industriais e, conseqüentemente, maior intervalo de incerteza entre os pesquisadores.

Para verificar a representatividade do modelo proposto neste trabalho (Tópico 4.1.3) com a modificação e inclusão de parâmetros de contribuição de grupo de Gardas e Coutinho (2008a) (Tópico 4.5), foram comparados a utilização de ambos os modelos para $[C_6MI][BF_4]$ com a mesma base de dados experimentais elaborada neste trabalho (Tópico 4.3) a partir do ILThermo (NIST, 2016).

Os resultados obtidos são representados na Figura 15 e, a partir da análise da curva do modelo proposto em relação aos dados experimentais é possível verificar que este modelo obteve baixo desvio relativo, assim como o modelo de Gardas e Coutinho (2008a).

Figura 14 - Desvios relativos para a capacidade calorífica calculada pelo modelo proposto neste trabalho em função da temperatura.



Fonte: Do autor.

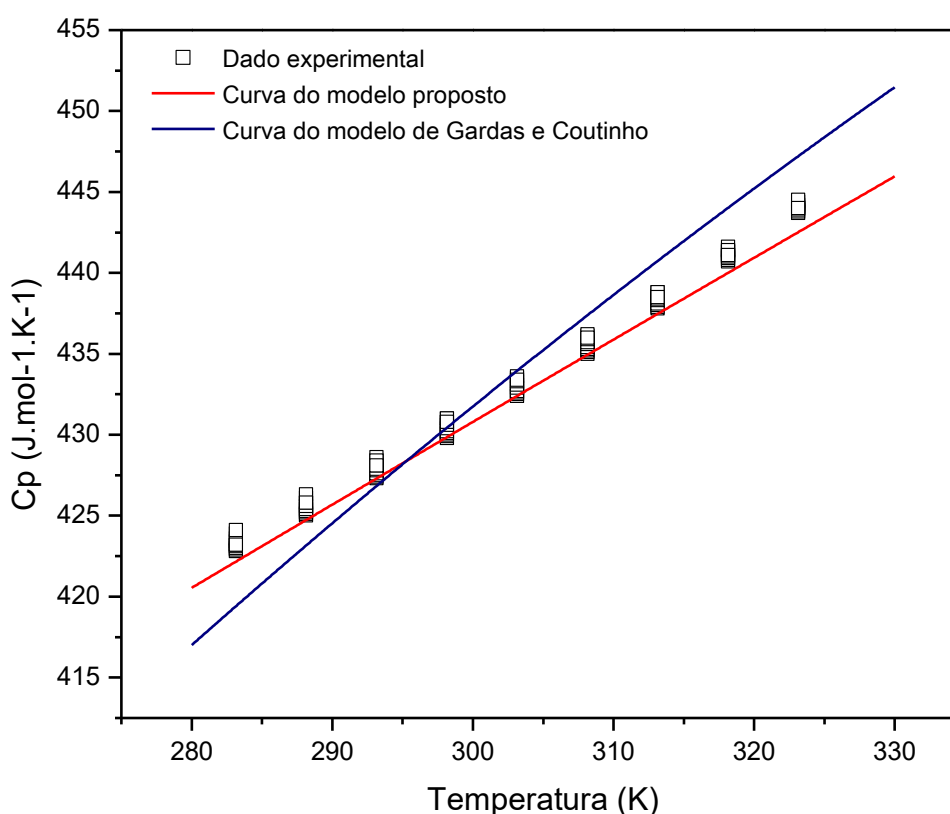
Isto pode estar relacionado ao fato da utilização de uma base de dados experimentais de líquidos iônicos, mais especificamente, para o cátion com grupo imidazólio, que permite ter melhor ajuste e, conseqüentemente, sendo mais representativo.

Ao analisar os principais fatores que influenciam nas propriedades termofísicas (Tópico 3.2), nota-se a importância da temperatura, tamanho da cadeia alquílica e do ânion do líquido iônico na capacidade calorífica. Para esta foi propriedade, verificou-se que há um comportamento distinto das demais propriedades analisadas anteriormente para LIs, conforme representado na Figura 16, pois a propriedade é maior com o aumento da temperatura e do tamanho da cadeia alquílica. Uma vez que a capacidade calorífica relaciona a quantidade de energia necessária para alterar a temperatura do composto, quanto maior a temperatura, maior é a energia requerida. Isto é verificado pela comparação dos dados estimados neste trabalho em diferentes temperaturas, 298,15 K e 373,15 K (Figura 16).

O comprimento da cadeia alquílica do cátion também é notório na determinação da propriedade, visto que a propriedade cresce ao aumentar este parâmetro, estando relacionada com o aumento da massa molar (ROONEY; JACQUEMIN; GARDAS, 2010) e à teoria do

empacotamento das moléculas, mencionada anteriormente no tópico 5.1 (BROCOS et al., 1996). Com o aumento da cadeia alquílica, há menor interação entre os íons, o que prevalece a interação da força de Van der Waals entre as cadeias alquílicas e exige maior quantidade de energia para alterar a capacidade calorífica.

Figura 15 - Comparação de dados experimentais, modelos de Gardas e Coutinho (2008a) e proposto neste trabalho para a capacidade calorífica de $[C_6MI][BF_4]$.

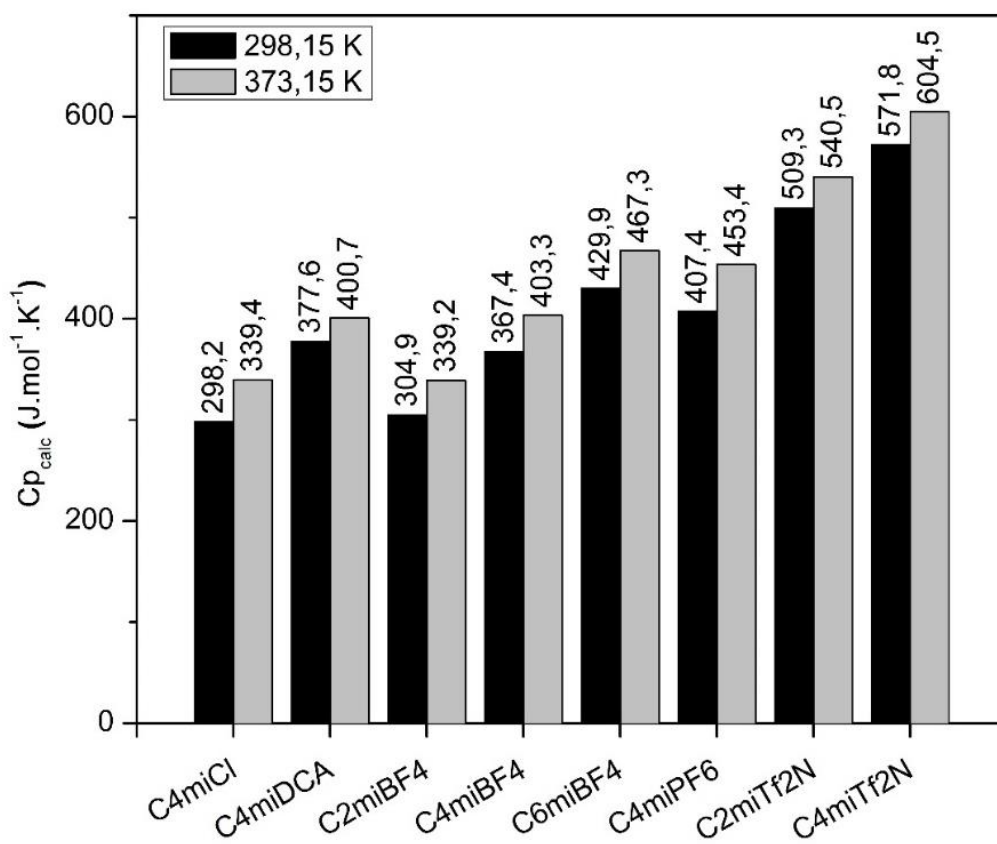


Fonte: Do autor.

