



Dissertação de Mestrado

**Determinação da Densidade de Líquidos Iónicos à Base de Fosfónio Quaternário  
Trihexil(tetradecil)fosfónio Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato**

Realizado por:

Carlos Emanuel Neto Ferreira

Orientado por:

Professor Doutor Abel G. M. Ferreira

Professora Doutora Isabel M. A. Fonseca



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



## Agradecimentos

Consciente de todo o esforço empregue por mim durante o meu percurso académico, torna-se notória a importância de todos aqueles que com os seus conhecimentos, ou simples boa vontade, me apoiaram durante esta etapa. A realização deste trabalho, mais uma vez, serviu para perceber a importância que estas pessoas tinham para mim. A todas essas pessoas, embora o seu nome possa não ser mencionado, o meu sincero agradecimento, tenho a plena consciência que sem vocês nada disto seria possível.

Ao Professor Abel Ferreira e à Professora Isabel Fonseca, os quais revelaram grande empenho na orientação deste trabalho, devo um importante agradecimento. À Professora Luísa Durães, a qual sempre demonstrou uma enorme disponibilidade para me ajudar em todos os momentos do curso, devo também um agradecimento, as experiências transmitidas por ela permitiram-me não só crescer como aluno, mas também como pessoa.

À Eng. Maria João Bastos, a responsável pela realização do teste *Karl Fischer*, o meu obrigado.

Não posso deixar de mandar um agradecimento especial ao Adão, Álvaro, André, Campos, João, Loic, Miguel e Sousa, que com o seu companheirismo sempre me deram a possibilidade de vislumbrar a melhor perspectiva que toda esta experiência académica me podia proporcionar. A vocês, Teresa, Henriqueta e Cristina, o meu agradecimento por todos os momentos que estiveram presentes.

Por fim, mas não menos importante, um agradecimento especial à minha família, em especial aos meus pais, o Sr. José e a Dona Maria, os quais sempre me apoiaram nas minhas escolhas e decisões, possibilitando-me estas. À minha irmã Cátia, que sempre foi um elo nas piores alturas, o meu muito obrigado.

## Resumo Executivo

A correcta aplicação industrial de qualquer composto requer um conhecimento apropriado das suas propriedades. A variação da densidade, em função da pressão e temperatura, é um factor importante na sua aplicação. O objectivo deste trabalho consistiu assim na determinação da densidade do trihexil(tetradecil)fosfônio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato ([P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]), numa gama de temperatura entre 293.15 e 343.15 K, e uma gama de pressão entre 0.1 e 25.0 MPa.

A densidade deste líquido iónico foi obtida através de um densímetro de tubo vibrante. A incerteza obtida na determinação da densidade, através deste equipamento, é de  $\pm 0.5 \text{ kg/m}^3$ .

Os resultados obtidos no densímetro foram tratados com três métodos distintos, *Lagourette* [3], *Piñeiro* [4] e *Niesen* [5]. A utilização destes métodos permitiu obter uma densidade de  $1185.6 \text{ kg/m}^3$  ( $P = 0.1 \text{ MPa}$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ ) para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]. O valor obtido para a densidade não varia significativamente do único valor encontrado na literatura para o mesmo,  $1182 \text{ kg/m}^3$  ( $P = 0.1 \text{ MPa}$  e  $T = 293.15$ ) [6].

Os resultados obtidos com o método de *Niesen* foram ajustados a duas equações de estado, *Goharshadi-Morsali-Abbaspour* e *Sanchez-Lacombe*. As equações de estado utilizadas permitiram avaliar a variação de alguns coeficientes termomecânicos, bem como o volume livre do fluido em estudo. Os parâmetros obtidos com as equações de estado utilizadas vão de encontro ao que é observado para outros líquidos iónicos semelhantes.

## Abstract

*To apply correctly an industrial compound, it's necessary to know specifically the compound properties. There is got to be taken in consideration, the density changes of the compound, due to pressure and temperature.*

*The purpose of this study is to define the density of trihexyltetradecylphosphonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]), at temperatures between 293.15 e 343.15 K, and pressures between 0.1 e 25.0 MPa.*

*The density of the compound was found using a vibrating-tube densimeter. The margin of error of the density it's of  $\pm 0.5$  kg/m<sup>3</sup>.*

*To get to these results, the chosen methods were Lagourette [3], Piñeiro [4] and Niesen [5]. Using this methods it has been possible to obtain a density of 1185.6 kg/m<sup>3</sup> (P = 0.1 MPa and T = 298.15 K) to [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]. This result isn't very different from the only existent value found in literature 1182 kg/m<sup>3</sup> (P = 0.1 MPa and T = 293.15 K) [6].*

*The results obtained with the Niesen method were adjusted to the equation of state, Goharshadi-Morsali-Abbaspour and Sanchez-Lacombe. These equations allowed evaluating the variation of some thermomechanical coefficients, as also the free volume of the compound. The obtained results add up to what is seen in other similar ionic compounds*

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Parâmetros obtidos na regressão polinomial quadrática, efectuada ao período de vibração da água.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos na regressão polinomial quadrática, efectuada ao período de vibração do diclorometano.

Tabela 3 – Valores registados para o período de vibração (s) do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], em função da P e da T.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos na regressão polinomial linear, efectuada ao período de vibração do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

Tabela 5 – Parâmetros de ajuste da equação de estado de GMA obtidos para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] e [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] [2].

Tabela 6 – Parâmetros de ajuste da equação de estado de SL para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], o [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] o [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA], o [P<sub>6,6,6,14</sub>][Ac] e o [P<sub>6,6,6,14</sub>][NTf<sub>2</sub>] [2].

Tabela II.1 – Variação da densidade da água (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K).

Tabela III.1 – Variação da densidade do diclorometano (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K).

Tabela IV.1 – Expansibilidade térmica (K<sup>-1</sup>),  $\alpha_p$ , obtida para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

Tabela IV.2 – Compressibilidade Isotérmica (GPa),  $K_T$ , obtida para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

Tabela IV.3 – Coeficiente de pressão térmica (MPa·K<sup>-1</sup>),  $\gamma_V$ , obtida para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

Tabela IV.4 – Pressão interna (MPa),  $p_i$ , obtida para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

## Índice de Figuras

- Fig. 1 – Catiões 1-alkil-3-metilimidazólio (a), 1-alkilpiridínio (b) e amónio (c).
- Fig. 2 – Aniões tetrafluoroborato (a) e bis(trifluorosulfonil)imide (b).
- Fig. 3 – Reacção de quaternização do boro.
- Fig. 4 – Representação tridimensional (a) e bidimensional (b) do anião [FAP]<sup>-</sup>.
- Fig. 5 – Representação tridimensional (a) e bidimensional (b) do catião [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>.
- Fig. 6 – Representação esquemática da célula de medida de um densímetro de tubo vibrante.
- Fig. 7 – Representação esquemática de um densímetro de tubo vibrante, com controlo integrado de pressão e temperatura [20].
- Fig. 8 – Representação de  $(2 \cdot z - 1) \cdot V_m^3$  em função da densidade molar para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] (a) e do [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (b) [2].
- Fig. 9 – Representação esquemática do equipamento utilizado durante o procedimento experimental [19].
- Fig. 10 – Representação do equipamento utilizado no procedimento experimental.
- Fig. 11 – Representação do equipamento utilizado na purificação do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].
- Fig. 12 – Equipamento utilizado no teste de Karl Fischer (*Karl Fischer 701 KF*).
- Fig. 13 – Período de vibração ( $\mu$ s) da água.
- Fig. 14 – Período de vibração ( $\mu$ s) do diclorometano.
- Fig. 15 – Período de vibração ( $\mu$ s) no vácuo.
- Fig. 16 – Período de vibração ( $\mu$ s) do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].
- Fig. 17 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] obtida através do modelo de *Lagourette* (com água).
- Fig. 18 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] obtida através do modelo de *Lagourette* (com diclorometano).
- Fig. 19 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] obtida através do modelo de *Piñeiro* (com água).
- Fig. 20 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] obtida através do modelo de *Piñeiro* (com diclorometano).
- Fig. 21 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] obtida através do modelo de *Niesen* (com água e diclorometano).
- Fig. 22 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] obtida através da equação de estado de GMA (a) e o desvio obtido (b).
- Fig. 23 – Representação linear das isotérmicas  $(2z - 1) \square V_m$ , em função da densidade,  $\rho_m$ , para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

Dissertação de Mestrado

Fig. 24 – Variação dos coeficientes mecânicos ( $\alpha_p$ ,  $k_T$ ,  $\gamma_V$  e  $P_i$ ) para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], em função da pressão.

Fig. 25 – Variação da  $\alpha_p$  (K<sup>-1</sup>) para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (a), [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] (b) e [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (c) [2].

Fig. 26 – Variação da  $k_T$  (GPa<sup>-1</sup>) para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (a), [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] (b) e [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (c) [2].

Fig. 27 – Variação do  $\gamma_V$  (MPa/K) para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (a), [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] (b) e [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (c) [2].

Fig. 28 – Variação da  $P_i$  (MPa) para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (a), [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] (b) e [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (c) [2].

Fig. 29 – Variação do volume livre para líquidos iônicos com o catião [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>.

## Nomenclatura

T – Temperatura;

P – Pressão;

[P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] – Trihexil(tetradecil)fosfônio Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato;

GMA – *Goharshadi-Morsali-Abbaspour*;

SL – *Sanchez-Lacombe*;

$\alpha_p$  – Expansibilidade isobárica (K<sup>-1</sup>);

$k_T$  – Compressibilidade isotérmica (GPa<sup>-1</sup>);

$\gamma_V$  – Coeficiente de pressão térmica (MPa/K);

$p_i$  – Pressão interna (MPa);

R<sup>2</sup> – Quadrado do coeficiente de correlação

$\sigma$  – Desvio padrão;

AAD % – Desvio médio percentual;

S – Entropia;

## Índice

Agradecimentos .....	<i>i</i>
Resumo Executivo .....	<i>ii</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>iii</i>
Índice de Tabelas .....	<i>iv</i>
Índice de Figuras .....	<i>v</i>
Nomenclatura .....	<i>vii</i>
1. Introdução .....	1
1.1. Líquidos iónicos: principais características .....	1
1.2. Desempenho ambiental .....	3
1.3. Aplicações industriais .....	4
1.4. [P <sub>6,6,6,14</sub> ][FAP]: propriedades .....	6
2. Densímetro de Tubo Vibrante .....	9
2.1. Constituintes do densímetro .....	9
2.2. Princípio de funcionamento .....	11
2.3. Métodos para calibração .....	12
i. Método de <i>Lagourette</i> .....	13
ii. Método de <i>Piñeiro</i> .....	14
iii. Método de <i>Niesen</i> .....	14
3. Equações de Estado .....	16
3.1. Equação de estado de <i>Goharshadi-MMorsali-Abbaspour</i> .....	16
3.2. Equação de estado de <i>Sanchez-Lacombe</i> .....	19
3.3. Coeficientes mecânicos .....	19
i. Expansibilidade térmica .....	20
ii. Compressibilidade isotérmica .....	20
iii. Coeficiente de pressão térmica .....	21
iv. Pressão interna .....	21
3.4. Volume livre .....	22

Dissertação de Mestrado

4.	Procedimento experimental .....	23
4.1.	[P <sub>6,6,6,14</sub> ][FAP] .....	23
4.2.	Equipamento experimental .....	23
4.3.	Purificação .....	26
4.4.	Calibração .....	28
5.	Resultados .....	30
5.1.	Calibração .....	30
	i. Calibração com água .....	31
	ii. Calibração com diclorometano .....	32
	iii. Medição no vácuo .....	34
5.2.	Valores registados para o período do [P <sub>6,6,6,14</sub> ][FAP] .....	35
5.3.	Determinação da densidade do [P <sub>6,6,6,14</sub> ][FAP] .....	37
	i. Método de <i>Lagourette</i> .....	37
	ii. Método de <i>Piñeiro</i> .....	38
	iii. Método de <i>Niesen</i> .....	40
5.4.	Determinação das Equações de Estado .....	41
	i. Equação de estado de GMA .....	41
	ii. Equação de estado de SL.....	45
5.5.	Coefficientes mecânicos .....	46
	i. Expansibilidade térmica .....	47
	ii. Compressibilidade isotérmica .....	48
	iii. Coeficiente de pressão térmica .....	49
	iv. Pressão interna .....	49
5.6.	Volume livre .....	51
6.	Conclusão .....	53
7.	Referencias .....	55

8. Anexos

I.	Folheto informativo do [P <sub>6,6,6,14</sub> ][FAP] (CAS: 639092-18-5) .....	i
II.	Densidade da água, $f(P, V, T)$ .....	ii
III.	Densidade do diclorometano, $f(P, V, T)$ .....	viii
IV.	Densidade da água obtida com o método de <i>Lagourette</i> .....	xiii
V.	Densidade da água obtida com o método de <i>Piñero</i> .....	xiv
VI.	Densidade da água obtida com o método de <i>Niesen</i> .....	xv
VII.	Coeficientes Termomecânicos: $\alpha_p$ , $k_T$ , $\gamma_V$ e $p_i$ .....	xvi

## 1. Introdução

Antes da apresentação dos resultados obtidos durante a elaboração desta Dissertação, existem alguns conceitos que devem ser abordados de forma a tornar clara a importância deste tema e a forma como foi realizado.

Como tal, pretende-se antes de mais apresentar uma descrição daquilo que são os líquidos iónicos, em particular o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

### 1.1. Líquidos iónicos: principais características

Os líquidos iónicos são fluidos caracterizados por apresentarem, exclusivamente, iões na sua composição (catiões e aniões). Embora alguns compostos, como p. ex., o cloreto de sódio (NaCl) [7], se encontrem no estado líquido a uma temperatura superior ao respectivo ponto de fusão, apenas são englobados nesta classe aqueles compostos que se encontram no estado líquido a uma temperatura inferior a 100 °C [1].

Os líquidos iónicos, que normalmente apresentam maior interesse, são aqueles que se encontram líquidos à temperatura ambiente.

Estes fluidos são normalmente caracterizadas por serem constituídas por catiões orgânicos, assimétricos e volumosos (como p. ex. o 1-alkil-3-metilimidazólio e o 1-alkilpiridíneo, Fig. 1 – a e b, respectivamente). A gama de aniões que podemos encontrar é bastante diversificada, temos aniões inorgânicos (como p. ex. o tetrafluoroborato, Fig. 2 – a) e grandes aniões orgânicos (como p. ex. o bis(trifluorosulfonil)imide ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>), Fig. 2 – b). Podemos ainda ter simples haletos (os quais permitem obter elevados pontos de fusão) [1].

Nas figuras seguintes (Fig. 1 e Fig. 2, respectivamente), apresentamos os catiões e aniões anteriormente referidos.

Dissertação de Mestrado

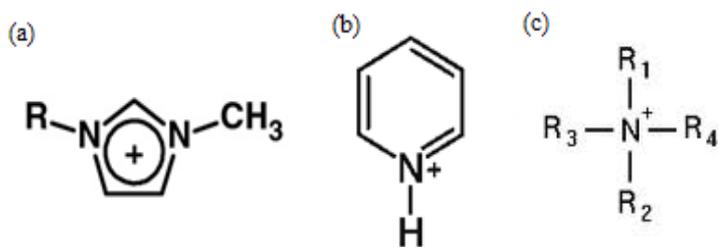


Fig. 1 – Catiões 1-alkil-3-metilimidazólio (a), 1-alkilpiridínio (b) e amónio (c) [10].

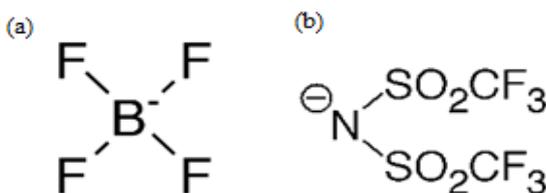


Fig. 2 – Aniões tetrafluoroborato (a) e bis(trifluorosulfonyl)imide (b) [10].

A síntese destes compostos é normalmente executada através de reacções de quaternização (Fig. 3), a qual permite obter o catião pretendido, seguido de uma reacção de metátese (troca dupla) com o anião desejado.

A adição do anião pode ocorrer através da adição de um sal metálico (ocorrendo a remoção do anião indesejado por precipitação), através da adição de um ácido forte de *Brønsted* (para libertar o anião na forma de um ácido volátil), ou ainda, através do tratamento com ácidos de *Lewis* (o qual vai levar à formação de aniões complexos) [1].

