

Universidade de Brasília

Programa de Pós-Graduação em Química

Líquidos iônicos: efeito da temperatura sobre a
condutividade iônica

Uma nova formulação da teoria de Arrhenius

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Ludmila Galdino Cândido

Orientador: Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim

Brasília, 2012

Folha de aprovação

Aos meus pais, João e Iclésia, que me apoiam incansavelmente.

Folha de agradecimentos

Ao professor Kleber Mundim, pelos conhecimentos transmitidos e pelas orientações;

Aos meus colegas de laboratório Guilherme, Fernando e Daniel, pelas conversas, brincadeiras, trabalhos e discussões;

Aos meus amigos Rodrigo, Thaissa e Paulo, pelas horas de descontração e pelo apoio nos momentos de dúvida;

Aos amigos Vilma, Karol, Rafael, Cleber e Anna Luísa, pelo incentivo;

Ao professor Fernando Coutinho pelos esclarecimentos, aulas e todas as conversas, acadêmicas ou não;

À CAPES, pela bolsa concedida a mim.

E a todos que participaram direta ou indiretamente deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Resumo

No final do século XIX, o estudo da cinética química teve uma grande evolução quando Arrhenius propôs sua famosa equação. A escassez de dados referentes à cinética de processos químicos e a pouca acurácia dos dados existentes foi responsável pela crença de que a dependência térmica da taxa de reações poderia ser por ela explicada, durante muitos anos. O avanço dos estudos na área permitiu a descoberta de processos que não obedecem a essa relação e a necessidade de maior compreensão sobre os processos microscópicos por trás dos dados experimentais levou ao desenvolvimento de novas teorias que buscam explicar como as taxas de reação variam com a temperatura. Hoje, podemos encontrar na literatura tanto trabalhos que mostram a capacidade da equação de Arrhenius de ajustar processos complexos satisfatoriamente, quanto outros em que se observa sua insuficiência ao descrever processos simples, como é o caso da condutividade iônica de líquidos iônicos, que foi tratada neste trabalho. Apresentou-se uma pequena evolução da teoria cinética, os efeitos que geram desvios do comportamento previsto pela equação de Arrhenius convencional e a teoria de Arrhenius deformada aplicada à condutividade iônica, uma proposta de generalização desta que introduz o parâmetro d , permitindo uma maior flexibilidade da equação de velocidade. Ela foi usada para descrever o comportamento experimental da condutividade iônica de diversos líquidos iônicos com uso potencial na área de eletroquímica, principalmente para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia, em que essa propriedade é de grande importância. Os resultados obtidos com a nova proposta foram satisfatórios, motivando a continuação do estudo para sua aplicação em outras propriedades de transporte: 27 diferentes dados experimentais foram avaliados, dos quais apenas seis apresentaram desvios superiores a 3%. Foram avaliados 23 sistemas, que envolveram líquidos iônicos de oito cátions e seis ânions.

Abstract

In the late nineteenth century, the study of chemical kinetics had a great evolution when Arrhenius proposed his famous equation. The data scarcity of kinetics of chemical processes and poor accuracy of existing ones was responsible for the belief that the thermal dependence of reaction rate could be explained by it for many years. However, the advancement in the area allowed the discovery of processes that do not obey this relationship and the need for greater understanding of the theory behind the experimental data led to the development of new theories that seek to explain how reaction rates vary with temperature. Currently, we can find both in the literature, works that show the capacity of the Arrhenius equation to adjust complex processes satisfactorily, as others in which there is inadequacy in describing simple processes, such as the ionic conductivity of ionic liquids, which is discussed in this work. Herein, we presented a summary of the reasons why the Arrhenius equation become popular, the effects that led to deviations in the behavior predicted by it and the deformed Arrhenius applied to ionic conductivity, a proposed generalization in the Arrhenius equation that introduces the parameter d , that allow greater flexibility in the rate equation. The deformed Arrhenius equation was used to describe the ionic conductivity experimental behavior of many ionic liquids with potential application in electrochemistry, especially in energy storage devices, in which this property is very important. Obtained results with the new proposal were satisfactory and motivate further studies for its application to describe other transport properties: 27 different experimental data were evaluated and only six had standard deviations greater than 3%. We evaluated 23 systems involving ionic liquids of eight cations and six anions.

Índice

LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIACÕES.....	XIII
LISTA DE SAIS E LÍQUIDOS IÔNICOS	XIV
1 INTRODUÇÃO	21
1.1 MOTIVAÇÃO	22
1.2 OBJETIVOS.....	22
1.3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	24
1.3.1. <i>Dependência térmica das taxas de reações</i>	24
1.3.2. <i>Desvios da teoria de Arrhenius</i>	38
1.3.3. <i>Teoria de Arrhenius deformada</i>	46
2 APLICAÇÃO DA TEORIA DE ARRHENIUS DEFORMADA A LÍQUIDOS IÔNICOS.....	53
2.1 INTODUÇÃO AOS LÍQUIDOS IÔNICOS	54
2.1.1 CONDUTIVIDADE IÔNICA	59
2.2 METODOLOGIA.....	63
2.3 RESULTADOS	67
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
4 BIBLIOGRAFIA.....	90

Lista de Tabelas

Tabela 1. Sumário das principais propostas de equações para a dependência térmica das taxas de reações.	25
Tabela 2. Dados usados por Arrhenius em seu artigo de 1889.....	26
Para reações em solução, um conjunto de reações de hidrólise foi apresentado, nos quais a variação da energia de ativação com a temperatura é sempre negativa, justificada pela formação de um estado de transição mais polar que as moléculas reagentes. Os dados experimentais estão apresentados na Tabela 3. Tabela 3. Reações de hidrólise em que a energia de ativação varia com a temperatura.	43
Tabela 4. Parâmetros da d-Arrhenius dos exemplos utilizados por Mundim e colaboradores.	51
Tabela 5. Ponto de fusão de diferentes sais e líquidos iônicos	55
Tabela 6. Condutividade iônicas de diferentes líquidos iônicos baseados em cátions 1,3-dialquil-imidazólio e heptil-amônio e nos ânions tetrafluoroborato e bis(trifluorometilsulfonil)imida a 298K em $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	58
Tabela 7. Parâmetros da d-Arrhenius para os líquidos iônicos estudados por Bazito e colaboradores.	69
Tabela 8. Parâmetros da d-Arrhenius para os líquidos iônicos estudados por Monteiro e colaboradores.	71
Tabela 9. Parâmetros da d-Arrhenius para os líquidos iônicos estudados por Saruwatori e colaboradores.	74
Tabela 10. Energia de ativação de condutividade iônica do 1M ($\text{LiBF}_4 + \text{LiBOB}$)/EMIBF ₄	75
Tabela 11. Parâmetros da equação de Arrhenius deformada dos LIs derivados do cátion 1-butil-3-metil-imidazólio do estudo de Watanabe e colaboradores.	77
Tabela 12. Parâmetros da equação de Arrhenius deformada dos LIs [C _n MIM][TFSI] do estudo de Watanabe e colaboradores.....	80
Tabela 13. Parâmetros da equação de Arrhenius deformada dos LIs [C _n MIM][BF ₄] do estudo de Buchner e colaboradores.	83

Lista de Figuras

- Figura 1. Reação de inversão da sacarose..... 27
- Figura 2. Dados do logaritmo da taxa de uma reação genérica utilizada para obtenção dos parâmetros da equação de Arrhenius através de dados experimentais. 28
- Figura 3. Representação esquemática da variação de energia durante uma reação química, em que R é a energia potencial dos reagentes e P dos produtos. E_a é a energia de ativação necessária para que a reação ocorra no sentido $R \rightarrow P$ 35
- Figura 4. Comparação entre diversos conceitos de energia de ativação. ΔH_T^\ddagger é a entalpia de ativação e, para essa reação, seu valor é de $7,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$; ΔE_T^\ddagger é a energia interna de ativação a 300K e seu valor é de $7,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$; V_B é a barreira de energia potencial e seu valor é de $9,68 \pm 0,12 \text{ kcal.mol}^{-1}$; ΔE_o^\ddagger é a altura da barreira de energia corrigida pela energia do ponto zero, $8,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$; E_a é a energia de ativação de Arrhenius e seu valor experimental é $6,55 \pm 0,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 36
- Figura 5. O aparato experimental usado por Norrish e Rideal. O hidrogênio purificado é seco passando através do reservatório de ácido sulfúrico (F) e então flui para o reservatório de enxofre (A) mantido a temperatura constante no banho de nitrato de sódio e potássio (D), agitado por (G). O sulfeto de hidrogênio formado é carregado pela coluna de gás e absorvido pela solução de potassa (B). A velocidade do sistema é medida estimando a quantidade de sulfeto de hidrogênio absorvido pela potassa em um determinado intervalo de tempo (a taxa de reação é expressa em gramas de H_2S formada por segundo) colorimetricamente. (C) é o suporte para o banho térmico (D) e (E) é o regulador do fluxo de gás. 39
- Figura 6. Taxas da reação entre hidrogênio e enxofre obtidas por Rideal e Norris para duas pressões de hidrogênio. A primeira, em preto, de 0,810 atmosfera e a segunda, em vermelho, de 0,304 atmosfera. As linhas pontilhadas mostram o comportamento linear previsto pela equação de Arrhenius, que não é observado. 40

- Figura 7. Formação de formaldeído a partir do tunelamento do átomo de hidrogênio através da barreira de energia passando do átomo de oxigênio para o átomo de carbono..... 44
- Figura 8. Dependência do logaritmo da constante de velocidade e da energia de ativação em relação ao inverso da temperatura e ao parâmetro d , descritas pela teoria de Arrhenius deformada. 47
- Figura 9. Taxas de reação da respiração de folhas (●), locomoção das bactérias do gênero *Mycoplasma mobile* (■) e da reação entre átomos de flúor e moléculas de hidrogênio (▲) apresentadas em coordenadas de Arrhenius. As curvas pontilhadas azuis representam um ajuste utilizando a equação de Arrhenius deformada. 50
- Figura 10. Numeração do cátion 1-butil-3-metil-imidazólio exemplificando a nomenclatura usada para os derivados de cátions 1,3-dialquil-imidazólio. 55
- Figura 11. Tela de trabalho do programa Datathief. As setas em vermelho, azul e verde indicam os cursores Ref0, Ref1 e Ref2 (destacados pelo retângulo vermelho) posicionados sobre a coordenada que possuem no gráfico do qual os pontos serão extraídos. A seta azul claro indica o cursor que será posicionado sobre os pontos que se quer extrair, nesse caso, os da curva A indicada no gráfico. 64
- Figura 12. Condutividade iônica (σ_{AC}) dos líquidos iônicos BMMITFSI (■) e BMPTFSI (●) em função do inverso da temperatura. Os pontos representam os dados experimentais e a linha pontilhada representa ajuste utilizando a equação de Arrhenius deformada..... 68
- Figura 13. Condutividade iônica (σ_{AC}) dos líquidos iônicos estudados por Monteiro em função da temperatura. As curvas (— —) representam os ajustes feitos com a equação de d-Arrhenius. [BMP][TFSI] (■), EtO(CH₂)₂MMor][TFSI] (●) e [EtO(CH₂)₂MMI][TFSI] (▲). Os símbolos sólidos indicam os líquidos iônicos puros e os abertos uma solução do líquido iônico com LITFSI ($\chi_{LITFSI} = 0.24$), usada para avaliar propriedades de transporte iônico. 72
- Figura 14. Dependência da temperatura da condutividade iônica dos LIs estudados por Saruwatari e colaboradores. [EMI][BF₄] (●), 1M LiBF₄/[EMI][BF₄] (■), 0,25M LiBOB + 0,75M LiBF₄/[EMI][BF₄] (▲), 0,5M

- LiBOB + 0,5M LiBF₄/[EMI][BF₄] (◆), 1M LiBOB/[EMI][BF₄] (■). A curva azul tracejada (— —) representa o ajuste feito com a equação d-Arrhenius. ... 73
- Figura 15. Energias de ativação em função da temperatura para o líquido iônico de composição 1M (LiBF₄ + LiBOB)/EMIBF₄. Os símbolos estão representados conforme a seguir: 1M LiBF₄/[EMI][BF₄] (■), 0,25M LiBOB + 0,75M LiBF₄/[EMI][BF₄] (▲), 0,5M LiBOB + 0,5M LiBF₄/[EMI][BF₄] (◆), 1M LiBOB/[EMI][BF₄] (■). As partes sombreadas em azul e vermelho representam, respectivamente, as regiões de baixas e altas temperaturas, nas quais o comportamento dos gráficos da Figura16 foi considerado linear..... 76
- Figura 16. Condutividade iônica (σ_{AC}) dos LIs derivados do cátion [BMI] estudados por Watanabe e colaboradores apresentada em coordenadas de Arrhenius. Os ILs estão representados conforme a seguir: [BMI][BF₄] (■), [BMI][CF₃CO₂] (●), [BMI][CF₃SO₃] (▲), [BMI][PF₆] (◆), [BMI][BETI] (▼) e [BMI][TFSI] (▶). As linhas tracejadas em azul (— —) novamente representam os ajustes feitos utilizando a equação d-Arrhenius..... 77
- Figura 17. d-Energia de ativação a 300K dos LIs estudados por Watanabe e colaboradores em função do parâmetro *d*. Os ILs estão representados conforme a seguir: [BMI][BF₄] (■), [BMI][CF₃CO₂] (●), [BMI][CF₃SO₃] (▲), [BMI][PF₆] (◆), [BMI][BETI] (▼) e [BMI][TFSI] (▶)..... 78
- Figura 18. Condutividade iônica (σ_{AC}) dos LIs [C_nMIM][TFSI] estudados por Watanabe e colaboradores apresentada em coordenadas de Arrhenius. Os ILs estão representados conforme a seguir: n=2 (■), n=4 (●), n=6 (▲) e n=8(◆). As linhas tracejadas em azul (— —) novamente representam os ajustes feitos utilizando a equação d-Arrhenius..... 79
- Figura 19. Parâmetros *d* dos LIs [C_nMIM][TFSI] em função do número de carbonos da cadeia substituinte, *n*, do estudo de Watanabe e colaboradores..... 80
- Figura 20. d-Energia de ativação a 298,15K dos LIs [C_nMIM][TFSI] em função do número de carbonos da cadeia substituinte, *n*, do estudo de Watanabe e colaboradores. A curva tracejada em vermelho (— —) representa o ajuste feito com a equação $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 x)$, em que $y_0 = 37,0917$ A = -23,38011 e $R_0 = -0,25061$ com $R^2 = 0,998$ 81

- Figura 21. Condutividade iônica (σ_{AC}) dos LIs $[C_nMIM][BF_4]$ estudados por Buchner e colaboradores apresentada em coordenadas de Arrhenius. Os LIs estão representados conforme a seguir: $n=2$ (■), $n=4$ (●), $n=6$ (▲) e $n=8$ (◆). As linhas tracejadas em azul (— —) novamente representam os ajustes feitos utilizando a equação d-Arrhenius..... 83
- Figura 22. d-Energia de ativação a 298,15K dos LIs $[C_nMI][BF_4]$ em função do número de carbonos da cadeia substituinte, n , do estudo de Buchner e colaboradores. A curva tracejada em vermelho (— —) representa o ajuste feito com a equação $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 x)$, em que $y_0 = 45,79486$ $A = -40,30047$ e $R_0 = -0,31716$ com $R^2 = 0,9998$ 84
- Figura 23. Parâmetros d dos LIs $[C_nMI][BF_4]$ em função do número de carbonos da cadeia substituinte, n , do estudo de Buchner. A curva tracejada em vermelho (— —) representa o ajuste feito com a equação $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 x)$, em que $y_0 = 0,15297$ $A = 0,19$ e $R_0 = -0,34121$ com $R^2 = 0,9999$ 85
- Figura 24. d-Energia de ativação a 298,15K dos LIs $[C_nMI][BF_4]$ do estudo de Buchner em função do parâmetro d da equação d-Arrhenius. A curva tracejada em vermelho (— —) representa o ajuste feito com a equação $y = a + b \cdot x$ em que $a = 78,30511$ e $b = -216,72362$ com $R^2 = 0,9995$ 85

Lista de Abreviações

BETI	Bis(perfluoroetano-sulfonil)imidato
BMMI	1-butil-2,3-dimetil-imidazólio
BMP	N- <i>n</i> -butil-3-metil-piperidínio
BOB	Bis(oxalato)borato
C ₆ MI	1-hexil-3-metil-imidazólio
C ₈ MI	1-octil-3-metil-imidazólio
d-Arrhenius	teoria de Arrhenius deformada
EMI	1-etil-3-metil-imidazólio
EtO-(CH ₂) ₂ MMI	1-etoxietil-2,3-dimetil-imidazólio
LIs	Líquidos iônicos
RTILs	<i>Room temperature ionic liquids</i> , sigla em ingles para líquidos iônicos em temperatura ambiente
TFSI	Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato
VFT	Vogel-Tamman-Fulcher

Lista de sais e líquidos iônicos

[BMMI][TFSI]

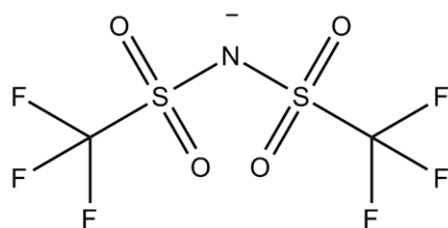
Nome em português

Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-*n*-butil-2,3-dimetil-imidazólio

Nome em Inglês

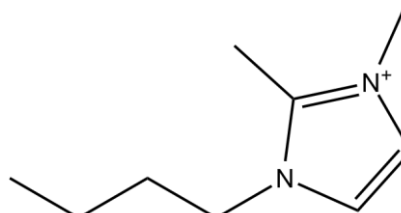
1-*n*-butyl-2,3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

Ânion



TFSI

Cátion



BMMI

[BMP][TFSI]

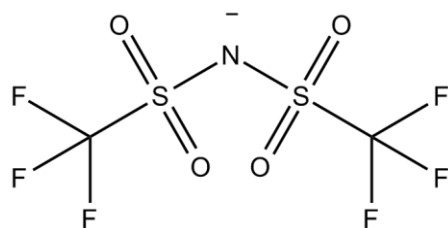
Nome em português

Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de N-*n*-butil-N-metil-piperidínio

Nome em Inglês

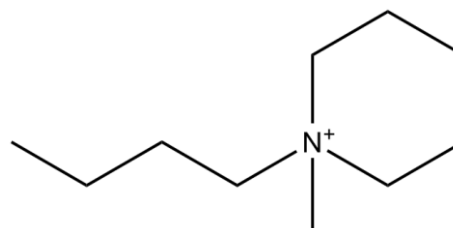
N-*n*-butyl-N-methylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

Ânion



TFSI

Cátion



BMP

[EtO-(CH₂)₂MMI][TFSI]

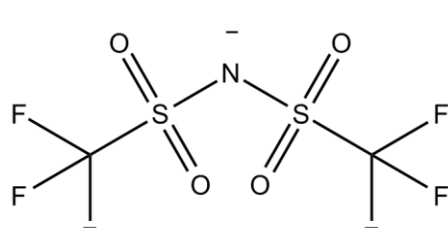
Nome em português

Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-etoxietil-2,3-dimetil-imidazólio

Nome em Inglês

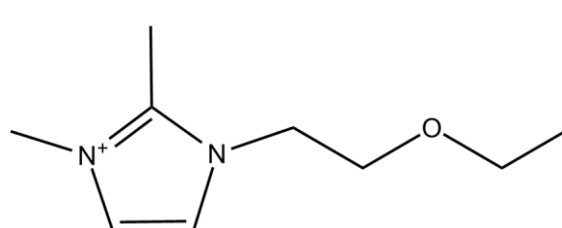
1-ethoxyethyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

Ânion



TFSI

Cátion



EtO-(CH₂)₂MMI

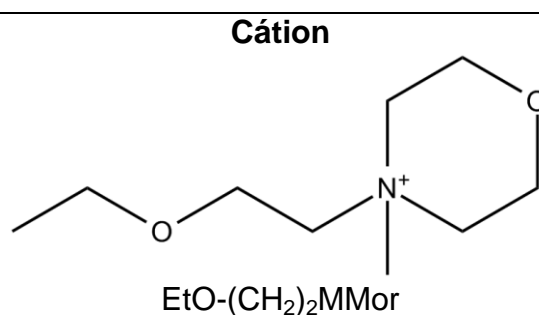
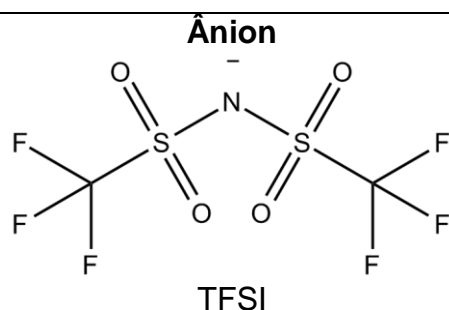
[EtO-(CH₂)₂MMor][TFSI]

Nome em português

Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de *N*-(etoxietil)-*N*-metil-morfolínio

Nome em Inglês

N-(ethoxyethyl)-*N*-methylmorpholinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide



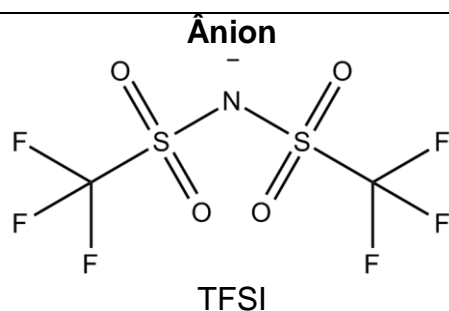
LiTFSI

Nome em português

Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de lítio

Nome em Inglês

Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide



Cátion

Li⁺

Li

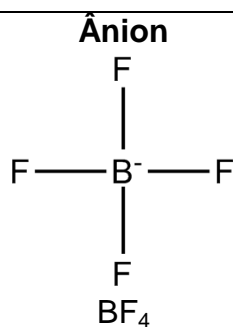
[EMI]BF₄

Nome em português

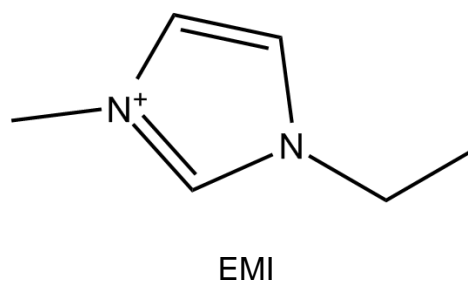
Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil-imidazólio

Nome em Inglês

1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate



Cátion



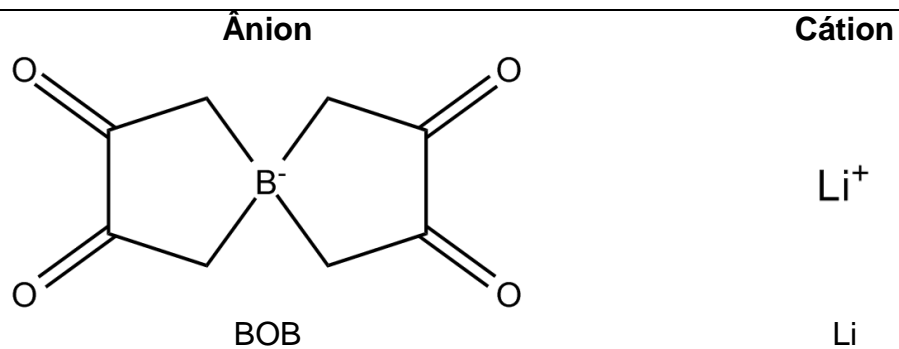
LiBOB

Nome em português

Bis(oxalato)borato de lítio

Nome em Inglês

Lithium bis(oxalate)borate

**LiBF₄**

Nome em português

Tetrafluoroborato de lítio

Nome em Inglês

Lithium tetrafluoroborate

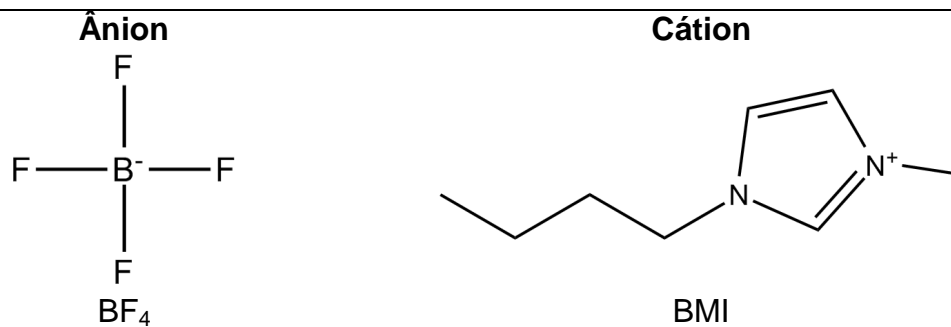
**[BMI]BF₄**

Nome em português

Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazólio

Nome em Inglês

1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate



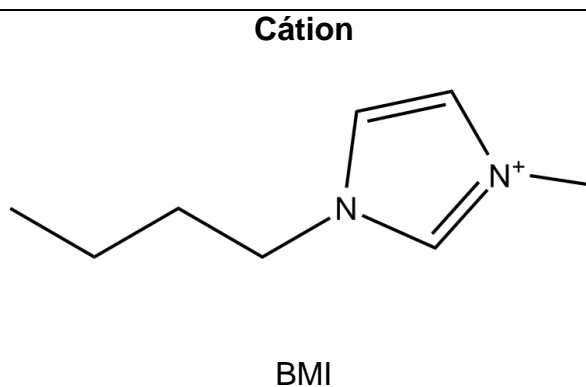
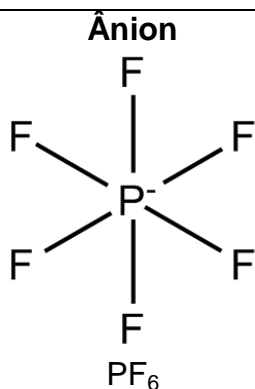
[BMI][PF₆]

Nome em português

Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazólio

Nome em Inglês

1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate



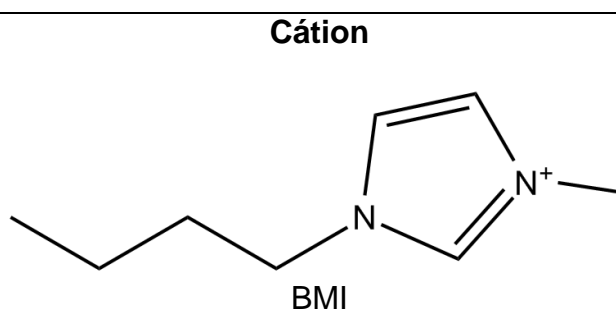
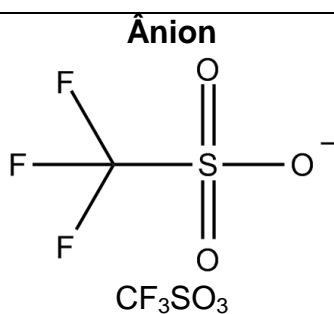
[BMI][CF₃SO₃]