O ânion influencia notoriamente na capacidade calorífica, pois altera as interações químicas do composto e, conseqüentemente, suas propriedades, conforme representado na Figura 16. De acordo com Gardas e Coutinho (2008a), a capacidade calorífica para os grupos aniônicos aumenta na ordem: $EtSO_4 > CH_3COO > PF_6 > BF_4 > Br^-$, conforme verificado na nesta figura para os ânions PF_6 e BF_4 .

Para avaliar a representatividade dos modelos preditivos (Tópico 4.6) para a capacidade calorífica, comparou-se os resultados obtidos pelos modelos propostos por Gardas e Coutinho (2008a) e neste trabalho para outros 8 líquidos iônicos (Apêndice B) diferentes da base de dados elaborada (Tópico 4.3).

Figura 16 - Capacidade calorífica para líquidos iônicos com diferentes ânions e cadeia alquílica em função da temperatura.



Fonte: Do autor.

Com exceção dos LIs [C₁₀MI][BF₄] e [C₂MI][Cl], em que não foram encontrados dados experimentais, os resultados obtidos são representados na Tabela 14, sendo os dados destes LIs caracterizado por “-“. Nesta tabela de comparação dos modelos citados anteriormente, o modelo proposto neste trabalho foi mais representativo, pois apresentou menores desvios relativos médios (σ) para 4 dos 6 LIs analisados.

Tabela 14 - Resultados referentes à viscosidade dinâmica determinada pelos modelos de Gardas e Coutinho (2008a) [1] e por este trabalho [2] para 8 LIs (Apêndice B) diferentes da base de dados utilizada.

Líquido iônico	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Quantidade de dados	Desvio relativo médio (%) [1]	Desvio relativo médio (%) [2]
$[C_{10}MI][BF_4]$	-	-	-	-	-
$[C_8MI][PF_6]$	258-355	100	21	1,27	1,01
$[C_9MI][PF_6]$	263-355	100	18	1,36	1,18
$[C_2MI][Cl]$	-	-	-	-	-
$[C_6MI][CF_3SO_3]$	293-425	100	64	2,89	6,02
$[C_6MI][TF_2N]$	196-370	100	164	2,54	3,00
$[C_8MI][TF_2N]$	282-373	100	18	1,65	1,64
$[C_{10}MI][TF_2N]$	264-369	100	71	1,73	0,54

Fonte: Do autor.

5.4 AVALIAÇÃO DO MODELO PARA A PREDIÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Utilizando-se o modelo de contribuição de grupo de Gardas e Coutinho (2009) devido a simplicidade e boa representatividade (Tópico 4.1.4), a condutividade térmica (k) iônicos estudados (Apêndice A) foi determinada por meio de 110 dados experimentais (Tópico 4.3) para o intervalo de temperatura (273,15-390 K) e pressão (100-200000 kPa) (NIST, 2016).

Foi realizada uma comparação dos líquidos iônicos utilizados (Apêndice A) com os parâmetros de contribuição de grupo da Tabela 4 (Tópico 3.3.4), sendo verificado que não seriam suficientes realizar a predição da condutividade térmica para o LI $[C_4MI][DCA]$ (Apêndice A). Por isso, o grupo aniônico DCA^- foi proposto neste trabalho (Tópico 4.5), bem como a reestimativa dos parâmetros a_{ik} e b_{ik} para todos os LIs por meio da minimização da função objetivo (Equação 23 – Tópico 4.4) com o auxílio da nova base de dados experimentais elaborada (Tópico 4.3). Vale ressaltar que não foram encontrados dados experimentais na literatura para os LIs (Apêndice A) $[C_2MI][PF_6]$, $[C_4MI][Cl]$, $[C_4MI][Br]$, $[BMMI][BF_4]$ e $[BMMI][PF_6]$, sendo utilizados 9 líquidos iônicos para a condutividade térmica com a inclusão do grupo DCA^- (NIST, 2016).

Os parâmetros de contribuição de grupo reestimados, com a inclusão do grupo DCA^- , estão dispostos na Tabela 15.

Tabela 15 - Contribuições de grupo para os parâmetros A_k e B_k propostos neste trabalho para a condutividade térmica.

Espécies	a_{ik}	$b_{ik} (K^{-1})$
Cátion		
1,3-Dimetilimidazólio (+)	0,1395	1,56E-05
Ânions		
PF ₆ ⁻	0,0171	2E-06
BF ₄ ⁻	0,0739	9,17E-05
Tf ₂ N ⁻	0,0039	2,3E-05
CF ₃ SO ₃ ⁻	0,0311	5,23E-05
DCA⁻	0,0469	3,89E-05
Grupos		
CH ₂	0,0010	9,63E-06

Fonte: Do autor.

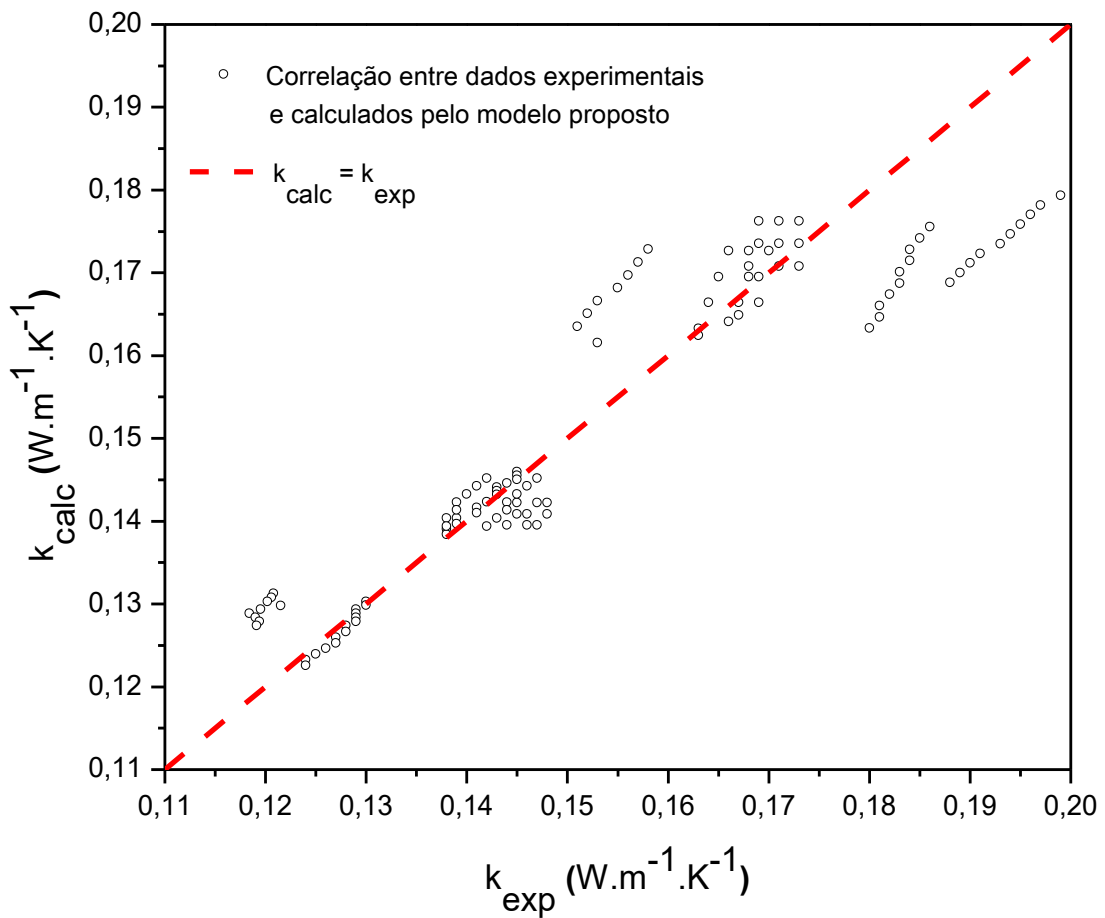
Apesar do desvio relativo médio (σ) obtido para a condutividade térmica ter sido de 3,8%, sendo superior ao 1,06% de Gardas e Coutinho (2009) (Tópico 4.1.4), o modelo utilizado neste trabalho com os parâmetros propostos (Tabela 15) também apresentou boa representatividade dos dados experimentais.