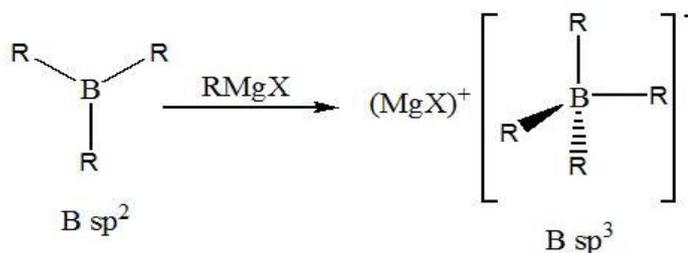


Fig. 3 – Reacção de quaternização do boro.

O mecanismo de síntese de líquidos iónicos é uma área que tem atraído diversos investigadores. Um exemplo disso são Dzyuba, S. e Dupont, J., os quais descreveram o procedimento de síntese para uma produção eficiente de diferentes sais de imidazólio [8].

O interesse nestes compostos, por parte da comunidade científica, data de 1914. Paul Walden demonstrou interesse nas propriedades apresentadas pelo nitrato de etilamonio ([EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>]). Os resultados obtidos permitiram comprovar a excelente condutividade eléctrica deste fluido, bem como o baixo ponto de fusão apresentado por este [9].

Com a crescente investigação nesta área foi possível verificar algumas propriedades características dos líquidos iónicos. Aquelas que apresentam maior relevância são a baixa pressão de vapor apresentada, a elevada estabilidade térmica e a capacidade de solvatação para diversos compostos. A manipulação dos iões utilizados permite ainda conferir propriedades específicas a estes compostos, como p. ex. a sua miscibilidade, bastando para isso manipular as dimensões das cadeias presentes no anião e no catião. Podemos ainda ter líquidos iónicos com características ácidas, alcalinas ou neutras [1].

A nível industrial a grande vantagem na aplicação dos líquidos iónicos é a capacidade de desenvolver fluidos para funções específicas (*task-specific*).

## 1.2. Desempenho ambiental

Devido às propriedades anteriormente referidas, pressão de vapor e estabilidade térmica, o potencial impacte ambiental destes fluidos é reduzido. Estes compostos são considerados por muitos como solventes verdes, apresentando um baixo risco não só para o ambiente mas também para a saúde. A aplicação industrial destes fluidos, como solventes, fluidos térmicos ou mesmo fluidos de lubrificação, apresenta baixo risco de emissões gasosas.

No entanto, alguns estudos efectuados demonstraram que a toxicidade provocada em sistemas aquáticos, por parte dos líquidos iónicos, pode ser superior àquela verificada pelos solventes actualmente utilizados. O risco associado a emissões líquidas deve ser gerido de forma adequada [1, 10].

### 1.3. Aplicações industriais

Devido à diversidade de propriedades apresentadas pelos líquidos iónicos, a sua crescente aplicação na indústria começa agora a ser uma realidade. Nesta parte do trabalho é apresentado uma lista com alguns exemplos de potenciais aplicações de líquidos iónicos na indústria [11].

1. Dessulfurização: alguns líquidos iónicos que apresentam um interesse promissor na dessulfuração da gasolina são o 1-butil-3-metilimidazólio octilsulfato ([BuImMe][OctSO<sub>4</sub>]) e o 1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato ([EtImMe][EtSO<sub>4</sub>]), uma vez que, ao contrário dos tradicionais compostos utilizados, estes são livres de haletos e são obtidos através de materiais pouco dispendiosos [12].

2. Absorção de gases: uma dos aspectos mais impressionantes e atractivos na utilização industrial de líquidos iónicos é o armazenamento e distribuição de gases altamente tóxicos, inflamáveis ou reactivos. A indústria electrónica, que utiliza gases tóxicos como o fosfina (PH<sub>3</sub>), o trifluoreto de boro (BF<sub>3</sub>) e a arsina (AsH<sub>3</sub>), para dopar silicone com iões de fósforo, boro e arsénico, verificou que a complexação química poderia ser uma alternativa mais vantajosa para a adsorção dos compostos atrás referidos. A complexação química pode ser realizada com recurso a líquidos iónicos. A natureza do anião utilizado, no desenvolvimento do líquido iónico para esta aplicação, demonstra maior influência na solubilidade dos gases [13].

3. Carbohidratos e Macromoléculas: foi verificado que os líquidos iónicos demonstram grande facilidade em dissolver compostos polares, como os carbohidratos, tornando-se assim um excelente meio reaccional para este tipo de moléculas. Um excelente exemplo disso é a celulose, o componente biodegradável mais abundante na terra. A dissolução eficiente da celulose é o principal objectivo desta área. Actualmente existem diversos líquidos iónicos conhecidos para este processo. A celulose é assim processada directamente por dissolução para obter as fibras. Após a dissolução da celulose no líquido iónico, esta pode ser facilmente recuperada através do contacto com água ou álcool. Isto permite obter um sistema simples e amigável, para processar a celulose em fibras, monólitos ou filmes, através da formação de diferentes fases aquosas [14].

Dissertação de Mestrado

4. Ácidos de *Brønsted* à base de líquidos iónicos: obtidos através da combinação controlada de um ácido monoprótico, com uma base orgânica, na ausência de solvente. Esta técnica veio permitir a junção do bis(trifluorometanosulfonil)imida ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) e o imidazólio. O líquido iónico de *Brønsted* apresenta uma elevada capacidade de condução de protões, esta característica permite a sua utilização em células de combustíveis, que operem a temperaturas elevadas e condições anidras [15].
5. Extração de iões metálicos: líquidos iónicos preparados com um catião de imidazólio ([Im]<sup>+</sup>), composto por grupos substituintes de ureia, tioureia e tioéter, conjugados com o anião [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, foram utilizados para remover o mercúrio e o cádmio presentes na água [16].
6. Armazenamento térmico: devido à pressão de vapor apresentada pelos líquidos iónicos, é possível utilizar estes fluidos para armazenamento de energia térmica. A baixa pressão de vapor apresentada permite reduzir as perdas de energia térmica, por perda de massa [17].

Uma vez que a correcta utilização dos líquidos iónicos, nas suas diversas aplicações, depende fortemente das suas propriedades, o conhecimento destas torna-se um factor crucial. No entanto, os dados disponíveis são reduzidos, e normalmente, específicos para poucos fluidos.

A elaboração deste trabalho pretende assim contribuir para o conhecimento de propriedades termofísicas de líquidos iónicos à base de fosfónios quaternários, nomeadamente do trihexil(tetradecil)fosfónio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato ([P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]).

Com a pesquisa bibliográfica efectuada, apenas foi encontrado uma referência na literatura para a densidade deste líquido iónico. O valor encontrado para a densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] é de 1182 kg/m<sup>3</sup> (T = 293.15 °C e P = 0.1 MPa) [6].

A determinação destas propriedades, para um grupo diversificado de líquidos iónicos, permite desenvolver modelos matemáticos de previsão. Estes modelos de previsão, nomeadamente os modelos de contribuição de grupos, permitem estimar as propriedades para uma diversidade enorme de líquidos iónicos. Gardas e Coutinho [2, 18] desenvolveram modelos de contribuição de grupos para líquidos iónicos.

A utilização destes modelos permite a determinação de diversas propriedades, como a densidade, a condutividade térmica e eléctrica, a viscosidade, e até o índice de refração.

A limitação por detrás destes métodos deve-se à reduzida aplicabilidade dos próprios, sendo apenas aplicado com sucesso a líquidos iónicos como os imidazólios e os piridínios. Os resultados obtidos com a utilização destes modelos são aceitáveis, chegando a apresentar  $R^2$  de 0,997, com um nível de confiança de 95 % [18].

#### 1.4. [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]: propriedades

Com a realização deste trabalho pretende-se determinar a densidade apresentada pelo [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], em função da pressão e da temperatura. As propriedades específicas do anião e do catião presentes neste líquido iónico, [FAP]<sup>-</sup> e o [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>, respectivamente, vão influenciar as propriedades do fluido aqui analisado.

Nas figuras seguintes, Fig. 4 e Fig. 5, apresentamos a estrutura tridimensional (a) e bidimensional (b) do anião ([FAP]<sup>-</sup>) e do catião ([P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>), respectivamente, que constitui o líquido iónico em estudo, [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

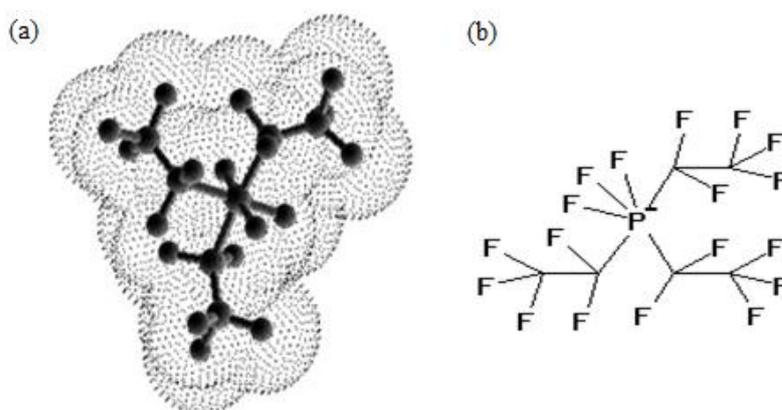


Fig. 4 – Representação tridimensional (a) e bidimensional (b) do anião [FAP]<sup>-</sup> (Prof. Abel Ferreira).

O interesse no anião tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato ([FAP]<sup>-</sup>) advém das características que podemos conferir ao líquido iónico, devido à utilização deste na sua

## Dissertação de Mestrado

estrutura (Fig. 4). Em baixo apresentamos uma lista com as características mais frequentes que podemos observar nos líquidos iónicos constituídos por este anião [19]:

- Estabilidade térmica: apresenta uma gama que pode ir desde -50 °C (ponto de fusão), até 280 °C, temperatura à qual ocorre a decomposição térmica (dependendo do catião utilizado);
- Hidrofobia: os líquidos iónicos com o anião [FAP]<sup>-</sup> são praticamente imiscíveis com a água (10 – 15 ppm), no entanto, podem ser solúveis em solventes orgânicos;
- Estabilidade electroquímica: são compostos que apresentam uma janela electroquímica ampla (7 V). Desta forma temos um fluido condutor, não higroscópico, em soluções não aquosas de electrólitos, para aplicação em células electroquímicas;
- Condutividade eléctrica: a natureza do anião, nomeadamente a sua mobilidade, vai ser o factor dominante na condutividade eléctrica do líquido iónico. Em relação ao [FAP]<sup>-</sup>, a condutividade vai decrescer com o aumento do catião. Um aumento na temperatura leva a um crescimento apreciável no valor da condutividade eléctrica.

A estabilidade do anião [FAP]<sup>-</sup>, face a outros aniões semelhantes, p. ex. o hexafluorofosfato ([PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>), provém da substituição de alguns átomos de flúor por grupos hidrofóbicos de perfluoroalquilo. Desta forma é possível aumentar a estabilidade hidrolítica dos fluorofosfatos [19]. A instabilidade atrás referida provém de um mecanismo reaccional, o qual começa com a protonação do átomo de flúor (adição de um protão H<sup>+</sup>), seguida de uma reacção de eliminação do composto HF, e uma reacção *a posteriori* com a água.

A utilização de catiões à base de fosfónios tem como principal vantagem a possibilidade do átomo de fósforo poder efectuar 4 ligações distintas. O catião trihexil(tetradecil)fosfónio ([P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>) é um exemplo disso. A manipulação de diferentes grupos substituintes pode variar significativamente as características apresentadas pelo catião, e pelo respectivo líquido iónico obtido. A manipulação dos diferentes radicais permite tirar partido da estabilidade que este catião tem na presença de misturas gasosas. Isto permite obter líquidos iónicos com reduzida reactividade na presença de misturas gasosas.

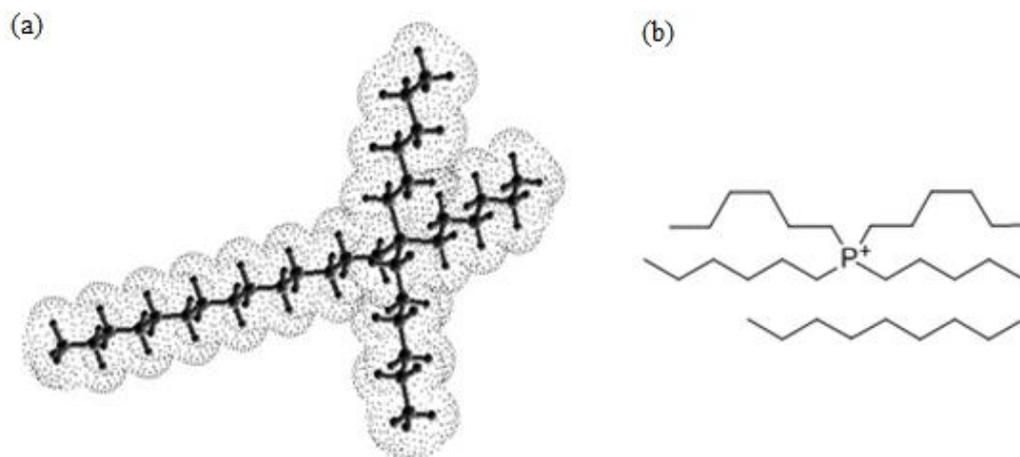


Fig. 5 – Representação tridimensional (a) e bidimensional (b) do catião  $[P_{6,6,6,14}]^+$  (Prof. Abel Ferreira).

A elevada estabilidade que o catião  $[P_{6,6,6,14}]^+$  demonstra na presença do oxigénio permite a utilização deste como solvente na síntese do ião superóxido ( $O_2^-$ ). Um exemplo disto é o líquido iónico trihexil(tetradecil)fosfónio bis(trifluorometilosulfonyl)imida ( $[P_{6,6,6,14}][NTf_2]$ ), o qual é aplicado como solvente na síntese do  $O_2^-$ .

Dado o elevado número de aniões e catiões que podemos utilizar na síntese de líquidos iónicos, torna-se perceptível a ampla gama de características que podemos obter. O LI  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  é assim apenas um exemplo desta ampla classe de fluidos.

## 2. Densímetros de Tubo Vibrante

Os densímetros de tubo vibrante são dispositivos que nos permitem avaliar a densidade ( $\text{kg/m}^3$ ) de um fluido através da medição do período de vibração ( $\mu\text{s}$ ) do tubo onde este se encontra. O conhecimento da densidade permite determinar outras propriedades, como o volume molar ou o coeficiente de compressibilidade.

### 2.1. Constituintes do Densímetro

Os densímetros de tubo vibrante são constituídos por um tubo oco (na forma de U ou V), que se encontra no interior de um cilindro (com parede dupla de forma a garantir o isolamento do tubo a vibrações exteriores). O densímetro possui ainda dois magnetos, uma base sólida, um contador de frequência e uma fonte de corrente [20].

Na figura seguinte (Fig. 6) podemos observar o esquema de uma célula típica de medição, sendo apresentado a perspectiva superior e lateral [20].