Nome em português

Trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metil-imidazólio

Nome em Inglês

1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate



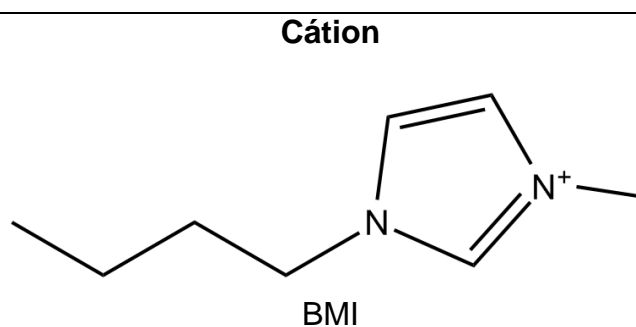
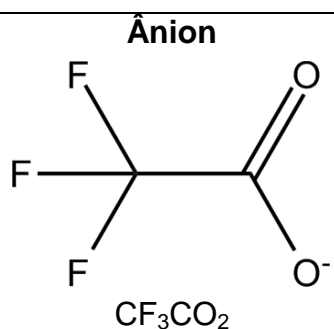
[BMI][CF₃CO₂]

Nome em português

Trifluoroacetato de 1-butil-3-metil-imidazólio

Nome em Inglês

1-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate



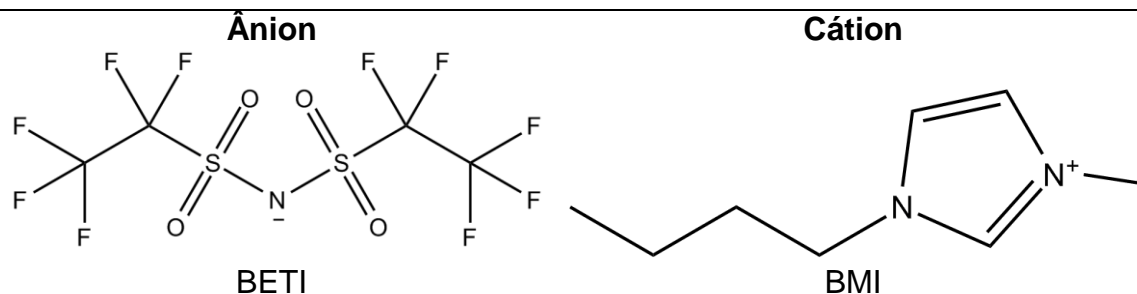
[BMI][BETI]

Nome em português

Bis(perfluoroetano-sulfonil)imidato de 1-butil-3-metil-imidazólio

Nome em Inglês

1-butyl-3-methylimidazolium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide

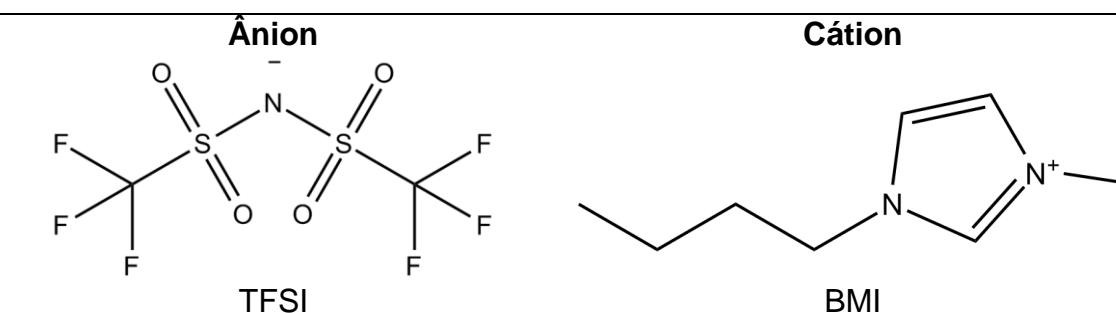
**[BMI][TFSI]**

Nome em português

Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-butil-3-metil-imidazólio

Nome em Inglês

1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

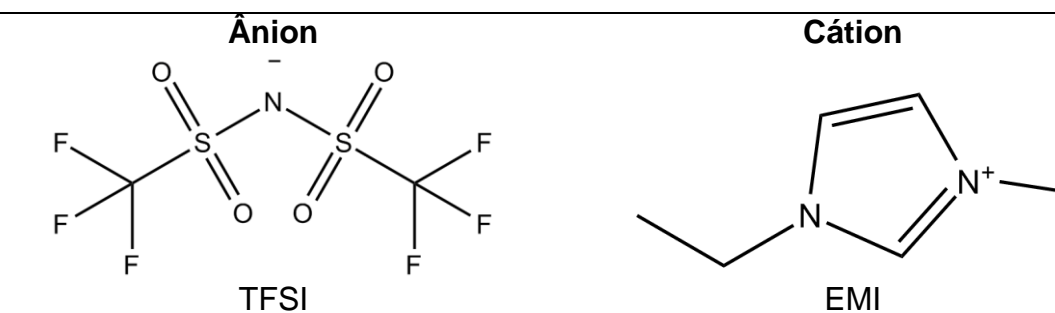
**[EMI][TFSI]**

Nome em português

Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-etil-3-metil-imidazólio

Nome em Inglês

1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide



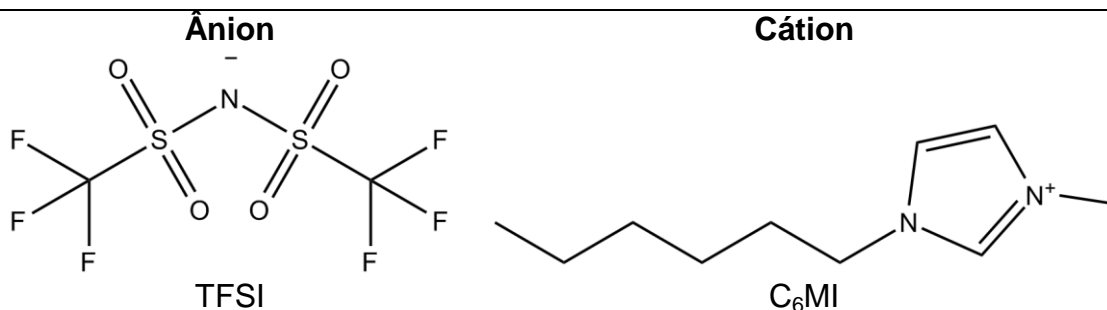
[C₆MI][TFSI]

Nome em português

Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-hexil-3-metil-imidazólio

Nome em Inglês

1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

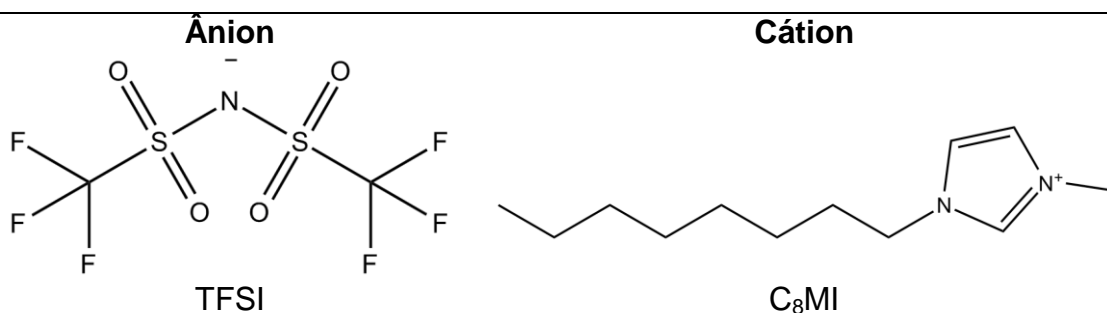
**[C₈MI][TFSI]**

Nome em português

Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-octil-3-metil-imidazólio

Nome em Inglês

1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

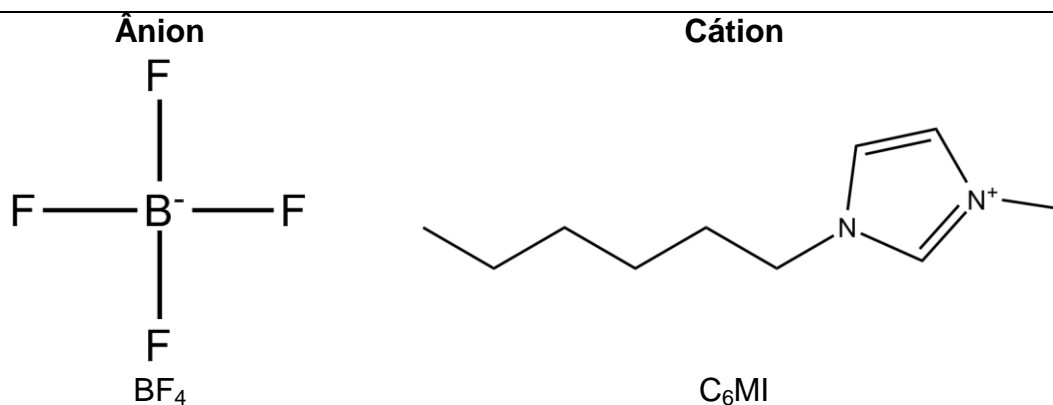
**[C₆MI][BF₄]**

Nome em português

Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metil-imidazólio

Nome em Inglês

1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate



[C₈MI][BF₄]

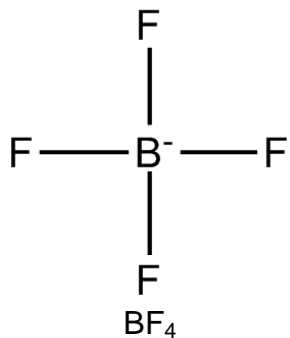
Nome em português

Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metil-imidazólio

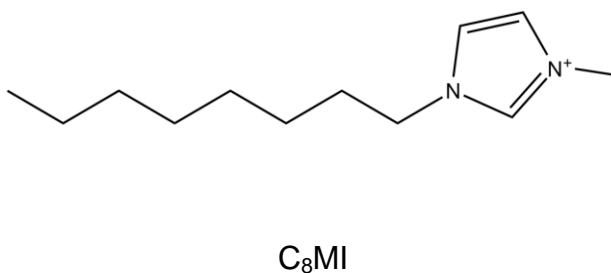
Nome em Inglês

1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

Ânion



Cátion



[BMI][DCA]

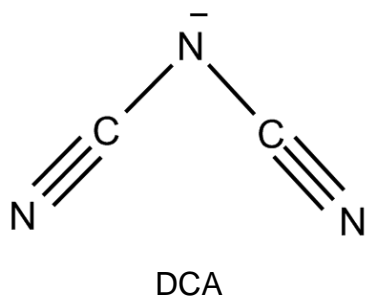
Nome em português

Dicianamida de 1-butil-3-metil-imidazólio

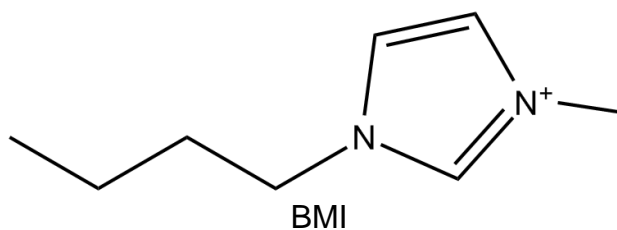
Nome em Inglês

1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide

Ânion



Cátion



1 Introdução

1.1 Motivação

Cada vez mais surgem evidências de uma variedade de estudos em processos reativos onde a dependência da temperatura na taxa de reação não obedece a lei usual de Arrhenius. Estes processos reativos são conhecidos como desvios do modelo de Arrhenius e ocorrem em aplicações modernas de cinética química e de uma vasta gama de outros fenômenos físicos na Química, Física, Biologia e ciência de materiais.¹⁻⁷

Estudos experimentais e teóricos dos processos envolvendo taxas de variações em química e na física atômica e molecular - em particular aqueles relativos à velocidade das reações químicas - são de primordial importância não só do ponto de vista da pesquisa básica, a fim de aprofundar o nosso conhecimento da estrutura da matéria e das leis que regem seu comportamento, mas também do ponto de vista de aplicações, sendo essa a principal motivação do presente estudo.

Tradicionalmente, estes estudos têm aberto perspectivas para o desenvolvimento de novos compostos e a compreensão da evolução de sistemas complexos (processos de combustão, atmosferas planetárias, de plasmas, condutividades elétricas em novos materiais) e das modalidades que regem a transferência de energia em processos atômicos e moleculares e reações químicas.

1.2 Objetivos

O objetivo principal do estudo foi aplicar uma metodologia alternativa, conhecida como teoria de Arrhenius deformada, que surgiu de estudos recentes neste tema feitos pelo grupo do LMSC/IQ/UnB - cujos resultados apontaram a necessidade da generalização da teoria de Arrhenius - na descrição da condutividade iônica de líquidos iônicos.⁸

Os líquidos iônicos são materiais conhecidos por serem sais com baixo ponto de fusão, em geral abaixo dos 100°C, o que os tornam líquidos em temperaturas ambientes, permitindo que sejam usados como solventes. Por serem constituídos apenas de íons, suas propriedades são bastante diferentes dos solventes moleculares convencionais, entre as quais se pode citar estabilidade térmica e química e pressão de vapor desprezível.⁹

Essas propriedades são responsáveis pela aplicação dos líquidos iônicos em diferentes áreas, como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos, baterias e células combustíveis, além da utilização como solvente. Outra característica interessante é a possibilidade de se combinar diferentes cátions e ânions para formar novos líquidos iônicos, o que permite a alteração ou regulação de determinada propriedade de acordo com o objetivo da aplicação.

Um problema frequente é o comportamento não linear do logaritmo da condutividade iônica versus $1/T$, o que impede que seja tratada em termos da equação convencional de Arrhenius, sendo a mais comumente descrita pela equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). Porém, encontram-se na literatura diversos exemplos em que os resultados experimentais não são descritos adequadamente por esse formalismo.

Assim, reiterando, este trabalho utilizou uma generalização da teoria de Arrhenius convencional aplicada à condutividade iônica, cujos dados estão disponíveis na literatura, a fim de fornecer uma descrição adequada de seu comportamento experimental em diferentes temperaturas.

1.3 Fundamentos Teóricos

1.3.1. Dependência térmica das taxas de reações

A cinética química é a área responsável pelo estudo da rapidez das reações químicas e os fatores que as afetam. A equação de Arrhenius se insere nesse contexto por ser até hoje responsável pela descrição da influência da temperatura na taxa de um infinito número de reações. O conhecimento de sua história é importante para a compreensão da evolução dos estudos que buscam entender os processos em que ela funciona e os efeitos que levam à desvios do comportamento por ela previsto.

Inicialmente, muitos estudos sobre a influência da concentração dos reagentes na taxa de reações surgiram¹⁰. O primeiro deles que investigava as alterações causadas pela temperatura provavelmente foi publicado em 1850, por Wilhelmy, mas uma investigação mais intensa do efeito da temperatura sobre a taxa de reações somente começou a ser feita no final do século XIX.

Um sumário das principais propostas de equações que buscavam descrever a dependência térmica das taxas de reações está presente na Tabela 1, em que se visualiza uma grande quantidade de propostas, tendo todas elas sido bem sucedidas em descrever os dados experimentais utilizados por seus autores em sua proposição.

A primeira equação apresentada na Tabela 1 pode ser vista como uma forma geral, de maneira que, considerando um ou outro parâmetro como nulo, todas as outras podem ser obtidas a partir desta. Dentre as propostas apresentadas, duas se destacaram: a de Arrhenius, feita em 1889, e a de Koj, em 1893, sendo esta considerada como uma modificação da primeira.

A proposta de Arrhenius, embora não de imediato, tornou-se a principal equação para descrever a influência da temperatura e será tratada em detalhes a seguir.

Tabela 1. Sumário das principais propostas de equações para a dependência térmica das taxas de reações.^a

Forma diferencial	Forma integrada	Expressão de k	Publicado por
$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{B + CT + DT^2}{T^2}$	$\ln k = A' - \frac{B}{T} + C \ln T + DT$	$k = AT^C e^{-(B-DT^2)/T}$	van't Hoff, 1898; Bodenstein, 1899
$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{B + CT}{T^2}$	$\ln k = A' - \frac{B}{T} + C \ln T$	$k = AT^C e^{-B/T}$	Kooij, 1893; Trautz, 1909
$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{B + DT^2}{T^2}$	$\ln k = A' - \frac{B}{T} + DT$	$k = Ae^{-(B-DT^2)/T}$	Schwab, 1883; van't Hoff, 1884 Spohr, 1888; van't Hoff e Reicher, 1889 Buchbock, 1899; Wegscheider, 1899
$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{B}{T^2}$	$\ln k = A' - \frac{B}{T}$	$k = Ae^{-B/T}$	van't Hoff, 1884; Arrhenius, 1889 Kooij, 1893
$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{C}{T}$	$\ln k = A' + C \ln T$	$k = AT^C$	Harcourt e Esson, 1895; Veley, 1906; Harcourt e Esson, 1912
$\frac{d \ln k}{dT} = D$	$\ln k = A' + DT$	$k = Ae^{DT}$	Berthelot, 1862; Hood, 1885; Spring, 1887; Veley, 1889; Hecht e Conrad, 1889; Pendelbury e Seward, 1889; Tammann, 1897; Remsen e Reid, 1899; Bugarszky, 1904; Perman e Greaves, 1908

^a A Tabela 1 foi adaptada e traduzida do artigo LAIDLER, K.J., The Development of Arrhenius Equation, *Journal of Chemical Education*, **1984**, 61, 494-498 que apresenta uma discussão de cada uma das propostas ali representadas

1.3.1.1. A equação de Arrhenius

Svante August Arrhenius foi um químico sueco, nascido em 1859, que teve uma reconhecida carreira na área de química analítica, devido à qual foi ganhador do prêmio Nobel, em 1903. Seu envolvimento com a área da cinética deu-se na tentativa de fornecer evidências que comprovassem sua teoria de que os eletrólitos se dissociam quando em solução, proposta em sua tese de doutorado intitulada *Untersuchung über die Galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte (Investigações sobre a condutividade galvânica dos eletrólitos)*.

Em 1889, no artigo *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren* (Sobre a taxa de reação da inversão de açúcar de cana por ácidos),¹¹ Arrhenius propôs sua equação e, utilizando dados de sete diferentes processos reativos publicados anteriormente, mostrou a capacidade de sua proposta de descrever corretamente os dados experimentais utilizados,¹² apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados usados por Arrhenius em seu artigo de 1889.^b

Autor/ano	Reação	T (°C)	Equação para k
Hood, 1995	Oxidação do Fe ²⁺ por ClO ₃ ⁻	10-32	$k = ab^{\theta}$
Warder, 1881	Hidrólise alcalina do EtOAc	4-38	$(a+k)(b-\theta) = c$
Urech, 1884	Inversão da sacarose	1-40	-
Spoehr, 1888	Inversão da sacarose	25-55	-
Hech e Conrad, 1889	Reação do etóxido com Mel	0-30	$k = a \cdot 10^{b\theta}$
van't Hoff, 1884	Decomposição do ácido cloroacético aquoso	80-130	$\log k = \frac{a}{T} + b$
van't Hoff, 1884	Decomposição do íon cloroacetato em solução alcalina	70-130	$\log k = a\theta - b$
van't Hoff, 1884	Desidrobromação do ácido dibromosuccinico	15-101	$\log k = a\theta - b$

^b A Tabela 2 foi traduzida do artigo LOGAN, S.R, Origin and Status of Arrhenius Equation, *Journal of Chemical Education*, **1982**, 59, 279-281.

A discussão que levou Arrhenius a propor sua equação foi feita em termos da reação de inversão da sacarose, ilustrada na Figura 1. A sacarose, ao reagir com um ácido, forma duas novas substâncias, a frutose e a glicose, mas Arrhenius considerou que a substância reagente não seria a sacarose dita normal, mas sim uma forma ativada dela que estaria em um rápido equilíbrio com a forma normal e seria endotermicamente formada a partir desta.

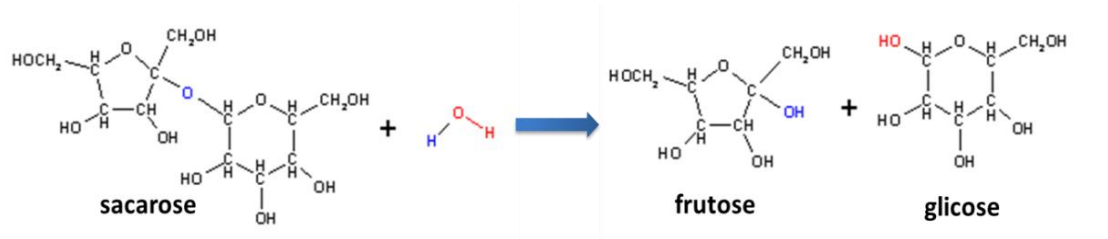


Figura 1. Reação de inversão da sacarose.

A constante de equilíbrio desse processo pode ser escrita como a razão entre a taxa da reação direta e a taxa da reação inversa, representada pela Equação 1:

$$K_c = \frac{k_d}{k_i} \quad (1)$$

Aplicando-se o logaritmo e derivando com relação à temperatura, obtém-se a Equação 2.

$$\frac{d}{dT} \ln K_c = \frac{d}{dT} \ln k_d - \frac{d}{dT} \ln k_i \quad (2)$$

Comparando-se a Equação 2 com a equação de van't Hoff (Equação 3), obtém-se a Equação 4,

$$\frac{d}{dT} \ln K_c = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad (3)$$

$$\frac{d}{dT} \ln k_d = \frac{E_d}{RT^2} + B \quad \text{e} \quad \frac{d}{dT} \ln k_i = \frac{E_i}{RT^2} + B \quad (4)$$

em que $B \equiv 0$ e R é a constante dos gases. As duas equações em (4) podem ser novamente combinadas e reescritas na forma da Equação 3, de onde se obtém a Equação 5:

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{\Delta H_r^o}{RT^2} \quad (5)$$

em que $\Delta H_r^o = E_d - E_i$ é a entalpia molar de reação.

Desse modelo chegou-se ao que chamamos hoje de equação de Arrhenius (Equação 6), porém a entalpia padrão molar da reação, referente à diferença entre a entalpia padrão molar da forma ativa e da forma normal (ou inativa), evoluiu para o conceito de energia de ativação.

$$k(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6)$$

O termo representado por A é chamado de fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação (dois parâmetros considerados constantes), T é a temperatura absoluta e R é constante dos gases ideais.

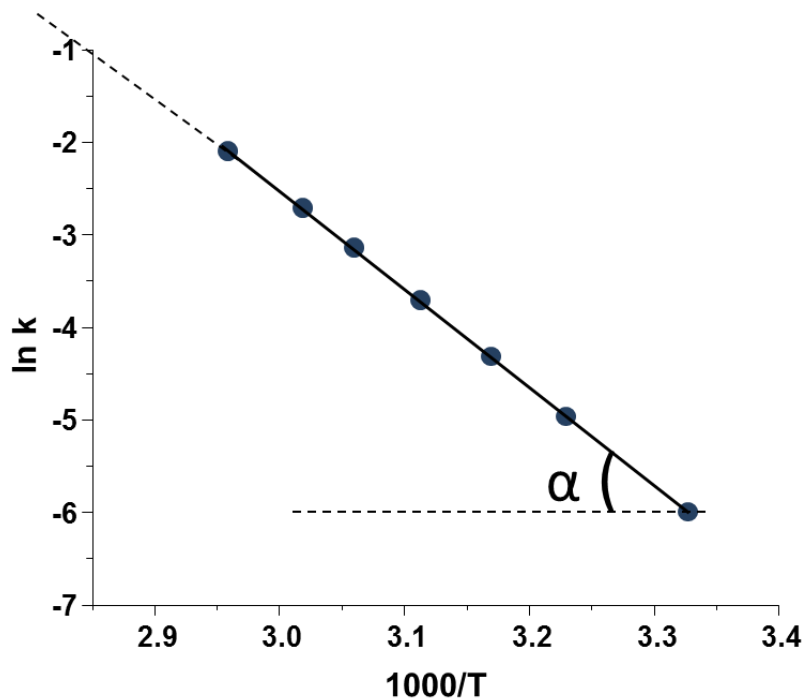


Figura 2. Dados do logaritmo da taxa de uma reação genérica utilizada para obtenção dos parâmetros da equação de Arrhenius através de dados experimentais.

Os valores dos parâmetros da equação de Arrhenius não podem ser medidos diretamente, mas podem ser obtidos através de dados experimentais da taxa de reação em diferentes temperaturas.

A Figura 2 auxilia na compreensão de como o procedimento é realizado. Os dados experimentais da taxa de uma reação em função da temperatura são dispostos em um gráfico semilogarítmico e devem apresentar um comportamento que pode ser descrito por uma reta.

A tangente do ângulo α ilustrado na Figura 2 é equivalente à $-E_a/RT$, o coeficiente angular da reta descrita pelo logaritmo da taxa de reação dada pela equação de Arrhenius, conforme representado pela Equação 7. O coeficiente linear é obtido extrapolando-se a reta para o limite em que $T \rightarrow \infty$ e equivale ao fator pré-exponencial.

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

Como a equação de Arrhenius foi capaz de explicar a grande maioria dos dados disponíveis sobre taxas de reações em diferentes temperaturas, começou-se a tentar compreender a conexão entre seus parâmetros e o que ocorria microscopicamente em um processo reativo. Nas próximas duas seções, será discutida a evolução do significado do fator pré-exponencial e da energia de ativação, respectivamente.

1.3.1.1.1. Fator pré-exponencial

O parâmetro A, chamado mais comumente de fator pré-exponencial, inicialmente tratava-se de uma constante de integração. A teoria de colisões de Lewis e Trautz propôs que a taxa de reação deveria ser o produto do número de moléculas ativadas pela frequência com que essas colidiam. A partir daí, esse parâmetro passou a ser chamado, também, de fator de frequência¹³.

De acordo com essa teoria, para um gás contendo moléculas consideradas como esferas rígidas, A e B, o número de colisões, Z_{AB} , seria dado pela Equação 8:

$$Z_{AB} = N_A N_B d_{AB}^2 \left(8\pi kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

em que N_A e N_B são o número de moléculas do gás por unidade de volume, d_{AB} a soma dos raios de A e B , m_A e m_B as respectivas massas e k a constante de Boltzmann.

O número de colisões multiplicado pelo fator $e^{-E/RT}$ da equação de Arrhenius, dividido pelo termo $N_A N_B$ e multiplicado por L , o número de Avogadro, descreveria a taxa de reação, no S.I, como na Eq.9:

$$k = L d_{AB}^2 \left(8\pi kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-E}{RT}} \quad (9)$$

O fator pré-exponencial na Equação 9 é o chamado fator de frequência de colisões ou, mais comumente, fator de frequência.