Isto pode ser verificado ao analisar a correlação obtida entre os dados experimentais e os valores calculados para contribuições de grupos ajustados no modelo de Gardas e Coutinho (2009) (Figura 17). A partir desta figura, nota-se que os maiores desvios relativos se encontram em k entre 0,15 e 0,17 W. m⁻¹.K⁻¹, o que pode estar relacionado com a presença de dados experimentais em altas pressões ou sob influência da temperatura.

A fim de se verificar a influência da temperatura nos desvios relativos, a Figura 18 mostra os resultados obtidos. Analisando-se esta figura, constata-se que não há uma relação direta do desvio relativo com a temperatura e que a maioria dos desvios foram inferiores a 3%, apesar de apresentar o desvio máximo relativo de 10,2%

De modo a exemplificar a precisão do modelo proposto neste trabalho a partir da modificação dos parâmetros de contribuição de grupo de Gardas e Coutinho (2009), comparou-se a utilização de ambos os modelos para [C₄MI][PF₆] com a mesma base de dados experimentais (NIST, 2016) cujo os resultados obtidos são representados na Figura 19.

Figura 17 - Correlação entre dados experimentais e valores calculados pelo modelo proposto neste trabalho para a condutividade térmica.

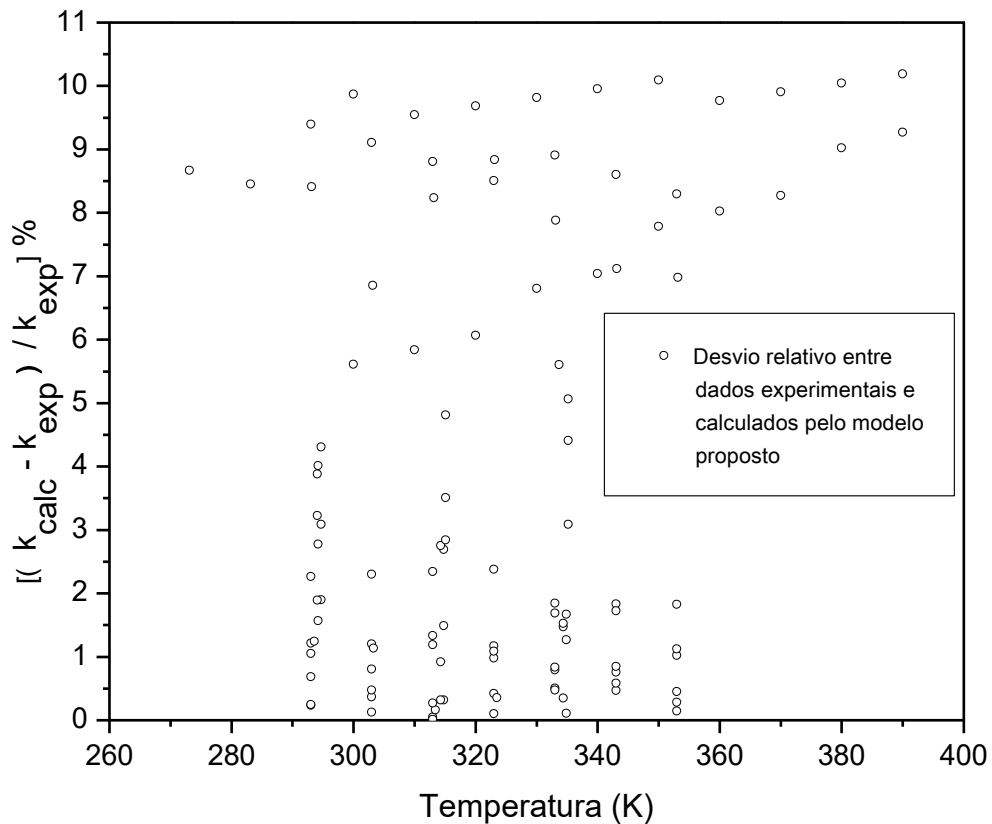


Fonte: Do autor.

Apesar da temperatura não influenciar a condutividade térmica de forma significativa, conforme a Figura 19, houve o decaimento da propriedade ao aumentar a temperatura, conforme proposto no modelo de Gardas e Coutinho (2009). Ainda se verificou que os resultados obtidos para o modelo proposto neste trabalho, tornou-se mais próximo que o de Gardas e Coutinho (2009).

Dentre os principais fatores que influenciam a condutividade térmica (Tópico 3.2), a temperatura, tamanho da cadeia alquílica e do ânion do líquido iônico na condutividade térmica são analisados na na Figura 20. Sendo que há o decréscimo desta propriedade com o aumento da temperatura, conforme proposto no modelo de Gardas e Coutinho (2009), apesar deste parâmetro não influenciar fortemente na propriedade como as demais.

Figura 18 - Desvios relativos para a condutividade térmica calculada pelo modelo proposto neste trabalho em função da temperatura.



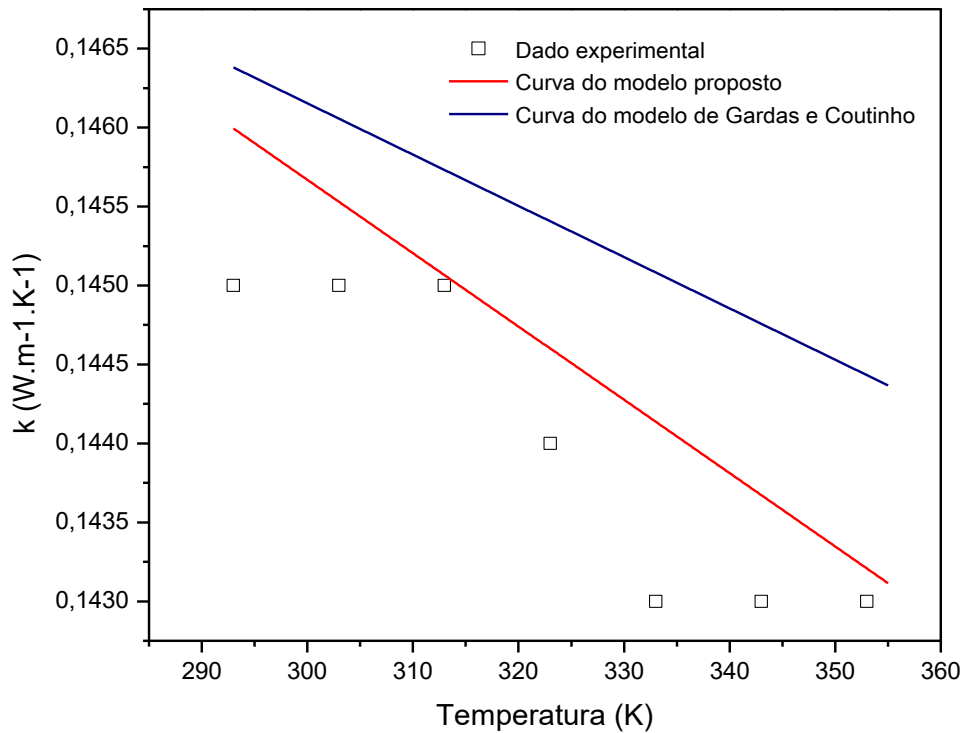
Fonte: Do autor.