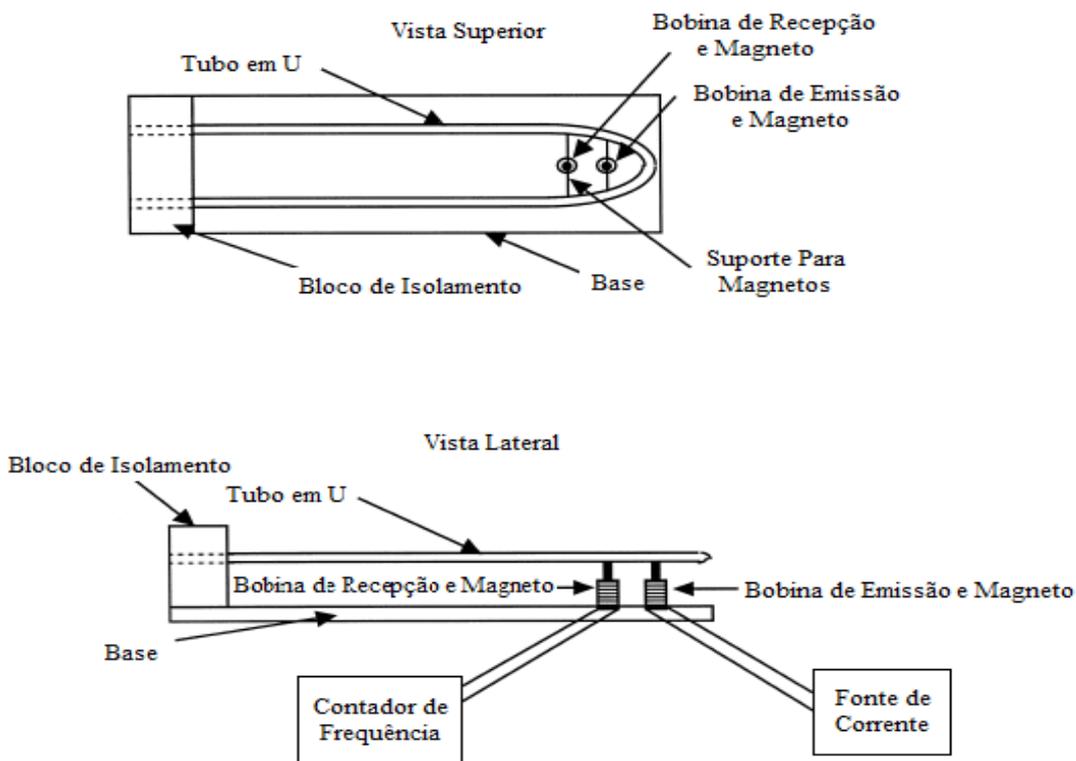


Fig. 6 – Representação esquemática da célula de medida de um densímetro de tubo vibrante [20].

Dissertação de Mestrado

A utilização deste equipamento permite obter a densidade de um fluido, em função da pressão e da temperatura, de uma forma rápida e com elevada precisão (incerteza de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ ). Os resultados obtidos com o densímetro de Anton Paar são considerados estáveis, reprodutíveis e precisos. Uma vez que o fluido no interior do tubo vibrante se encontra sob controlo, podemos manipular a pressão e temperatura do fluido numa gama considerável. Na figura 7 apresentamos o esquema de um densímetro de tubo vibrante, com controlo integrado da pressão e temperatura [21].

A utilização deste equipamento requer um controlo apertado sob o efeito da pressão e da temperatura, principalmente da temperatura, nas dimensões do tubo oco.

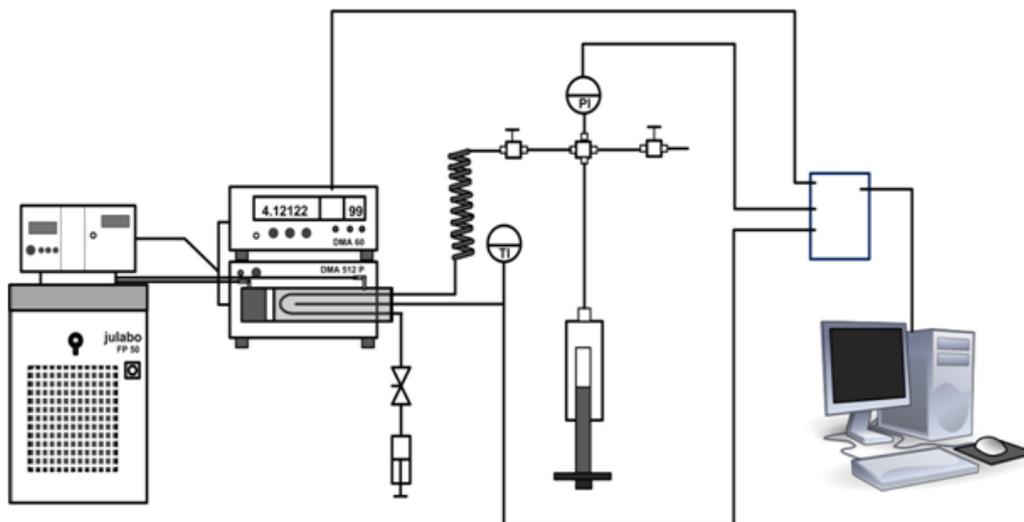


Fig. 7 – Representação esquemática de um densímetro de tubo vibrante, com controlo integrado de pressão e temperatura [2].

A desvantagem na utilização deste equipamento advém do facto de os resultados desejados (densidade) não serem retirados directamente. A densidade do fluido é obtida através do período de vibração do fluido, propriedade que é medida no densímetro de tubo vibrante [21].

## 2.2. Princípio de Funcionamento

O princípio de funcionamento deste equipamento é baseado na relação que existe entre a massa de um corpo, e o período de vibração do mesmo. Esta relação é descrita pela equação seguinte (Eq. 1)

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + b \cdot \frac{dx}{dt} + K \cdot x = F_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (1)$$

Na equação 1 temos que  $m$  corresponde à massa (corresponde à massa da célula vazia,  $M$ , e à massa de fluido no seu interior,  $\rho \cdot V$ ),  $b$  é a constante de amortecimento do oscilador,  $K$  é a constante de elasticidade,  $F_0$  é a amplitude de oscilação e o  $\omega$  é a frequência. O valor de  $b$  pode ser desprezado quando a viscosidade do fluido desconhecido é pequena.

A célula de medida é sujeita a uma oscilação até a frequência desta igualar a frequência de ressonância,  $\omega_R$ . A  $\omega_R$  é dada pela expressão seguinte (Eq. 2).

$$\omega_R^2 = \frac{K}{m} - \left( \frac{b}{2 \cdot m} \right)^2 = \frac{K}{M + \rho \cdot V} - \frac{b^2}{4 \cdot (M + \rho \cdot V)^2} \quad (2)$$

$$\omega = \frac{2 \cdot \pi}{\Lambda} \quad (3)$$

Considerando que todas as constantes são conhecidas ( $K$ ,  $m$ ,  $V$  e  $b$ ), e que a frequência é apenas depende do período de vibração (Eq. 3),  $\Lambda$ , a densidade de um fluido pode ser obtida através do conhecimento do período de vibração do tubo em U (Eq. 4).

$$\rho = \frac{K}{4 \cdot \pi^2 \cdot V} \cdot \Lambda^2 - \frac{M}{V} = A \cdot \Lambda^2 - B \quad (4)$$

As constantes  $A$  e  $B$  são função da pressão e da temperatura. Estes parâmetros são obtidos através do recurso a fluidos de calibração. Os fluidos de calibração são compostos que apresentam uma densidade conhecida, e rigorosa, na gama de pressão e temperatura desejada.

Devido ao facto de termos duas incógnitas,  $A$  e  $B$ , o procedimento utilizado na calibração do densímetro é efectuado com dois fluidos de calibração distintos. O período de vibração é então registado como função da pressão e temperatura.

No entanto, em termos práticos, verifica-se que  $B$  é pouco influenciado pela variação da pressão. A calibração do densímetro é então realizada com o período de vibração de um fluido, em função da pressão e temperatura, e com o período de vibração do densímetro vazio (vácuo), apenas em função da temperatura [3].

Neste trabalho foram utilizados dois fluidos na calibração para o densímetro, a água e o diclorometano. A densidade destes dois fluidos é inferior e superior, respectivamente, comparativamente à esperada para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]. Este facto permite obter uma extrapolação por excesso, ou por defeito, para a densidade do líquido iónico.

### 2.3. Métodos para Calibração

Fundamentalmente o processo de calibração de um densímetro consiste em determinar uma correlação entre a densidade de um fluido, conhecida com rigor, e as variáveis pressão, temperatura e período de vibração. Conhecendo esta correlação, é possível determinar a densidade de um fluido desconhecido, nas gamas de pressão e temperatura utilizadas na calibração.

Para determinar a densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], a partir das densidades dos fluidos de calibração, recorre-se a três métodos, ao método proposto por *Lagourette* (i), por *Piñeiro* (ii) e por *Niesen* (iii). A descrição dos três métodos é apresentada de seguida.

Todos os métodos anteriormente indicados foram derivados a partir da expressão anterior (Eq. 4). Apresentam, no entanto, diferentes considerações no seu desenvolvimento [3].

$$\rho(P, T) = A(P, T) \cdot \Lambda^2(P, T) - B(P, T) \quad (4)$$

Dissertação de Mestrado

As constantes presentes na equação anterior,  $K_1$  e  $K_2$ , são obtidas através das expressões seguintes (Eq. 5 e Eq. 6, respectivamente).

$$A = \frac{K(P, T)}{4 \cdot \pi^2 \cdot V(P, T)} \quad (5)$$

$$B = \frac{M}{V(P, T)} \quad (6)$$

A função  $K(P, T)$  corresponde à constante elástica do tubo,  $M$  corresponde à sua massa, e a função  $V(P, T)$  corresponde ao volume interno do tubo.

**i. Método de *Lagourette*;**

O método proposto por *Lagourette* foi obtido através de duas considerações. Inicialmente *Lagourette* considerou que apenas  $B$  é influenciado pela pressão, sendo o efeito da temperatura apenas visível em  $A$ . O segundo pressuposto consiste no facto de  $K(P, T)$  não variar com a pressão. Estas considerações vão implicar que as funções  $K(P, T)$  e  $V(P, T)$  apresentem a mesma dependência com a pressão [3]. Desta forma temos que  $A(T, P)$  e  $B(T, P)$  apresentam a mesma dependência com a pressão, sendo o rácio entre estas duas funções constantes, e independentes da pressão.

Como tal, a aplicação deste método obriga-nos a conhecer o valor do período de vibração, para um fluido de calibração, em função da pressão e da temperatura, e o período de vibração do densímetro vazio (vácuo), em função apenas da temperatura.

Na equação seguinte (Eq. 7) apresentamos o método proposto por *Lagourette*.

$$\rho(P, T) = \rho_{ref}(P, T) \times \left[ \frac{\Lambda^2(P, T) - \Lambda_{v\u00e1cuo}^2(T)}{\Lambda_{ref}^2(P, T) - \Lambda_{v\u00e1cuo}^2(T)} \right] \quad (7)$$

Neste método temos que  $\rho(P, T)$  é a densidade do fluido em estudo,  $\rho_{ref}(P, T)$  é a densidade do fluido de calibração (como função da pressão e temperatura),  $\Lambda^2(P, T)$  corresponde ao período de vibração do fluido em estudo (como função da pressão e temperatura),  $\Lambda_{ref}(P, T)$  é o período de vibração do fluido de referência (como função da

pressão e temperatura) e  $A_{v\u00e1cuo}(T)$  é o período de vibração no vácuo (como função da temperatura) [3].

## ii. Método de *Piñeiro*;

Os pressupostos em que este método se baseia são semelhantes aos considerados anteriormente por *Lagourette*. A diferença essencial reside no facto de utilizarmos a densidade do fluido de calibração, à pressão de 0.1 MPa, como referência da variação da densidade [4]. Este facto leva a que o modelo apresente maior estabilidade a desvios que possam ocorrer, uma vez que é menos sensível a pequenas flutuações nos valores registados.

No entanto é ainda espectável que os resultados obtidos para o método de *Lagourette* e *Piñeiro* sejam semelhantes. Na equação seguinte (Eq. 8) apresentamos a equação de calibração proposta por *Piñeiro*.

$$\rho(P, T) = \rho_{ref}(P, T) + \rho_{ref}(0.1 \text{ MPa}, T) \times \left[ \frac{\Lambda^2(P, T) - \Lambda_{ref}^2(P, T)}{\Lambda_{ref}^2(0.1 \text{ MPa}, T) - \Lambda_{v\u00e1cuo}^2(T)} \right] \quad (8)$$

Aqui  $\rho_{ref}(0.1 \text{ MPa}, T)$  é a variação da densidade do fluido de calibração (como função da temperatura para uma pressão constante de 0.1 MPa) e  $A_{ref}(0.1 \text{ MPa}, T)$  é o período de vibração no vácuo (como função da temperatura para uma pressão constante de 0.1 MPa).

## iii. Método de *Niesen*;

O método utilizado neste trabalho que proporciona a estimativa mais correcta na determinação da densidade do [P<sub>6,6,14</sub>][FAP] foi proposto por *Niesen*. Este método tem como base a utilização de correcções de 1ª ordem para a variação na dimensão do tubo (em função da pressão e temperatura), e uma aproximação de 2ª ordem para a influência da temperatura na frequência de ressonância, no vácuo [5].

Através dos pressupostos anteriores, aplicados à Eq. 4, *Niesen* chegou ao seguinte método para a calibração do densímetro (Eq. 9).

$$\rho(P, T, \Lambda) \approx \left( \frac{\Lambda^2(P, T) \cdot (A + B \cdot T + C \cdot T^2)}{\Lambda_{ref}^2(P = 0, T_0)} \right) + D + E \cdot T + F \cdot P \quad (9)$$

Dissertação de Mestrado

Na equação anterior temos que  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  e  $F$ , correspondem a constantes obtidas por ajuste,  $T$  é a temperatura e  $P$  é a pressão [5].

Uma vantagem deste método é a possibilidade de utilizar mais do que um fluido de calibração, em simultâneo. Este facto permite retirar os valores da densidade, para um fluido desconhecido, através de uma interpolação.

Os resultados obtidos para os três métodos não variam significativamente. No entanto, é de referir que os métodos propostos por *Lagourette* e *Piñeiro* correspondem a extrapolações. Como o método proposto por *Niesen* pode utilizar vários fluidos simultaneamente na calibração, a densidade do fluido em estudo pode ser obtida através de interpolação (dependendo da densidade dos fluidos utilizados).

### 3. Equações de Estado

Quando se pretende estudar o comportamento volumétrico das fases fluidas, duma substância pura ou de uma mistura, recorre-se geralmente a uma equação de estado. As equações de estado correspondem a uma expressão matemática, que demonstra a relação existente entre as variáveis pressão, temperatura e volume (ou densidade). Exemplos de equações de estado correntes são a dos gases perfeitos e a de Virial.

A grande vantagem na aplicação destes modelos é a capacidade apresentada em descrever todas as propriedades termodinâmicas PVT do composto em causa. Na equação seguinte (Eq. 10) temos representado a forma geral de uma equação de estado.

$$f(P, V_m, T) = 0 \quad (10)$$

Neste trabalho foram utilizadas duas equações de estado, a apresentada por *Goharshadi-Morsali-Abbaspour* (GMA) [22] e a apresentada de *Sanchez-Lacombe* (SL) [23]. Estas duas equações de estado têm revelado um bom desempenho na representação de propriedades PVT, para líquidos iónicos [22, 23]

#### 3.1. Equações de Estado de *Goharshadi-Morsali-Abbaspour*

A equação de estado, proposta recentemente por *Goharshadi et al.*, permite determinar diferentes propriedades, como a densidade, a compressibilidade isotérmica e o coeficiente de expansão térmica. Esta equação pode ser aplicada tanto a fluidos polares, como apolares, ou ainda, fluidos com interações por pontes de hidrogénio [22].

A determinação dos coeficientes termomecânicos pode contribuir para o conhecimento de informações importantes, sobre a estrutura dos fluidos e o tipo de interações intermoleculares.

A equação proposta por *Goharshadi, Morsali e Abbaspour* pode ser reescrita da seguinte forma (Eq. 11).

Dissertação de Mestrado

$$(2 \cdot z - 1) \cdot V_m^3 = A(T) + B(T) \cdot \rho_m \quad (11)$$

Aqui temos que  $z$  é o factor de compressibilidade,  $V_m$  é o volume molar e  $\rho_m$  é a densidade molar [22].

A grande vantagem desta equação de estado é o facto de obtermos representações lineares para cada isotérmica. Este facto advém do comportamento regular do termo  $(2 \cdot z - 1) \cdot V_m^3$ , que varia linearmente com a densidade molar,  $\rho_m$ . Esta característica permite realizar extrapolações seguras no cálculo da densidade, numa ampla gama de pressão e temperatura.