Bodenstein¹⁴ verificou que o fator de frequência para a reação entre hidrogênio e iodo tinha o valor de $10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, que foi encontrado para várias outras reações simples em fase gasosa e, inclusive, em solução. Porém, a existência de um grande número de reações em que o fator de frequência calculado diferia consideravelmente daquele obtido experimentalmente levou a um descrédito da teoria¹⁵.

Assim, surgiu a necessidade de revisão em seus fundamentos, uma vez que a consideração de moléculas como esferas rígidas mostrou-se insuficiente na descrição de taxas de reações. Apesar disso, sua importância permanece indiscutível por ter sido a primeira a propor uma forma para o fator pré-exponencial.

O fator de frequência, definido pela teoria de colisões, foi ainda utilizado por La Mer¹⁶, que propôs a descrição da taxa de reação conforme a Equação 10:

$$k = Z e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (10)$$

em que Z é o fator de frequência de colisão e ΔG^\ddagger a energia livre de Gibbs de ativação.

Essa proposta surgiu pouco antes da teoria do estado de transição e apresenta uma formulação próxima a esta, porém ao considerar um equilíbrio (tal como feito por Arrhenius no processo de inversão da sacarose), surgia uma inconsistência, uma vez que para que a equação representasse corretamente a constante de equilíbrio era necessário que os fatores de frequência dos processos direto e inverso fossem iguais, o que não acontecia.

Kohnstamm, Scheffer¹⁷ e Brandsma¹⁸⁻²⁰, entre os anos de 1911 e 1929, desenvolveram importantes ideias que também iam ao encontro da teoria do estado de transição.¹³ Eles consideraram que a constante de equilíbrio, K_c , de uma reação poderia ser expressa conforme a Equação 11:

$$\ln K_c = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (11)$$

em que ΔG° é a variação na energia livre de Gibbs padrão. Seguindo o mesmo raciocínio feito por Arrhenius, consideraram um equilíbrio e definiram a constante de equilíbrio como a razão entre a taxa da reação direta e inversa e chegaram à Equação 12:

$$\ln k_d - \ln k_i = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (12)$$

de onde se concluiu que a expressão geral para o logaritmo da taxa de reação deveria ter como forma geral a Equação 13:

$$\ln k = \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} + C \quad (13)$$

em que C é uma constante.

Assim, para qualquer reação, a taxa de reação poderia ser escrita conforme a Equação 14:

$$k = \nu^\ddagger e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} = \nu^\ddagger e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (14)$$

na qual ΔG foi substituído de acordo com a relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger são, respectivamente, a variação de entalpia e entropia entre o estado inicial e o estado intermediário e ν^\ddagger seria um fator idêntico para todas as reações, mas que permaneceu sem interpretação.

A teoria Arrhenius, apesar de apresentar uma ideia de fácil compreensão, possuía fundamentos teóricos pouco desenvolvidos. Mesmo se tratando de uma equação empírica, em que, portanto, não seria necessária uma associação entre seus parâmetros e significados físicos, a capacidade de descrição da maioria dos processos sobre os quais se possuía dados na época em que surgiu mostrou a necessidade de compreensão microscópica da cinética das reações.

Essa lacuna foi, em parte, preenchida pela teoria do estado de transição formulada por Eyring,²¹ em 1935, baseada na mecânica estatística e na termodinâmica, que propôs duas equações para a taxa de reação (Equação 15 e 16):

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{\frac{-E}{RT}} \quad (15)$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (16)$$

nas quais κ é ao coeficiente de transmissão, k_B é a constante de Boltzmann, h a constante de Planck, Q^\ddagger é a função de partição do estado de transição, Q_A e Q_B as funções de partição de reagentes e produtos, respectivamente.

Em relação ao fator pré-exponencial, o grande feito dessa teoria foi estabelecer uma fórmula para este e, diferentemente da teoria de Arrhenius, com uma dependência explícita da temperatura.

Herschbach e colaboradores²² realizaram cálculos para o fator pré-exponencial de doze reações bimoleculares em fase gasosa considerando diferentes metodologias. Ao comparar os valores experimentais, ou seja, aqueles obtidos através da equação de Arrhenius, com os calculados pela teoria do estado de transição observaram que, com algumas exceções, havia uma boa concordância.

Num sentido mais amplo, a teoria do estado de transição foi responsável por permitir o cálculo da taxa de reação, mas ainda hoje possui limitações computacionais que impedem que seja aplicada a sistemas complexos. Apesar disso, fornece importantes informações sobre os possíveis caminhos reacionais, prestando grande auxílio na compreensão de como uma reação ocorre.

A ideia de um fator pré-exponencial dependente da temperatura já havia sido introduzida em 1893 por Koj. Sua equação é conhecida atualmente como Arrhenius modificada, mas também não possui significado físico associado a todos os seus parâmetros.

Apesar da discussão sobre o fator pré-exponencial existente em diversas teorias cinéticas, em se tratando da aplicação da equação de Arrhenius, ele permanece sem um significado físico na maioria dos casos porque, mesmo com a existência da teoria do estado de transição que fornece, efetivamente, bases teóricas para a compreensão da cinética de reações, existem sistemas onde é difícil, senão impossível, uma compreensão detalhada sobre as reações que ali estão ocorrendo.

Ainda assim, é possível o desenvolvimento de uma metodologia que meça a taxa de uma determinada reação. Nesses casos, o tratamento através da teoria do estado de transição seria inviável, mas, de posse dos dados experimentais referente à taxa com que a reação em questão ocorre, é possível obter algumas informações, o que pode ser feito através da equação de Arrhenius. A interpretação do fator pré-exponencial é, ainda, bastante incipiente em grande parte das aplicações, sendo a energia de ativação o parâmetro mais discutido.

1.3.1.1.2. Energia de Ativação

De acordo com Arrhenius¹¹, a energia de ativação seria a energia necessária para transformar as moléculas de sacarose em sua forma ativada. De uma maneira mais geral, é interpretada como a diferença de energia existente entre o estado de transição e os reagentes, que está esquematicamente representada na Figura 3.

O valor dessa energia pode ser obtido através do coeficiente angular da reta que descreve o comportamento dos valores experimentais da taxa de reação, dado pela Equação 17:

$$\tan \alpha = \frac{-E_a}{RT} \quad (17)$$

Essa definição pode ser escrita, de uma maneira mais geral, como:

$$E_a = -R \frac{d \ln(k)}{d(1/T)} = RT^2 \frac{d \ln(k)}{d(T)} \quad (18)$$

O conceito de energia de ativação²³ foi bastante discutido à medida que as teorias cinéticas foram se desenvolvendo. Inclusive, a facilidade de compreensão de sua associação à barreira de energia a ser ultrapassada para que fosse possível o prosseguimento da reação foi um dos responsáveis pela popularização da teoria de Arrhenius. Uma reflexão sobre seu significado faz-se necessária, uma vez que os conceitos envolvidos nas diferentes teorias cinéticas vêm sendo assumidos como idênticos, e, apesar de estarem relacionados, são diferentes.

Pacey²⁴ publicou um artigo didático que torna bastante clara a diferença entre conceitos como energia de ativação de Arrhenius, entalpia de ativação, entre outros, através do estudo da reação em fase gasosa $D + H_2 \rightarrow DH + H$, considerando a teoria do estado de transição.

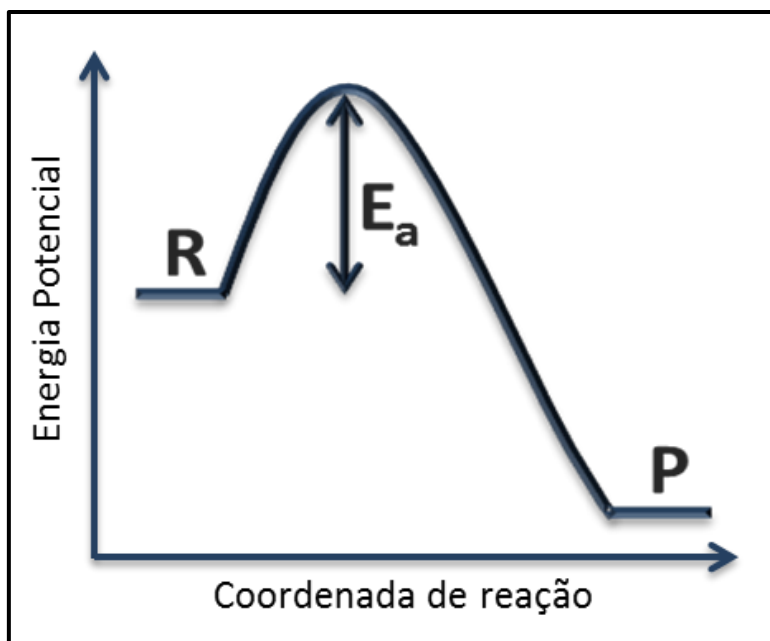


Figura 3. Representação esquemática da variação de energia durante uma reação química, em que R é a energia potencial dos reagentes e P dos produtos. E_a é a energia de ativação necessária para que a reação ocorra no sentido $R \rightarrow P$.

A Figura 4 representa graficamente os diferentes conceitos: o primeiro patamar (em vermelho) do lado esquerdo representa a energia potencial dos reagentes, a energia mínima dos três átomos reagentes caso seus núcleos fossem considerados fixos. Nessa situação, os átomos de hidrogênio da molécula de H_2 estariam separados por sua distância de equilíbrio e o átomo de deutério estaria a uma distância infinita.

No primeiro patamar do lado direito encontra-se a energia potencial do complexo ativado, o ponto de mais alta energia no caminho reacional de mínima energia.

As energias vibracionais do ponto zero (1 e 7) estão mostradas no segundo patamar de ambos os lados, para os reagentes do lado esquerdo e para o complexo ativado do lado direito. A diferença da *energia potencial + energia do ponto zero* dos reagentes entre reagentes e complexo ativado é a barreira de energia corrigida pela energia do ponto zero.

As regiões coloridas pretendem representar uma distribuição térmica de energia com o intuito de demonstrar que a energia de reagentes e complexo ativado é alterada pela variação de temperatura.

ΔE_T^\ddagger é a chamada energia de ativação interna e refere-se à diferença entre a energia térmica do complexo ativado e dos reagentes a 300K. E_a é a

energia de ativação de Arrhenius que, a partir da sua definição geral dada pela Equação 17, foi considerada como a energia interna de ativação adicionada do termo RT .

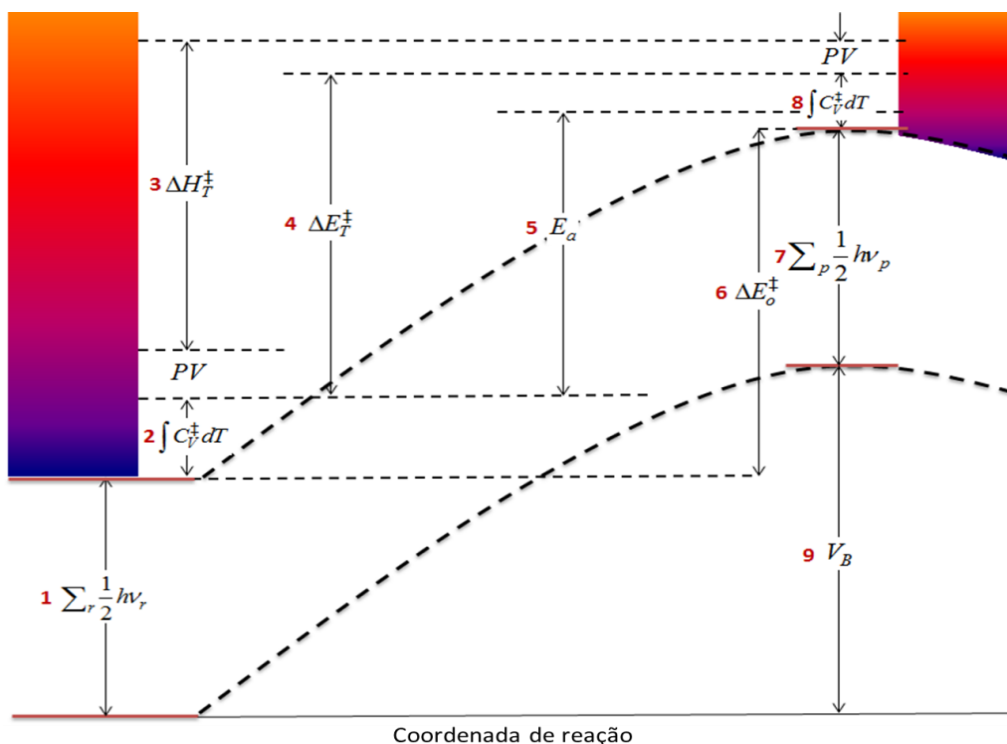


Figura 4. Comparação entre diversos conceitos de energia de ativação. ΔH_T^\ddagger é a entalpia de ativação e, para essa reação, seu valor é de $7,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$; ΔE_T^\ddagger é a energia interna de ativação a 300K e seu valor é de $7,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$; V_B é a barreira de energia potencial e seu valor é de $9,68 \pm 0,12 \text{ kcal.mol}^{-1}$; ΔE_o^\ddagger é a altura da barreira de energia corrigida pela energia do ponto zero, $8,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$; E_a é a energia de ativação de Arrhenius e seu valor experimental é $6,55 \pm 0,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$.^c

Através desse estudo, pode-se observar que os conceitos de energia de ativação estão relacionados, mas não são numericamente idênticos. É importante notar, em especial, que o valor energia de ativação de Arrhenius difere consideravelmente do valor da barreira de energia encontrado através da teoria do estado de transição. Observando a Figura 4, vê-se claramente que essas duas grandezas não representam o mesmo conceito, embora sejam frequentemente confundidas.

Outro ponto de discussão levantado já há bastante tempo trata do

^c Figura adaptada do artigo PACEY, P.D., Changing conceptions of Activation Energy, *Journal of Chemical Education*, **1981**, 58, 612-614.

significado da energia de ativação em processos onde se observa a existência de mecanismos concorrentes²⁵.

Uma vez que um mecanismo interfere no curso natural do outro, mesmo que os dois mecanismos sejam do tipo Arrhenius (isto é, que o gráfico de $\ln k$ vs T^{-1} de cada um seja linear), um gráfico $\ln k$ versus T^{-1} do processo global pode apresentar desvios ao comportamento linear previsto por Arrhenius.

Isso ocorre porque suas taxas de reações são afetadas uma pelo mecanismo da outra e, conseqüentemente, os parâmetros obtidos a partir desses dados, tanto o fator pré-exponencial quanto a energia de ativação, não representarão nem uma nem outra reação.

Como alternativa, surgiu o conceito de energia de ativação aparente, E_{aa} , que aparece em vários artigos de maneira análoga à energia de ativação proposta por Arrhenius, porém, nesses casos, trata-se de sistemas complexos em que não se sabe exatamente que mecanismos são dominantes à medida que se varia a temperatura.

Esse conceito surge também relacionado a processos que apresentam desvios da teoria de Arrhenius. De acordo com esta, a energia de ativação seria independente da temperatura, porém a existência de um desvio do comportamento por ela previsto implica uma dependência térmica da energia de ativação e a necessidade de introdução de um novo conceito.

Assim, a energia de ativação aparente é obtida através de dados experimentais da mesma forma que a energia de ativação de Arrhenius, através da Equação 17, com a diferença de que a E_{aa} é dependente da temperatura.

Ainda nesse sentido, criou-se o conceito de energia de ativação efetiva, proposto por Vyazovkin²⁶, que segue a mesma ideia da energia de ativação aparente, porém seu trabalho se concentra, especialmente, na aplicação de teorias cinéticas para reações sólidas.

O autor justifica a proposição de um novo termo devido à associação automática da energia de ativação à energia livre ou entalpia de ativação, que pode ser correta para reações em fase gasosa, mas que possui um significado físico muito mais complexo para reações em fase líquida e sólida.

A origem e os fenômenos que podem levar à desvios da teoria de

Arrhenius e, conseqüentemente, uma dependência térmica da energia de ativação, serão discutidos a seguir para uma melhor compreensão da motivação deste trabalho.

1.3.2. Desvios da teoria de Arrhenius

O surgimento da teoria de colisões e da teoria do estado de transição que propuseram expressões para a taxa de reações semelhantes à proposta por Arrhenius, já que ambas as propostas continham um termo exponencial dependente da temperatura, acabou fortalecendo esta última que, até a década de 50, era satisfatória para a grande maioria dos dados experimentais disponíveis para reações em fase gasosa²⁷, o principal campo de aplicação da teoria de colisões e do estado de transição.

Apesar disso, já no início do século XX, se sabia de condições em que o comportamento previsto pela equação de Arrhenius não deveria ser observado e começaram a surgir resultados que comprovavam esses desvios.

Norrish e Rideal,²⁸ em 1923, publicaram resultados do estudo da reação do hidrogênio com enxofre, que já havia sido estudada anteriormente por Hautefeuille, Pelabon e Bodenstein.

Devido a resultados controversos dos dois últimos autores e a possíveis erros experimentais, Norrish e Rideal propuseram um método de fluxo dinâmico, ilustrado na Figura 5.

Este permitiu chegar à conclusão de que a reação entre hidrogênio e enxofre abaixo do ponto de ebulição ocorreria por dois caminhos: uma reação homogênea entre o hidrogênio e o vapor de enxofre e uma reação heterogênea entre hidrogênio e enxofre líquido na interface das fases líquida e gasosa, a primeira predominando a temperaturas abaixo de 285° e a segunda em temperaturas acima desta.

Os experimentos foram conduzidos em duas diferentes pressões de H₂: 0,810 e 0,304 atm. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 6, sob a forma de log da taxa de reação versus T⁻¹, a chamada coordenada de Arrhenius.

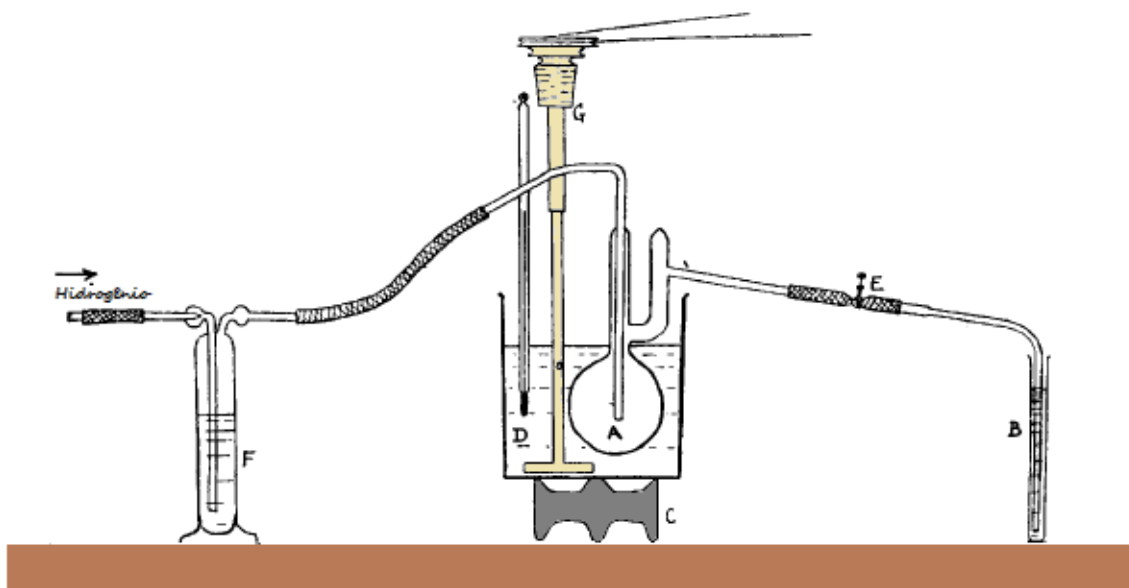


Figura 5. O aparato experimental usado por Norrish e Rideal. O hidrogênio purificado é seco passando através do reservatório de ácido sulfúrico (F) e então flui para o reservatório de enxofre (A) mantido a temperatura constante no banho de nitrato de sódio e potássio (D), agitado por (G). O sulfeto de hidrogênio formado é carregado pela coluna de gás e absorvido pela solução de potassa (B). A velocidade do sistema é medida estimando a quantidade de sulfeto de hidrogênio absorvido pela potassa em um determinado intervalo de tempo (a taxa de reação é expressa em gramas de H_2S formada por segundo) colorimetricamente. (C) é o suporte para o banho térmico (D) e (E) é o regulador do fluxo de gás.^d

Observando as duas linhas pontilhadas que representam o comportamento linear previsto por Arrhenius, conclui-se que a reação de hidrogênio e enxofre nas condições estudadas apresenta um claro desvio dessa teoria, já que os dados experimentais não podem ser linearmente descritos satisfatoriamente.

Esse exemplo ilustra um dos casos em que a teoria proposta por Arrhenius viria a falhar: uma reação em que um mecanismo domina em altas temperaturas e outro que seria dominante em baixas temperaturas, levando a um resultado global que não pode ser descrito pela equação de Arrhenius, mesmo que, tanto a reação homogênea quanto a heterogênea possam ser, se consideradas isoladamente, como pontuado por Hinshelwood.²⁹

Exemplos como esse começaram a se tornar cada vez mais frequentes à medida que o desenvolvimento de novas técnicas e o aprimoramento das já

^d A Fig.5 foi adaptada do artigo NORRISH, R.G.W, RIDEAL,E.K, LXXXII.-The Conditions of Reaction of Hydrogen with Sulphur. Part I. Direct Union, *Journal of Chemical Society*, **1923**, 123, 696-705.

existentes permitiu que reações rápidas fossem estudadas e que um grande intervalo de temperatura fosse coberto, além da diminuição dos erros experimentais. Dessa forma, novos resultados revelando desvios da teoria de Arrhenius puderam ser obtidos.

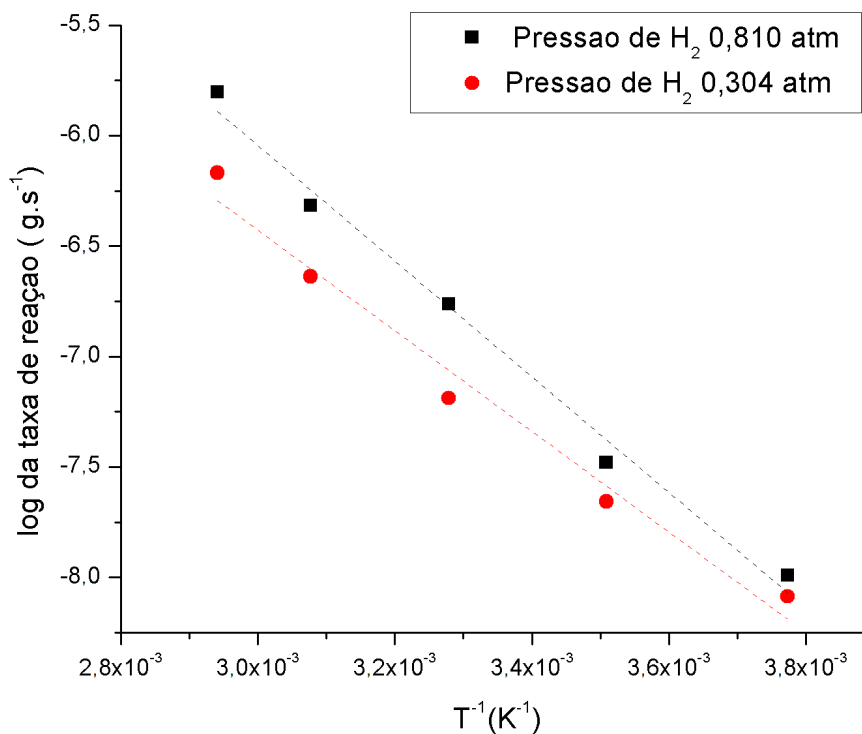


Figura 6. Taxas da reação entre hidrogênio e enxofre obtidas por Rideal e Norris para duas pressões de hidrogênio. A primeira, em preto, de 0,810 atmosfera e a segunda, em vermelho, de 0,304 atmosfera. As linhas pontilhadas mostram o comportamento linear previsto pela equação de Arrhenius, que não é observado.

Um dos primeiros artigos a avaliar os vários efeitos que levam a desvios do comportamento de Arrhenius, publicado por Hulett¹⁵, classifica-os em quatro diferentes categorias: efeitos do meio, efeitos quasi-termodinâmicos, efeitos mecânico-quânticos e efeitos diversos. Para uma melhor compreensão de suas implicações, eles serão discutidos separadamente a seguir.

1.3.2.1. Efeitos do meio

Os efeitos do meio foram avaliados a partir de alterações na energia de ativação, que foi considerada como uma função de vários termos que teriam diferentes dependências da temperatura.

Os termos foram inicialmente estudados por Ogg e Polanyi³⁰ e por Evans e Polanyi³¹, sendo: E_b relacionado às ligações químicas, que são esticadas ou encurtadas nas moléculas reativas para formação do estado de transição; E_r relacionado às forças de repulsão entre átomos não ligados espacialmente próximos; E_e referente às interações eletrostáticas entre os reagentes e E_s , um termo referente à solvatação dos reagentes e do estado de transição.

Esses fatores foram mais claramente discutidos por Caldin³²: em reações em fase gasosa, algumas relações foram encontradas entre a energia de ativação e a energia de dissociação das ligações formada em reações unimoleculares e entre a energia de ativação e a diferença entre a energia das ligações quebradas e formadas em reações radicalares.

Embora nenhuma relação tenha sido verificada em reações em solução, esse fator tem uma contribuição indiscutivelmente importante para a energia de ativação.

O fator relacionado à repulsão é difícil de estimar, como relatado pelo autor, além da significância de sua contribuição não ser um consenso. A importância das interações eletrostáticas, E_e , foi estudada por Bell³³ e por Hinshelwood, Laidler e Timm³⁴.

Através destes, se chegou à conclusão que a variação de energia pode ser correlacionada com os momentos de dipolo dos reagentes ou com o efeito indutivo dos substituintes, sendo assim um importante efeito para reações em solução.

Por fim, Caldin avaliou o efeito da reorganização das moléculas de solvente em torno das moléculas reagentes e pontuou dois aspectos dessa mudança.

O primeiro estava relacionado à dificuldade de aproximação entre moléculas solvatadas, fazendo com que uma energia seja gasta para remover pelo menos uma das moléculas de solvente que circunda a molécula de reagente para que a reação possa ocorrer. O segundo aspecto trata da solvatação do estado de transição, que pode causar restrições na sua mobilidade, afetando a energia de ativação.

Esse efeito pode ser avaliado pela variação na energia provocada pela mudança de solvente, que reflete uma alteração na energia necessária para

reorientar as moléculas de solvente quando se forma o estado de transição. Além disso, a temperatura também afeta as propriedades do solvente o que certamente afeta a energia de ativação aparente de reações em solução.

1.3.2.2. Efeitos quasi-termodinâmicos

Quando Arrhenius propôs sua equação a partir da equação de van't Hoff, considerou a diferença de energia entre as moléculas na forma ativa e na forma normal como independente da temperatura. Como essa dependência, de fato, existe, ela deve ser expressa de alguma forma na energia de ativação.