A alteração do comprimento da cadeia alquílica do cátion, não influencia de forma significativa na condutividade, embora a propriedade seja menor com o aumento da cadeia alquílica, conforme reportado por Gardas e Coutinho (2009) (Tópico 3.2.)

O ânion do líquido iônico influencia na condutividade térmica assim como nas demais propriedades devido as diferentes interações químicas com o cátion.

Diferentemente das demais propriedades, notou-se que o modelo proposto por Gardas e Coutinho (2009), representado na equação 20 (Tópico 4.1.4), não considera a influência da pressão, sendo que a sua variação alterou a condutividade térmica e pôde ter influenciado nos desvios relativos evidenciados nas figuras 18 e 19. Por isso, foi proposto a adição de um parâmetro que considerasse a pressão.

Figura 19 - Comparação de dados experimentais, modelos de Gardas e Coutinho (2009) e proposto neste trabalho para a condutividade térmica de $[C_4MI][PF_6]$.



Fonte: Do autor.

A equação com o parâmetro da pressão proposto é representada na equação 24.

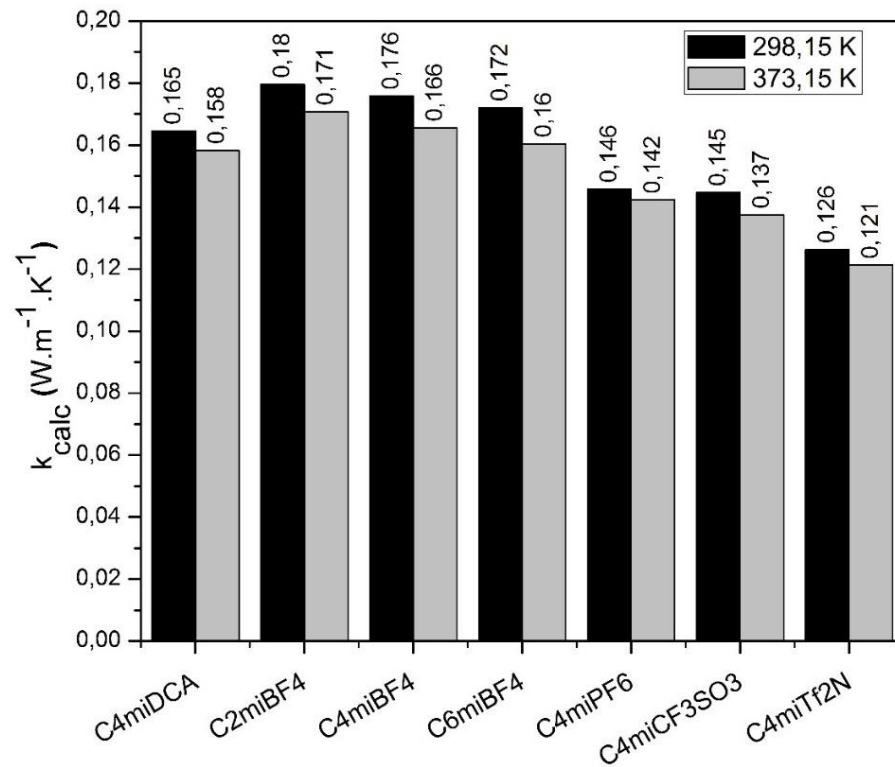
$$k = A_k - B_k T + C_k P \quad (24)$$

em que C_k também é obtido por meio do método de CG, conforme a equação 25.

$$C_k = \sum_{i=1}^k n_i c_{i,k} \quad (25)$$

Sendo obtidos novos parâmetros de contribuição de grupo para obter os parâmetros A_k , B_k e C_k , por meio da minimização da função objetivo representada na equação 23 (Tópico 4.4), conforme disposto na Tabela 16.

Figura 20 - Condutividade térmica para líquidos iônicos com diferentes ânions e cadeia alquílica em função da temperatura.



Fonte: Do autor.

Ressalta-se que apesar de ter obtido σ de 6,95%, sendo superior sem o termo da pressão, a maioria dos LI obtiveram menores desvios ao considerar os dados presentes na Tabela 16.

Tabela 16 - Contribuições de grupo para os parâmetros A_k , B_k e C_k propostos para a condutividade térmica.

Espécies	a_{ik}	$b_{ik} (K^{-1})$	$c_{ik} (kPa^{-1})$
Cátion			
1,3-Dimetilimidazólio (+)	0,1284	1,01E-05	1,17E-05
Ânions			
PF ₆ ⁻	0,0514	6,14E-05	1,13E-05
BF ₄ ⁻	0,0167	-0,00013	1,08E-05
Tf ₂ N ⁻	-0,0002	3,54E-05	3,62E-06
CF ₃ SO ₃ ⁻	0,0174	6,19E-05	4,25E-05
DCA ⁻	0,0375	0,000155	3,60E-04
Grupos			
CH ₂	-0,0049	-4,50E-06	7,44E-05

Fonte: Do autor.

Comparando-se os resultados para a condutividade térmica a partir do modelo sem modificar a pressão e outro que apresenta um termo considerando-a, a Tabela 17 evidencia o resumo dos principais parâmetros a serem considerados, sendo σ o desvio relativo médio para cada líquido iônico estudado (Apêndice A).

Tabela 17 – Condutividade térmica determinada pelo modelo proposto neste trabalho para 9 líquidos iônicos.