Através da análise da Eq. 11 temos que,  $A(T)$  vai corresponder à ordenada na origem e  $B(T)$  o declive da recta (isotérmica). O valor dos parâmetros  $A(T)$  e  $B(T)$  são dados pelas expressões seguintes (Eq. 12 e Eq. 13, respectivamente).

$$A(T) = A_0 - \frac{2 \cdot A_1}{R \cdot T} + \frac{2 \cdot A_2 \cdot \ln(T)}{R} \quad (12)$$

$$B(T) = B_0 - \frac{2 \cdot B_1}{R \cdot T} + \frac{2 \cdot B_2 \cdot \ln(T)}{R} \quad (13)$$

Os parâmetros  $A_i$  e  $B_i$  são obtidos através do ajuste da Eq. 11, recorrendo a um método de mínimos quadráticos. Neste trabalho utilizou-se para o efeito o método de *Lavenberg-Marquardt*.

A regularidade matemática apresentada pela Eq. 11, para líquidos iónicos como os imidazólios e os fosfónios, foi verificada recentemente [22]. Esta regularidade é verificada na figura 8, onde é observado o comportamento linear apresentado pela densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] e do [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] obtido com a equação de estado de GMA.

Dissertação de Mestrado

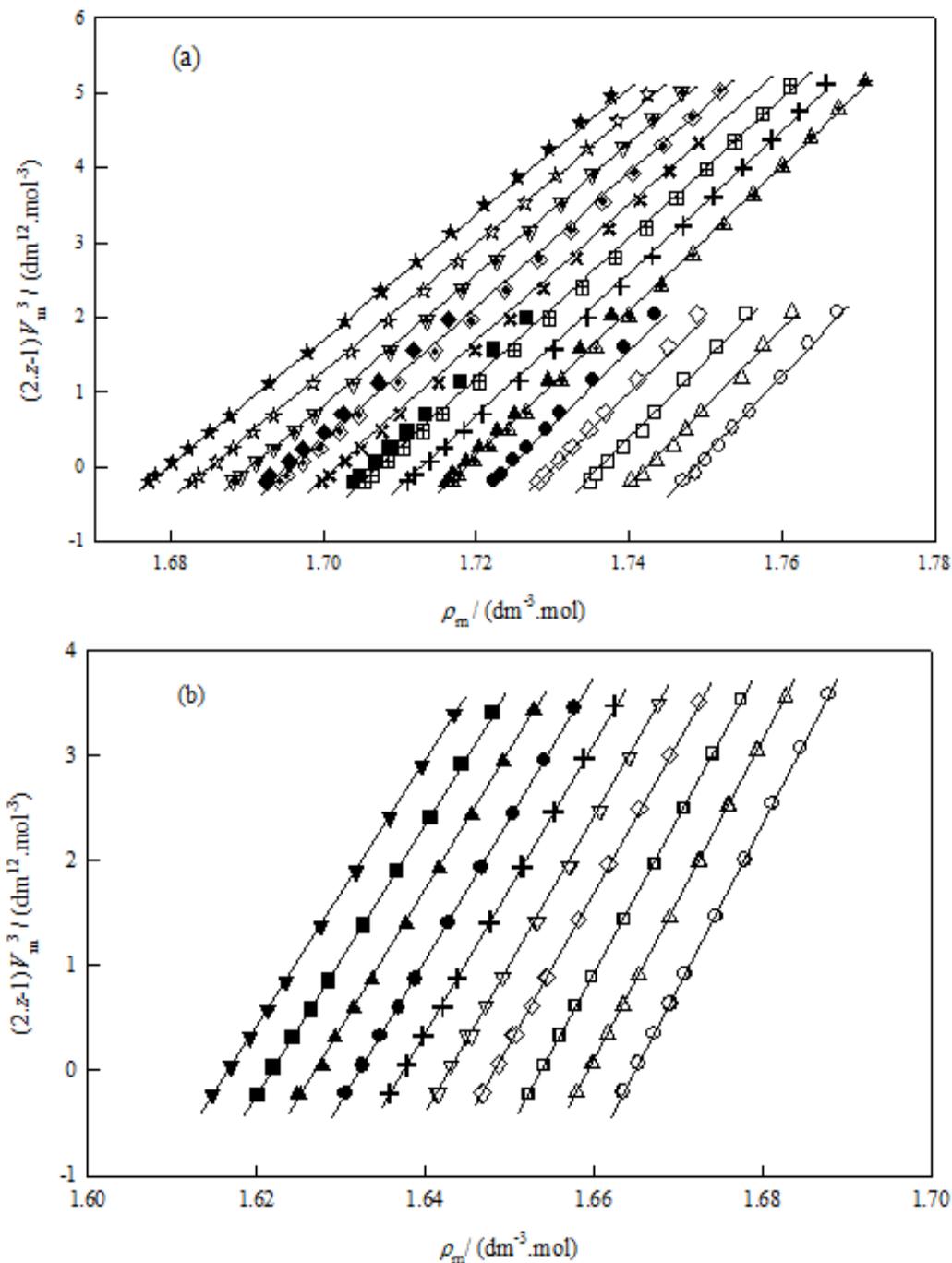


Fig. 8 – Representação de  $(2 \cdot z - 1) \cdot V_m^3$  em função da densidade molar para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] (a) e do [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (b) [2].

### 3.2. Equação de Estado de *Sanchez-Lacombe*

Uma das grandes vantagens desta equação de estado é a capacidade que apresenta em descrever as propriedades PVT de fluidos com grandes  $V_m$ , forma irregular e baixa pressão de vapor. Embora seja mais aplicada a sistemas poliméricos, estas propriedades estão também presentes nos líquidos iónicos. Este modelo tem vindo assim a ser aplicado, com sucesso, na descrição do comportamento volumétrico de diversos líquidos iónicos [23].

Na equação seguinte (Eq. 14) temos o modelo apresentado por *Sanchez-Lacombe*.

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} \cdot \left[ \ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \cdot \tilde{\rho} \right] = 0 \quad (14)$$

Onde:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad \tilde{p} = \frac{p}{p^*} \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*}$$

$$\varepsilon^* = R \cdot T^* \quad v^* = \frac{R \cdot T^*}{p^*} \quad r = \frac{M \cdot p^*}{R \cdot T \cdot \rho^*}$$

Nas equações anteriores temos que  $p^*$ ,  $T^*$  e  $\rho^*$  são os parâmetros característicos da equação de estado (pressão, temperatura e densidade),  $M$  é a massa molar,  $R$  é a constante dos gases,  $r$  é o número de segmentos por molécula,  $\varepsilon^*$  é a energia de interacção e  $v^*$  é o volume do segmento [23]. Tal como na equação de estado de GMA, os parâmetros característicos são obtidos através do ajuste da equação 14, aos valores obtidos para a densidade, em função da pressão e temperatura.

### 3.3. Coeficientes Mecânicos

A descrição do comportamento PVT de fluidos, através da equação de estado de GMA, permite determinar os coeficientes termomecânicos, como a expansibilidade térmica,  $\alpha_p$ , a compressibilidade isotérmica,  $k_T$ , o coeficiente de pressão térmica,  $\gamma_V$ , e a pressão interna,  $p_i$ . Estes coeficientes permitem caracterizar o tipo de interacções presentes nos fluidos.

**i. Expansibilidade térmica ( $K^{-1}$ ),  $\alpha_p$**

Com o aumento da temperatura de um fluido, é observável um aumento na energia que as moléculas adquirem. Com o aumento na energia é verificado assim um aumento do  $V_m$  dos fluidos, e conseqüentemente, um decréscimo na densidade dos mesmos. O parâmetro  $\alpha_p$  descreve assim a variação do  $V_m$ , em função da temperatura, para uma pressão constante. Este parâmetro permite inferir sobre a intensidade das ligações intermoleculares presentes no fluido.

Normalmente, o valor esperado para  $\alpha_p$  diminui com o aumento da intensidade das ligações. Na equação 15 apresentamos a forma de calcula da  $\alpha_p$  [28].

$$\alpha_p = \frac{1}{V_m} \cdot \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (15)$$

Através da equação anterior, juntamente com a equação de estado de GMA (Eq. 11), podemos obter a seguinte expressão (Eq. 16) [24].

$$\alpha_p = \frac{(2B_1 + 2 \cdot B_2 \cdot T) \cdot \rho_m^2 + (2 \cdot A_1 + 2 \cdot A_2 \cdot T) \cdot \rho_m^4 + 2 \cdot P}{5\rho_m^5 (RT^2 B_0 - 2B_1 T + 2B_2 T^2 \ln T) + 4\rho_m^4 (RT^2 A_0 - 2A_1 T + 2A_2 T^2 \ln T) + RT^2 \rho_m} \quad (16)$$

Os coeficientes presentes na Eq. 16,  $A_0 - A_2$  e  $B_0 - B_2$ , são obtidos através da Eq. 11 (juntamente com a Eq. 12 e Eq. 13).

**ii. Compressibilidade isotérmica ( $GPa^{-1}$ ),  $k_T$**

Com o aumento da pressão, o comportamento observado é o oposto ao que se verifica quando aumentamos a temperatura. Aqui, vamos registar uma redução do  $V_m$ . A influência da pressão, no  $V_m$ , pode descrever-se pelo parâmetro  $k_T$ .

Na equação 17 apresentamos a forma de calcula da  $k_T$  [27].

$$k_T = -\frac{1}{V_m} \cdot \left( \frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T \quad (17)$$

Através da equação de estado de GMA pode obter-se a seguinte expressão (Eq. 18) [24].

$$k_T = \frac{2}{\rho_m RT + 5\rho_m^5 (RTB_0 - 2B_1 + 2B_2 T \ln T) + 4\rho_m^4 (RTA_0 - 2A_1 + 2A_2 T \ln T)} \quad (18)$$

Este coeficiente permite avaliar as forças de coesão. Aqui, quanto maior for a força de coesão existente, menor é o efeito verificado pela variação da pressão.

### iii. *Coefficiente de pressão térmica (MPa/K), $\gamma_V$*

O coeficiente de pressão térmica representa a variação da pressão em função da temperatura, para um volume constante (Eq. 19). O coeficiente de pressão térmica pode ser obtido através da equação 20. Como podemos verificar, este coeficiente vai demonstrar a influência da temperatura e da pressão, no volume molar do fluido. Este facto pode ser confirmado através da Eq. 20, onde temos que  $\gamma_V$  é a razão entre  $\alpha_p$  e  $k_T$  [22, 27].

$$\gamma_V = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (19)$$

$$\gamma_V = \frac{\alpha_p}{k_T} \quad (20)$$

### iv. *Pressão interna (MPa), $p_i$*

Ao contrário dos coeficientes atrás apresentados, este parâmetro já inclui a variação de energia do fluido. A variação de energia, a uma temperatura constante, vai ser influenciada pela variação do volume molar do fluido. Esta variação vai ser directamente proporcional à intensidade das interacções existentes.

Devemos ter em atenção o facto de a pressão interna ser uma medida da energia interna de um líquido, à medida que este sofre uma expansão isotérmica. Esta expansão, por maior que seja, não vai afectar todas as ligações da mesma maneira. Como tal, interacções de dispersão, repulsão, ou até interacções de dipolo, dado a sua natureza, podem ser desprezadas [2]. O cálculo da pressão interna efectua-se através da equação seguinte [27].

Dissertação de Mestrado

$$p_i = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \cdot \gamma_V - P \quad (21)$$

Aplicando a equação anterior à equação de estado de GMA, obtemos a seguinte expressão [24].

$$p_i = (B_1 + B_2)\rho_m^5 + (A_1 + A_2)\rho_m^4 \quad (22)$$

### 3.4. Volume Livre

O volume livre de um fluido está associado à distância que pode existir entre as partículas, quando estas se encontram distribuídas no seio do mesmo. Esta distância é característica das interacções intermoleculares presentes. Quanto maior for o volume livre de um fluido, menor irá ser as interacções intermoleculares existentes.

O cálculo do volume livre, através da equação de estado de SL, foi aplicado com sucesso a líquidos iónicos [25, 26]. Este parâmetro pode ser obtido através da equação seguinte (Eq. 23)

$$V_f(P, T) = V_m(P, T) - (v^* \cdot r) \quad (23)$$

Onde  $V_m(P, T)$  é o volume molar do fluido (com a variação da pressão e da temperatura), e  $(v^* \cdot r)$  é o volume do cerne rígido por mole.

## 4. Procedimento Experimental

Para a realização deste trabalho, tal como anteriormente referido, recorreu-se a um densímetro de tubo vibrante (Anton Paar 60). Este procedimento implicou assim a medição do período de vibração ( $\mu\text{s}$ ) para a água, para o diclorometano, e ainda, para o sistema em vácuo. Estes dados foram utilizados na calibração do densímetro de tubo vibrante.

Após as medições dos fluidos atrás referidos, procedeu-se à medição do fluido em estudo, o líquido iónico [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

Dado a duração da medição do período de vibração do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (na gama pretendida de pressão e temperatura), a qual ocorreu em diversos dias, houve ainda a necessidade de efectuar a purificação do líquido iónico.

Nesta parte do trabalho irá ser apresentado todo o procedimento experimental efectuado durante a realização deste.

### 4.1. [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]

O líquido iónico utilizado durante o procedimento experimental, [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], foi fornecido pela empresa *Merck* (CAS: 639092-18-5). Segundo as especificações facilitadas pelo fornecedor, o nível de pureza deste composto é 99.4 %<sub>w/w</sub>. As impurezas presentes são maioritariamente a água (130 ppm) e alguns haletos (< 0.1 %<sub>w/w</sub>). Estes compostos correspondem a cerca de 0.6 % da massa total presente (Anexo I).

### 4.2. Equipamento Experimental

Na figura 9 podemos observar uma representação esquemática do equipamento utilizado durante o procedimento experimental, o qual corresponde a um densímetro de tubo vibrante, com controlo integrado de pressão e temperatura.

## Dissertação de Mestrado

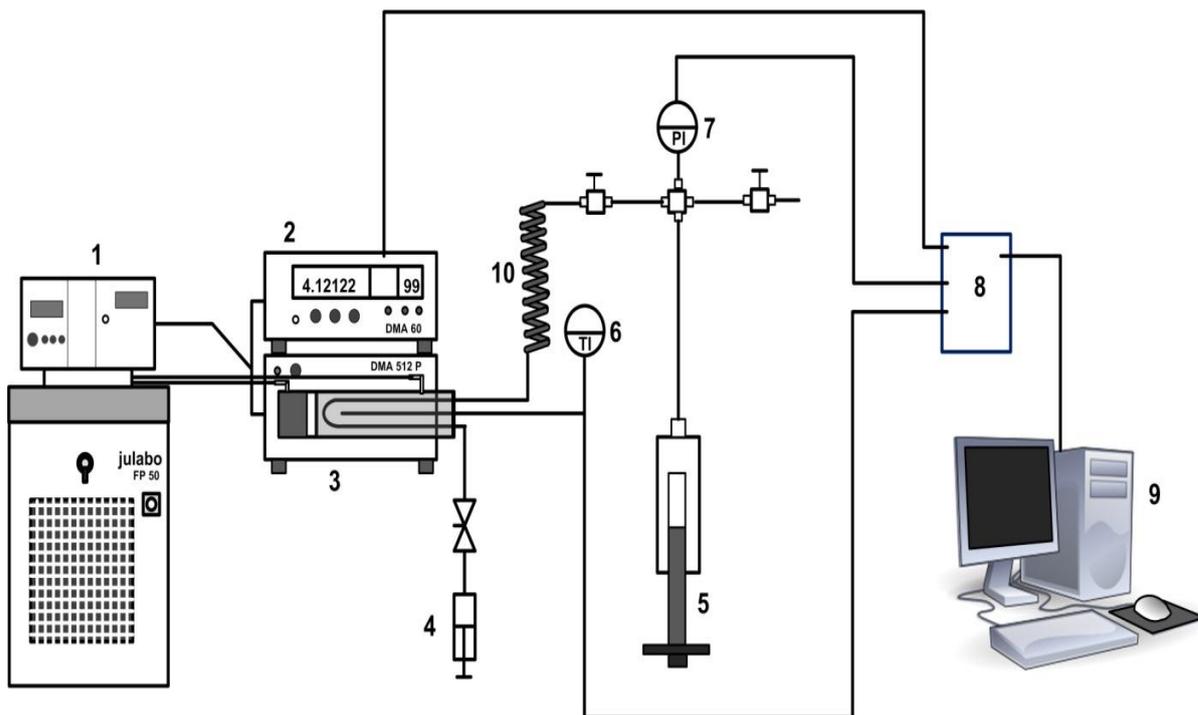


Fig. 9 – Representação esquemática do equipamento utilizado durante o procedimento experimental [2].