Partindo do desenvolvimento mecânico-estatístico da equação de Arrhenius feito por Tolman para reações bimoleculares, La Mer¹⁶ chegou à expressão dada pela Equação 19 que define a capacidade calorífica de ativação, ΔC_p^\ddagger :

$$\frac{dE_A}{dT} = \frac{1}{kT^2} \left\{ [\overline{e^2} - (\bar{e})^2] - [\bar{e}^2 - (\bar{e})^2] \right\} = \bar{C}_{j(act)} - \bar{C}_i = \Delta C_p^\ddagger \quad (19)$$

em que a quantidade $[\bar{e}^2 - (\bar{e})^2]$ representa a diferença entre a média do quadrado das energias de todas as moléculas e o quadrado da energia média de todas as moléculas.

Esse termo representa a capacidade calorimétrica parcial de todas as moléculas, que pode ser calorimetricamente medida e é aproximada pela capacidade calorífica parcial das moléculas não reagentes, \bar{C}_i .

Já o termo $[\overline{e^2} - (\bar{e})^2]$ representa a capacidade calorífica parcial das moléculas que reagem e é aproximado pela capacidade calorífica molal das moléculas reagentes, $\bar{C}_{j(act)}$.

A partir dessa equação, La Mer concluiu que desconsiderar a capacidade calorífica de ativação é injustificável e seria o mesmo que desconsiderar a participação da entropia no equilíbrio químico.

É importante ressaltar que a conclusão de La Mer implica considerar a energia de ativação como constante no intervalo partindo de 0 K até a temperatura máxima durante a realização de um experimento. De fato, em alguns experimentos, a energia de ativação pode ser constante no intervalo de

temperatura estudado e, por isso, a equação de Arrhenius é utilizada.

Em relação a dados experimentais de reações em fase gasosa que apresentem desvios da teoria de Arrhenius que promovessem uma discussão termodinâmica, Hulett¹⁵ relata que havia poucos resultados com acurácia suficiente para que os efeitos dos desvios fossem observados.

Além disso, a variação da capacidade calorífica de ativação é tanto menor quanto maior a proximidade entre reagentes e estado de transição, assim, um estudo dos efeitos das considerações termodinâmicas dissociado do efeito do solvente não foi apresentado

Para reações em solução, um conjunto de reações de hidrólise foi apresentado, nos quais a variação da energia de ativação com a temperatura é sempre negativa, justificada pela formação de um estado de transição mais polar que as moléculas reagentes. Os dados experimentais estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Reações de hidrólise em que a energia de ativação varia com a temperatura.^e

Reação	Solvente	E _a (cal.mol ⁻¹)	Intervalo de T (°C)	dE _a /dT (cal.mol ⁻¹ .grau)
Hidrólise do CH ₃ F	H ₂ O	21160	80-150	-67
Hidrólise do CH ₃ Cl	H ₂ O	22700	50-100	-52
Hidrólise do CH ₃ Br	H ₂ O	21425	35-100	-46,5
Hidrólise do CH ₃ I	H ₂ O	23100	50-100	-56,5
Hidrólise do CH ₂ Cl ₂	H ₂ O	25590	100-150	-59
Hidrólise do ButCl	H ₂ O	23350	0-25	-182
Hidrólise do C ₆ H ₅ .CH ₂ Cl	H ₂ O	21450	15-65	-40
Hidrólise do CH ₂ CHCH ₂ Cl	H ₂ O	22180	35-85	-50
Hidrólise do C ₆ H ₅ SO ₃ CH ₃	H ₂ O	21650	10-70	-33,4

O autor relata que, mesmo nos casos em que a variação da energia de ativação é grande, o efeito dessa variação num gráfico em coordenadas de Arrhenius é pequeno e só deve ser observado em experimentos com alta acurácia.

^e Tabela extraída do artigo HULLETT, J.R., Deviations from the Arrhenius Equation, *Quarterly Reviews*, **1964**, 18, 227-242.

1.3.2.3. Efeitos mecânico-quânticos

De acordo com a teoria de Arrhenius, para que uma reação ocorra, é necessário que as moléculas de reagente possuam energia suficiente para ultrapassar a energia de ativação, porém, de acordo com a mecânica-quântica, há a probabilidade de que o sistema reaja com uma energia inferior à da barreira de energia, fenômeno este conhecido como tunelamento.

A Figura 7 ilustra o efeito de tunelamento sofrido pela molécula de hidroximetileno para formar o formaldeído.³⁵ A molécula de hidroximetileno, produzida a partir do aquecimento do ácido glioxílico, foi mantida em um ambiente de argônio resfriado a 10K para que não houvesse energia térmica suficiente que permitisse o rearranjo que leva à formação do formaldeído.

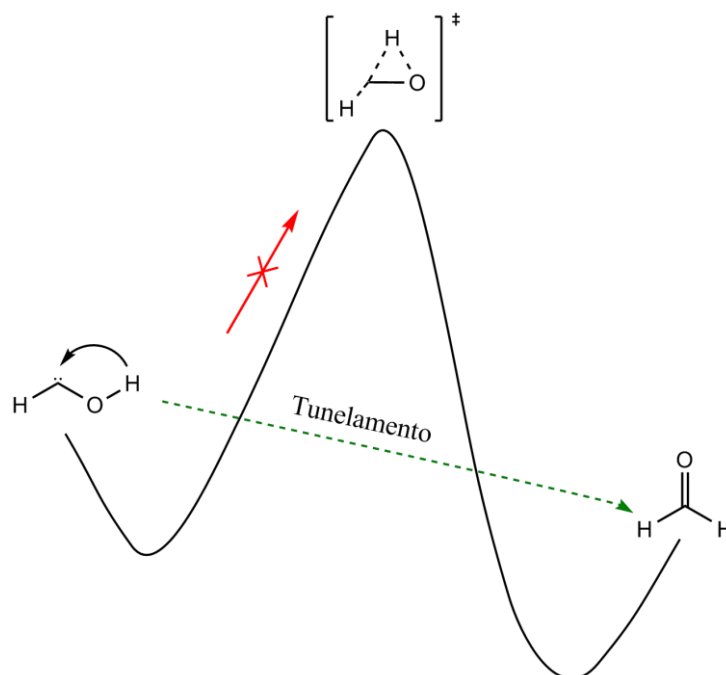


Figura 7. Formação de formaldeído a partir do tunelamento do átomo de hidrogênio através da barreira de energia passando do átomo de oxigênio para o átomo de carbono.

Apesar disso, mesmo sob condições bastante controladas, essa molécula foi detectada, o que foi atribuído ao efeito de tunelamento.

O efeito de tunelamento deve ser mais pronunciado e, portanto, observado num gráfico em coordenadas de Arrhenius na região de baixas temperaturas, onde se visualiza uma curvatura e é particularmente importante

em reações envolvendo transferência de prótons. Um exemplo desse efeito pode ser visto na seção 1.3.3.

1.3.2.4. Efeitos diversos

Além dos já mencionados anteriormente, uma série de outros fatores podem provocar desvios do comportamento previsto por Arrhenius. Uma consideração importante é a de que uma reação pode ocorrer por diferentes mecanismos em diferentes temperaturas, tendo cada um deles diferentes energias de ativação.

Assim, os dados experimentais dispostos em um gráfico em coordenadas de Arrhenius apresentarão uma curvatura. Em altas temperaturas, o mecanismo com maior energia de ativação será dominante e em baixas temperaturas ocorrerá o contrário, a reação com menor energia de ativação dominará.

O comportamento contrário será observado nos casos em que duas reações ocorrem consecutivamente com diferentes energias de ativação. A reação com menor energia de ativação domina em altas temperaturas e a de mais alta energia de ativação domina em baixas temperaturas. No ponto em que os dois processos possuírem a mesma taxa de reação será observada uma concavidade.

Se a concentração de um reagente formado em um pré-equilíbrio afetar a taxa de reação de um processo mais geral, uma curvatura no gráfico em coordenadas de Arrhenius deste será observada porque a constante do equilíbrio é afetada pela variação de temperatura.

Outro efeito que causa desvios do comportamento de Arrhenius é a dependência da taxa de reações biológicas da temperatura ótima do meio, nessa categoria se encaixam especialmente reações catalisadas por enzimas, que são inativadas acima de uma determinada temperatura e o efeito de catálise é abruptamente descontinuado.

Devido à inexistência de uma teoria cinética universal que seja capaz de explicar e descrever as observações experimentais disponíveis até o momento, principalmente os processos que apresentam desvios da equação de

Arrhenius, dois caminhos são possíveis: a proposição de novas teorias ou a proposição de modificações às teorias já existentes.

Dentro da segunda categoria encaixa-se o trabalho de Mundim e colaboradores⁸, em que foi proposta a chamada teoria de Arrhenius deformada que será apresentada a seguir.

1.3.3. Teoria de Arrhenius deformada

Baseando-se na definição de Euler para a função exponencial dada pela Equação 20:

$$\exp(x) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n} \right)^n \quad (20)$$

e utilizando-se de deformações algébricas³⁶, define-se a *função exponencial deformada* de acordo com a Equação 21:

$$\exp_d(x) \equiv [1 + dx]^{\frac{1}{d}} \quad (21)$$

que, no limite em que o número real $d \rightarrow 0$, coincide com a Equação 20.

Esta definição de função exponencial pode também ser obtida através da teoria termodinâmica não extensiva, na qual o parâmetro utilizado é denominado q , que corresponde a $1-d$.

Aplicando a definição dada pela Equação 21 à Equação 6, a definição da taxa de reação segundo Arrhenius, obtém-se uma generalização da equação de Arrhenius, que é expressa pela Equação 22:

$$k(T) \equiv A \exp_d \left(-\frac{\varepsilon}{RT} \right) = A \left[1 - d \frac{\varepsilon}{RT} \right]^{\frac{1}{d}} \quad (22)$$

no limite em que $d \rightarrow 0$, $\varepsilon \rightarrow E_a$ de onde conclui-se que a Equação 6 é um caso particular da Equação 22.

Da mesma forma que é feito com a equação de Arrhenius, utiliza-se o ajuste dos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros A , d e ε . Para

isso, toma-se o logaritmo da Equação 22, cuja expressão resultante é expressa pela Equação 23:

$$\ln k(T) \equiv \ln A + \frac{1}{d} \ln \left(1 - d \frac{\varepsilon}{RT} \right) \quad (23)$$

O logaritmo da constante de velocidade expresso dessa forma é capaz de descrever dados experimentais de reações em que num gráfico de $\ln k$ versus T^{-1} são obtidas, ao invés do comportamento linear, curvas com diferentes curvaturas, como ilustrado na parte superior da Figura 8.

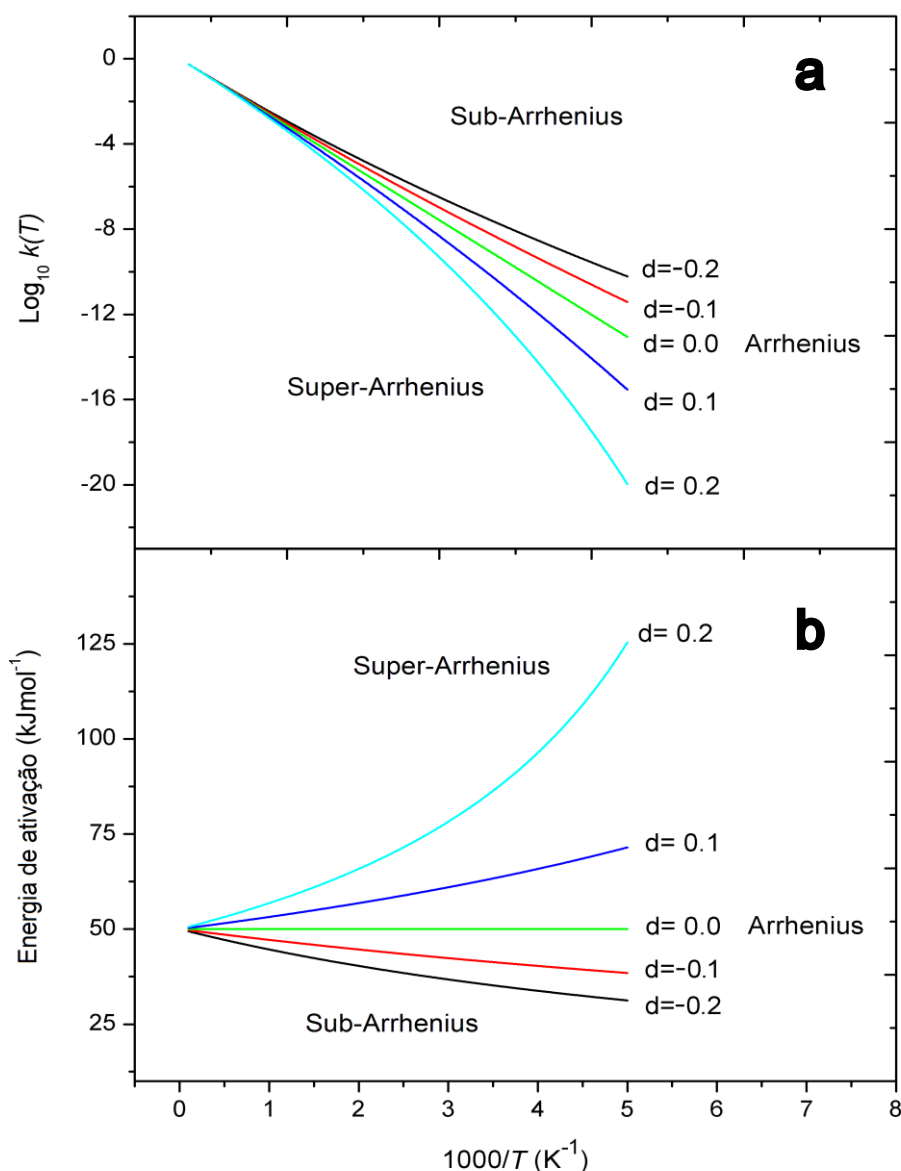


Figura 8. Dependência do logaritmo da constante de velocidade (a) e da energia de ativação (b) em relação ao inverso da temperatura e ao parâmetro d , descritas pela teoria de Arrhenius deformada.

A partir da definição geral de energia de ativação derivada do conceito de Arrhenius, dada pela Equação 18, aplicada à definição da constante de velocidade dada pela Equação 22, se obtém uma expressão para o que chamaremos de *energia de ativação deformada*, representada abaixo pela Equação 24:

$$E_d \equiv -\frac{d \ln(k)}{d(1/RT)} = \varepsilon \left(1 - \frac{d\varepsilon}{RT}\right)^{-1} \quad (24)$$

A energia de ativação, que pela definição de Arrhenius é considerada constante, passa a variar com a temperatura e com o parâmetro d de acordo com essa nova definição. Nesse caso, pode-se observar que uma variação na temperatura produz uma acentuada alteração nas curvas em que d é positivo, como é possível visualizar na parte inferior da Figura 8, onde está ilustrado o comportamento geral da função energia de ativação deformada num gráfico em coordenadas de Arrhenius.

Ainda nesse trabalho, são discutidos três exemplos de aplicação da teoria de Arrhenius deformada com o objetivo de demonstrar sua capacidade de descrever os resultados experimentais que apresentam desvios da teoria convencional de Arrhenius. Eles serão aqui apresentados para uma melhor compreensão da nova teoria.

O primeiro exemplo refere-se ao estudo da taxa de respiração das folhas de plantas da espécie *Camellia japonica*.^{37,38} O processo de respiração consiste na transformação de glicose e oxigênio em dióxido de carbono e água, através da reação global $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6H_2O + 6CO_2$ que ocorre na mitocôndria, organela em que se encontram as enzimas respiratórias.

Uma série de reações faz parte desse processo, mas através do conhecimento da taxa de respiração que é dada, por exemplo, pelo tempo que um determinado organismo leva para consumir uma quantidade fixa de oxigênio, pode-se obter informações importantes sobre processo geral que ocorre na mitocôndria.

Foi proposto um método de análise quantitativa através da espectrometria de massas em que uma quantidade fixa de folhas era disposta em um cilindro de aço conectado à um sistema de vácuo preenchido com uma

mistura de proporção 4:1 de nitrogênio-oxigênio. Esse cilindro era acoplado a um espectrômetro mantido em temperatura constante que detectava os sinais de oxigênio e dióxido de carbono, de onde se extraía as pressões parciais de ambos os gases^f, que permitia o cálculo da taxa de reação.

O segundo exemplo utilizado por Mundim e colaboradores foi o estudo da locomoção de micoplasmas^g, principalmente da espécie *Mycoplasma mobile*³⁹, que deslizam entre 2 e 4,5 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ em substratos sólidos como vidros, plásticos e sobre a superfície de células epiteliais em condições controladas, movidos pela energia gerada através da hidrólise de ATP.⁹

Essa locomoção é realizada através da interação de proteínas que protruem da membrana da bactéria, formando uma espécie de perna, e interagem com o substrato. A velocidade de locomoção mostrou-se dependente da temperatura e foi medida com o auxílio de uma câmera de vídeo.

O terceiro e último exemplo utilizado trata do cálculo mecânico quântico da taxa da reação de troca exotérmica entre átomos de flúor e moléculas de hidrogênio no intervalo aproximado entre 10 e 350K,⁴⁰ que permitiu a investigação dos efeitos quânticos que influenciam as reações em baixas temperaturas. Estas foram obtidas através de diversas superfícies de energia potencial (PES, do inglês *potential energy surfaces*) diferindo nos detalhes das aproximações da teoria do estado de transição utilizadas.

A Figura 9 apresenta as taxas das reações utilizadas por Mundim e colaboradores para demonstrar o sucesso da teoria de Arrhenius deformada em descrever diferentes processos reativos.

No primeiro gráfico, a taxa de consumo de oxigênio pelas folhas da espécie *Camellia japonica* apresenta um comportamento do tipo super-Arrhenius, sua variação está relacionada ao aumento da atividade catalítica com o aumento da temperatura. Os dados experimentais são adequadamente descritos pela d-Arrhenius, representada pela curva azul tracejada.

O segundo e terceiro gráficos mostram as taxas de locomoção da

^f Detalhes experimentais estão disponíveis nas referências 21 e 22. A primeira fornece medidas com $^{18}\text{O}_2$ e correlaciona o aumento da taxa de respiração à medida que a temperatura aumentava a um aumento da atividade catalítica

^g Micoplasma é o nome dado às bactérias do gênero *Mycoplasma*, que se diferem por possuir tamanho reduzido e parede celular flexível.

bactéria *Mycoplasma mobile* e da reação entre átomos de flúor e moléculas de hidrogênio, respectivamente.

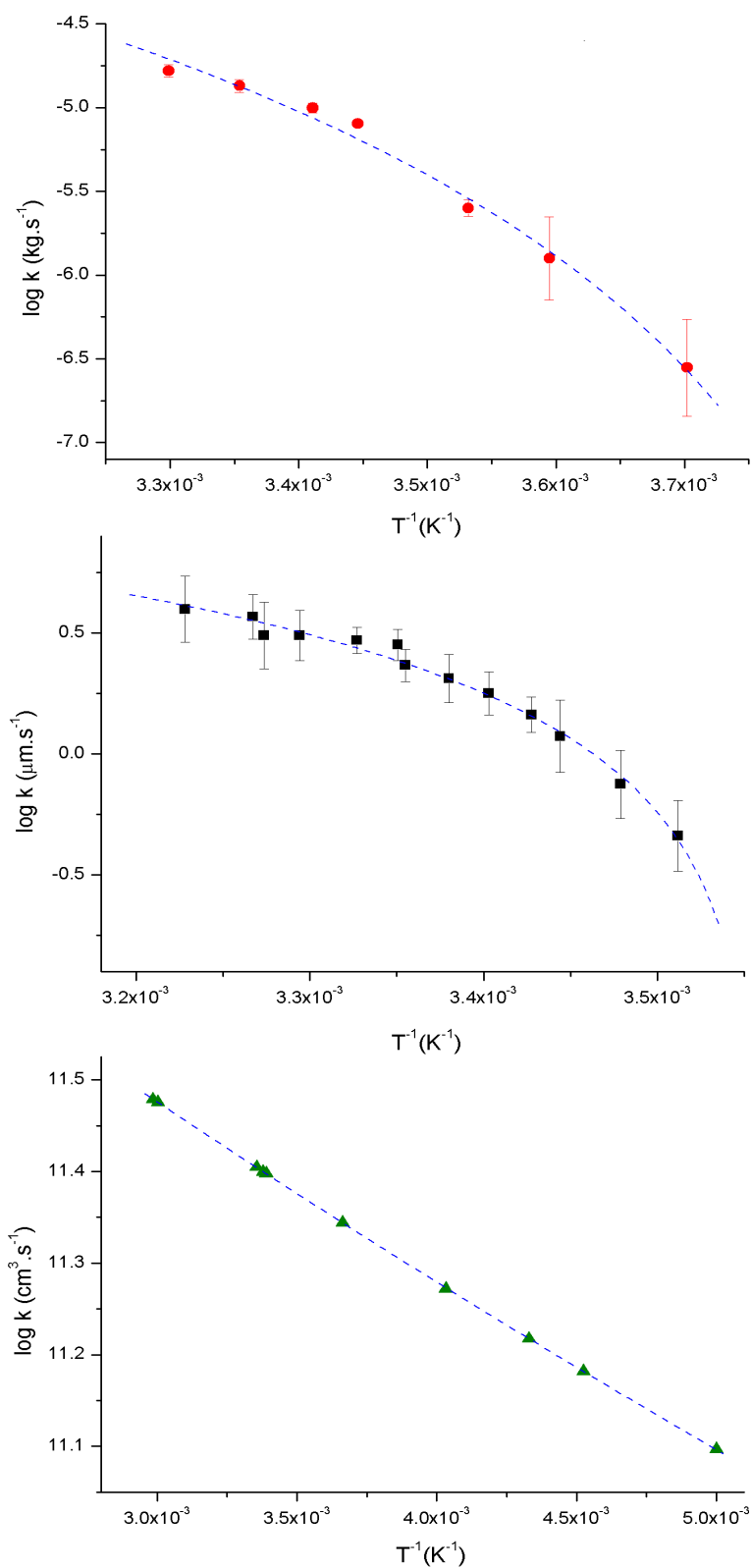


Figura 9. Taxas de reação da respiração de folhas (●), locomoção das bactérias do gênero *Mycoplasma mobile* (■) e da reação entre átomos de flúor e moléculas de hidrogênio (▲) apresentadas em coordenadas de Arrhenius. As curvas pontilhadas azuis representam um ajuste utilizando a equação de Arrhenius deformada.

No primeiro, novamente observa-se um comportamento do tipo super-Arrhenius, enquanto no outro ele é do tipo sub-Arrhenius. Embora a curvatura deste último seja bastante pequena, sua presença indica a influência de fenômenos quânticos em baixas temperaturas, em contraste com estudos prévios que não englobavam esse limite e demonstravam um comportamento linear da taxa da reação.

A curva tracejada em azul representa, assim como mencionado anteriormente, o ajuste dos dados utilizando-se a d-Arrhenius.

A Tabela 4 contém os parâmetros dos ajustes pela equação de Arrhenius deformada dos três exemplos citados acima.

Os três casos utilizados foram bem descritos com a teoria de Arrhenius deformada, mostrando sua capacidade de aplicação em diferentes processos.

Tabela 4. Parâmetros da d-Arrhenius dos exemplos utilizados por Mundim e colaboradores.

	Exemplo	D	ϵ (kJ.mol ⁻¹)	log A (kJ.mol ⁻¹)
●	Respiração das folhas da <i>Camellia japonica</i>	0,247	8593	-1,456
■	Locomoção da <i>Mycoplasma mobile</i>	0,881	2654	1,787
▲	Reação F+H ₂	-0,167	5119	12,175

Tendo em vista a versatilidade demonstrada pela teoria de Arrhenius deformada, sua utilização em processos que apresentem desvios da teoria de Arrhenius convencional é um caminho natural a ser explorado.

A dependência da temperatura das propriedades de transporte de líquidos iônicos não é adequadamente descrita pela equação de Arrhenius. Assim, proporemos a aplicação da nova teoria nesse contexto, especificamente à condutividade iônica.

Os problemas que serão estudados são diferentes daqueles discutidos por Mundim e colaboradores, já que a condutividade iônica não envolve um processo reativo, mas o transporte de cargas.

Os fatores mencionados na seção 1.3.2 que seriam responsáveis pelos desvios do comportamento previsto pela equação de Arrhenius não se

enquadram aqui, com exceção do quasi-termodinâmico, já que não há solventes ou reações químicas.

A condutividade iônica, em especial, sofre bastante influência por alterações na viscosidade e no coeficiente de difusão, mas essas não são propriedades do meio, como aquelas relatadas na seção 1.3.2.1, mas do próprio composto estudado.

O capítulo seguinte apresenta os resultados obtidos para a descrição da condutividade iônica de líquidos iônicos utilizando-se a teoria de Arrhenius deformada, que foi discutida anteriormente.

2 Aplicação da teoria de Arrhenius deformada a líquidos iônicos

2.1 Introdução aos líquidos iônicos

Líquidos iônicos podem ser definidos, em geral, como sais com ponto de fusão por volta dos 100°C e, mesmo com sua grande variação de polaridade e da capacidade de formação de ligações de hidrogênio, podem ser encontrados líquidos iônicos na faixa de 180K a 600K.⁹

Diferentemente de líquidos moleculares, devido à sua constituição apenas de íons, possuem características como estabilidade térmica, baixa inflamabilidade, boa condutividade iônica, etc., que os tornam extremamente atrativos em uma diversidade de aplicações. Além disso, há a possibilidade de combinação de diferentes ânions e cátions orgânicos e inorgânicos, permitindo que as propriedades do líquido iônico sejam ajustadas dependendo da escolha dos íons.

Os líquidos iônicos mais comuns são formados por um cátion orgânico assimétrico combinado com um ânion com carga deslocalizada, dessa forma a interação eletrostática entre eles é fraca, levando a um baixo ponto de fusão.

Entre os cátions podemos citar aqueles que contêm um anel heterocíclico nitrogenado, como piridínio, imidazólio e pirrolidínio e os cátions amônio, fosfônio, sulfônio, guanidínio. Já em relação aos ânions, o tetrafluoroborato, hexafluorofosfato e o bis(trifluorometil-sulfonil)imidato são bastante empregados. Os ânions fluorados são frequentemente utilizados porque diminuem a viscosidade ao reduzir as interações de van der Waals, devido às suas fortes ligações.

Em geral, os líquidos iônicos podem ser divididos em três grandes classes. A primeira refere-se aqueles formados por cátions orgânicos apróticos, que são, normalmente, combinados com pequenos cátions inorgânicos. A segunda é formada pelos líquidos iônicos em que o cátion é formado através da transferência de um próton de um ácido de Lewis para uma base de Lewis, como o TFSI formado a partir do HTFSI. A terceira, por fim, engloba aqueles compostos por cátions e ânions inorgânicos, com o LiAlCl₄-LiAlI₄.