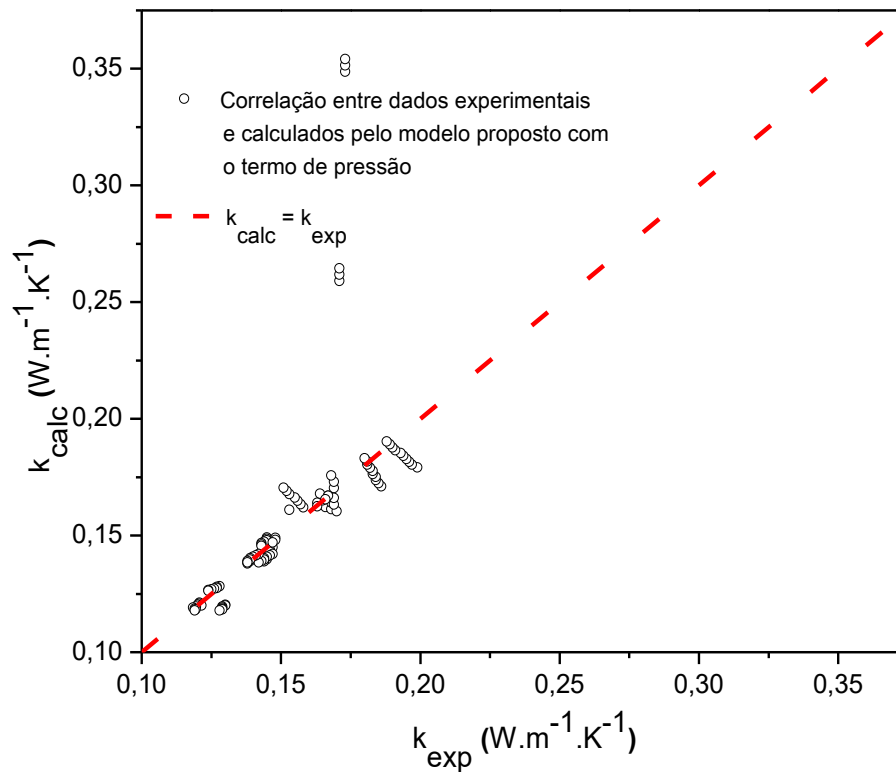
Líquido iônico	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Dados	σ (%) sem modificar a pressão	σ (%) com termo de pressão
$[C_2MI][BF_4]$	300-390	101	10	9,88	4,59
$[C_4MI][BF_4]$	294-390	100-20000	19	4,77	26,96
$[C_6MI][BF_4]$	293-353	100-20000	16	4,83	4,69
$[C_4MI][PF_6]$	293-353	101	7	0,42	2,30
$[C_6MI][PF_6]$	293-353	100-20000	16	2,25	1,14
$[C_4MI][DCA]$	293-353	101	14	1,71	1,69
$[C_4MI][CF_3SO_3]$	293-334	101	5	1,70	1,28
$[C_2MI][TF_2N]$	273-353	101	16	4,62	3,69
$[C_4MI][TF_2N]$	293-353	101	7	0,98	1,10

Fonte: Do autor.

Ao analisar a Tabela 17, verifica-se que com a consideração do termo da pressão, para a maioria dos líquidos iônicos, com exceção do $[C_4MI][BF_4]$, o desvio relativo médio (σ) reduziu. Assim, pôde-se notar que modelo ao considerar o parâmetro da pressão, apesar de ter tido maior desvio relativo médio para todos os LI de 6,95% devido, principalmente, ao desvio do $[C_4MI][BF_4]$ de 26,96%, foi adequado ao analisar os desvios para cada LI.

A representatividade do modelo proposto com a adição do termo para a pressão pode ser verificado na Figura 21, que evidencia a correlação entre os dados experimentais utilizados com os dados calculados a partir da equação 13.

Figura 21 - Correlação entre dados experimentais e valores calculados pelo modelo proposto neste trabalho para a condutividade térmica, considerando o termo da pressão.

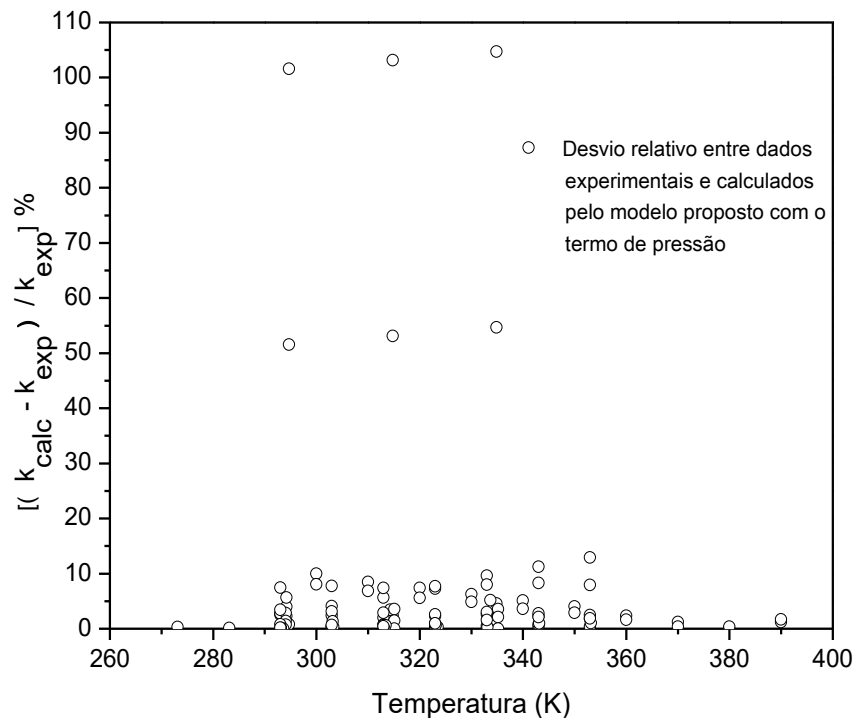


Fonte: Do autor.

Por meio desta figura, observa-se que os dados próximos a $0,17 W.m^{-1}.K^{-1}$ obtiveram maiores desvios, o que pode estar relacionado com a determinação de tais dados em alta pressão. Ao considerar todos os dados obtidos, percebe-se que o modelo proposto neste trabalho obteve boa representatividade devido ao baixo desvio, conforme evidenciado na Figura 22.

Conforme mencionado, houve dados experimentais que apresentaram grandes desvios. Analisando-se a Figura 22, verifica-se que para as temperaturas de 294,7 K, 314,8 K e 334,9 K à 20000 kPa foram obtidos desvios superiores a 100%. Após verificar que a inclusão do parâmetro na equação 24 pode obter valores estimados com boa representatividade, a Figura 23 evidencia a comparação do modelo proposto neste trabalho sem a consideração do termo da pressão e com a sua inserção, à pressão atmosférica.

Figura 22 - Desvios relativos para a condutividade térmica calculada pelo modelo proposto neste trabalho em função da temperatura, considerando o termo da pressão.

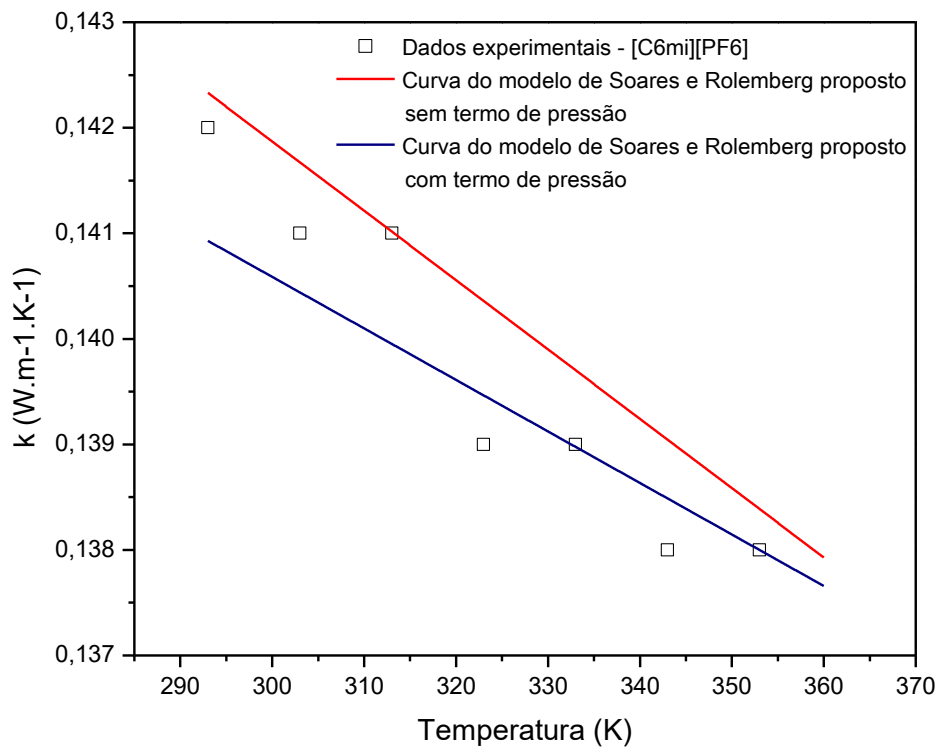


Fonte: Do autor.