Na figura anterior podemos observar o densímetro de Anton Paar DMA 60 (2), com uma célula de medida DMA 512P (3), onde o fluido em estudo se encontra durante a medição. A instalação incorpora um sensor de temperatura (6), composto por uma resistência de platina (o qual apresenta um erro de  $\pm 0.01$  K), um banho termostático, Julabo F12-ED (1), com etilenoglicol como fluido térmico. Estes dispositivos permitem o controlo da temperatura no interior da célula de medição (com variações de  $\pm 0.01$  K). A pressão no interior da célula é obtida através de um gerador de pressão HIP 50-6-15 (5), sendo a pressão medida através de um sensor WIKA S-10 (7) (desvio de  $\pm 0.01$  MPa). Os valores obtidos pelo densímetro e pelos sensores (pressão e temperatura) são registados e armazenados num computador (9), através de uma placa de aquisição de dados NI PCI-8220 (8).

Como podemos verificar na figura 9, temos ainda a existência de um *buffer* (10). Este tubo apresenta um comprimento superior a 1 m, e apresentando um diâmetro interno de 1.59 mm. Com as dimensões apresentadas pelo *buffer* conseguimos garantir que não ocorre uma contaminação, significativa, da amostra por parte da acetona (fluido de compressão),

Dissertação de Mestrado

num período de dois dias (48 horas). Na figura 9 é ainda possível visualizar a posição onde a amostra em estudo é introduzida (4).

Na figura 10 é apresentada uma fotografia de todo equipamento utilizado durante a elaboração deste trabalho, juntamente com todos os dispositivos periféricos necessários à sua utilização. Através da comparação com a figura anterior (Fig. 9) é possível identificar todos os dispositivos atrás indicados.



Fig. 10 – Representação do equipamento utilizado no procedimento experimental (fotografia).

Na figura anterior temos ainda a representação de 4 válvulas (*VI*, *V2*, *V3* e *V4*). A válvula *VI* controla a entrada do fluido em estudo no sistema. A válvula *V2* controla a ligação entre o densímetro e o gerador de pressão. A válvula *V3* é utilizada para introduzir acetona no sistema, de forma a compensar as perdas desta. A válvula *V4* é utilizada para introduzir o azoto no densímetro durante a limpeza deste, bem como para a aplicação de vácuo no interior da célula de medida.

### 4.3. Purificação

Como se referiu antes, houve a necessidade de efectuar a purificação do líquido iónico. Este procedimento era realizado antes de se iniciar a medição no densímetro, ou ao fim de o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] se encontrar há 48 horas dentro da célula de medida. O processo de purificação permite controlar, essencialmente, o teor de acetona e de água no [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]. Desta forma conseguimos manter a composição do líquido iónico, igual ao fornecido pela empresa *Merck*.

A purificação do líquido iónico no interior do circuito iniciava-se pela remoção do mesmo, através da aplicação de uma força de sucção (Fig. 9, posição 4). O fluido removido é armazenado num *Schelenk*, para proceder então à purificação do líquido iónico.

O procedimento de purificação dá-se então em duas etapas. Inicialmente é aplicado vácuo e aquecimento ao composto, sendo posteriormente aplicado apenas vácuo. O tratamento inicial necessita de ser efectuado sob supervisão do operador, uma vez que o aquecimento pode originar uma agitação significativa do meio (borbulhamento). Este aquecimento permitia remover rapidamente grande parte da acetona contida no fluido.

A segunda etapa de purificação, a aplicação de vácuo, é efectuada durante 12 horas (normalmente este procedimento era deixado de um dia para o outro).



Fig. 11 – Representação do equipamento utilizado na purificação do  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  (fotografia).

Na figura 11 podemos verificar o sistema utilizado na purificação do líquido iónico. Aqui temos a representação do *Schelenk* (1), vaso onde o fluido é armazenado durante o tratamento, o banho-maria onde o *Schelenk* é introduzido para aquecimento (2), o manómetro de vácuo (*Vacubrand DCP3000*), que indica a pressão de vapor no interior sistema (3), a placa de agitação magnética (4), utilizada para reduzir a turbulência gerada pelo aquecimento da mistura, e finalmente, a tubulação utilizada para conectar a bomba de vácuo ao interior do *Schelenk* (5) e ao manómetro da pressão.

De forma a garantir que o teor de humidade no líquido iónico, no final da purificação, era reduzido, procedeu-se a uma análise de *Karl Fischer* (Fig. 12) [28]. O teor de humidade obtido foi de aproximadamente 130 ppm. O teste de *Karl Fischer* foi aplicado a uma amostra de  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  após esta ter sido submetida ao processo de purificação anteriormente referido.

## Dissertação de Mestrado



Fig. 12 – Equipamento utilizado no teste de Karl Fischer (*Karl Fischer 701 KF*) (fotografia).

Uma das limitações presentes nesta etapa do trabalho corresponde ao teor de acetona que se encontra presente na amostra no final do tratamento de purificação. Uma vez que não foi realizado nenhum teste que permita determinar, concretamente, a fracção de acetona presente, o teor desta apenas pode ser deduzido pela análise da pressão de vapor da amostra no final do tratamento de purificação. Como a volatilidade apresentada pela acetona é elevada, é esperado que o teor desta no final da purificação seja reduzido.

De forma a garantir que a célula de medida não apresenta contaminantes, está é sujeita a uma limpeza. Aqui são efectuadas lavagens sucessivas com etanol ( $\approx 15$  ml) e acetona ( $\approx 10$  ml), de forma a remover as impurezas presentes. É então aplicado azoto sob pressão, de forma a remover a maior percentagem de etanol e acetona presentes no densímetro (através da válvula V4). É ainda aplicado vácuo à célula de medida (aproximadamente 1 dia), de forma a garantir que não estão presentes quantidades significativas de substâncias contaminantes.

#### 4.4. Calibração

Um dos aspectos mais cruciais deste trabalho, aquele que apresenta maior influência nos resultados pretendidos, é a qualidade da calibração que é efectuada. Como tal, a escolha do(s)

Dissertação de Mestrado

fluido(s) de calibração é um factor crucial. Neste trabalho, recorreu-se à utilização da água e do diclorometano como fluidos de calibração.

A opção por estes dois compostos, água e diclorometano, como fluidos de calibração, deve-se principalmente ao facto de existir na literatura informação fidedigna referente à densidade ( $\text{kg/m}^3$ ) destes compostos [29], numa ampla gama de pressão e temperatura.

Outro factor que influenciou a escolha da água e do diclorometano, como fluidos de calibração, foi o facto de o valor do período de vibração ( $\mu\text{s}$ ), para estes dois compostos, ter sido anteriormente registado no densímetro de tubo vibrante utilizado neste trabalho. Este facto permitiu usar uma amostra mais ampla na calibração do densímetro. Uma vez que a amostra utilizada na calibração é maior, a qualidade do ajuste da densidade, como função da pressão, temperatura e período de oscilação, é superior.

## 5. Resultados

Os resultados obtidos durante a calibração do densímetro, na determinação da densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], na aplicação das equações de estado, nos coeficientes termomecânicos e no volume interno, são apresentados nesta parte do trabalho.

### 5.1. Calibração

Os valores utilizados na calibração do equipamento ( $\Lambda$  ( $\mu\text{s}$ ) vs.  $\rho$  ( $\text{kg/m}^3$ )) foram registados entre 2007 e 2010, por diversos autores, no laboratório de Química-Física do DEQ. De forma a confirmar o bom funcionamento do densímetro foram ainda efectuadas algumas medições durante a elaboração deste trabalho, em 2011.

Os valores registados para o período de vibração, dos fluidos de calibração, foram sujeitos a um ajuste através de modelos de regressão polinomial quadrática (Eq. 24).

$$\Lambda = A + B \cdot T(K) + C \cdot T(K)^2 \quad (24)$$

Na equação anterior temos que  $A$ ,  $B$  e  $C$  corresponde aos parâmetros do ajuste,  $T(K)$  é a temperatura, em K, e  $\Lambda$  é o período de vibração, em  $\mu\text{s}$ . Todos valores registados apresentam boa concordância entre si, tendo sido obtido um  $R^2$  mínimo de 0.99 em todas as isobáricas. Os resultados obtidos permitem assim demonstrar a fiabilidade e reprodutibilidade do equipamento.

Este tratamento permite assim uma regularização e normalização estatística dos resultados obtidos,  $\Lambda = f(P, T)$ .

Os valores obtidos para o período de vibração da água, do diclorometano e do sistema em vácuo, são apresentadas nas figuras seguintes (Fig. 13, Fig. 14 e Fig. 15, respectivamente). Os valores registados para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] são apresentados na figura 16.

### i. *Calibração com Água*

Na figura 13 demonstra-se as isobáricas obtidas para a água, registadas na calibração do densímetro, em função da temperatura. Como podemos verificar, a variação que ocorre no período de vibração, em função da pressão, é pouco significativa. A variação da temperatura, por sua vez, apresenta um impacto maior no período de vibração.

Os valores encontram-se numa gama de pressão que varia entre 0.1 e 30.0 MPa, e uma gama de temperatura que varia entre 273.15 e 373.15 K.

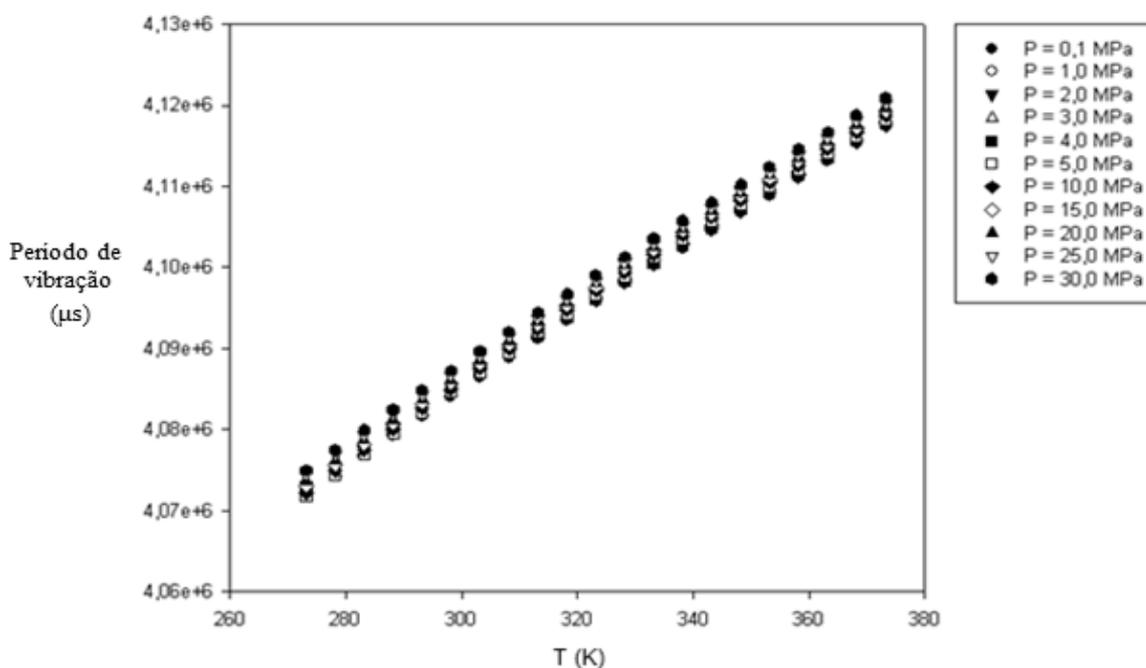


Fig. 13 – Período de vibração (μs) da água.

Os parâmetros obtidos na regressão polinomial quadrática são apresentados na tabela 1. A qualidade do ajuste é verificada pelo quadrado do coeficiente de correlação e o desvio padrão obtidos ( $R^2 \geq 0.99$  e  $\sigma \leq 253.2 \mu s$ ).

A estabilidade dos valores medidos, desde 2007 até 2011, permite ainda verificar a reprodutibilidade dos resultados obtidos com o densímetro utilizado.

Dissertação de Mestrado

Tabela 1 – Parâmetros obtidos na regressão polinomial quadrática, efectuadas ao período de vibração da água.

P (MPa)	A (μs)	B (μs/K)	C (μs/K <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	σ (μs)
0.1	3916991.3547	643.0617	-0.2778	0.9993	253.1654
1.0	3930981.5535	578.3493	-0.2114	1.0000	20.0487
2.0	3918050.2935	652.9125	-0.3172	1.0000	117.2358
3.0	3887103.9580	836.3949	-0.5841	0.9997	262.0318
4.0	3918913.0392	648.2774	-0.3092	1.0000	113.6619
5.0	3879076.7691	881.6591	-0.6457	0.9997	186.9594
10.0	3879166.9141	883.5226	-0.6472	0.9996	207.4420
15.0	3885306.6260	851.3761	-0.6016	0.9970	197.1783
20.0	3892425.2455	811.3021	-0.5417	0.9970	193.6209
25.0	3906601.3771	729.2937	-0.4206	0.9999	140.1495
30.0	3904492.2121	744.5609	-0.4413	0.9999	176.6781

A ordem do desvio padrão obtido ( $10^2$  μs) acaba por ser desprezável face ao valor registado ( $10^6$  μs). O período registado, em função da pressão e temperatura, foi combinado com valores retirados do NIST para a densidade da água,  $\rho = f(P,T)$ .

ii. *Calibração com Diclorometano*

Na figura 14 demonstra-se as isobáricas obtidas para o diclorometano registadas na calibração do densímetro, em função da temperatura (para uma pressão constante). Ao contrário do que se verificava para a água, a variação do período de vibração em função da pressão é mais notório. Este facto é verificado facilmente a temperaturas elevadas. O efeito da temperatura, no período de vibração, continua a apresentar um impacto significativo na variação deste.

Os valores foram registados numa gama de pressão que varia entre 0.1 e 30.0 MPa, e uma gama de temperatura que varia entre 273.15 e 353.15 K.

Dissertação de Mestrado

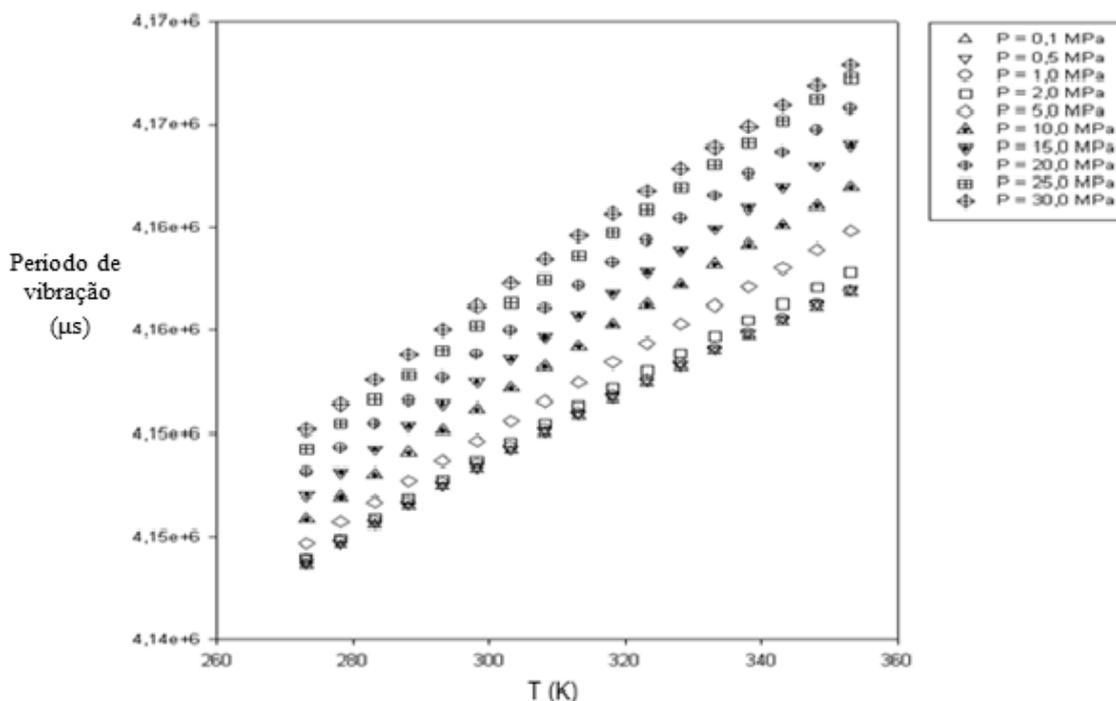


Fig. 14 – Período de vibração (µs) do diclorometano.