Devido à grande diferença nas nomenclaturas utilizadas nas publicações, nesse texto será utilizada a seguinte convenção: os derivados dos cátions 1,3-dialquil-imidazólio serão abreviados por uma sigla com o padrão [αβ] em que α e β representam a primeira letra do nome da cadeia substituinte

com até 4 carbonos na posição 1 e 3, respectivamente. Se a cadeia possuir cinco ou mais carbonos, estes serão representados por n e indicados como C_n na sigla. A letra I representa o anel imidazólio, ilustrado na figura abaixo. A nomenclatura para os cátions semelhantes seguirá o mesmo padrão. As abreviações utilizadas para os ânions serão mencionadas ao longo do texto.

A Figura 10 ilustra como a numeração do cátion 1-butil-3-metilimidazólio, [BMI], é feita.

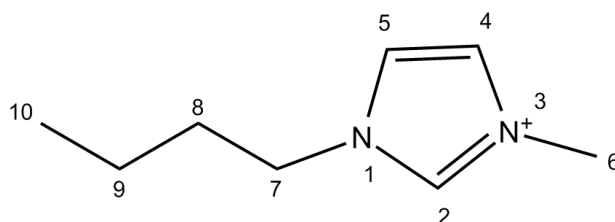


Figura 10. Numeração do cátion 1-butil-3-metilimidazólio exemplificando a nomenclatura usada para os derivados de cátions 1,3-dialquilimidazólio.

A Tabela 5 apresenta o ponto de fusão para diferentes sais e líquidos iônicos e ilustra como o ponto de fusão está intimamente ligado à estrutura do cátion e do ânion.

Nos três primeiros exemplos se pode ver que a variação do cátion provocou uma variação de mais de 730°C no ponto de fusão dos sais de cloreto, já nos três últimos observa-se que a variação do ânion foi responsável por uma variação de 87°C entre os pontos de fusão dos sais de 1-butil-3-metilimidazólio.

Tabela 5. Ponto de fusão de diferentes sais e líquidos iônicos

Substância	Ponto de fusão (°C)
NaCl	803
KCl	772
[BMI]Cl	65
[BMI]PF ₆	10
[BMI][TFSI]	-22

Os sais de cátions e ânions pequenos permitem uma organização estrutural rígida, cristalina e, conseqüentemente, eleva o ponto de fusão. O

aumento dos íons torna o empacotamento menos eficiente e conseqüentemente diminui o ponto de fusão.⁴¹

Antes do surgimento dos líquidos iônicos em temperatura ambiente (RTILs, do inglês *room temperature ionic liquids*), os sais fundidos não possuíam grandes aplicações porque só eram obtidos em temperaturas elevadíssimas, tornando inviável sua utilização, além de serem altamente corrosivos.⁴² No final do século XX essa história sofreu uma grande mudança quando Paul Walden, em 1914, preparou o nitrato de etil-amônio, com temperatura de fusão de 12°C.

O primeiro grande estudo feito sobre RTILs foi realizado pelo grupo de Frank Hurley e Tom Weir, na década de 1940, que reagiam haletos de piridínio alquil e aril N-substituídos com cloretos e nitratos de metais e obtinham um líquido incolor usado em extrações eletroquímicas.⁴³

Os responsáveis pelo grande crescimento da pesquisa sobre RTILs surgiram na década de 1980: os sais de alquilimidazólio. Os primeiros a surgir eram baseados em cloroaluminatos de 1-etil-3-metilimidazólio, que se encontra em fase líquida em temperatura ambiente com composições de AlCl_3 entre 33 e 67 mol%. Esses LIs podem variar seu comportamento ácido-base dependendo da razão molar de seus componentes, o que os torna atrativos como meio reacional, porém a elevada reatividade do cloreto de alumínio com a água tornou sua utilização limitada.⁴⁴

Até essa época, o termo líquido iônico era utilizado para referir-se a uma grande classe de compostos, inclusive os sais inorgânicos fundidos e misturas desses. Mas, a partir daí, esse termo passou a ser utilizado mais comumente para descrever sais que se fundem abaixo ou próximo de 100°C e permanecem líquidos em um considerável intervalo de temperatura.⁹

Um novo estímulo para o avanço dessa área foi o descobrimento de líquidos iônicos estáveis ao ar e à água: compostos de imidazólio com ânions fracamente complexados,⁴⁵ sendo um dos mais famosos o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio.

A partir de então, os líquidos iônicos passaram a ter o interesse de várias áreas da química e de sua indústria devido à possibilidade de substituição dos solventes orgânicos convencionais, voláteis e muitas vezes

tóxicos, usados em síntese, catálise, separação e purificação,⁴⁶⁻⁵³ além da possibilidade de utilização como eletrólito na área de eletroquímica.

As propriedades essenciais de eletrólitos modernos e seguros são a não-volatilidade e boa condutividade iônica, necessárias para dispositivos eletrônicos. Essas características podem ser encontradas em um grande número de LIs. Por isso, estão disponíveis incontáveis estudos para sua aplicação em baterias, células eletroquímicas, células combustíveis, supercapacitores, etc.⁵⁴⁻⁶⁸

O campo dos líquidos iônicos é extremamente vasto, com uma estimativa de que existam por volta de 10^{18} possíveis líquidos iônicos, formados a partir da variação de cátions e ânions.⁹

Essa grande diversidade permite que suas propriedades sejam selecionadas ou ajustadas, mas escolher aquele que possui características interessantes para uma aplicação específica seria uma tarefa ainda mais complexa sem o conhecimento das propriedades e características físico-químicas.

Além dos estudos publicados em periódicos, existem dois bancos de dados com informações sobre propriedades físico-química de LIs: o Dortmund Data Bank,⁶⁹ com acesso licenciado e o IL Thermo,⁷⁰ com acesso disponível gratuitamente pelo site ilthermo.boulder.nist.gov.

As propriedades físico-químicas dos LIs são totalmente dependentes da estrutura dos cátions e ânions que os formam e, mesmo com a enorme quantidade de combinações possíveis, essa classe de compostos apresenta várias propriedades em comum, como pressão de vapor negligenciável, boa estabilidade térmica, larga janela eletroquímica, alta condutividade, elevado poder calorífico, viscosidade controlável, etc.

O processo de ajuste das propriedades de um LI é feito assumindo-se que estas são correlacionadas às suas características eletrônicas e estéricas.⁹

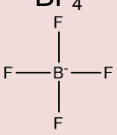
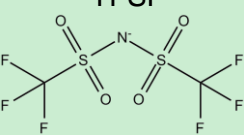
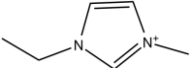
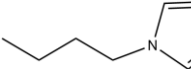
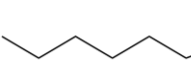
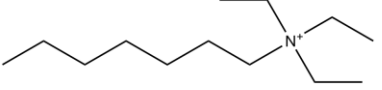
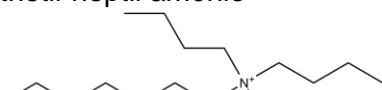
Um exemplo diferente daquele apresentado na tabela anterior está representado na Tabela 6, que mostra dados da condutividade iônica de vários líquidos iônicos variando-se a estrutura tanto do cátion quanto do ânion.

Nas primeiras três linhas, pode-se comparar a variação da condutividade iônica de seis líquidos iônicos baseados em cátions 1-alquil-3-

metil-imidazólio. Variando-se a linha, observa-se um aumento da cadeia substituinte da posição 1 do anel e uma gradativa diminuição dessa propriedade para os LIs formados pelos dois ânions situados nas duas ultimas colunas.

Nas duas últimas linhas encontram-se dois cátions bastante diferentes dos anteriores derivados do 1,3-dialquil-imidazólio, estes possuem condutividade iônica bastante inferior aqueles, e aumentando-se o tamanho das três cadeias ligadas ao heptil-amônio observa-se também a diminuição da condutividade iônica.

Tabela 6. Condutividade iônicas de diferentes líquidos iônicos baseados em cátions 1,3-dialquil-imidazólio e heptil-amônio e nos ânions tetrafluoroborato e bis(trifluorometilsulfonyl)imida a 298K em S.cm⁻¹.

		Ânions	
		BF ₄ 	TFSI 
Cátions	 [EMI]	1,4 ^[71]	0,912 ^[72]
	 [BMI]	0,35 ^[71]	0,406 ^[72]
	 [C ₆ MI]	0,123 ^[73]	
	 trietil-heptil amônio		0,051 ^[74]
	 tributil-heptil amônio		0,016 ^[74]

Os números entre colchetes indicam a referência de onde foram extraídos os dados.

Os LIs são substâncias que formam ligações de hidrogênio e possuem fortes e complexas interações interiônicas, que tornam difícil a previsão de suas propriedades. Nesse trabalho, a condutividade iônica dessa classe de compostos será tratada, em especial, utilizando-se a teoria de Arrhenius deformada.

2.1.1 Condutividade iônica

A condutividade iônica é uma medida da habilidade de uma substância ou material de transportar cargas. Tendo em vista que são compostos somente de íons, seria de se esperar que os LI tivessem elevadas condutividades.

Essa suposição não é verificada na prática, uma vez que, além do número de íons, ela também é dependente de sua mobilidade, que, no caso dos líquidos iônicos, é reduzida pelo tamanho de seus componentes e pelas interações entre eles.⁶⁵

Nos líquidos iônicos as moléculas constituintes, os íons, não são separadas por moléculas de solvente, por isso eles estão sempre em contato através de interações íon-íon, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio.

Os valores de condutividade iônica de RTILs, σ , variam entre 0,1 e 18 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,⁷⁵ muito menores que a condutividade de soluções aquosas de eletrólitos convencionais, como a de KOH com 29,4% de água, cuja condutividade é da ordem de 500 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Essa propriedade sofre influência direta da viscosidade, η , expressa através da regra de Walden, em que o produto da condutividade molar pela viscosidade é uma constante. Assim, quanto maior a viscosidade, menor a condutividade, levando-nos a concluir que fatores importantes para uma propriedade são também determinantes para a outra.

Tratando os líquidos iônicos como eletrólitos clássicos, é possível compreender alguns fatores e porque eles influenciam na condutividade. O movimento dos íons está relacionando ao coeficiente de difusão, D , pela equação de Nernst-Einstein, Equação 28, que descreve a condutividade molar, Λ :

$$\Lambda = \frac{z^2 L e_0^2 D}{k_B T} \quad (28)$$

em que z é a carga do íon, e_0 a carga elementar, L o número de Avogadro, k_B a constante de Boltzmann.

A equação de Stokes-Einstein (Equação 29) relaciona o coeficiente de difusão à viscosidade, η , considerando um modelo de espécies esféricas de

raio r ,

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad (29)$$

Combinando-se as duas equações e substituindo a condutividade molar, Λ , pela condutividade iônica, σ ($\sigma = \Lambda N_A / NV$, em que N/N_A é uma maneira conveniente de escrever o número de mols de íons presente no volume V), tem-se a Equação 30:

$$\sigma = \frac{z^2 e_0^2 N}{6V \pi r \eta} \quad (30)$$

de onde conclui-se que, para um solução eletrolítica clássica, a condutividade é proporcional ao número de íons, N , e inversamente proporcional à sua viscosidade, η .

Porém, lembrando que os líquidos iônicos são inteiramente compostos de íons, os íons de carga oposta podem estar próximos o suficiente para formar agregados estáveis neutros, levando-os a não contribuir para a condutividade, o que torna difícil a definição do número de transportadores de carga efetivo.

Experimentalmente as medidas de condutividade iônica são obtidas por dois métodos: a condutimetria e a espectroscopia de impedância.

O princípio da condutimetria é o monitoramento da resistência do meio, que é feito através da imersão de duas placas, de área A e separadas por uma distância d , às quais se aplica uma diferença de potencial E , responsável por induzir a passagem de uma corrente elétrica devido à diferença de potencial gerada no meio. Essa corrente é constituída através da migração dos íons para as placas com cargas opostas à destes.

A resistência do meio é dada pela Equação 30, a segunda Lei de Ohm:

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (30)$$

em que R é a resistência, dada em ohms(Ω), ρ é a resistência específica ($\Omega.m$) e o termo $\frac{d}{A}$ é a constante de célula, determinado experimentalmente através de uma solução padrão.

As medidas são feitas, geralmente, com corrente alternada (AC), para evitar complicações, como o consumo de íons no eletrodo que leva à uma queda da condutividade, por exemplo.

Alterando-se a polaridade dos eletrodos em uma dada frequência, estes vão atrair e repelir os íons em um intervalo de tempo definido. O movimento dos íons na direção oposta ao eletrodo, quando estão sendo repelidos, e na direção do eletrodo, quando estão sendo atraídos, constitui, na prática, uma corrente alternada se propagando no meio.

O inverso da resistência é a condutividade, que pode ser expressa na unidade $\Omega^{-1}.m^{-1}$, mas geralmente os dados experimentais de líquidos iônicos utilizam a unidade siemens ($S = \Omega^{-1}$) por centímetro ($S.cm^{-1}$) ou milisiemens por centímetro ($mS.cm^{-1}$).

O método mais utilizado nos estudos que serão aqui empregados para a descrição da condutividade através da d-Arrhenius foi a espectroscopia de impedância.

Simplificadamente, essa técnica consiste em colocar a amostra entre dois eletrodos, aplicar uma tensão alternada do tipo senoidal, geralmente, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em um intervalo de frequência e temperatura.

Em um circuito AC, há outros elementos que oferecem resistência à passagem de corrente além dos resistores: os capacitores e indutores, cujas resistências são denominadas de reatância. A soma de resistências e reatâncias é a impedância, um conceito mais geral que a resistência, que leva em consideração diferenças de fase.

A impedância, Z , pode ser escrita como $Z = Z' + Z''$, em que Z' é a parte real e Z'' a parte imaginária e pode ser representada num plano vetorial. Na forma polar, pode ser escrita como $Z(\omega) = |Z| \exp(j\omega)$, em que $\exp(j\omega) = \cos(\phi) + j \sin(\phi)$, sendo ϕ o ângulo de fase e j o número imaginário.

Os gráficos da parte real e imaginária em função da frequência são o espectro de impedância do dispositivo, formado pela amostra e os dois eletrodos, a partir do qual se obtém várias propriedades relativas tanto ao material quanto à interface material/eletrodo.⁷⁶

A partir dos dados de impedância, o sistema pode ser modelado como um circuito equivalente, constituído de resistores e capacitores. Dessa forma, é possível obter a capacitância e a resistência da amostra, que é o inverso da condutividade, como descrito pela Equação 30.

A dependência da temperatura da condutividade iônica de líquidos iônicos, como ressaltado na seção anterior, não é bem descrita através da equação de Arrhenius.

Isso ocorre porque, para que sejam líquidos em temperatura ambiente, a temperatura de fusão dos líquidos iônicos deve ser próxima da temperatura de transição vítrea, T_g , que geralmente se observa no intervalo entre a T_g e $1,5 T_g$, o chamado regime de baixas temperaturas, e exibem um comportamento do tipo super-Arrhenius para a maioria das propriedades de transporte.⁷⁷

Geralmente, utiliza-se a equação de Vogel-Tammann-Fulcher,⁷⁸⁻⁸⁰ que aparece em diferentes formas dependendo do autor, mas é comumente dada pela Equação 31

$$\sigma = A e^{\frac{-B}{T-T_0}} \quad (31)$$

Nesta equação, T_0 é a temperatura de transição vítrea ideal, interpretada como a temperatura em que se inicia o fluxo viscoso e A e B são parâmetros de ajuste.

A equação de VFT, assim como a equação de Arrhenius, descreve a condutividade através de uma exponencial, mas utilizando um parâmetro adicional. Nesse trabalho, é proposta uma nova forma de dependência através da d-exponencial, conforme a Equação 32:

$$\sigma(T) = A \exp_d\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right) = A \left[1 - d \frac{\varepsilon}{RT}\right]^{\frac{1}{d}} \quad (32)$$

As seções que se seguem apresentam os resultados obtidos com a aplicação da teoria de Arrhenius deformada na descrição do comportamento da condutividade iônica de líquidos iônicos à medida que se varia a temperatura.

2.2 Metodologia

A primeira etapa do estudo consistiu na seleção dos casos experimentais a serem tratados. Em geral, as informações referentes à condutividade iônica são apresentadas na forma de gráficos do logaritmo da condutividade iônica em função do recíproco da temperatura, as chamadas coordenadas de Arrhenius.

Na ausência de tabelas que fornecessem diretamente os dados experimentais, utilizou-se o programa Datathief⁸¹ para extrair as coordenadas dos pontos disponíveis nos gráficos.

A janela de trabalho deste programa está ilustrada na Figura 10. É necessário posicionar os três cursores - Ref0, Ref1 e Ref2 - nos eixos do gráfico do qual se quer extrair os dados e indicar suas coordenadas. A partir daí, posiciona-se o cursor azul claro sobre os pontos de interesse e então se extrai os pontos (*File>Export data*).

A etapa seguinte consistiu do ajuste da função d-Arrhenius sobre os dados experimentais de condutividade iônica obtidos. Nessa etapa, dois programas foram utilizados: Origin 7⁸² dIonicLiquids.⁸³

De posse dos dados do logaritmo da condutividade e da temperatura, o processo de ajuste era iniciado no dIonicLiquids,⁸³ o qual utiliza o método *Generalized Simulated Annealing (GSA)*⁸⁴.

O GSA é um método estocástico de otimização combinatória por termalização, ou seja, está associado a uma temperatura. Trata-se, na verdade, de um valor artificial que diminui gradativamente com o passar do tempo, impedindo a função custo (o modelo matemático utilizado para descrever o problema, também chamada de função objetivo) de ficar presa em um mínimo local ou em suas vizinhanças.

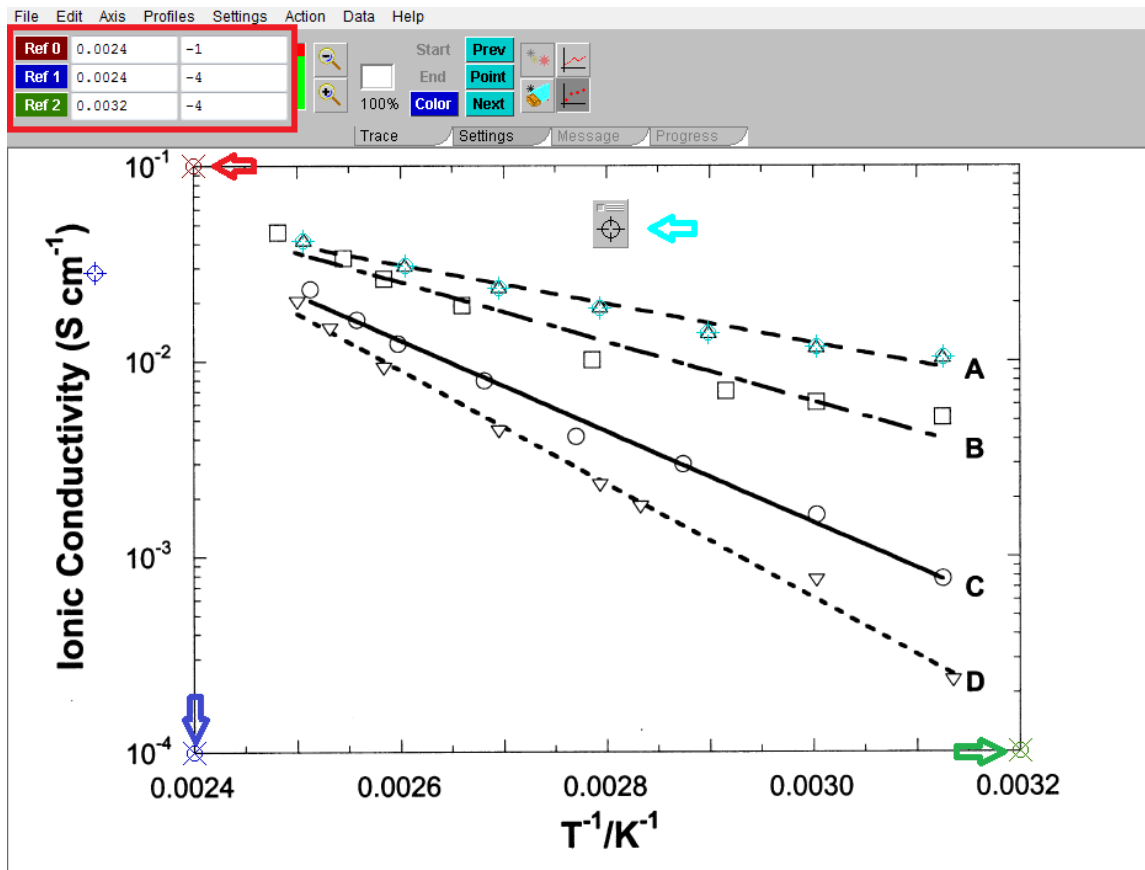
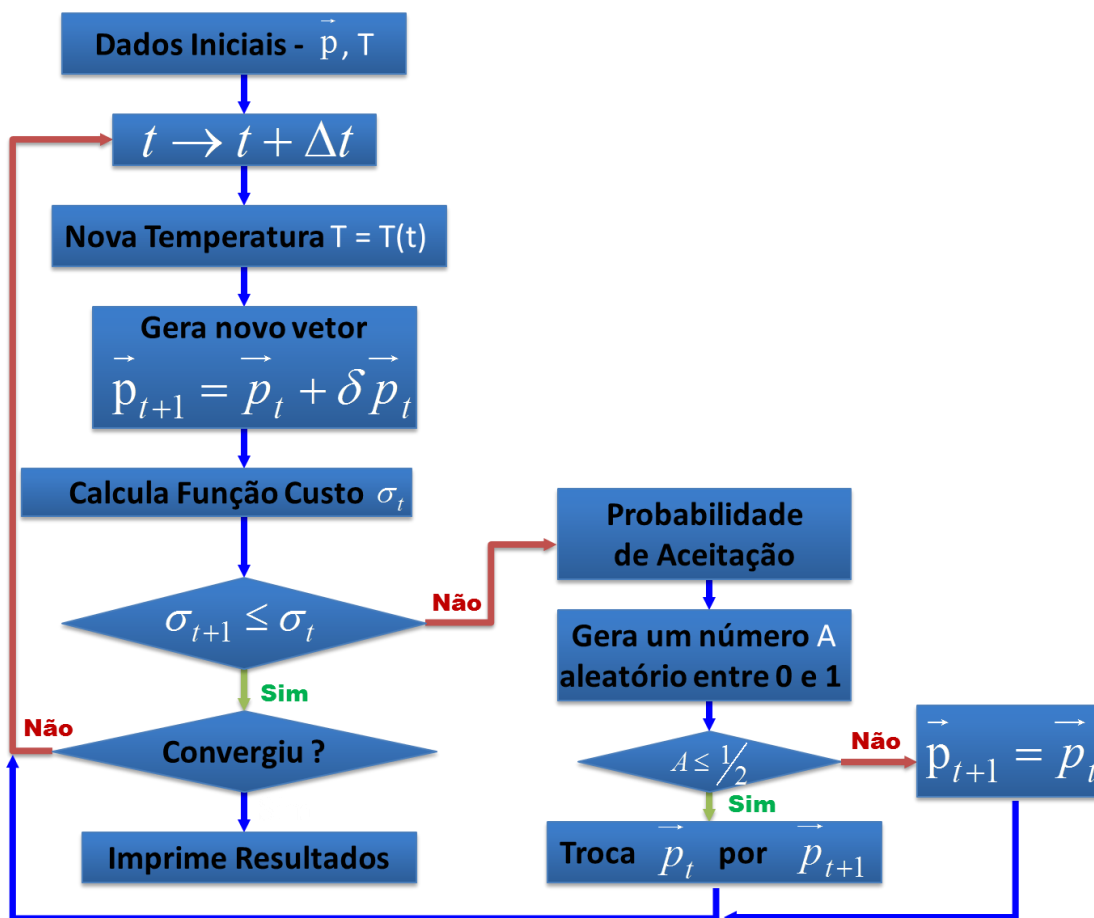


Figura 11. Tela de trabalho do programa Datathief. As setas em vermelho, azul e verde indicam os cursores Ref0, Ref1 e Ref2 (destacados pelo retângulo vermelho) posicionados sobre a coordenada que possuem no gráfico do qual os pontos serão extraídos. A seta azul claro indica o cursor que será posicionado sobre os pontos que se quer extrair, nesse caso, os da curva A indicada no gráfico.

O controle dessa temperatura é necessário para garantir que um mínimo global seja encontrado. Sua diminuição a um valor suficientemente pequeno garante que o método ficará confinado em uma região restrita a pequenas variações em torno do valor mínimo da função custo.

Três funções são muito importantes para a compreensão do método: a função distribuição de probabilidade de visitação, responsável pela geração dos parâmetros; função distribuição de probabilidade de aceitação, responsável por aceitar ou não os novos parâmetros gerados e a função de termalização, responsável pelo controle da temperatura local.

O processo de minimização pelo método GSA está resumido no Esquema 1.



Esquema 1. Fluxograma do algoritmo para o método GSA.^h

Neste, saltos que proporcionam a diminuição do valor da função custo sempre são aceitos e aqueles que promovem seu aumento podem ou não ser aceitos, casos em que dependerão da probabilidade de aceitação.

A minimização da função custo, $\sigma(\vec{p})$, ocorre com a geração de uma configuração aleatória p_{t+1} partindo de p_t . Com isso, calcula-se o novo valor da função custo. Se for menor ou igual ao anterior, a nova configuração será aceita.⁸⁵

Se o novo valor da função custo seja maior que o anterior, a aceitação dependerá do cálculo de uma probabilidade de aceitação, cujo objetivo é

^h O fluxograma adaptado no Esquema 1 foi adaptado do artigo Mundim, K. C.; Delavy, V. C.T. *Otimização Global de Processos Usando o Método Generalized Simulated Annealing* 2008, 2, 9–22

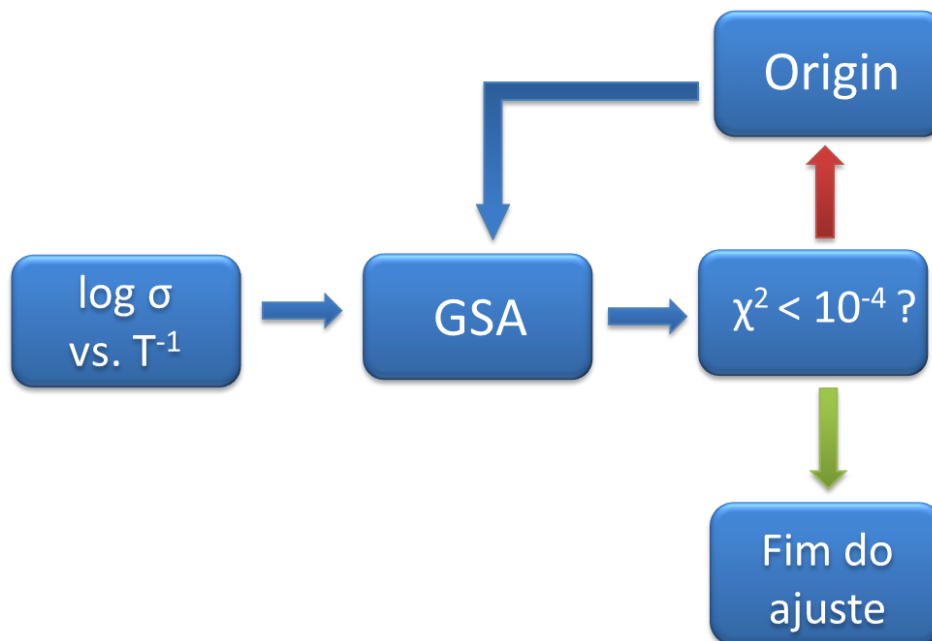
impedir que o sistema fique confinado em um mínimo local ou em suas imediações.