Após verificar que a adição do parâmetro na equação 24 pode obter estimativas com maior representatividade, a Figura 23 mostra a comparação do modelo proposto neste trabalho sem a consideração do termo da pressão e com a sua inserção, à pressão atmosférica, para o líquido iônico $[C_6MI][PF_6]$. A partir desta figura, observa-se que o modelo sem considerar a pressão obteve maior precisão para a condutividade térmica em temperaturas inferiores à 320 K. Já o modelo com o parâmetro da pressão obteve maior representatividade dos dados experimentais em todo o intervalo de temperatura, ou seja, este parâmetro exerce influência na propriedade.

Portanto, utilizando o modelo proposto a partir da equação 24 é possível melhor representar os dados experimentais, conforme evidenciado também na Tabela 17.

Figura 23 - Comparação de dados experimentais, resultados obtidos neste trabalho para a condutividade térmica considerando e não o termo da pressão para o $[C_6MI][PF_6]$.



Fonte: Do autor.

Para avaliar a representatividade dos modelos preditivos (Tópico 4.6), foi realizada a comparação dos modelos propostos por Gardas e Coutinho (2009) e este trabalho (Equação 20) para a predição da condutividade térmica de outros 8 líquidos iônicos (Apêndice B) diferentes da base de dados elaborada (Tópico 4.3).

Uma vez que só havia dados experimentais para 4 dos 8 líquidos iônicos, estes LIs foram utilizados $[C_8MI][PF_6]$, $[C_6MI][TF_2N]$, $[C_8MI][TF_2N]$ e $[C_{10}MI][TF_2N]$ (Apêndice B). Os resultados obtidos são representados na Tabela 18, sendo os dados experimentais não encontrados para os outros 4 LIs como “-“. Nesta tabela de comparação dos modelos citados anteriormente, o modelo de Gardas e Coutinho (2009) foi mais representativo, pois apresentou menores desvios relativos médios (σ) para os LIs utilizados. Embora o modelo proposto neste trabalho tenha tido maior σ , para o LI $[C_6MI][TF_2N]$ o resultado obtido de σ para ambos os modelos foram próximos, o que torna o modelo proposto adequado para alguns LIs.

Tabela 18 - Resultados referentes à condutividade térmica determinada pelos modelos de Gardas e Coutinho (2009) [1] e por este trabalho [2] para 8 LIs (Apêndice B) diferentes da base de dados utilizada.

Líquido iônico	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Quantidade de dados	Desvio relativo médio (%) [1]	Desvio relativo médio (%) [2]
$[C_{10}MI][BF_4]$	-	-	-	-	-
$[C_8MI][PF_6]$	295-335	100-20000	9	1,27	1,01
$[C_9MI][PF_6]$	-	-	-	-	-
$[C_2MI][Cl]$	-	-	-	-	-
$[C_6MI][CF_3SO_3]$	-	-	-	-	-
$[C_6MI][TF_2N]$	273-353	100	9	5,53	1,19
$[C_8MI][TF_2N]$	293-353	100	7	1,09	8,35
$[C_{10}MI][TF_2N]$	293-353	100	7	0,78	13,55

Fonte: Do autor.

A Tabela 19 consiste no resumo dos modelos de CG utilizados neste trabalho para a predição das propriedades termofísicas (massa específica, viscosidade dinâmica, capacidade calorífica e condutividade térmica) com as respectivas referências utilizadas e contribuições propostas neste trabalho, bem como a quantidade de dados e os desvios relativos médios. Sendo as referências analisadas [1], [2], [3], [4] e [5], respectivamente, Gardas e Coutinho (2008c), Ye e Shreeve (2007), Gardas e Coutinho (2008b), Gardas e Coutinho (2008a) e Gardas e Coutinho (2009).

Tabela 19 - Resumo dos modelos de contribuição de grupo utilizados neste trabalho para a predição das propriedades termofísicas com as respectivas quantidade de dados e desvios relativos médios.

Propriedade	Modelo		Base de dados		Desvios relativos médios (%)	
	Literatura	Este trabalho	Literatura	Este trabalho	Literatura	Este trabalho
Massa específica	[1], [2]	[1], [2]	1086	5003	1,08	0,66
Viscosidade dinâmica	[3]	[3] com inclusão do grupo Br-	500	1241	7,7	18,76
Capacidade calorífica	[4]	[4] com inclusão dos grupos Cl ⁻ e DCA ⁻	2400	2753	0,36	0,38
Condutividade térmica	[5]	[5] com inclusão do grupo DCA ⁻ e termo de P	107	110	1,06	3,8 e 6,95

Fonte: Do autor.

6 CONCLUSÃO

A partir deste trabalho, foi possível comprovar que os modelos de contribuição de grupo (CG) utilizados na predição de propriedades termofísicas de líquidos iônicos (LIs) são simples e têm boa representatividade dos dados experimentais.

Uma ampla base de dados contendo 9107 dados experimentais foi elaborada em planilhas eletrônicas a partir do ILThermo para 14 líquidos iônicos com grupo imidazólio. Ao aplicar os modelos de CG reportados na literatura, verificou-se que os grupos propostos não seriam suficientes para a predição das propriedades de todos os LIs, sendo necessário utilizar contribuição de grupo proposta em outro trabalho para a massa específica (ρ) e incluir os grupos Br^- para a viscosidade dinâmica (μ), Cl^- e DCA^- para a capacidade calorífica (C_p) e DCA^- e parâmetro da pressão para a condutividade térmica (k).

Os parâmetros de CG dos modelos utilizados foram reestimados a partir da nova base de dados experimentais elaborada ao minimizar o desvio relativo médio (σ). Foram obtidos baixos valores de σ para as propriedades analisadas, com exceção da viscosidade dinâmica, sendo iguais a 0,66%, 18,76%, 0,38% e 3,8% para ρ , μ , C_p e k , respectivamente.

A avaliação dos modelos preditivos utilizados consistiu em comparar tais modelos com uma nova base de dados experimentais para 8 LIs diferentes dos utilizados no trabalho. Sendo verificado que os modelos de CG, com parâmetros reestimados neste trabalho, tiveram boa representatividade para as propriedades de ρ , C_p e k . Ressalta-se que o modelo de CG para a μ pode ser utilizado para a determinação de LIs com grupo Br^- , o que não era possível ao utilizar os modelos selecionados.

Deste modo, a partir da atualizada base de dados experimentais obtida e dos novos parâmetros de contribuição de grupos fornecidos, pode-se determinar as propriedades termofísicas analisadas para outros líquidos iônicos ainda não reportados na literatura.

7 PROPOSTAS DE PESQUISAS FUTURAS

Avaliar os modelos de contribuição de grupo para os cátions piridínio e pirrolidínio das propriedades termofísicas utilizadas neste trabalho (massa específica, viscosidade dinâmica, capacidade calorífica e condutividade térmica).

Propor novos parâmetros de contribuição de grupo ainda não presentes na literatura para tais propriedades, como realizado neste trabalho para os ânions Cl^- , Br^- e DCA^- .