Os parâmetros obtidos durante a regressão polinomial quadrática são apresentados na tabela 2. A regressão polinomial quadrática obtida para o diclorometano apresenta também uma boa capacidade de ajuste ( $R^2 \geq 0.99$  e  $\sigma \leq 228.3 \mu s$ ).

Tabela 2 - Parâmetros obtidos para a regressão polinomial quadrática, efectuadas ao período de vibração do diclorometano.

P (MPa)	A (µs)	B (µs/K)	C (µs/K <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	σ (µs)
0.5	4063221.1787	393.8948	-0.3635	0.9997	57.6103
1.0	4059145.0134	422.4879	-0.4121	0.9991	113.0370
2.0	4069755.1611	346.9974	-0.2763	0.9963	198.3988
5.0	4077377.7745	290.8043	-0.16256	0.9968	228.2618
10.0	4068873.2280	343.4244	-0.2260	0.9998	71.4423
15.0	4074075.4584	309.3228	-0.1550	0.9998	78.5240
20.0	4073294.6424	315.5376	-0.1521	0.9995	119.2001
25.0	4065386.0454	370.2309	-0.2316	0.9989	166.8095
30.0	4056902.5184	434.3393	-0.3400	0.9988	151.6597

O desvio padrão obtido permite verificar (da ordem dos  $10^2 \mu\text{s}$ ) que os erros de ajuste acabam por ser desprezáveis, face a ordem do período de vibração ( $10^6 \mu\text{s}$ ) em toda a gama de pressão e temperatura utilizada.

### iii. *Período de vibração no vácuo*

A utilização do período de vibração do sistema em vácuo, tal como mencionado anteriormente, permite simplificar a calibração do densímetro. Os valores obtidos encontram-se representados na figura 15.

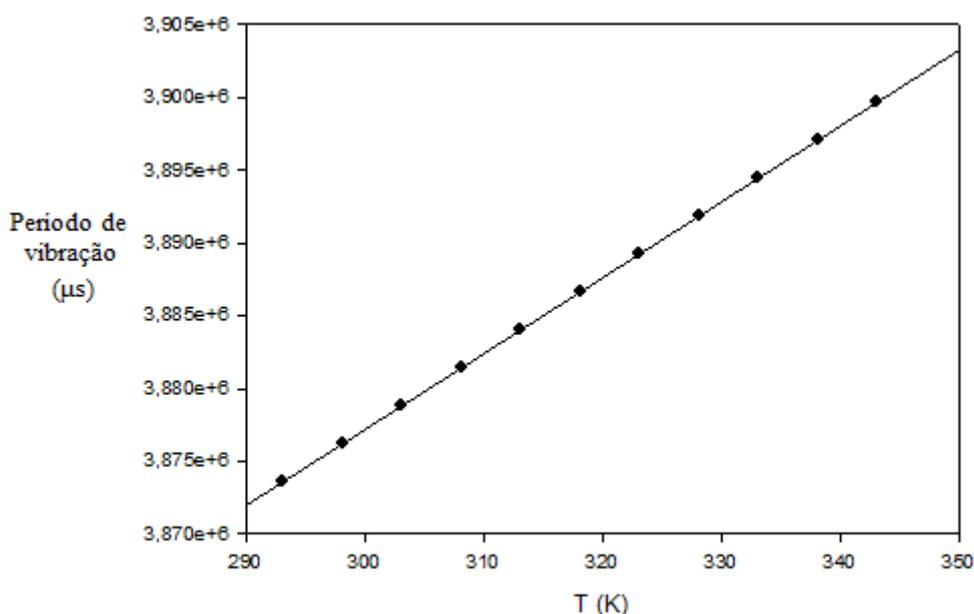


Fig. 15 – Período de vibração ( $\mu\text{s}$ ) no vácuo.

Como é possível verificar, o ajuste dos valores medidos através da regressão polinomial linear, demonstra boa capacidade de correlação destes valores, o  $R^2 = 1$  demonstra este resultado.

A equação seguinte (Eq. 25) representa o ajuste obtido para o período de vibração, em função da temperatura, quando é aplicado vácuo no sistema.

$$\Lambda(\mu\text{s}) = 3721023 + 520.64 \cdot T(K) \quad (25)$$

Com os resultados obtidos para o ajuste do período de vibração da água, diclorometano e vácuo, podemos afirmar que o equipamento utilizado neste trabalho se encontra em bom estado de funcionamento. Este facto é comprovado pela qualidade do ajuste obtido, para as três medições, mesmo quando utilizados valores registado no período entre 2007 e 2011.

## 5.2. Valores registados para o período do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]

A parte experimental deste trabalho tinha como principal objectivo registar o período de vibração ( $\mu$ s) do líquido iónico [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], numa gama de pressão compreendida entre 0.1 e 25.0 MPa e uma gama de temperatura compreendida entre 293.15 e 343.15 K. Na tabela 3 apresentamos os resultados obtidos para o período de vibração do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], em função da pressão e da temperatura.

Tabela 3 - Valores registados para o período de vibração ( $\mu$ s) do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], em função da P e da T.

T (K) \ P (MPa)	0.1	2.0	3.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	4.119666	4.119980	4.120147	4.120486	4.121289	4.122081	4.122849	4.123602
298.15	4.121575	4.121898	4.122068	4.122409	4.123234	4.124042	4.124824	4.125590
303.15	4.123484	4.123818	4.123996	4.124342	4.125188	4.126008	4.126808	4.127581
308.15	4.124871	4.125188	4.125372	4.125725	4.126591	4.127435	4.128245	4.129038
313.15	4.126794	4.127122	4.127346	4.127709	4.128589	4.129446	4.130278	4.131087
318.15	4.128771	4.129115	4.129299	4.129666	4.130563	4.131430	4.132272	4.133091
323.15	4.131261	4.131602	4.131793	4.132168	4.133078	4.133958	4.134813	4.135646
328.15	4.133301	4.133654	4.133849	4.134231	4.135160	4.136059	4.136928	4.137730
333.15	4.135280	4.135647	4.135846	4.136234	4.137179	4.138092	4.138974	4.139826
338.15	4.137188	4.137555	4.137759	4.138159	4.139121	4.140045	4.140947	4.141820
343.15	4.139317	4.139659	4.139850	4.140257	4.141255	4.142193	4.143102	4.143988

Na figura 16 são representadas as isobáricas obtidas para o período de vibração do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], em função da temperatura. Aqui podemos verificar um comportamento semelhante ao obtido para a água. A variação com a pressão é pequena e constante ao longo da gama de temperatura medida. O efeito da temperatura é mais acentuado, mas também é constante.

Dissertação de Mestrado

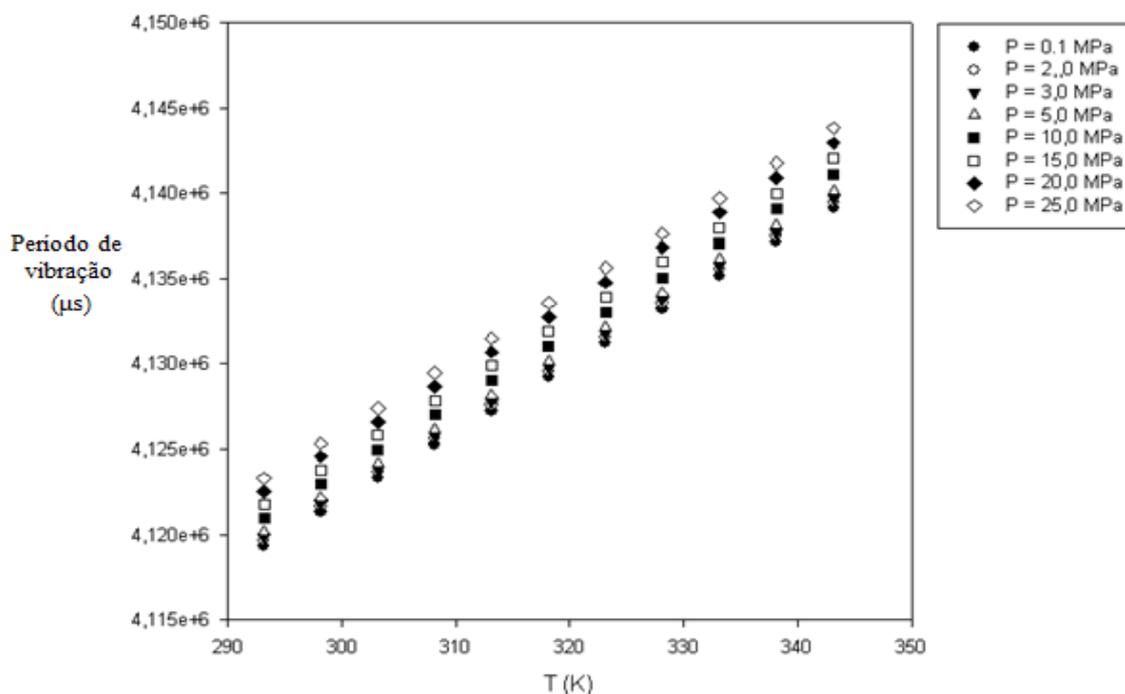


Fig. 16 – Período de vibração ( $\mu\text{s}$ ) do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

Os valores obtidos para o período de vibração foram ajustados com um modelo de regressão polinomial linear (Eq. 26). Na tabela 4 são apresentados os parâmetros obtidos.

$$\Lambda = A + B \cdot T(K) \quad (26)$$

Tabela 4 - Parâmetros obtidos na regressão polinomial linear, efectuada ao período de vibração do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

<b>P (MPa)</b>	<b>A (<math>\mu\text{s}</math>)</b>	<b>B (<math>\mu\text{s/K}</math>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b><math>\sigma</math> (<math>\mu\text{s}</math>)</b>
0.1	4003260.8182	395.9589	0.9976	286.6320
2.0	4003431.3145	396.5085	0.9981	280.7672
3.0	4003340.5581	397.3787	0.9981	281.3975
5.0	4003272.5564	398.7573	0.9980	285.0218
10.0	4002923.4575	402.6676	0.9981	279.7060
15.0	4002898.3765	405.4863	0.9981	281.9397
20.0	4002808.7905	408.4110	0.9982	278.1135
25.0	4002863.8866	410.8147	0.9982	283.5977

O ajuste obtido é excelente,  $R^2$  é  $\geq 0.99$ , e o  $\sigma$  é  $\leq 290$   $\mu\text{s}$ . O valor obtido para o  $\sigma$  é ligeiramente superior ao obtido para os outros fluidos. Este facto pode advir da diferença existente nas dimensões das amostras.

### 5.3. Determinação da densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]

Durante a pesquisa bibliográfica efectuada foi possível verificar a falta de dados referentes à densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP],  $\rho = f(P,T)$ . Desta forma, durante a realização deste trabalho recorreu-se á utilização de 3 métodos de calibração (*Lagourette*, *Piñeiro* e *Niesen*). Recorreu-se ainda a dois fluidos de calibração (água e diclorometano).

Os resultados obtidos são apresentados nas figuras seguintes (Fig. 17 a Fig. 21).

#### i. Método de Lagourette

Como podemos confirmar pelas figuras seguintes (Fig. 17 e Fig. 18) os valores obtidos para a densidade, com o método de Lagourette, são bastantes semelhantes para os dois fluidos de calibração. A única diferença significativa é observada quando a pressão está compreendida entre 0,1 e 5,0 MPa.

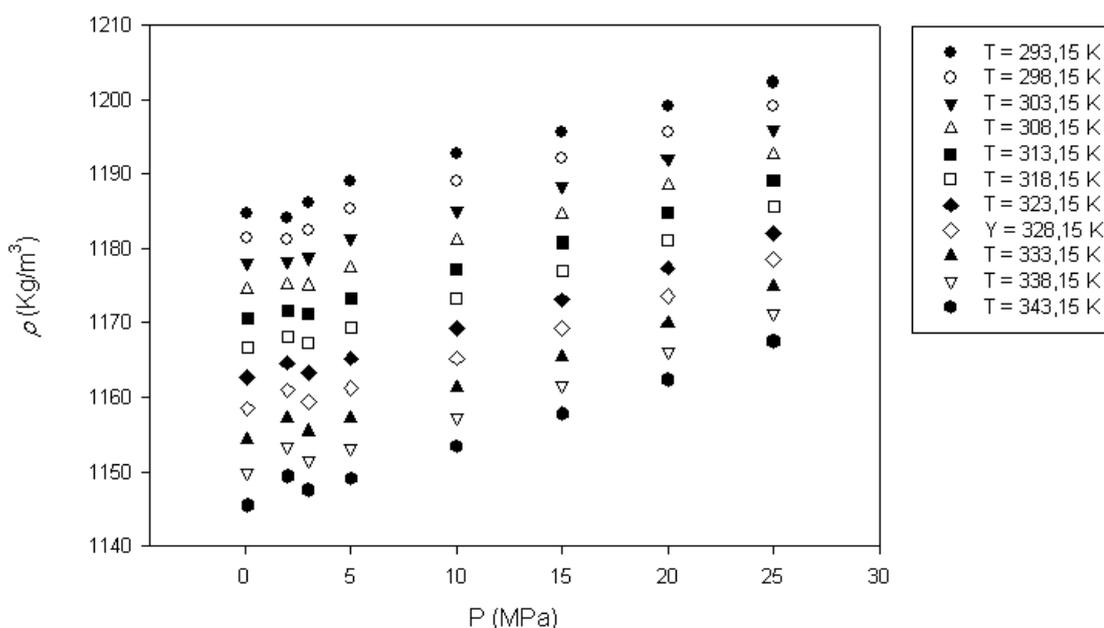


Fig. 17 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] obtida com o método de *Lagourette* (com água).

A irregularidade apresentada nesta zona, em comparação com o resto da gama medida, é mais notória quanto utilizamos a água. Esta oscilação é facilmente observada na figura 17. O facto de esta irregularidade ser mais acentuada na água pode estar relacionado com o intervalo de pressão utilizado, que é menor na água.

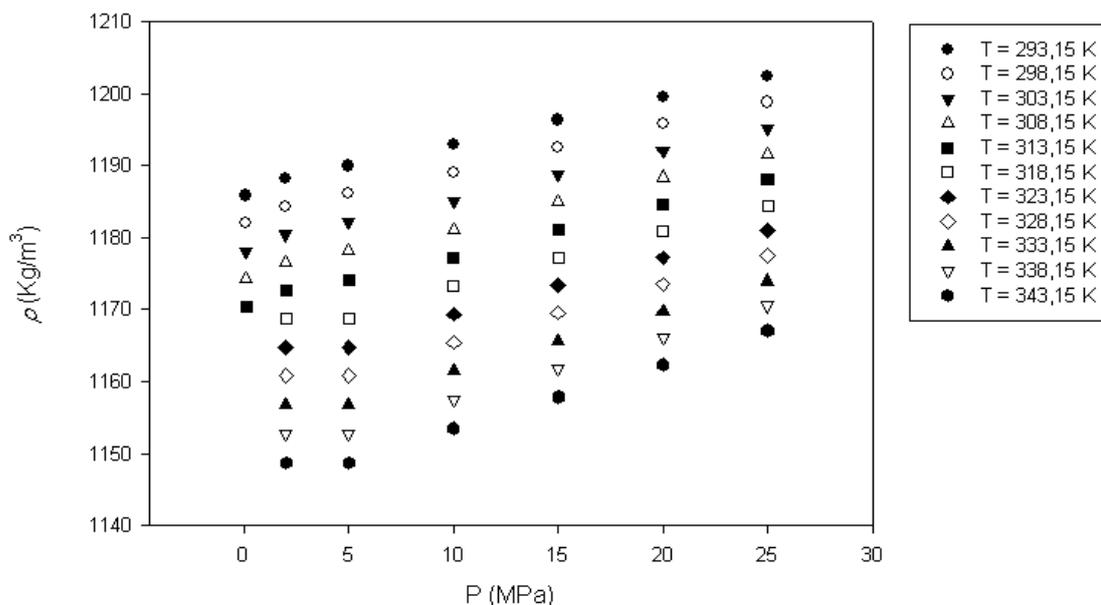


Fig. 18 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] obtida com o método de *Lagourette* (com diclorometano).