A função custo utilizada no processo de ajuste da condutividade iônica foi o chi-quadrado. Ela oferece uma medida da dispersão entre os valores dessa propriedade obtido através dos parâmetros gerados pelo algoritmo GSA para a d-Arrhenius e os valores experimentais e é definido por

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(\sigma_{e_i} - \sigma_{d_i})^2}{\sigma_{e_i}},$$
 em que σ_e indica o valor experimental, σ_d o valor

obtido através da d-Arrhenius, o índice i indica a medida referente a i -ésima temperatura em que a condutividade foi obtida e N é o número total de dados experimentais.

A metodologia foi resumida no Esquema 2, abaixo.



Esquema 2. Metodologia utilizada para aplicação da equação d-Arrhenius aos dados experimentais da condutividade iônica de líquidos iônicos.

O programa dIonicLiquids necessitava de um arquivo de entrada contendo os dados da condutividade iônica e suas respectivas temperaturas e um outro arquivo contendo os parâmetros necessários para o GSA.

Após o processo de ajuste ser completada , gerava três arquivos de

saída: um contendo os dados experimentais ajustados e os valores da d-Energia de ativação para cada temperatura, outro contendo extrapolações para temperaturas mais altas e mais baixas que as experimentalmente exploradas e, por fim, um arquivo com um resumo dos parâmetros da equação de d-Arrhenius gerados.

O método GSA foi utilizado primeiro porque demonstrou encontrar parâmetros aceitáveis para o ajuste de maneira mais eficiente, que era, então, refinado no Origin 7.

Os parâmetros de saída para a d-Arrhenius obtidos pelo GSA eram utilizados como parâmetros iniciais para o ajuste dos dados experimentais utilizando essa mesma função no Origin 7, que gerava novos parâmetros. Esses, por sua vez, eram utilizados como parâmetros de partida para o GSA. Esse processo Origin→GSA→Origin foi repetido até que uma descrição adequada dos dados fosse obtida, avaliada através do valor de $\chi^2 \leq 10^{-4}$.

2.3 Resultados

. Na seção 1.3.3 foi mostrado o sucesso da teoria de Arrhenius deformada em descrever diversos processos reativos, o que motivou sua aplicação ao tratamento dessa propriedade dos LIs. Nessa seção, serão apresentados os resultados obtidos.

O primeiro caso estudado foi o artigo de Bazito e colaboradores⁸⁶ que trata do estudo de dois líquidos iônicos baseados nos cátions (1-*n*-butil-2,3-dimetil-imidazólio), [BMMI], e *N-n*-butil-*N*-metil-piperidínio, [BMP], utilizando como ânion bis(trifluorometano-sulfonil)imidato, [TFSI].

A motivação para este estudo foi o desenvolvimento de um solvente adequado para baterias recarregáveis de lítio que permitisse a expansão de seu uso para veículos e outros grandes equipamentos, pois estas utilizam, em geral, soluções eletrolíticas com solventes orgânicos que geram um risco em sua segurança, já que são inflamáveis e voláteis. Outra motivação relatada pelos autores foi a possibilidade de utilização do lítio metálico em substituição aos anodos convencionais de carbono, o que promoveria um melhor desempenho da bateria.

A escolha do cátion BMMI se deu devido a estudos anteriores com cátions do tipo 1,3-dialquilimidazólio combinado ao ânion TFSI como solvente em baterias de íon lítio, porém, nesse caso, foram introduzidos grupos alquil na posição C-2 do anel imidazólio para reduzir a instabilidade frente ao lítio gerada pelo próton ácido presente no anel não substituído.

O cátion BMP foi utilizado por possuir uma larga janela eletroquímica, principalmente no sentido negativo (catódico), podendo ser adequado para o uso em dispositivos de armazenamento de energia.

Os líquidos iônicos [BMMI][TFSI] e [BMP][TFSI] foram preparados e caracterizados. Como o objetivo deste trabalho se limita a discutir a descrição da condutividade iônica, somente essa propriedade será apresentada, tanto para este como para os demais exemplos.

A condutividade iônica foi obtida através do método de impedância em um potenciostato/galvanostato comercial (AUTOLAB PGSTAT 30), num intervalo de frequência de 0,1Hz a 100kHz.

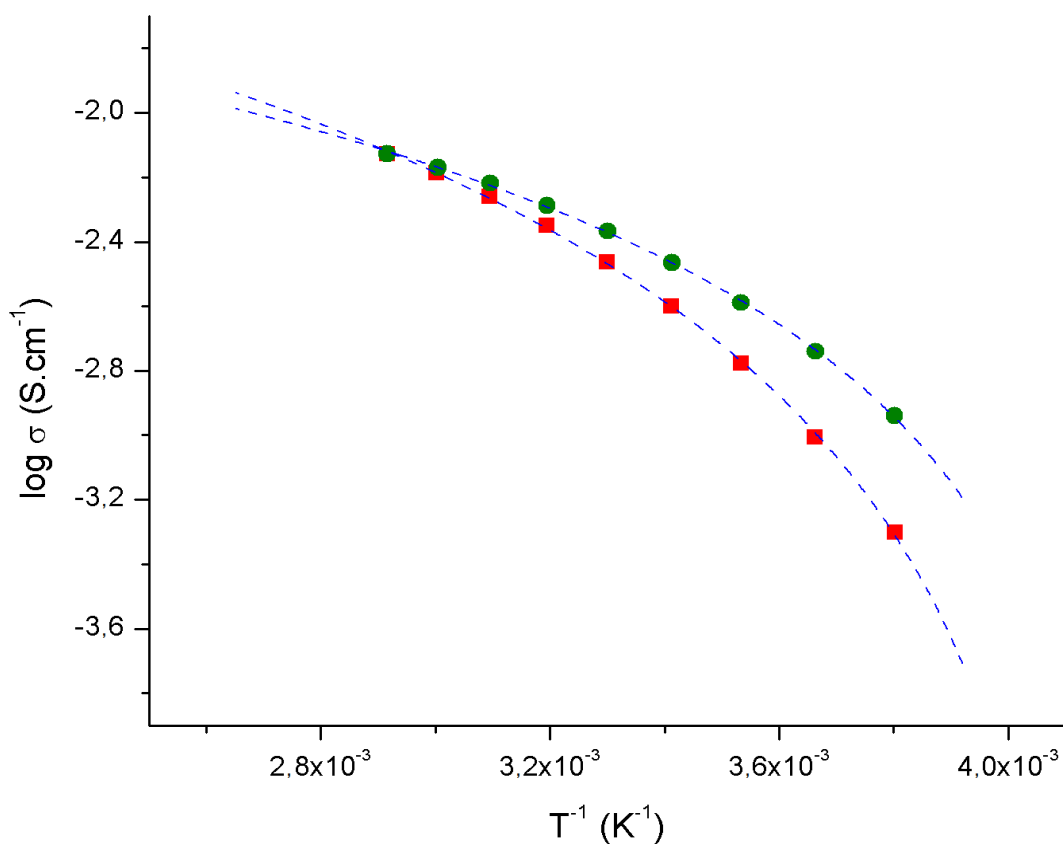


Figura 12. Condutividade iônica (σ_{AC}) dos líquidos iônicos BMMITFSI (■) e BMPTFSI (●) em função do inverso da temperatura. Os pontos representam os dados experimentais e a linha pontilhada representa ajuste utilizando a equação de Arrhenius deformada.

A Figura 12 apresenta as alterações da condutividade iônica dos dois líquidos iônicos como uma função da temperatura. Os pontos em vermelho e azul representam os dados experimentais. Pode-se observar pelo gráfico que a diferença da condutividade iônica dos dois líquidos iônicos é maior em baixas temperaturas (à direita do gráfico).

Nota-se que o comportamento dos dados é não linear. No estudo de Bazito, a condutividade iônica foi descrita pelo modelo VFT que é seguido pela maioria dos líquidos iônicos contendo o ânion TFSI, de acordo com os autores.

As curvas pontilhadas em azul na Figura 12 representam os ajustes feitos com a equação de Arrhenius deformada, cujos parâmetros estão dispostos na Tabela 7, mostrando uma excelente descrição dos dados experimentais, bem como uma extrapolação para temperaturas maiores e menores do que as temperaturas em que as medidas de condutividade iônica do [BMMI][TFSI] e [BMP][TFSI] foram realizadas.

O desvio percentual, representado por $s\%$, foi calculado através da Equação 33:

$$s\% = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\sigma_{d_i} - \sigma_{e_i}}{\sigma_{e_i}} \right)^2}{N-1}} \quad (33)$$

em que σ_d é a condutividade iônica obtida através do ajuste dos dados experimentais com a equação de Arrhenius deformada, σ_e é a o valor experimental da condutividade iônica, o índice i indica a medida referente a i -ésima temperatura em que a condutividade foi obtida e N é o número total de dados experimentais.

Tabela 7. Parâmetros da d-Arrhenius para os líquidos iônicos estudados por Bazito e colaboradores.

Líquido iônico	d	d-E _a ^{298,15K} (kJ.mol ⁻¹)	ε (kJ.mol ⁻¹)	A (S.cm ⁻¹)	s%
[BMMI][TFSI]	0,614	15,596	3,2232	0,0523	0,2
[BMP][TFSI]	0,464	22,043	4,3254	0,1046	0,3

O segundo estudo foi realizado por Monteiro e colaboradores⁸⁷ e descreve a síntese e caracterização dos líquidos iônicos bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-etoxietil-2,3-dimetil-imidazólio, $[\text{EtO}-(\text{CH}_2)_2\text{MMI}][\text{TFSI}]$, e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de *N*-(etoxietil)-*N*-metil-morfolínio, $[\text{EtO}-(\text{CH}_2)_2\text{MMor}][\text{TFSI}]$.

Assim como o anterior, este estudo foi motivado pela necessidade de desenvolvimento de eletrólitos para baterias de íon-lítio que substituam a utilização de solventes orgânicos e ofereçam a segurança necessária para garantir seu uso em veículos automotores.

Os líquidos iônicos contendo o cátion 1,3-dialquil-imidazólio combinado ao TFSI foram muito utilizados em estudos com essa mesma finalidade, porém o próton ácido na posição C-2 do anel imidazólio, já relatado pelo estudo anterior, torna seu uso inadequado na presença de lítio metálico. Aqui, na tentativa de reduzir essa instabilidade, ao invés da introdução do grupo alquil feita no estudo de Bazito, foi introduzido o grupo éter.

Para avaliar o efeito do grupo éter sobre as propriedades dos líquidos iônicos, o estudo apresenta uma comparação entre os líquidos iônicos $[\text{BMMI}][\text{TFSI}]$ e $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMI}][\text{TFSI}]$ e entre $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$ ou $[\text{BMMor}][\text{TFSI}]$ e $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMor}][\text{TFSI}]$. O grupo éter foi escolhido pela capacidade do oxigênio de competir com o ânion TFSI pelos íons lítio e evitar a formação de agregados iônicos que leva a um aumento da viscosidade, diminui o coeficiente de difusão e a condutividade iônica.

As medidas de condutividade iônica foram obtidas pelo mesmo método e aparelho utilizados por Bazito.

A Figura 13 mostra as alterações da condutividade iônica dos líquidos iônicos estudados por Monteiro à medida que se varia a temperatura. Os LIs com grupo éter $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMor}][\text{TFSI}]$ e $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMI}][\text{TFSI}]$ puros possuem maiores condutividades iônicas que seus correspondentes alquílicos $[\text{BMMor}][\text{TFSI}]$ e $[\text{BMMI}][\text{TFSI}]$.

O grupo éter é responsável por uma diminuição na viscosidade. A adição da solução de LiTFSI , representada pelos pontos abertos no gráfico, levou à uma diminuição da condutividade iônica, que foi mais pronunciada nos líquidos iônicos contendo a cadeia lateral com grupo éter como substituinte, o que é

justificado pela maior flexibilidade desta em relação àqueles contendo somente o grupo alquil.

As linhas pontilhadas, que representam os ajustes dos pontos feitos com a equação de Arrhenius deformada, mostram uma correta descrição dos dados experimentais.

A Tabela 8 mostra os parâmetros obtidos para a d-Arrhenius aplicada aos LIs estudados por Monteiro.

Tabela 8. Parâmetros da d-Arrhenius para os líquidos iônicos estudados por Monteiro e colaboradores.

	Líquido iônico	d	d-E _a ^{298,15K} (kJ.mol ⁻¹)	ε (kJ.mol ⁻¹)	A (mS.cm ⁻¹)	S%
■	[BMP][TFSI]	0,179	38,250	10,219	1958,27	1,4
□	[BMP][TFSI]/ LiTFSI (χ=0,24)	0,247	53,115	8,490	441,10	0,9
●	EtO(CH ₂) ₂ MMor][TFSI]	0,307	44,144	6,864	459,86	4,2
○	EtO(CH ₂) ₂ MMor][TFSI]/ LiTFSI (χ=0,24)	0,299	57,738	7,279	331,93	7,2
▲	[EtO(CH ₂) ₂ MMI][TFSI]	0,221	29,816	8,193	858,29	2,2
△	[EtO(CH ₂) ₂ MMI][TFSI]/ LiTFSI (χ=0,24)	0,264	50,213	7,963	443,05	7,1

Analisando a Tabela 8 e observando a Figura 13, nota-se uma boa descrição dos dados experimentais feita pela equação de Arrhenius deformada, porém, no caso dos LIs [EtO(CH₂)₂MMor][TFSI] e [EtO(CH₂)₂MMI][TFSI] (em verde e roxo, respectivamente) o desvio percentual entre os valores obtidos com a d-Arrhenius e os dados experimentais são muito maiores que dos outros conjuntos de dados estudados no presente trabalho.

Como não estão disponíveis dados sobre o erro experimental associado às medidas realizadas por Monteiro, não há como atribuir tal comportamento nem a erros experimentais e nem a uma possível inadequação da d-Arrhenius.

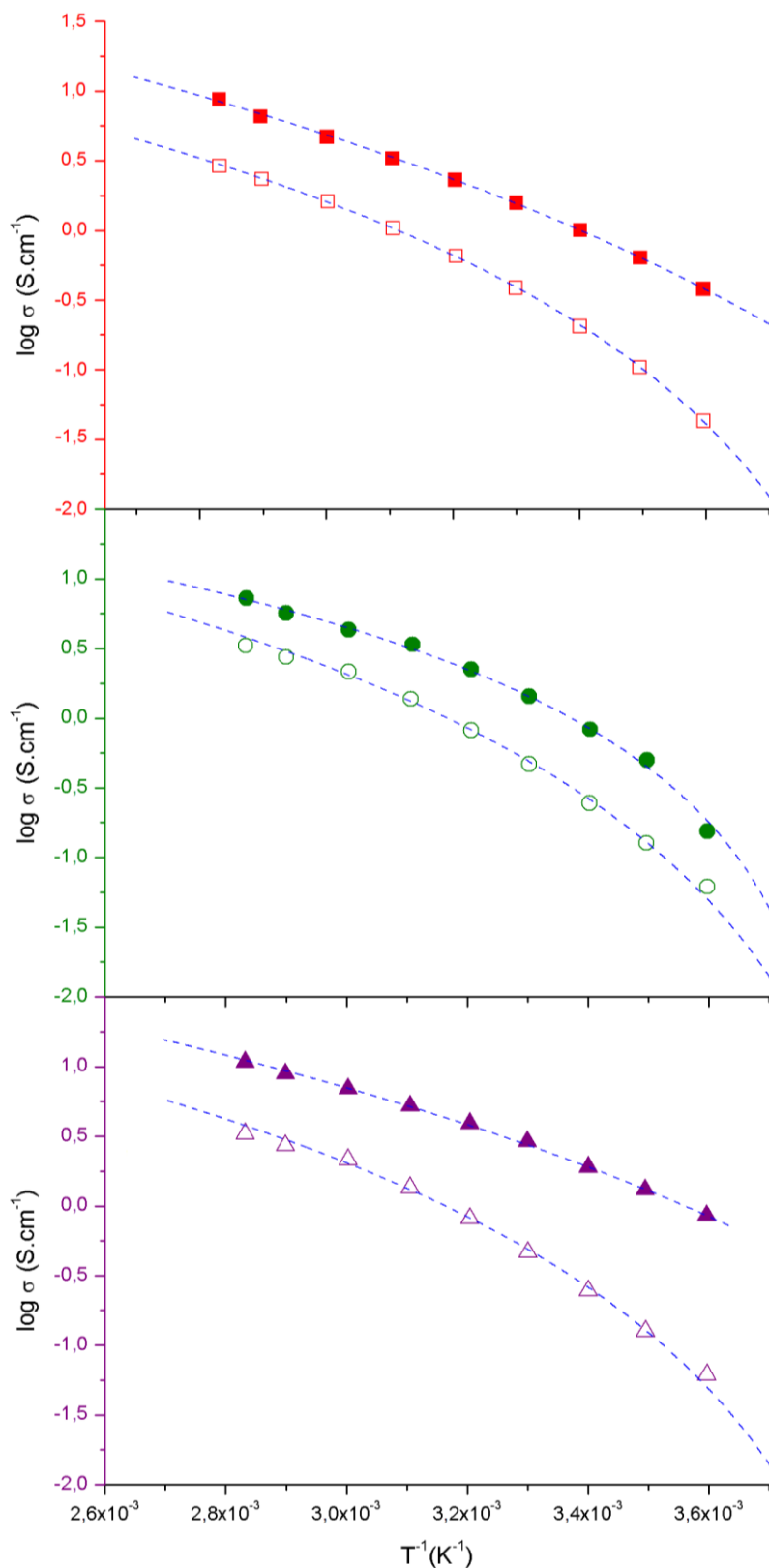


Figura 13. Condutividade iônica (σ_{AC}) dos líquidos iônicos estudados por Monteiro em função da temperatura. As curvas (— —) representam os ajustes feitos com a equação de d-Arrhenius. [BMP][TFSI] (■), EtO(CH₂)₂MMor[TFSI] (●) e [EtO(CH₂)₂MMI][TFSI] (▲). Os símbolos sólidos indicam os líquidos iônicos puros e os abertos uma solução do líquido iônico com LITFSI ($\chi_{LiTf2N} = 0.24$), usada para avaliar propriedades de transporte iônico.

O cálculo do desvio percentual da equação de VFT que melhor ajustou os dados experimentais publicados por Monteiro levou a erros entre 22% e 637%, porém a unidade do fator pré-exponencial (A) informada encontrava-se inadequada (a unidade correspondente era de viscosidade) podendo ter havido um erro na publicação dos dados.

O terceiro artigo utilizado foi o estudo de Saruwatari e colaboradores,⁸⁸ que faz uma investigação do tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil-imidazólio para utilização como eletrólito em dispositivos eletroquímicos porque, apesar de possuir uma elevada condutividade iônica, possui uma janela eletroquímica estreita.

Devido a seu potencial de redução, o EMIBF₄ sofre decomposição na superfície do lítio metálico, o eletrodo negativo em baterias de lítio metálico. Na tentativa de reduzir esse problema, utilizou-se o bis(oxalato)borato de lítio, LiBOB, que possui maior potencial de redução que o EMIBF₄, com a finalidade de prevenir a redução deste. O tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil-imidazólio foi investigado com diferentes proporções dos sais de lítio LiBOB e LiBF₄.

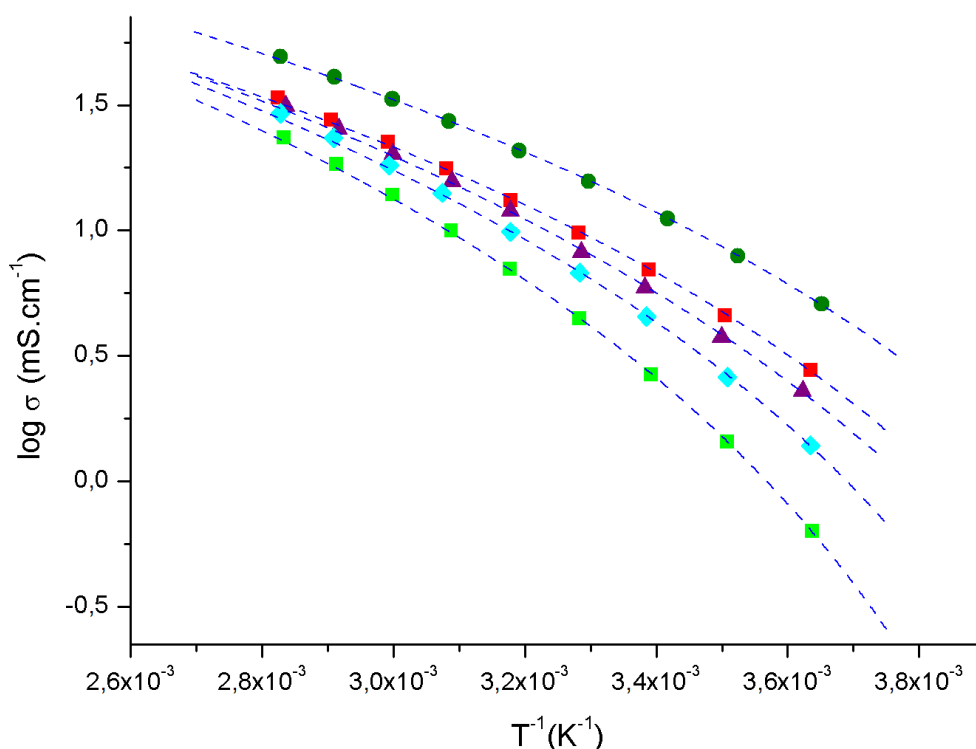


Figura 14. Dependência da temperatura da condutividade iônica dos LIs estudados por Saruwatari e colaboradores. [EMI][BF₄] (●), 1M LiBF₄/[EMI][BF₄] (■), 0,25M LiBOB + 0,75M LiBF₄/[EMI][BF₄] (▲), 0,5M LiBOB + 0,5M LiBF₄/[EMI][BF₄] (◆), 1M LiBOB/[EMI][BF₄] (■). A curva azul tracejada (---) representa o ajuste feito com a equação d-Arrhenius.

A condutividade iônica decresce com o aumento da proporção de LiBOB devido às fortes interações de van der Waals entre o cátion imidazólio e o ânion ortoborato. Assim como nos outros casos, a equação de Arrhenius deformada foi capaz de descrever corretamente o comportamento da condutividade iônica e está representada pelas curvas tracejadas em azul.

A Tabela 9 mostra os parâmetros obtidos para a d-Arrhenius aplicada aos LIs ilustrados na Figura 14.

Nesse trabalho, os autores observaram um aumento muito maior na energia de ativação com o aumento da concentração de LiBOB na região de baixas que na região de altas temperaturas. Esse aumento é causado pelo decréscimo na mobilidade iônica, devido ao aumento da viscosidade.

Tabela 9. Parâmetros da d-Arrhenius para os líquidos iônicos estudados por Saruwatori e colaboradores.

	Líquido Iônico	d	d-E _a ^{298,15K} (kJ.mol ⁻¹)	ε (kJ.mol ⁻¹)	A (mS.cm ⁻¹)	S _%
▲	0,25M LiBOB + 0,75M LiBF ₄ /[EMI][BF ₄]	0,222	28,956	8,101	2214,40	0,8
■	1M LiBOB/[EMI][BF ₄]	0,236	38,924	8,308	2467,59	0,6
◆	0,5M LiBOB + 0,5M LiBF ₄ /[EMI][BF ₄]	0,245	32,700	7,758	1981,57	0,8
●	[EMI][BF ₄]	0,267	23,564	6,698	1610,40	0,3
■	1M LiBF ₄ /[EMI][BF ₄]	0,282	26,311	6,639	1159,95	0,9

A Tabela 10 mostra a energia de ativação calculada para as diferentes concentrações de LiBOB em duas faixas de temperatura em que os autores consideraram que os gráficos de ln σ vs. 1/T, ilustrados na Figura 13, possuíam um comportamento linear.

No caso da equação de Arrhenius deformada, a energia de ativação não é uma constante, mas uma função da temperatura. As energias de ativação obtidas pela d-Arrhenius, chamada de d-Energia de ativação, estão representadas na Figura 15.

Tabela 10. Energia de ativação de condutividade iônica do 1M (LiBF₄ + LiBOB)/EMIBF₄.

Concentração de LiBOB (M)	Energia de ativação (kJ.mol ⁻¹)	
	321-353 K	273-303 K
0,00	21,7	29,6
0,25	23,1	31,6
0,50	25,2	37,3
1,00	28,6	45,6

É possível notar que o comportamento relatado por Saruwatari, considerando regiões em que o comportamento do logaritmo da condutividade iônica em função do recíproco da temperatura teria um comportamento linear também é observado na função energia de ativação calculada através da teoria de Arrhenius deformada.

A energia de ativação é maior e mais suscetível a variações na região de baixas temperaturas (demarcada em azul na Figura 15), variação esta que cresce à medida que se aumenta a concentração de LiBOB (de baixo para cima).

Tendo em vista o sucesso da teoria de Arrhenius deformada em descrever a condutividade iônica dos LIs adequadamente, decidiu-se explorar possíveis relações entre o parâmetro d e características estruturais dos LIs.

Para isso, foram escolhidos dois estudos de Watanabe e colaboradores^{89,90} e um estudo de Buchner e colaboradores⁹¹ em que as propriedades físico-químicas foram calculadas variando-se o cátion e mantendo-se fixo um ânion^{90,91} e variando-se o ânion e mantendo-se fixo um cátion.⁸⁹

No primeiro estudo de Watanabe foram preparados líquidos iônicos baseados no cátion 1-butil-3-metil-imidazólio, [BMI], combinados com os ânions fluorados [BF₄], [PF₆], [CF₃SO₃], [CF₃CO₂], [BETI] e [TFSI].

O objetivo do trabalho era fornecer dados das propriedades físico-químicas dos LIs, afim de permitir que novos líquidos iônicos fossem desenhados a partir destas, além de buscar uma correlação entre as propriedades e a estrutura dos líquidos iônicos em questão.