Avaliar métodos preditivos a fim de determinar propriedades termofísicas para mistura de líquidos iônicos utilizados neste trabalho.

Realizar experimentos para determinar a condutividade térmica de líquidos iônicos ainda não dispostos na literatura, como o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_4\text{MI}][\text{Cl}]$) e o brometo de 1-butil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_4\text{MI}][\text{Br}]$), por exemplo.

REFERÊNCIAS

- ÁLVAREZ, V. H. **Termodinâmica e aplicações de líquidos iônicos**. 2010. 382 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- AMDE, M.; LIU, J. F.; PANG, L. Environmental application, fate, effects, and concerns of ionic liquids: a review. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 21, p. 12611–12627, 2015.
- APARICIO, S.; ATILHAN, M.; KARADAS, F. Thermophysical properties of pure ionic liquids: review of present situation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 20, p. 9580–9595, 2010.
- BROCOS, P. et al. Application of the prigogine-flory-patterson model to excess volumes of mixtures of tetrahydrofuran or tetrahydropyran with cyclohexane or toluene. **Thermochimica Acta**, v. 286, n. 2, p. 297–306, 1996.
- CHOPEY, N. **Handbook of chemical engineering calculations**. 3. ed. New York: McGraw-Hill Companies, 2012.
- COUTINHO, J. A. P.; CARVALHO, P. J.; OLIVEIRA, N. M. C. Predictive methods for the estimation of thermophysical properties of ionic liquids. **RSC Advances**, v. 2, n. 19, p. 7322, 2012.
- DAS, R. N.; ROY, K. Advances in QSPR/QSTR models of ionic liquids for the design of greener solvents of the future. **Molecular Diversity**, v. 17, n. 1, p. 151–196, 2013.
- DONG, Q. et al. ILThermo: A free-access web database for thermodynamic properties of ionic liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, p. 1151–1159, 2007.
- FREIRE, M. G. et al. Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: anion, cation,

temperature and water effect. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 2, p. 621–630, 2007.

FRÖBA, A. P. et al. Thermal conductivity of ionic liquids: measurement and prediction. **International Journal of Thermophysics**, v. 31, n. 11–12, p. 2059–2077, 2010.

GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. A group contribution method for heat capacity estimation of ionic liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 5751–5757, 2008a.

GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 266, n. 1–2, p. 195–201, 2008b.

GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. Extension of the Ye and Shreeve group contribution method for density estimation of ionic liquids in a wide range of temperatures and pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 263, n. 1, p. 26–32, 2008c.

GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. Group contribution methods for the prediction of thermophysical and transport properties of ionic liquids. **AIChE Journal**, v. 55, n. 5, p. 1274–1290, 2009.

GE, R. et al. Thermal conductivities of ionic liquids over the temperature range from 293 K to 353 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, n. 5, p. 1819–1823, 2007.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

KOEL, M. **Ionic liquids in chemical analysis**. New York: CRC Press, 2009.

LASDON, L. S. et al. Design and testing of a generalized reduced gradient code for nonlinear programming. **ACM Transactions on Mathematical Software**, v. 4, n. 1, p. 34–50, 1978.

LAZZÚS, J. A.; PULGAR-VILLARROEL, G. A group contribution method to estimate the viscosity of ionic liquids at different temperatures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 161–168, 2015.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Ionic Liquids Database - ILThermo (v2.0)**: NIST Standard Reference Database #147. Disponível em: <<http://ilthermo.boulder.nist.gov/>>. Acesso em: 10 out. 2016.

OCHĘDZAN-SIODŁAK, W.; DZIUBEK, K.; SIODŁAK, D. Densities and viscosities of imidazolium and pyridinium chloroaluminate ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 177, p. 85–93, 2013.

PAULECHKA, Y. U. et al. Heat capacity of ionic liquids: Experimental determination and correlations with molar volume. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 8, p. 2719–2724, 2010.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5. ed. New York: McGraw-Hill Companies, 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. DE. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998.

QIAO, Y. et al. A group contribution method to estimate the densities of ionic liquids. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 7, p. 852–855, 2010.

ROONEY, D.; JACQUEMIN, J.; GARDAS, R. Thermophysical properties of ionic liquids. **Topics in current chemistry**, v. 290, p. 185–212, 2010.

RUZICKA, V.; DOMALSKI, E. S. Estimation of the heat capacities of organic liquids as a function of temperature using group additivity: I. Hydrocarbon compounds. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 22, n. 3, 1993.

SANTOS, D. et al. Experimental density of ionic liquids and thermodynamic modeling with group contribution equation of state based on the lattice fluid theory. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, n. 1, p. 348–353, 2016.

SEOANE, R. G. et al. Temperature dependence and structural influence on the thermophysical properties of eleven commercial ionic liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 5, p. 2492–2504, 2012.

SUN, P.; ARMSTRONG, D. W. Ionic liquids in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 661, n. 1, p. 1–16, 2010.

TARIQ, M. et al. Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, n. 6, p. 790–798, 2009.

TARIQ, M. et al. Viscosity of (C2-C14) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids in an extended temperature range. **Fluid Phase Equilibria**, v. 301, n. 1, p. 22–32, 2011.

THUY PHAM, T. P.; CHO, C. W.; YUN, Y. S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 352–372, 2010.

TOKUDA, H. et al. How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p. 19593–19600, 2006.

TOMIDA, D. et al. Thermal conductivities of [bmim][PF 6], [hmim][PF 6], and [omim][PF 6] from 294 to 335 K at pressures up to 20 MPa. **International Journal of Thermophysics**, v. 28, n. 4, p. 1147–1160, 2007.

VALDERRAMA, J. O.; MARTINEZ, G.; ROJAS, R. E. Predictive model for the heat capacity of ionic liquids using the mass connectivity index. **Thermochimica Acta**, v. 513, n.

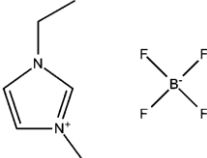
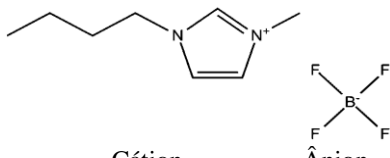
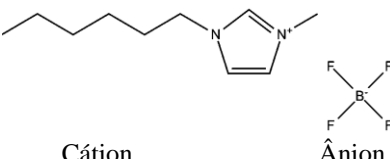
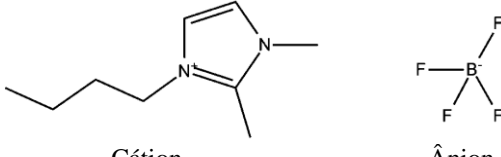
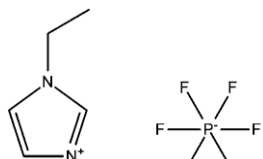
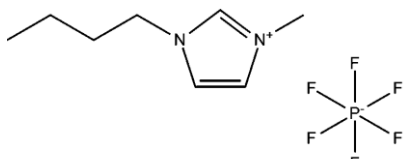
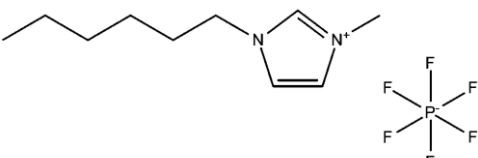
1–2, p. 83–87, 2011.