A densidade estimada com o método de *Lagourette* foi de 1184.76 e 1185.86 kg/m<sup>3</sup> (P = 0.1 MPa e T = 293.15 K), com a água e o diclorometano, respectivamente. A variação destes valores, face ao registado na literatura, 1182 kg/m<sup>3</sup> (P = 0.1 MPa e T = 293.15 K), é inferior a 0.5 %. Este resultado permite comprovar a capacidade que o método de *Lagourette* apresenta para o cálculo da densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

## ii. Método de Piñeiro

Os resultados obtidos com o método de *Piñeiro* continuam a apresentar a instabilidade anteriormente referida, no entanto, esta é menos acentuada. A redução na instabilidade apresentada deve-se ao modelo proposto por *Piñeiro*. Aqui, uma vez que consideremos a variação da densidade a partir de um valor de referência, as variações abruptas no período de vibração são mais atenuadas.

Dissertação de Mestrado

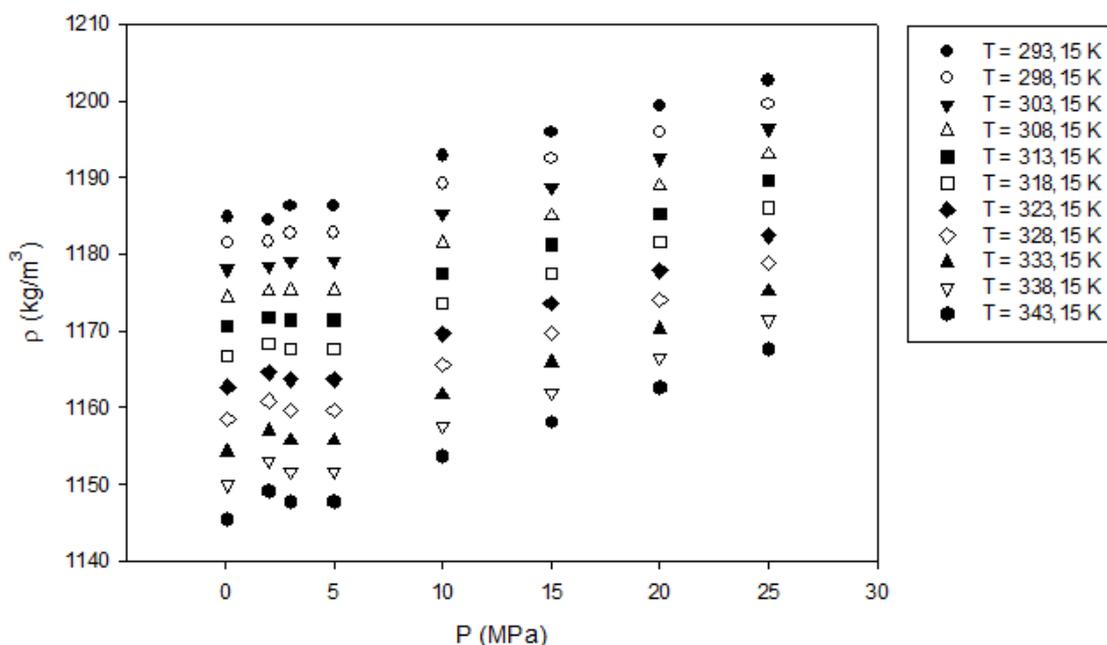


Fig. 19 – Densidade do  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  obtida através do método de *Piñeiro* (com água).

Embora seja difícil comparar as duas curvas, devido ao tamanho da amostra ser diferente, é possível verificar a semelhança entre a figura 19 e a figura 20 (desvio de 2 % no valor extremo).

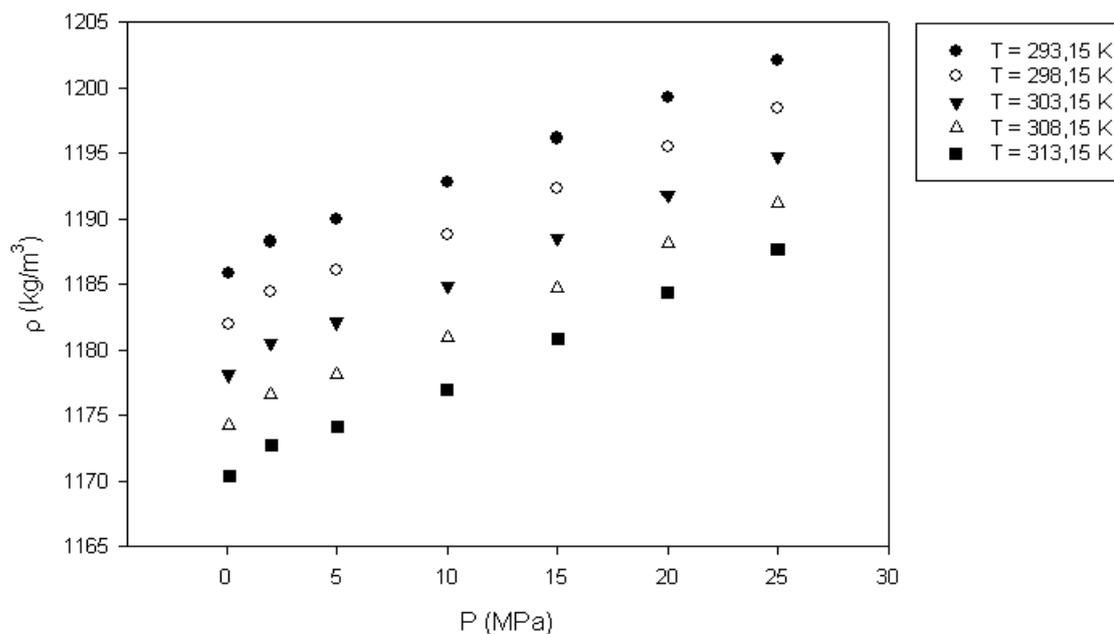


Fig. 20 – Densidade do  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  obtida através do método de *Piñeiro* (com diclorometano).

Com a utilização do método de *Piñeiro*, a densidade estimada para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] foi 1184.76 e 1185.86 kg/m<sup>3</sup> (P = 0.1 MPa e T = 293.15 K), com a água e diclorometano, respectivamente. A variação apresentada para o valor encontrado na literatura é inferior a 0.5 %. Assim podemos verificar a capacidade do método de *Piñeiro* no cálculo da densidade do líquido iónico [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

Devido ao ponto de ebulição apresentado pelo diclorometano, não é possível obter a uma pressão de 0.1 MPa, o período de vibração acima dos 313.15 K.

### iii. Método de Niesen

Na figura 21 temos os resultados obtidos através do método de *Niesen*. Os dados foram calculados com recurso à água e ao diclorometano simultaneamente, como fluidos de calibração.

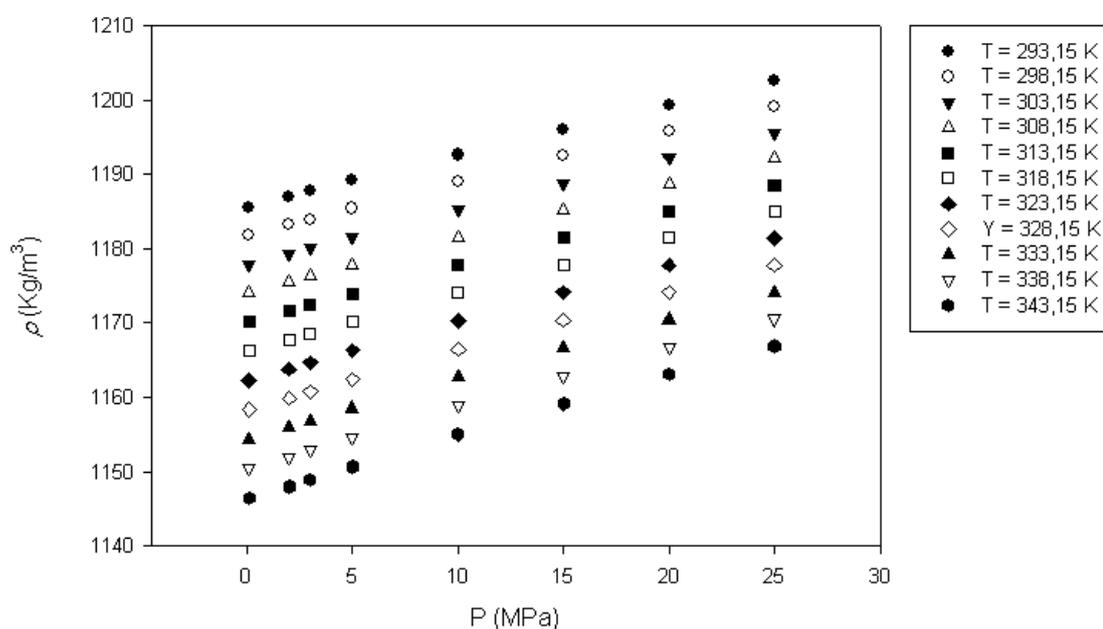


Fig. 21 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] obtida através do modelo de *Niesen* (água e diclorometano).

Os resultados obtidos para a densidade apresentam estabilidade em toda a gama medida, não sendo visíveis irregularidades abruptas nas isotérmicas. A instabilidade obtida com os outros métodos, na zona de baixa pressão (entre 0,1 e 5,0 MPa), é assim contrariada.

Dissertação de Mestrado

Este aumento na estabilidade dos resultados deve-se ao facto de se proceder a uma interpolação neste método, ao invés de uma extrapolação, como nos métodos anteriormente apresentados.

Com este método obteve-se uma densidade de 1185.59 kg/m<sup>3</sup> (P = 0.1 MPa e T = 293.15 K) para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]. Comparando com o valor encontrado na literatura, a diferença dos valores é inferior a 0.5 %.

Embora sejam visíveis diferenças nos resultados obtidos, a variação destes não é muito significativa. Todos os valores obtidos para a densidade,  $\rho = f(P,T)$ , apresentam concordância em toda a gama de pressão e temperatura analisada.

#### 5.4. Determinação das Equações de Estado

A descrição do comportamento PVT do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] neste trabalho foi obtida através da equação de estado de *Goharshadi-Morsali-Abbaspour* e de *Sanchez-Lacombe*. Estas duas equações de estado demonstraram excelente capacidade de ajuste na caracterização do líquido iónico.

##### i. Equação de estado de *Goharshadi-Morsali-Abbaspour*

Na figura 22 é apresentada a densidade obtida através do ajuste com a equação de estado GMA para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa), para uma temperatura constante (K).

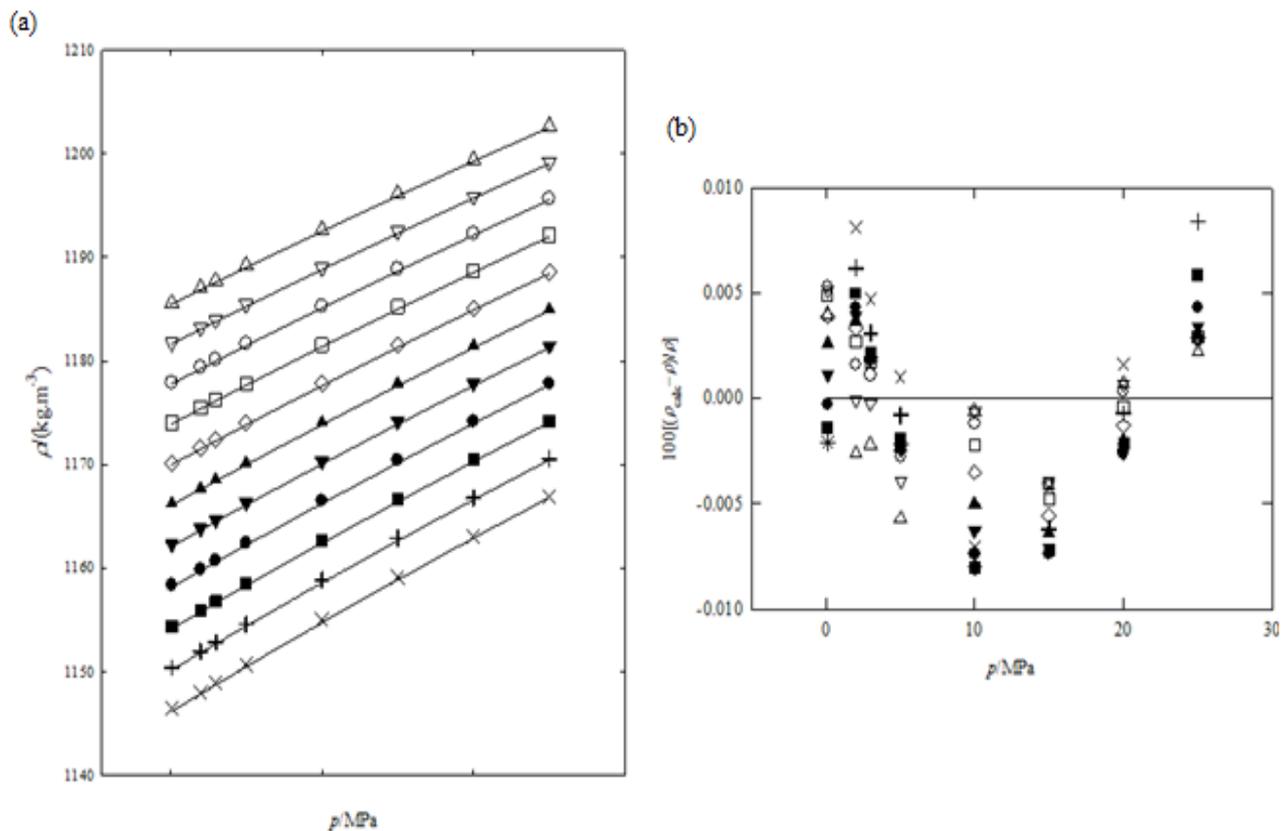


Fig. 22 – Densidade do  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  obtida através da equação de estado de GMA (a) e o desvio obtido (b).  
 (Legenda:  $\Delta$  - 293.15 K;  $\nabla$  - 298.15 K;  $\circ$  - 303.15 K;  $\square$  - 308.15 K;  $\diamond$  - 313.15 K;  
 $\blacktriangle$  - 318.15 K;  $\blacktriangledown$  - 323.15 K;  $\bullet$  - 328.15 K;  $\blacksquare$  - 333.15 K;  $+$  - 338.15 K;  $\times$  - 343.15 K)

A utilização da equação de estado de GMA permitiu ainda obter uma representação linear da variação de  $(2 \cdot z - 1) \cdot V_m^3$ , em função da densidade molar,  $\rho_m$ . Esta representação é apresentada na figura 23. Esta representação foi obtida através da equação anteriormente apresentada (Eq. 12).