As condutividades iônicas foram obtidas através de medidas complexas

de impedância utilizando um analisador de impedância controlado por computador (Hewlett-Packard 4192A LF), no intervalos de frequência de 5Hz a 13MHz nos dois estudos de Watanabe.

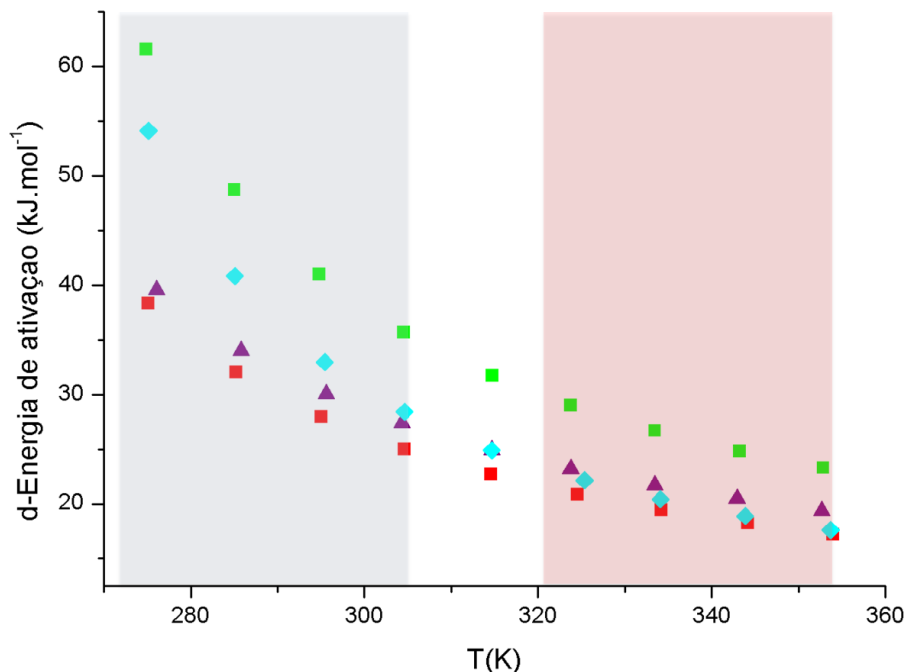


Figura 15. Energias de ativação em função da temperatura para o líquido iônico de composição 1M (LiBF₄ + LiBOB)/EMIBF₄. Os símbolos estão representados conforme a seguir: 1M LiBF₄/[EMI][BF₄] (■), 0,25M LiBOB + 0,75M LiBF₄/[EMI][BF₄] (▲), 0,5M LiBOB + 0,5M LiBF₄/[EMI][BF₄] (◆), 1M LiBOB/[EMI][BF₄] (■). As partes sombreadas em azul e vermelho representam, respectivamente, as regiões de baixas e altas temperaturas, nas quais o comportamento dos gráficos da Figura 16 foi considerado linear.

A Figura 16 apresenta os dados da condutividade iônica dos seis líquidos iônicos estudados por Watanabe. Nota-se um aumento da condutividade à medida que se aumenta a temperatura para todos os casos e que a equação de d-Arrhenius mais uma vez foi capaz de descrever satisfatoriamente esse comportamento.

Embora não seja possível quantificar a influência do ânion na condutividade, vê-se que sua estrutura é determinante para essa propriedade. Entre os ânions, aqueles que possuem a estrutura mais semelhante são o [CF₃CO₂] e [CF₃SO₃], apresentando, inclusive, um comportamento bastante semelhante, mas mesmo nesse caso, estabelecer o fator que causa as diferenças em suas condutividades é complicado.

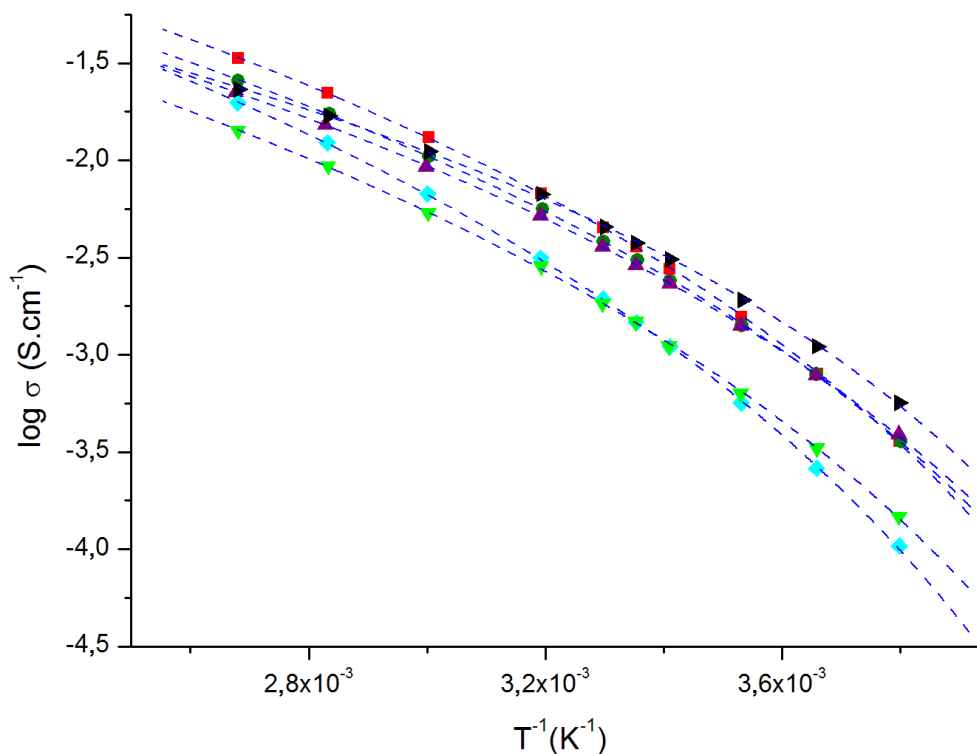


Figura 16. Condutividade iônica (σ_{AC}) dos LIs derivados do cátion [BMI] estudados por Watanabe e colaboradores apresentada em coordenadas de Arrhenius. Os ILs estão representados conforme a seguir: [BMI][BF₄] (■), [BMI][CF₃CO₂] (●), [BMI][CF₃SO₃] (▲), [BMI][PF₆] (◆), [BMI][BETI] (▼) e [BMI][TFSI] (►). As linhas tracejadas em azul (---) novamente representam os ajustes feitos utilizando a equação d-Arrhenius.

Os parâmetros de ajustes das curvas em azul da Figura 16 estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros da equação de Arrhenius deformada dos LIs derivados do cátion 1-butil-3-metil-imidazólio do estudo de Watanabe e colaboradores.

Líquido iônico	d	d-E _a ^{298,15K} (kJ.mol ⁻¹)	ε (kJ.mol ⁻¹)	A (S.cm ⁻¹)	S%
◆ [BMI][PF ₆]	0,170	40,434	10,735	3,67	0,3
▼ [BMI][BETI]	0,186	35,199	9,669	1,52	0,3
■ [BMI][BF ₄]	0,196	34,869	9,273	3,05	0,3
● [BMI][CF ₃ CO ₂]	0,197	32,729	9,074	2,05	0,3
▲ [BMI][CF ₃ SO ₃]	0,203	31,1467	8,765	1,48	0,2
► [BMI][TFSI]	0,255	28,647	7,255	0,83	0,4

O parâmetro d segue a seguinte ordem de crescimento: $[\text{BMI}][\text{PF}_6] > [\text{BMI}][\text{BETI}] > [\text{BMI}][\text{BF}_4] > [\text{BMI}][\text{CF}_3\text{CO}_2] > [\text{BMI}][\text{CF}_3\text{SO}_3] > [\text{BMI}][\text{TFSI}]$. O aumento de d é acompanhado de um decréscimo dos parâmetros $d-E_a^{298,15\text{K}}$ e ε .

A Figura 17 ilustra o gráfico da d -energia de ativação a 298,15K em função de d , em que não se verifica uma dependência entre eles.

Nesse tipo de estudo, tendo o cátion fixo, as variações nas propriedades dependem apenas das diferenças entre os ânions, porém, a ausência de uma propriedade que as quantifique ou indique de que maneira essa diferença se expressa nas interações do LI impedem que uma possível correlação seja feita.

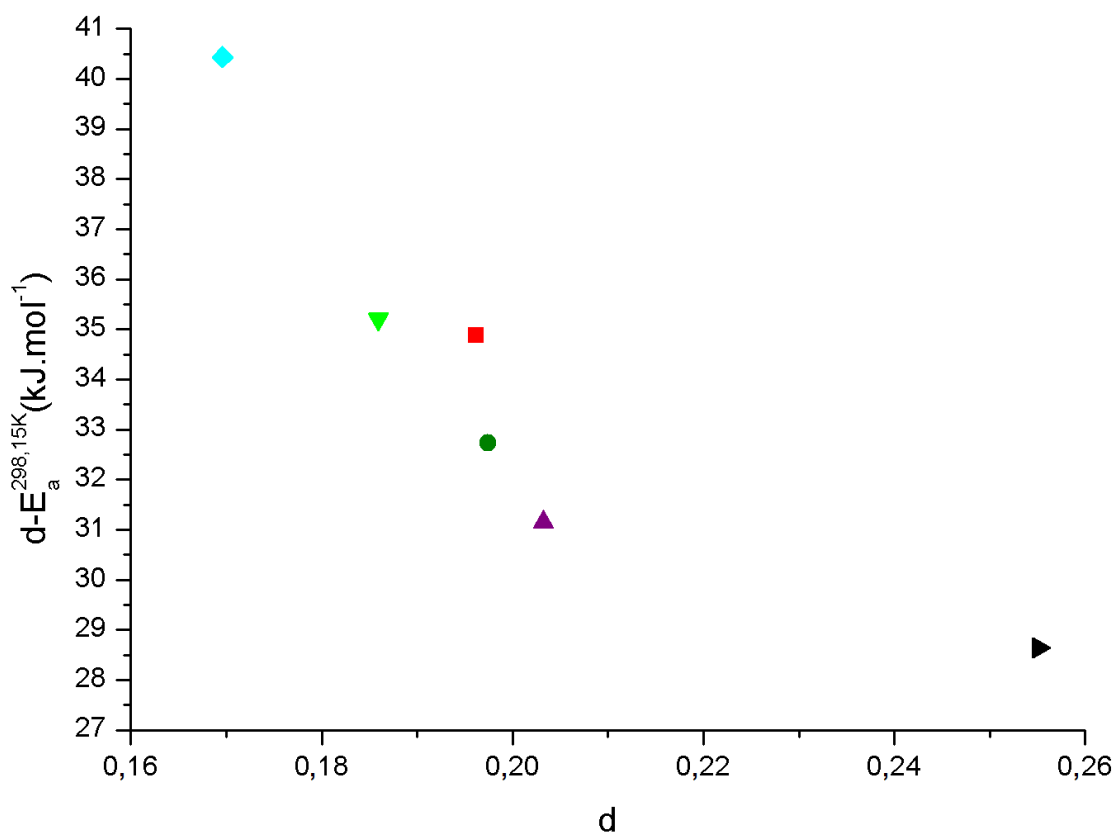


Figura 17. d -Energia de ativação a 300K dos LIs estudados por Watanabe e colaboradores em função do parâmetro d . Os LIs estão representados conforme a seguir: $[\text{BMI}][\text{BF}_4]$ (■), $[\text{BMI}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (●), $[\text{BMI}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (▲), $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$ (◆), $[\text{BMI}][\text{BETI}]$ (▼) e $[\text{BMI}][\text{TFSI}]$ (►).

Outra investigação sobre como a estrutura do LI influencia em suas propriedades foi feita com uma variação sistemática do tamanho da cadeia da posição 1 dos cátions derivados do 1-alkil-3-metil-imidazólio, em que o ânion

fixo foi o bis(trifluorometano sulfonil)imida, TFSI. A modificação na estrutura do LI, dessa maneira, é muito menor que quando se varia o ânion.

A Figura 18 mostra o gráfico da condutividade de quatro LIs estudados por Watanabe em coordenadas de Arrhenius, em que se visualiza um comportamento muito mais regular que aquele apresentado pelos líquidos iônicos derivados do cátion 1-butil-3-metil-imidazólio. Nos quais foi feita a variação do ânion.

Isso se deve à pequena alteração causada na estrutura dos LIs pela adição sequencial de dois carbonos na cadeia substituinte, mantendo-se constante todo o restante da estrutura.

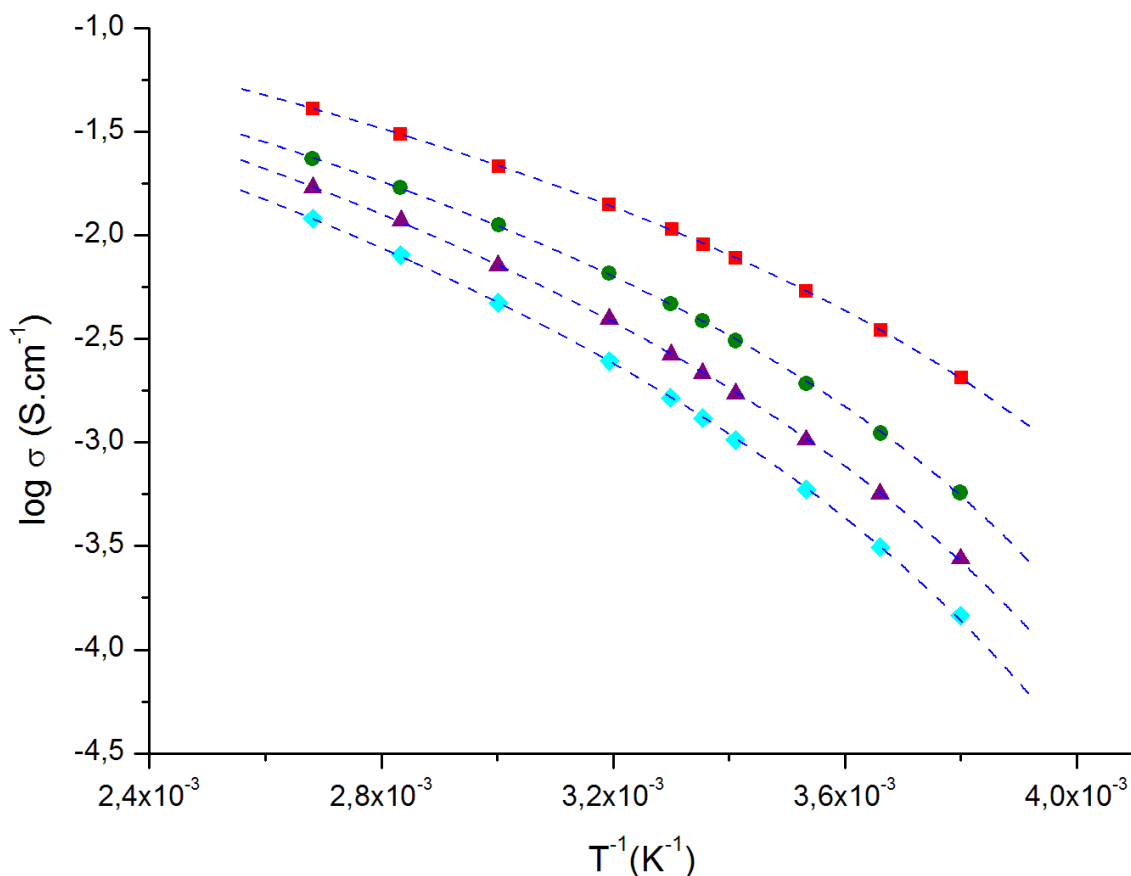


Figura 18. Condutividade iônica (σ_{AC}) dos LIs $[C_nMIM][TFSI]$ estudados por Watanabe e colaboradores apresentada em coordenadas de Arrhenius. Os ILs estão representados conforme a seguir: $n=2$ (■), $n=4$ (●), $n=6$ (▲) e $n=8$ (◆). As linhas tracejadas em azul (---) novamente representam os ajustes feitos utilizando a equação d-Arrhenius.

Mais uma vez a d-Arrhenius foi capaz de descrever corretamente a dependência da temperatura da condutividade iônica. A Tabela 12 apresenta

os parâmetros obtidos para cada uma das curvas em azul mostradas na Figura 18.

Tabela 12. Parâmetros da equação de Arrhenius deformada dos LIs $[C_nMIM][TFSI]$ do estudo de Watanabe e colaboradores.

Líquido iônico $[C_nMI][TFSI]$	d	$d-E_a^{298,15K}$ (kJ.mol ⁻¹)	ε (kJ.mol ⁻¹)	A (S.cm ⁻¹)	$S\%$
n=2	0,27457	22,90399	6,47582	0,91249	0,1
n=4	0,24973	28,61533	7,36995	0,88115	0,3
n=6	0,20184	31,74834	8,85588	1,21666	0,2
n=8	0,18429	34,00865	9,63882	1,23156	0,2

Para explorar uma possível relação entre o parâmetro d e a estrutura dos LIs, a Figura 19 do parâmetro d em função de n , o número de átomos de carbono da cadeia substituinte da posição 1 do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio. Como se pode observar, o aumento de n é acompanhado de uma diminuição do parâmetro d e de um aumento dos parâmetros $d-E_a^{298,15}$ e ε .

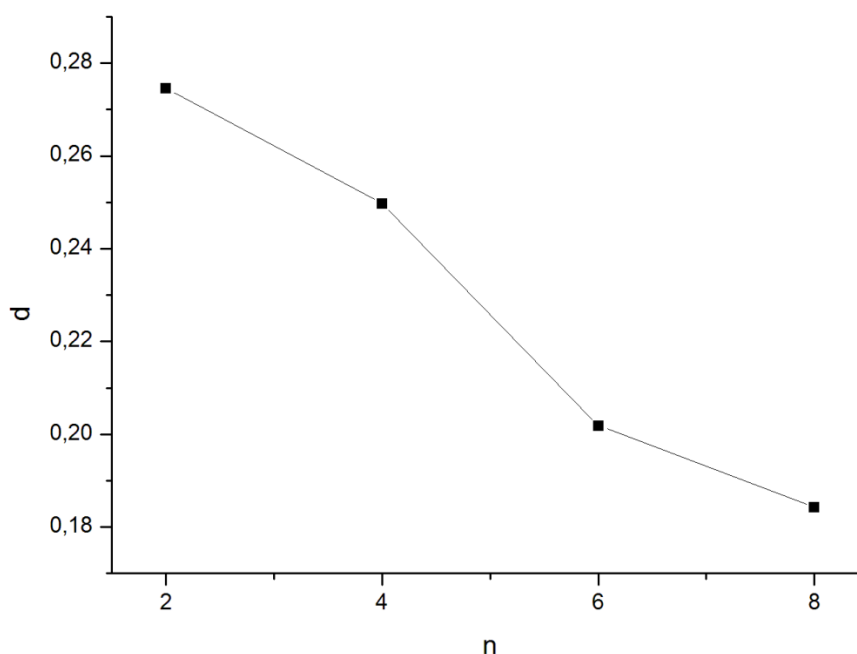


Figura 19. Parâmetros d dos LIs $[C_nMIM][TFSI]$ em função do número de carbonos da cadeia substituinte, n , do estudo de Watanabe e colaboradores.

Prosseguindo com a investigação, a Figura 20 mostra um gráfico da d-energia de ativação a 298,15K em função também de n .

A d-energia de ativação a 298,15 está relacionada a n através da equação $d-E_a^{298,15\text{ K}} = 37,0917 - 23,38011 \cdot e^{(-0,25061 \cdot n)}$, indicando uma conexão entre n e os parâmetros da equação d-Arrhenius, já que estes estão relacionados através da Equação 24. Um estudo mais cuidadoso poderia ser feito caso houvesse dados das propriedades de um maior número de LIs do tipo $[C_nMI][TFSI]$.

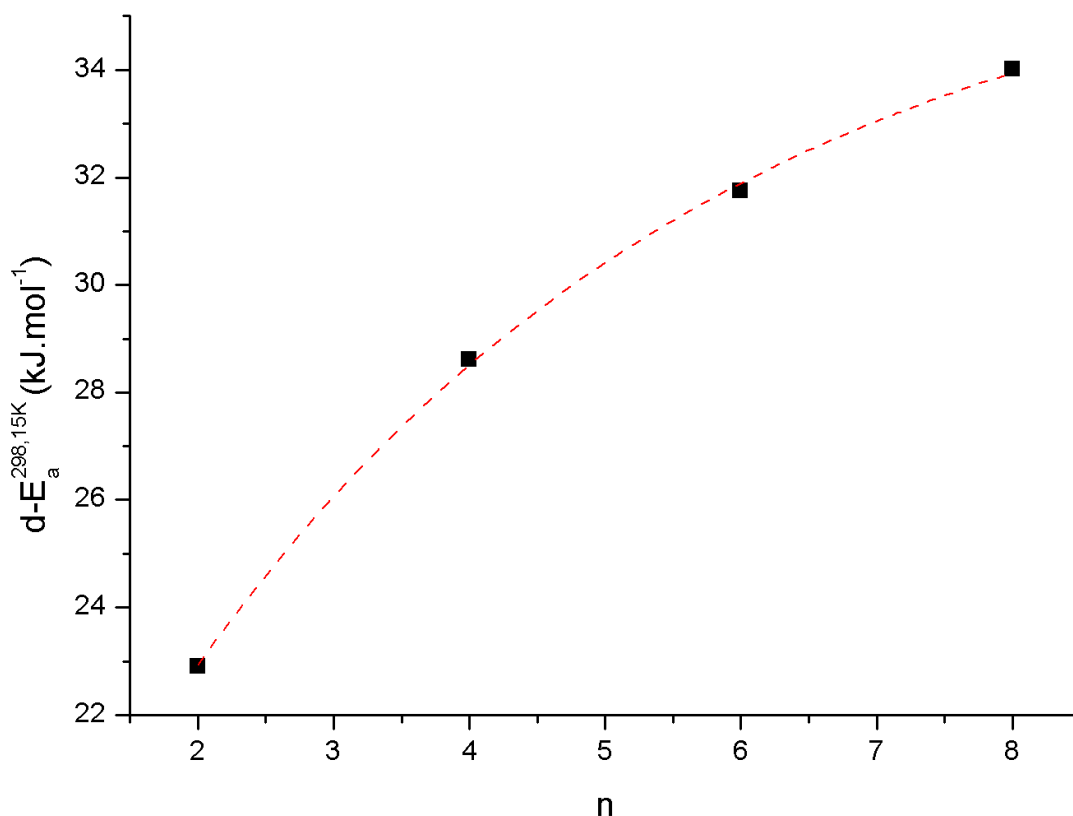


Figura 20. d-Energia de ativação a 298,15K dos LIs $[C_nMIM][TFSI]$ em função do número de carbonos da cadeia substituinte, n , do estudo de Watanabe e colaboradores. A curva tracejada em vermelho (— —) representa o ajuste feito com a equação $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$, em que $y_0 = 37,0917$, $A = -23,38011$ e $R_0 = -0,25061$ com $R^2 = 0,998$.

Embora não tenha sido possível estabelecer uma relação matemática entre o parâmetro d e a estrutura do líquido iônico, uma vez que caracterizar os fatores que levam às alterações em suas propriedades é bastante complexo, a equação d-Arrhenius mostrou-se satisfatória na descrição de todos os casos propostos para a propriedade de condutividade iônica.

Ainda no intuito de buscar uma correlação entre o parâmetro d e características estruturais dos líquidos iônicos, foi utilizado um artigo de

Buchner e colaboradores,⁹¹ semelhante ao estudo de Watanabe. O trabalho teve como motivação a escassez de estudos sistemáticos sobre as propriedades de transporte de LIs em grandes intervalos de temperatura.

Manteve-se fixo o ânion BF_4 que foi combinado com os cátions [EMI], [BMI], $[\text{C}_6\text{MI}]$ e $[\text{C}_8\text{MI}]$, caracterizados por uma variação em n , o número de carbonos da cadeia do substituinte da posição 1 do anel imidazólio.

As medidas de condutividade iônica foram obtidas com um equipamento desenvolvido pela própria equipe de pesquisa, consistindo de um termostato caseiro de estabilidade $<0,003\text{K}$ combinado com uma fonte fria.

Para temperaturas abaixo de 25°C foi utilizado um conjunto de quatro células com três eletrodos capilares e para temperaturas acima dessa foi utilizado um conjunto de quatro células com dois eletrodos capilares. A resistência das células foi medida através de uma ponte de condutividade de alta precisão em função da frequência (ν).

A condutividade foi obtida através da relação $\sigma = C/R_\infty$, em que C é a constante de célula, R refere-se à resistência, $R_\infty = \lim_{\nu \rightarrow \infty} R(\nu)$ e $R(\nu) = R_\infty + A/\nu^a$, em que A é um parâmetro específico da célula e a varia entre 0,5 e 1.

A Figura 21 apresenta a variação do logaritmo da condutividade dos LIs estudados por Buchner. Nota-se que o aumento da cadeia do substituinte da levou à uma diminuição na condutividade iônica e que a variação de temperatura tem um efeito mais pronunciado sobre a condutividade em regiões de baixas temperaturas.

O comportamento é bastante semelhante àquele dos LIs $[\text{C}_n\text{MI}][\text{TFSI}]$ estudados por Watanabe, embora os valores de condutividade sejam muito maiores que os deste, o que não se deve somente a diferença do ânion mas, principalmente, à correção do efeito de polarização do eletrodo e, em menor escala, à diferença de pureza das amostras.