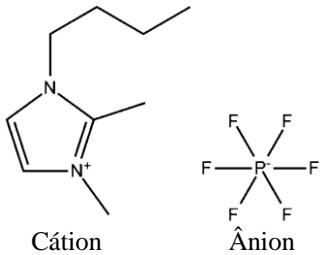
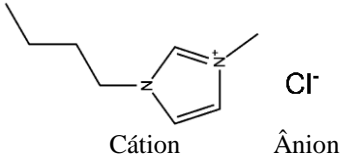
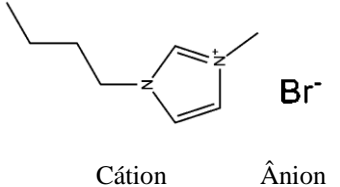
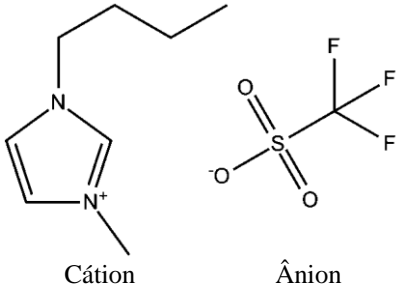
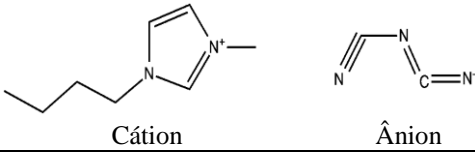
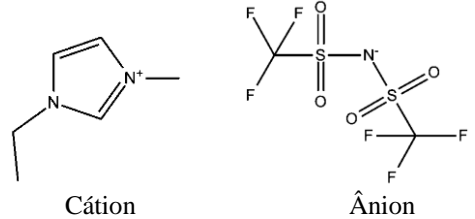
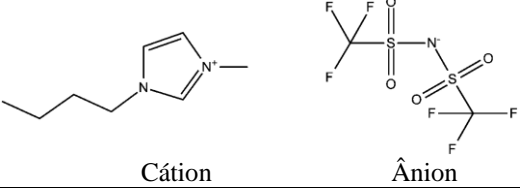
WASSERSCHEID, P.; STARK, A. **Handbook of green solvents: ionic liquids**. Weinheim: Wiley, 2010. v. 6.

WELTY, J. et al. **Fundamentals of momentum, heat and mass transfer**. 5. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.

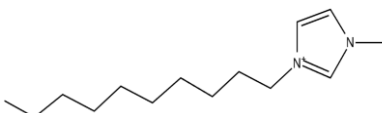
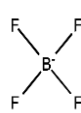
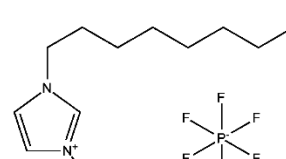
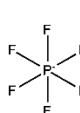
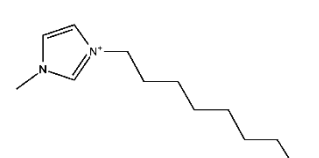

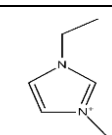
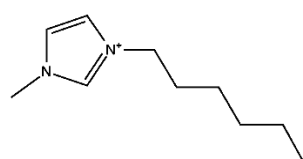
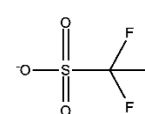
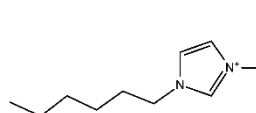
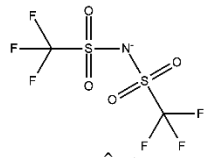
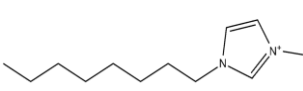
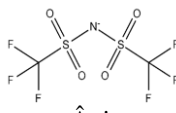
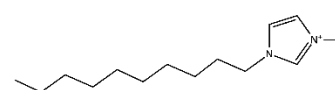
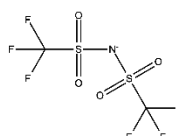
YE, C.; SHREEVE, J. M. Rapid and accurate estimation of densities of room-temperature ionic liquids and salts. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 8, p. 1456–1461, 2007.

APÊNDICE A - Lista de líquidos iônicos utilizados no presente trabalho.

Nome	Abreviatura	Número CAS	Símbolo
Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil-imidazólio	[EMI][BF ₄] ou [C ₂ MI][BF ₄]	143314-16-3	 <p>Cátion Ânion</p>
Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazólio	[BMI][BF ₄] ou [C ₄ MI][BF ₄]	174501-65-6	 <p>Cátion Ânion</p>
Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metil-imidazólio	[C ₆ MI][BF ₄]	244193-50-8	 <p>Cátion Ânion</p>
Tetrafluoroborato de 1-butil-2, 3-metil-imidazólio	[BMMI][BF ₄]	402846-78-0	 <p>Cátion Ânion</p>
Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metil-imidazólio	[EMI][PF ₆] ou [C ₂ MI][PF ₆]	155371-19-0	 <p>Cátion Ânion</p>
Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazólio	[BMI][PF ₆] ou [C ₄ MI][PF ₆]	174501-64-5	 <p>Cátion Ânion</p>
Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metil-imidazólio	[C ₆ MI][PF ₆]	304680-35-1	 <p>Cátion Ânion</p>

Hexafluorofosfato de 1-butil-2, 3-metil-imidazólio	[BMMI][PF ₆]	227617-70-1	 <p>Cátion Ânion</p>
Cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio	[BMI]Cl ou [C ₄ MI]Cl	304680-35-1	 <p>Cátion Ânion</p>
Brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio	[BMI]Br ou [C ₄ MI]Br	85100-77-2	 <p>Cátion Ânion</p>
Trifluorometano-sulfonato de 1-butil-3-metil-imidazólio	[BMI][CF ₃ SO ₃] ou [C ₄ MI][Otf]	174899-66-2	 <p>Cátion Ânion</p>
Diacianamida de 1-butil-3-metil-imidazólio	[BMI][DCA] ou [C ₄ MI][DCA]	448245-52-1	 <p>Cátion Ânion</p>
Bis (trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-etil -3-metil-imidazólio	[EMI][TFSI] ou [C ₂ MI][TF ₂ N]	174899-82-2	 <p>Cátion Ânion</p>
Bis (trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-butil -3-metil-imidazólio	[BMI][TFSI] ou [C ₄ MI][TF ₂ N]	174899-83-3	 <p>Cátion Ânion</p>

APÊNDICE B - Lista de líquidos iônicos utilizados para comparação dos resultados obtidos.

Nome	Abreviatura	Número CAS	Símbolo
Tetrafluoroborato de 1-decil-3-metil-imidazólio	$[C_{10}MI][BF_4]$	244193-56-4	 Cátion  Ânion
Hexafluorofosfato de 1-octil-3-metil-imidazólio	$[C_8MI][PF_6]$	304680-36-2	 Cátion  Ânion
Hexafluorofosfato de 1-nonil-3-metil-imidazólio	$[C_9MI][PF_6]$	343952-29-4	 Cátion  Ânion
Cloreto de 1-etil-3-metil-imidazólio	$[EMI][Cl]$ ou $[C_2MI][Cl]$	65039-09-0	 Cátion Cl^- Ânion
Trifluorometano-sulfonato de 1-hexil-3-metil-imidazólio	$[C_6MI][CF_3SO_3]$ ou $[C_6MI][Otf]$	460345-16-8	 Cátion  Ânion
Bis (trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-hexil -3-metil-imidazólio	$[C_6MI][TF_2N]$	382150-50-7	 Cátion  Ânion
Bis (trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-octil -3-metil-imidazólio	$[C_8MI][TF_2N]$	174899-82-2	 Cátion  Ânion
Bis (trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-decil -3-metil-imidazólio	$[C_{10}MI][TF_2N]$	433337-23-6	 Cátion  Ânion