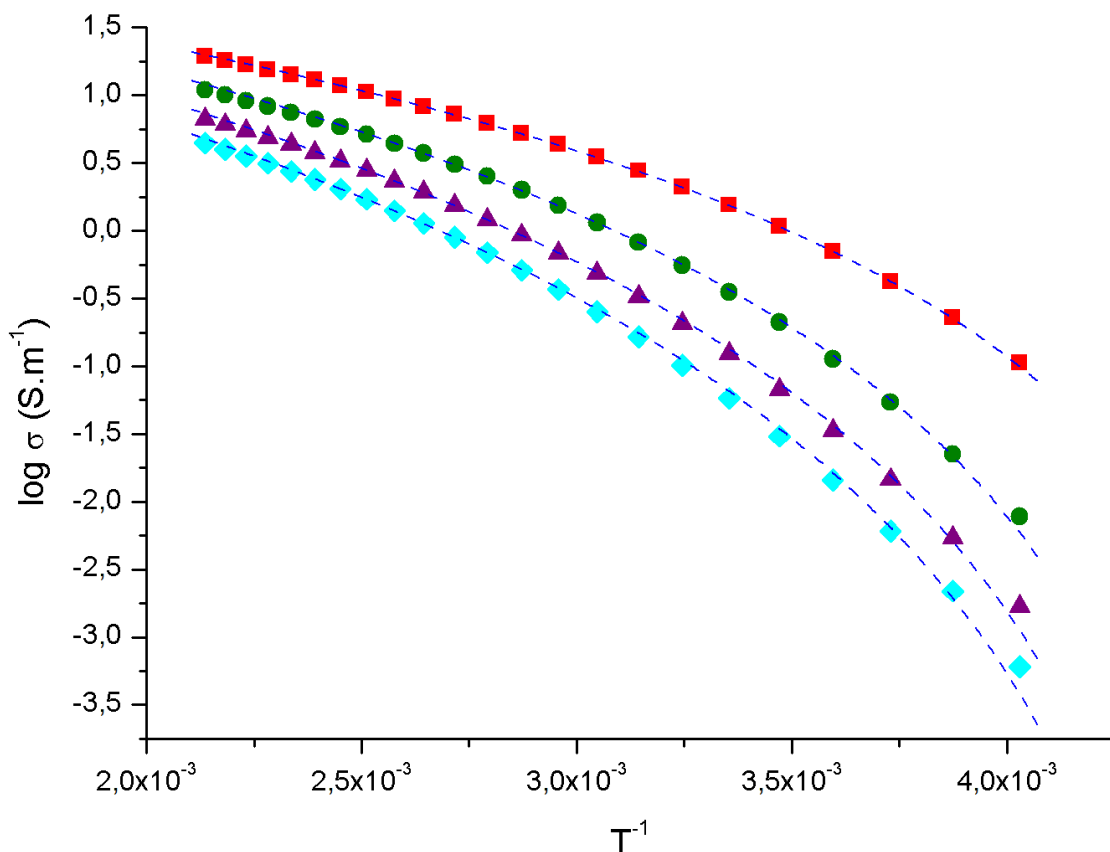


Figura 21. Condutividade iônica (σ_{AC}) dos LIs $[C_nMIM][BF_4]$ estudados por Buchner e colaboradores apresentada em coordenadas de Arrhenius. Os ILs estão representados conforme a seguir: $n=2$ (■), $n=4$ (●), $n=6$ (▲) e $n=8$ (◆). As linhas tracejadas em azul (---) novamente representam os ajustes feitos utilizando a equação d-Arrhenius.

A Tabela 13 contém os valores dos parâmetros da d-Arrhenius das curvas tracejadas em azul ilustradas na Figura 21.

Tabela 13. Parâmetros da equação de Arrhenius deformada dos LIs $[C_nMIM][BF_4]$ do estudo de Buchner e colaboradores.

Líquido iônico $[C_nMIM][BF_4]$	d	d- $E_a^{298,15K}$ (kJ.mol ⁻¹)	ϵ (kJ.mol ⁻¹)	A (S.m ⁻¹)	s%
n=2	0,249	24,412	7,072	222,93	0,8
n=4	0,201	34,517	9,072	280,10	3,2
n=6	0,178	39,700	10,327	263,98	4,5
n=8	0,165	42,649	11,094	225,42	5,2

O desvio percentual foi maior que dos trabalhos de Watanabe devido principalmente à divergência do valor obtido através da d-Arrhenius para a menor temperatura medida experimentalmente. Como a equação de Arrhenius

deformada foi capaz de descrever corretamente o comportamento da condutividade iônica do $[C_2MI][BF_4]$ em todo intervalo de temperatura estudado.

Seria necessário que temperaturas menores fossem exploradas para verificar se a d-Arrhenius divergiria nessa faixa, o que não foi verificado nos outros estudos utilizados no presente trabalho.

Dos estudos de Watanabe, verificou-se uma relação entre a $d-E_a^{298,15K}$ e n , o número de carbonos da cadeia. A Figura 22 ilustra o gráfico dessa propriedade para os LIs $[C_nMI][BF_4]$ estudados por Buchner.

Novamente se observa uma relação exponencial entre a d-energia de ativação a 298,15K e o parâmetro n , utilizado para caracterizar as diferenças estruturais dos LIs estudados, que sugere uma conexão entre n e os parâmetros da equação de Arrhenius deformada, já que estes estão relacionados através da equação que define a d-energia de ativação, como já ressaltado. Um aumento da cadeia do substituinte leva a um aumento da d-energia de ativação a 298,15K.

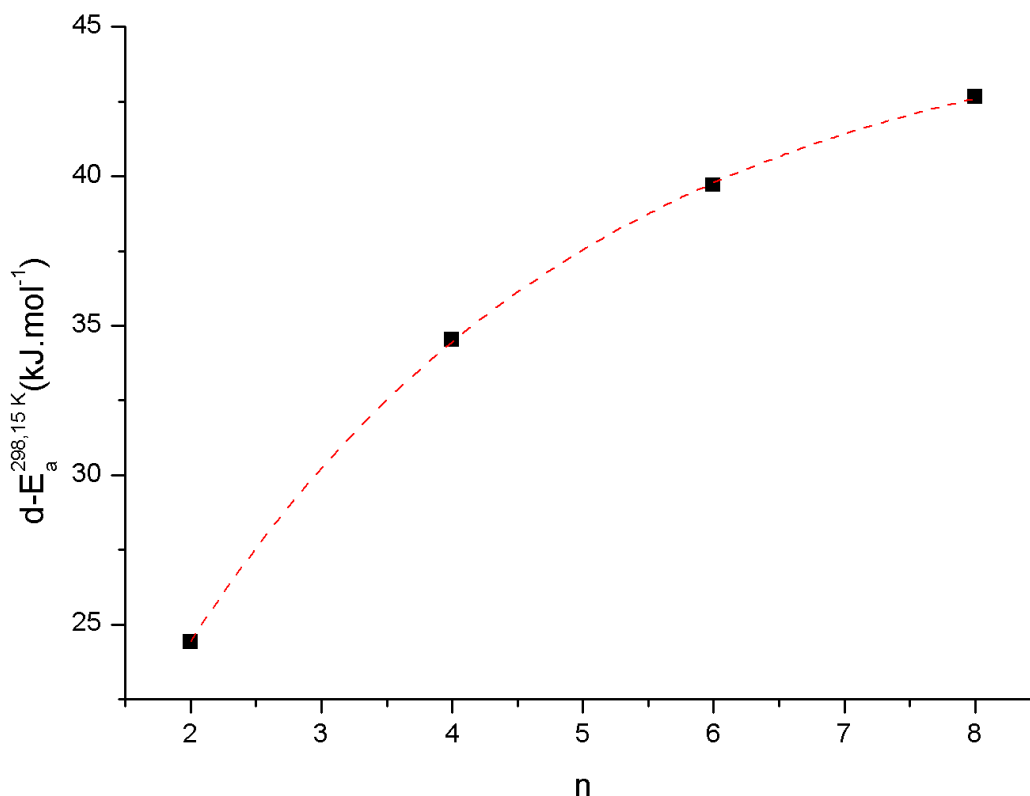


Figura 22. d-Energia de ativação a 298,15K dos LIs $[C_nMI][BF_4]$ em função do número de carbonos da cadeia substituinte, n , do estudo de Buchner e colaboradores. A curva tracejada em vermelho (---) representa o ajuste feito com a equação $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$, em que $y_0 = 45,79486$, $A = -40,30047$ e $R_0 = -0,31716$ com $R^2 = 0,9998$.

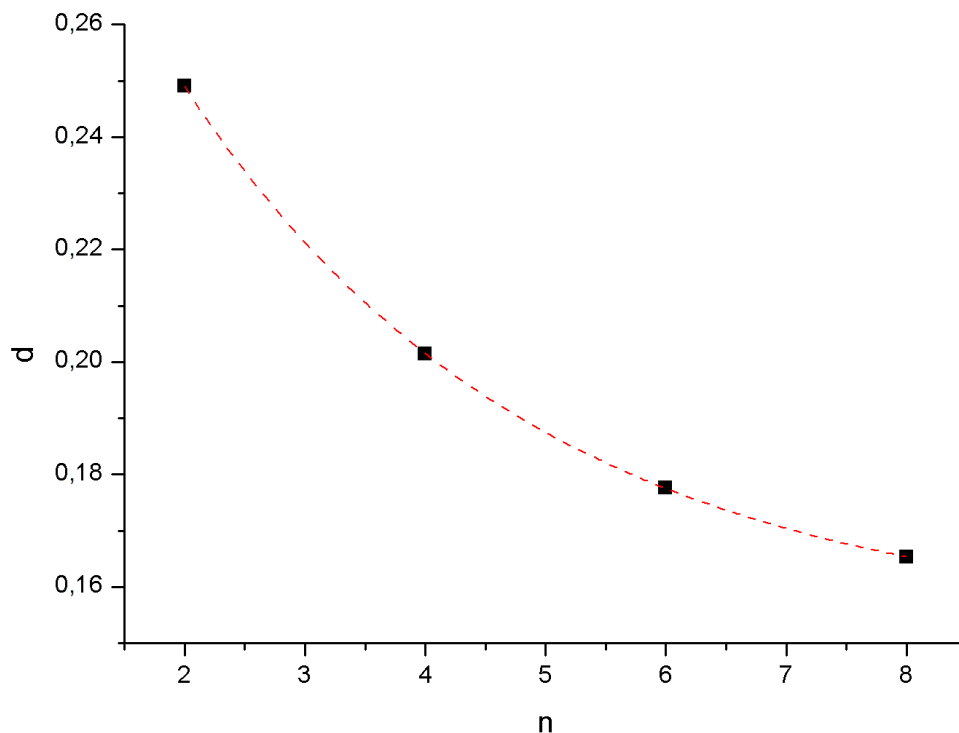


Figura 23. Parâmetros d dos LIs $[C_nMI][BF_4]$ em função do número de carbonos da cadeia substituinte, n , do estudo de Buchner. A curva tracejada em vermelho (---) representa o ajuste feito com a equação $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$, em que $y_0 = 0,15297$, $A = 0,19$ e $R_0 = -0,34121$ com $R^2 = 0,9999$.

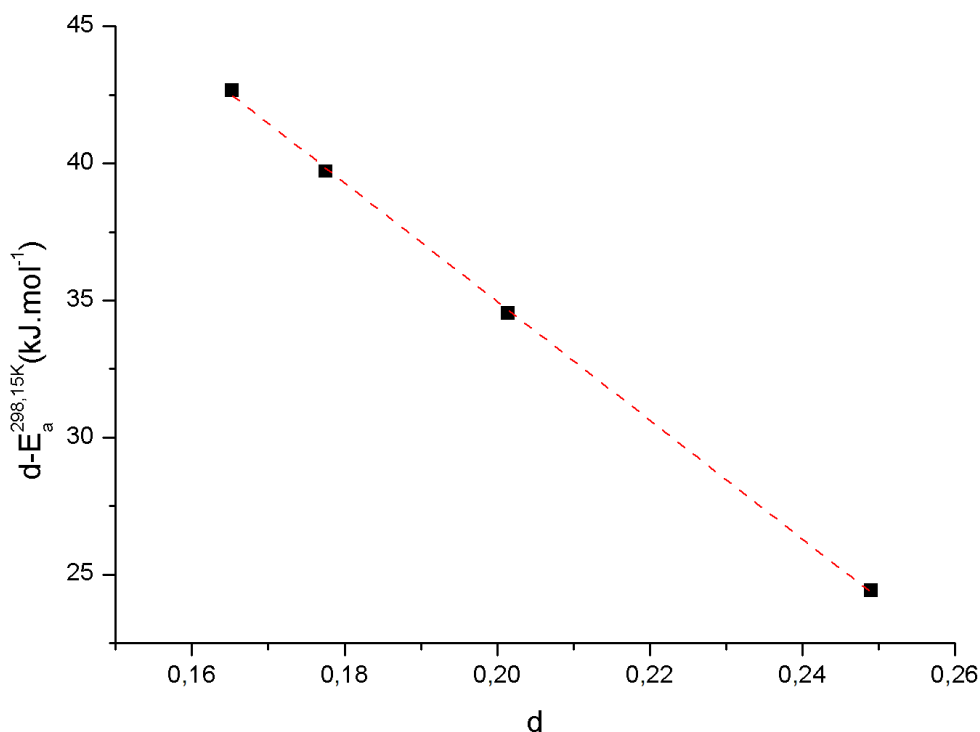


Figura 24. d -Energia de ativação a 298,15K dos LIs $[C_nMI][BF_4]$ do estudo de Buchner em função do parâmetro d da equação d -Arrhenius. A curva tracejada em vermelho (---) representa o ajuste feito com a equação $y = a + b \cdot x$ em que $a = 78,30511$ e $b = -216,72362$ com $R^2 = 0,9995$.

Diferentemente da série $[C_nMI][TFSI]$, o parâmetro n da série $[C_nMI]$ possui uma relação bem definida com o parâmetro d da equação de Arrhenius deformada, como mostrado na Figura 23.

A Figura 24 ilustra um gráfico de $d-E_a^{298,15K}$ versus d que, nesse caso, apresentam uma relação linear.

Buchner e colaboradores também publicaram um artigo com uma variação do ânion mantendo-se constante o cátion 1-butil-3-metil-imidazólio,⁹² porém como somente um dos LIs era diferente do estudo de Watanabe, optou-se por não utilizá-lo.

Além dos trabalhos já mencionados, o líquido iônico $[EMI][BF_4]$ também foi estudado por Yu, Vila e Nishida^{42,71,93}, $[BMI][BF_4]$ por Suarez⁹⁴ e Vila e $[C_6MI][BF_4]$ e $[C_8MI][BF_4]$ também por Vila.

3 Considerações finais

Este trabalho mostrou pela primeira vez a aplicação da teoria de Arrhenius deformada para descrição de um problema conhecido há algum tempo, a dependência térmica da condutividade iônica de líquidos iônicos. Sais fundidos convencionais, normalmente, tem essa propriedade descrita em termos da equação de Arrhenius, o que não é verificado para essa grande e heterogênea classe de materiais.

Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, já que a nova equação foi capaz de descrever adequadamente todos os casos sugeridos.

O conceito de energia de ativação foi derivado da equação de Arrhenius convencional, em que é definido como a derivada do logaritmo da taxa de reação em função do inverso da temperatura, embora uma relação entre a d-energia de ativação e a barreira de energia de energia a ser ultrapassada para que determinado processo ocorra não tenha sido explorada nesse estudo.

O valor da d-energia de ativação em uma determinada temperatura, aqui utilizou-se 298,15K por ser a temperatura ambiente, possibilita uma informação sobre a suscetibilidade da condutividade iônica à variações de temperatura.

A verificação de uma possível conexão entre o parâmetro d e aspectos estruturais do líquido iônico foi feita com base em três estudos, dois de Watanabe e colaboradores e um de Buchner e colaboradores

No primeiro estudo de Watanabe, não foi possível estabelecer uma relação matemática entre d e n , o parâmetro escolhido para quantificar as diferenças estruturais entre os líquidos iônicos derivados de cátions $[C_nMI]$.

Essa relação foi verificada entre a d-energia de ativação a 298,15K, indicando haver uma conexão entre n e d , já que a energia de ativação é uma função deste parâmetro.

O segundo estudo de Watanabe mantinha o cátion $[BMI]$ fixo e variava-se o ânion e não forneceu informações nesse sentido, uma vez que não se encontrou um parâmetro para quantificar as diferenças entre suas estruturas.

O trabalho de Buchner e colaboradores era bastante semelhante ao primeiro trabalho de Watanabe discutido. Em ambos mantinha-se um ânion fixo e variava-se o parâmetro n do cátion.

Esses estudos foram bastante úteis porque as diferenças entre os líquidos iônicos estudados eram muito pequenas, logo a chance de que as

alterações em suas propriedades fossem devido a elas eram muito grandes.

Diferentemente do ocorrido no primeiro estudo de Watanabe, aqui foi possível se estabelecer uma relação matemática entre o parâmetro d e n , que também foi verificada entre a d-energia de ativação a 298,15K, confirmando a expectativa de que haveria uma relação entre o parâmetro d e a estrutura do líquido iônico.

Nesses trabalhos foram utilizados cátions imidazólio quase que na totalidade porque são alvos do maior número de pesquisas na área de eletroquímica e de dispositivos de armazenamento energético, para os quais a propriedade de condutividade iônica é altamente relevante.

O sucesso da teoria de Arrhenius deformada em descrever corretamente a dependência da temperatura da condutividade iônica desses líquidos iônicos é um incentivo para sua aplicação tanto para outras classes de LIs quanto para outras propriedades de transporte, como viscosidade e coeficiente de difusão.

A caracterização das propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos encontra-se num estágio crítico, uma vez que é necessária para a seleção daqueles que são candidatos à uma determinada aplicação dentro de um enorme universo de possibilidades.

Porém, muitas vezes não há um formalismo que permita a descrição adequada do comportamento experimental destas. Nesse sentido, a aplicação da equação de Arrhenius deformada tem muito a contribuir, uma vez que se mostrou eficaz e com baixos desvios percentuais.

O estudo da dependência térmica da viscosidade de LIs já foi iniciado no LMSC-UnB, onde também estão em curso outros trabalhos que investigam desvios da equação de Arrhenius convencional, num esforço para compreendê-los e descrevê-los adequadamente.

4 Bibliografia

- (1) Chan, H. S.; Dill, K. A. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics* **1998**, *30*, 2–33.
- (2) Murugavel, S.; Vaid, C.; Bhadram, V. S.; Narayana, C. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 13381–13385.
- (3) Bixon, M.; Jortner, J. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 1941–1944.
- (4) Kincs, J.; Martin, S. W. *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 70–73.
- (5) Zellner, R. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 18–23.
- (6) Celina, M.; Gillen, K. T.; Assink, R. A. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *90*, 395–404.
- (7) Wallace, M. I.; Ying, L.; Balasubramanian, S.; Klenerman, D. *PNAS* **2001**, *98*, 5584–5589.
- (8) Aquilanti, V.; Mundim, K. C.; Elango, M.; Kleijn, S.; Kasai, T. *Chemical Physics Letters* **2010**, *498*, 209–213.
- (9) Koel, M. N. *Ionic liquids in chemical analysis*; CRC Press: Boca Raton, 2009.
- (10) Laidler, K. J. *Journal of Chemical Education* **1984**, *61*, 494.
- (11) Arrhenius, S. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889**, *4*, 226–248.
- (12) Logan, S. R. *Journal of Chemical Education* **1982**, *59*, 279.
- (13) Laidler, K. J.; King, M. C. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 2657–2664.
- (14) Bodenstein, M. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1899**, *19*, 295 *apud* Hulett, J. R. *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1964**, *18*, 227.
- (15) Hulett, J. R. *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1964**, *18*, 227.
- (16) La Mer, V. K. *The Journal of Chemical Physics* **1933**, *1*, 289.
- (17) Kohnstamm, P.; Scheffer, F. E. C. *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences* **1911**, *13 II*, 789–804.
- (18) Scheffer, F. E. C.; Brandsma, W. F. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **2010**, *45*, 522–534.
- (19) Brandsma, W. F. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **2010**, *47*, 94–104.
- (20) Brandsma, W. F. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **2010**, *48*, 1205–1218.
- (21) Eyring, H. *The Journal of Chemical Physics* **1935**, *3*, 107–115.
- (22) Herschbach, D. R.; Johnston, H. S.; Pitzer, K. S.; Powell, R. E. *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *25*, 736.
- (23) Tolman, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 2506–2528.
- (24) Pacey, P. D. *Journal of Chemical Education* **1981**, *58*, 612.
- (25) Nicholas, J. F. *The Journal of Chemical Physics* **1959**, *31*, 922–925.
- (26) Vyazovkin, S. *New Journal of Chemistry* **2000**, *24*, 913–917.
- (27) Smith, I. W. M. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 812.
- (28) Norrish, R. G. W.; Rideal, E. K. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1923**, *123*, 696–705.

-
- (29) Hinshelwood, C. N. *The kinetics of chemical change in gaseous system*; 2nd ed.; Clarendon Press: Great Britain, 1929.
- (30) Ogg, R. A.; Polanyi, M. *Transactions of the Faraday Society* **1935**, *31*, 604.
- (31) Evans, M. G.; Polanyi, M. *Transactions of the Faraday Society* **1938**, *34*, 11.
- (32) Caldin, E. F. *Journal of the Chemical Society* **1959**, 3345.
- (33) Bell, R. P. *Transactions of the Faraday Society* **1941**, *37*, 493.
- (34) Hinshelwood, C. N.; Laidler, K. J.; Timm, E. W. *Journal of the Chemical Society* **1938**, 848.
- (35) Schreiner, P. R.; Reisenauer, H. P.; Pickard IV, F. C.; Simmonett, A. C.; Allen, W. D.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *Nature* **2008**, *453*, 906–909.
- (36) Borges, E. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2004**, *340*, 95–101.
- (37) Nishiyama, M.; Kleijn, S.; Aquilanti, V.; Kasai, T. *Chemical Physics Letters* **2009**, *470*, 332–336.
- (38) Nishiyama, M.; Kleijn, S.; Aquilanti, V.; Kasai, T. *Chemical Physics Letters* **2009**, *482*, 325–329.
- (39) Miyata, M.; Ryu, W. S.; Berg, H. C. *Journal of Bacteriology* **2002**, *184*, 1827–1831.
- (40) Aquilanti, V.; Cavalli, S.; De Fazio, D.; Volpi, A.; Aguilar, A.; Lucas, J. M. *Chemical Physics* **2005**, *308*, 237–253.
- (41) Freemantle, M. *An introduction to Ionic Liquids*; 1st ed.; Springer, 2010.
- (42) Vila, J.; Varela, L. M.; Cabeza, O. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 7413–7417.
- (43) Hurley, F. H.; Wler, T. P. *Journal of The Electrochemical Society* **1951**, *98*, 203.
- (44) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1263–1264.
- (45) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965–967.
- (46) Kanakubo, M.; Harris, K. R.; Tsuchihashi, N.; Ibuki, K.; Ueno, M. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, *261*, 414–420.
- (47) Zhao, D.; Wu, M.; Kou, Y.; Min, E. *Catalysis Today* **2002**, *74*, 157–189.
- (48) Gordon, C. M. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222*, 101–117.
- (49) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *373*, 1–56.
- (50) Miao, W.; Chan, T. H. *Organic Letters* **2003**, *5*, 5003–5005.
- (51) Antonietti, M.; Kuang, D.; Smarsly, B.; Zhou, Y. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 4988–4992.
- (52) Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225–9283.
- (53) Zhao, H.; Malhotra, S. V. *Aldrichimica* **2002**, *35*, 75–88.

-
- (54) Holzapfel, M.; Jost, C.; Prodi-Schwab, A.; Krumeich, F.; Würsig, A.; Buqa, H.; Novák, P. *Carbon* **2005**, *43*, 1488–1498.
- (55) Seki, S.; Kobayashi, Y.; Miyashiro, H.; Ohno, Y.; Mita, Y.; Usami, A.; Terada, N.; Watanabe, M. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2005**, *8*, A577.
- (56) Seki, S.; Kobayashi, Y.; Miyashiro, H.; Ohno, Y.; Usami, A.; Mita, Y.; Kihira, N.; Watanabe, M.; Terada, N. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 10228–10230.
- (57) Seki, S.; Ohno, Y.; Kobayashi, Y.; Miyashiro, H.; Usami, A.; Mita, Y.; Tokuda, H.; Watanabe, M.; Hayamizu, K.; Tsuzuki, S.; Hattori, M.; Terada, N. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, A173.
- (58) Carlin, R. T.; De Long, H. C.; Fuller, J.; Lauderdale, W. J.; Naughton, T.; Trulove, P. C.; Bahn, C. S. *MRS Online Proceedings Library* **1995**, *393*, 201.
- (59) Susan, M. A. B. H.; Noda, A.; Mitsushima, S.; Watanabe, M. *Chemical Communications* **2003**, 938.
- (60) Noda, A.; Susan, M. A. B. H.; Kudo, K.; Mitsushima, S.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 4024–4033.
- (61) Belieres, J.-P.; Gervasio, D.; Angell, C. A. *Chemical Communications* **2006**, 4799.
- (62) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Exnar, I.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1166–1167.
- (63) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Exnar, I.; Gratzel, M. *Chemical Communications* **2002**, 2972–2973.
- (64) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Grätzel, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 13280–13285.
- (65) Endres, F.; Zein El Abedin, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 2101.
- (66) Zein El Abedin, S.; Endres, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *7*, 58–61.
- (67) McEwen, A. B. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, L84.
- (68) McEwen, A. B. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146*, 1687.
- (69) Gmehling, J. Data Bank of Ionic Liquids, DECHEMA, DETHERM on the WEB, Thermophysical Properties of Pure Substances & Mixtures, <http://www.ddbst.com>
- (70) Ionic Liquids Database (*IL Thermo*), Thermodynamics Research Center, National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, USA, <http://ilthermo.boulder.nist.gov/ILThermo/mainmenu.uix>
- (71) Nishida, T.; Tashiro, Y.; Yamamoto, M. *Journal of Fluorine Chemistry* **2003**, *120*, 135–141.
- (72) Widegren, J. A.; Saurer, E. M.; Marsh, K. N.; Magee, J. W. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, *37*, 569–575.

-
- (73) Stoppa, A.; Hunger, J.; Buchner, R. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *54*, 472–479.
- (74) Sun, J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 8858–8864.
- (75) Galinski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- (76) Suvarna, R.; Rao, K.; Subbarangaiah, K. *Bulletin of Materials Science* **2002**, *25*, 647–651.
- (77) Ohno, H. *Electrochemical aspects of ionic liquids*; Wiley: Hoboken, N.J., 2011.
- (78) Vogel, H. *Viskosität von Flüssigkeiten Phys. Z.* **1921**, *22*, 645 *apud* Fulcher, G. S. *Journal of the American Ceramic Society* **1925**, *8*, 339–355
- (79) Fulcher, G. S. *Journal of the American Ceramic Society* **1925**, *8*, 339–355.
- (80) Tammann, G.; Rosenthal, W. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1926**, *156*, 245–257.
- (81) Tummers, B. *Datathief III*; 2010.
- (82) *Origin 7*; OriginLab Corporation: One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 0160 USA.
- (83) Mundim, K. *dIonicLiquids*; Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos, Universidade de Brasília, Brasil, 2011.
- (84) Tsallis, C.; Stariolo, D. A. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1996**, *233*, 395–406.
- (85) Mundim, K. C.; Delavy, V. C. . *Otimização Global de Processos Usando o Método Generalized Simulated Annealing* **2008**, *2*, 9–22.
- (86) Bazito, F.; Kawano, Y.; Torresi, R. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 6427–6437.
- (87) Monteiro, M. J.; Camilo, F. F.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 12488–12494.
- (88) Saruwatari, H.; Kuboki, T.; Kishi, T.; Mikoshiba, S.; Takami, N. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 1495–1499.
- (89) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 16593–16600.
- (90) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 6103–6110.
- (91) Stoppa, A.; Zech, O.; Kunz, W.; Buchner, R. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *55*, 1768–1773.
- (92) Zech, O.; Stoppa, A.; Buchner, R.; Kunz, W. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 1774–1778.
- (93) Yu, Y.-H.; Soriano, A. N.; Li, M.-H. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41*, 103–108.
- (94) Consorti, C. S.; Souza, R. F. de; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Química Nova* **2001**, *24*, 830–837.