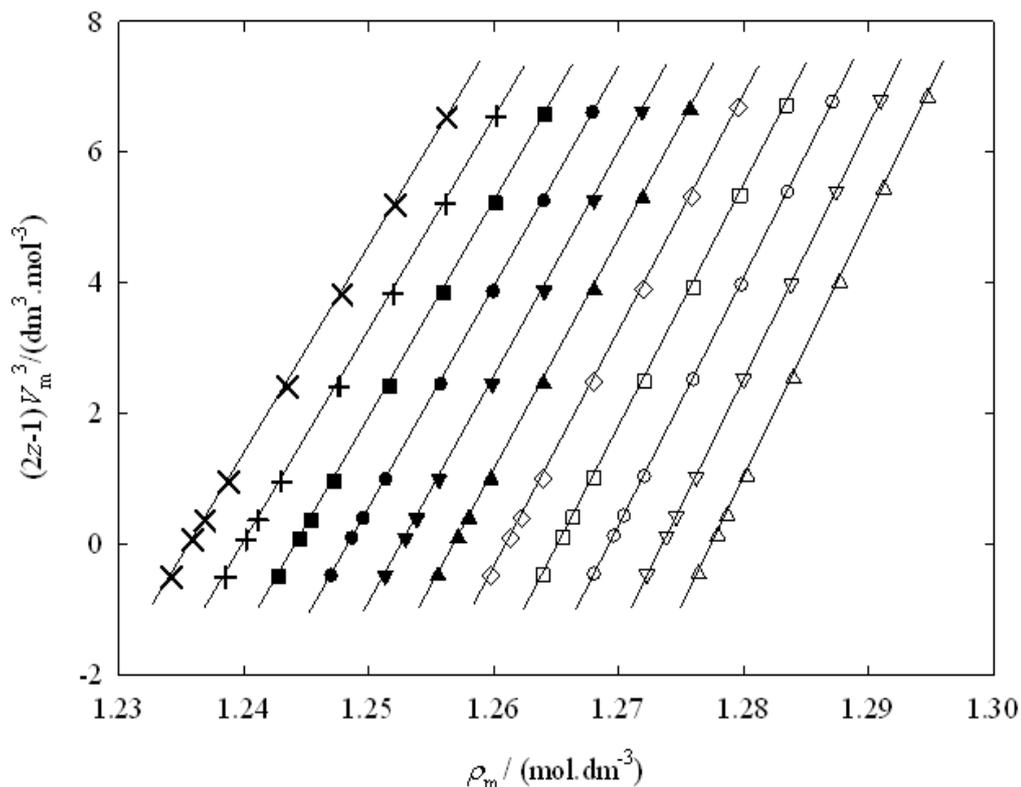


Fig. 23 – Representação linear das isotérmicas  $(2z-1) \cdot V_m$ , em função da densidade,  $\rho_m$ , para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].  
 (Legenda:  $\Delta$  - 293.15 K;  $\nabla$  - 298.15 K;  $\circ$  - 303.15 K;  $\square$  - 308.15 K;  $\diamond$  - 313.15 K;  $\blacktriangle$  - 318.15 K;  
 $\blacktriangledown$  - 323.15 K;  $\bullet$  - 328.15 K;  $\blacksquare$  - 333.15 K;  $+$  - 338.15 K;  $\times$  - 343.15 K)

Os parâmetros obtidos para a equação de estado de GMA, juntamente com o desvio padrão ( $\sigma$ ) e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) do ajuste efectuado, são apresentados na tabela seguinte (Tab. 5). De forma a avaliar a qualidade de ajuste da equação de estado de GMA, é ainda avaliado o *RMSD*, o *bias* e o *AAD%*. De forma a comparar a qualidade do ajuste, na tabela encontram-se ainda representados os resultados obtidos para os líquidos iónicos [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] e o [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA], através da equação de estado de GMA [2].

Tabela 5 – Parametros de ajuste da equação de estado de GMA obtidos para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] e [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] [2].

	[P <sub>6,6,6,14</sub> ][FAP]	[P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl]	[P <sub>6,6,6,14</sub> ][DCA]
<b><i>M</i></b> /(g.mol <sup>-1</sup> )	928.86	519.31	549.90
<b><i>A</i><sub>0</sub></b>	4007.0951	-2281.478	-242.810
<b><i>A</i><sub>1</sub></b>	1697.9662	-1474.565	3649.495
<b><i>A</i><sub>2</sub></b>	-2.2845	14.361	2.2656
<b><i>B</i><sub>0</sub></b>	-2815.0596	1504.932	415.475
<b><i>B</i><sub>1</sub></b>	-1193.6121	1383.281	-1461.662
<b><i>B</i><sub>2</sub></b>	1.6343	-9.325	-2.8562
<b><i>T</i><sub>min</sub></b> /K	293.15	273.150	273.15
<b><i>T</i><sub>max</sub></b> /K	343.15	318.15	318.15
<b><i>p</i><sub>min</sub></b> / MPa	0.10	0.1	0.1
<b><i>p</i><sub>max</sub></b> /MPa	25.0	65.0	35.0
<b><i>σ</i></b> (kg.m <sup>-3</sup> )	0.02	0.07	0.02
<b><i>R</i><sup>2</sup></b>	1.000	0.9980	0.9996
<b><i>N<sub>p</sub></i></b>	88	206	172

Os parâmetros  $A_0$  (dm<sup>9</sup>·mol<sup>-3</sup>),  $A_1$  (MPa·dm<sup>12</sup>·mol<sup>-2</sup>),  $A_2$  (MPa·dm<sup>12</sup>·mol<sup>-2</sup>),  $B_0$  (dm<sup>12</sup>·mol<sup>-4</sup>),  $B_1$  (MPa·dm<sup>15</sup>·mol<sup>-3</sup>) e  $B_2$  (MPa·dm<sup>15</sup>·mol<sup>-3</sup>) foram obtidos através do ajuste da densidade (obtida pelo método de Niesen) à equação de estado de GMA. O parâmetro  $N_p$  corresponde ao número de pontos utilizados no ajuste.

$$bias = \sum_{i=1}^{N_p} (\rho_{exp} - \rho_{GMA}) / N_p = 0.003 \text{ kg/m}^3$$

$$AAD \% = 100 \cdot \sum_{i=1}^{N_p} \left| 1 - \frac{\rho_{GMA}}{\rho_{exp}} \right| / N_p = 0.003 \%$$

O desvio padrão obtido, através da equação de estado de GMA, não é significativo ( $\sigma = 0.02 \text{ kg/m}^3$ ). Assim, tal como era esperado, a equação de estado de GMA pode ser aplicada com grande precisão no cálculo da densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], numa ampla gama

de pressão e temperatura. O valor obtido para o *bias*, 0.003 kg/m<sup>3</sup>, e para o *AAD* %, 0.003 %, demonstram também a excelente capacidade de ajuste da equação de estado de GMA.

Com os resultados obtidos para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] e [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (Tab. 5) podemos verificar a adequabilidade deste modelo para líquidos iónicos à base de fosfónios quaternários.

## ii. Equação de estado de Sanchez-Lacombe

De forma a tirar partido da semelhança estrutural existente entre os líquidos iónicos e os sistemas poliméricos, aplicou-se a equação de estado de SL aos resultados obtidos com o método de *Niesen* para a densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP],  $\rho = f(P,T)$ . Os parâmetros estimados com o ajuste da equação de estado de SL encontram-se na Tab. 6. São apresentados também os parâmetros obtidos para outros líquidos iónicos, a base do catião [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>.

Tabela 6 – Parâmetros de ajuste da equação de estado de SL para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] [2].

Líquido Iónico	M	$\frac{p^*}{\text{MPa}}$	$\frac{T^*}{\text{K}}$	$\frac{\rho^*}{\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}$	R	$\frac{\varepsilon^*}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{v^*}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{v^* \times r}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	AAD	Desvio %	
										Min	Max
[P <sub>6,6,6,14</sub> ][FAP]	928.9	354.1	608.7	1268.4	51.2	5061	14.3	732.4	0.03	0	-0.12
[P <sub>6,6,6,14</sub> ][Cl]	519.3	406.2	593.2	962.3	44.4	4933	12.2	540.0	0.06	0	-0.21
[P <sub>6,6,6,14</sub> ][DCA]	549.9	444.2	587.6	972.3	51.4	4885	11.0	565.5	0.04	0	-0.16
[P <sub>6,6,6,14</sub> ][Ac]	542.9	389.9	604.4	957.4	44.0	5025	12.9	567.2	0.03	0	-0.12
[P <sub>6,6,6,14</sub> ][NTF <sub>2</sub> ]	764.0	384.6	596.9	1148.9	51.5	4963	12.9	665.1	0.04	0	-0.16

O desvio máximo obtido para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] não é significativo (-0.12 %). Este facto comprova a qualidade do ajuste obtido com a equação de estado de SL, a líquidos iónicos à base de fosfónios.

Como podemos verificar, existe uma relação entre a massa molar do LI (*M*) e, a densidade ( $\rho$ ) e o volume do cerne rígido ( $v^* \cdot r$ ). A energia de interacção ( $\varepsilon^*$ ) não parece demonstrar nenhuma tendência em função da massa. Apresenta no entanto forte dependência

com a electronegatividade do anião. Desta forma o valor obtido para o anião  $[FAP]^-$  ser o maior.

Os resultados obtidos com a equação de estado de SL apresentam concordância com o que era espectável, e observado para os outros líquidos iónicos apresentados.

### 5.5. Coeficientes termomecânicos

A figura 24 representa-se os valores obtidos para os coeficientes termomecânicos estimados para o  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  (em função da pressão), através da equação de estado GMA.

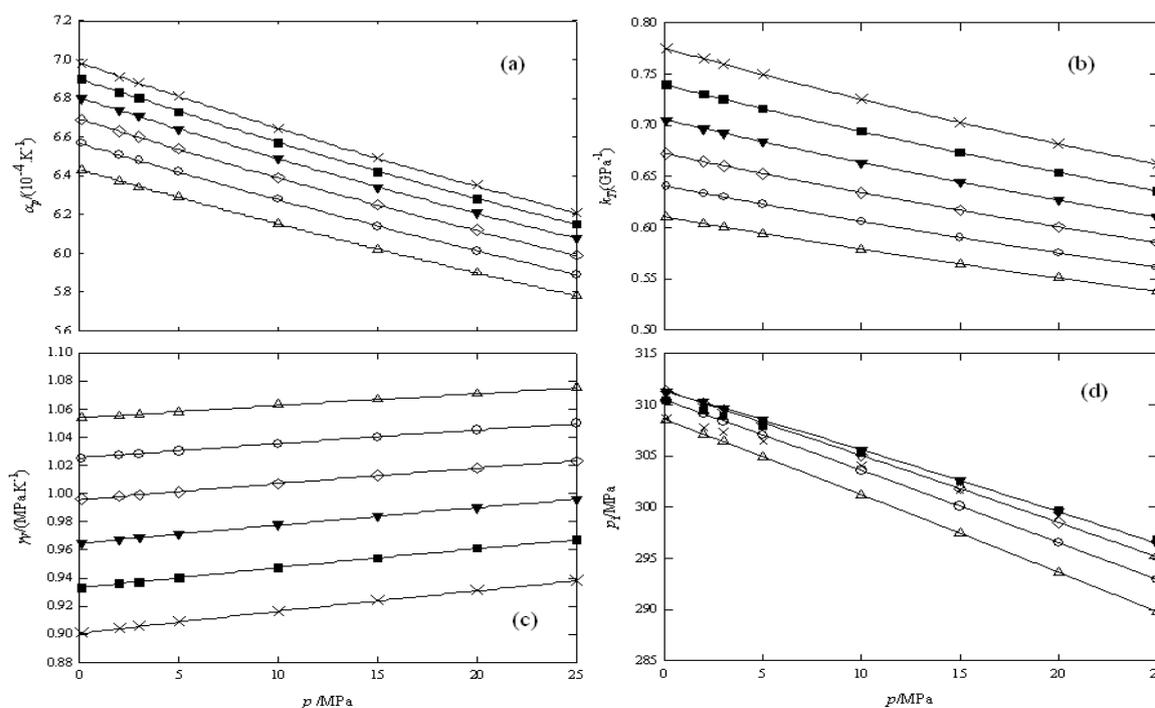


Fig. 24 – Variação dos coeficientes mecânicos ( $\alpha_p$ ,  $k_T$ ,  $\gamma_T$  e  $p_i$ ) para o  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$ , em função da pressão. (Legenda:  $\Delta$  - 293.15 K,  $\circ$  - 303.15 K,  $\diamond$  - 313.15 K,  $\blacktriangledown$  - 323.15 K,  $\blacksquare$  - 333.15 K,  $\times$  - 343.15 K;

De forma a tornar a figura anterior mais perceptível, não foram indicadas todas as isotérmicas registadas. Os valores apresentados estão compreendidos entre 293.15 e 343.15, com intervalos de temperatura de 10 K.

*i. Expansibilidade Térmica ( $K^{-1}$ )*

A figura 25 apresenta a variação de  $\alpha_p$  para três líquidos iônicos, o  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  (a), o  $[P_{6,6,6,14}][Cl]$  (b) e o  $[P_{6,6,6,14}][DCA]$  (c). A variação de  $\alpha_p$  em função da pressão, do líquido iónico em estudo, vai de encontro ao que é observado para os outros dois fluidos.

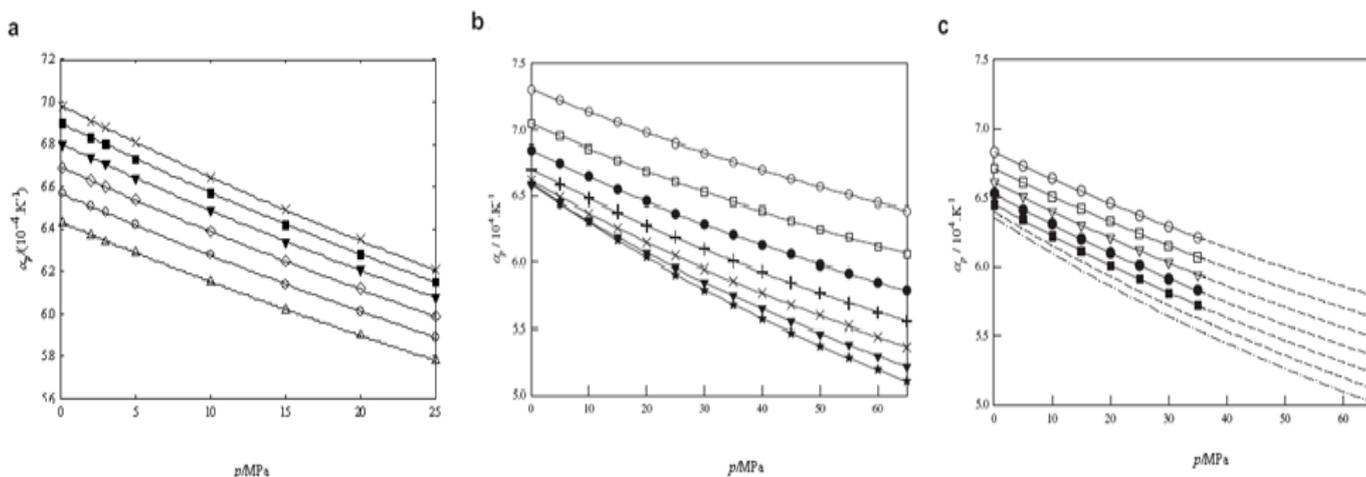


Fig. 25 – Variação da  $\alpha_p$  ( $K^{-1}$ ) para o  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  (a),  $[P_{6,6,6,14}][Cl]$  (b) e  $[P_{6,6,6,14}][DCA]$  (c) [2].  
 Legenda (a):  $\Delta$  - 293.15 K,  $\circ$  - 303.15 K,  $\diamond$  - 313.15 K,  $\blacktriangledown$  - 323.15 K,  $\blacksquare$  - 333.15 K,  $\times$  - 343.15 K;  
 Legenda (b):  $\circ$  - 273.15 K,  $\square$  - 283.15 K,  $\bullet$  - 293.15 K,  $+$  - 303.15 K,  $\times$  - 313.15 K,  $\blacktriangledown$  - 323.15 K,  $*$  - 333.15 K  
 Legenda (c):  $\circ$  - 273.15 K,  $\square$  - 283.15 K,  $\nabla$  - 293.15 K,  $\bullet$  - 303.15 K,  $\blacksquare$  - 313.15 K;

No entanto a influência da temperatura é oposta à esperada. Aqui verifica-se um aumento de  $\alpha_p$  à medida que a temperatura aumenta. Com o aumento da temperatura, a variação de  $\alpha_p$  tende a ser desprezável. Este facto não é observado nos outros líquidos iónicos apresentados, onde  $\alpha_p$  decresce com o aumento da temperatura. Esta diferença pode dever-se ao anião utilizado, o  $[FAP]^-$ , o qual apresenta uma estrutura com uma dimensão superior. Este facto pode justificar a maior capacidade de expansão do líquido iónico com o aumento da energia interna, até um valor máximo.

A expansibilidade térmica obtida para o líquido iónico em estudo é da mesma magnitude que a apresentada por outros fluidos semelhantes (com aniões como o  $[Cl]^-$ , o  $[NTf_2]^-$  e o  $[DCA]^-$ ) [2].

ii. *Compressibilidade Isotérmica ( $GPa^{-1}$ )*

A figura 26 apresenta a variação de  $k_T$  para os três líquidos iônicos atrás referidos, o  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  (a), o  $[P_{6,6,6,14}][Cl]$  (b) e o  $[P_{6,6,6,14}][DCA]$  (c). O comportamento observado vai de encontro aquilo esperado, um decréscimo de  $k_T$  com o aumento da pressão, e com a diminuição da temperatura.

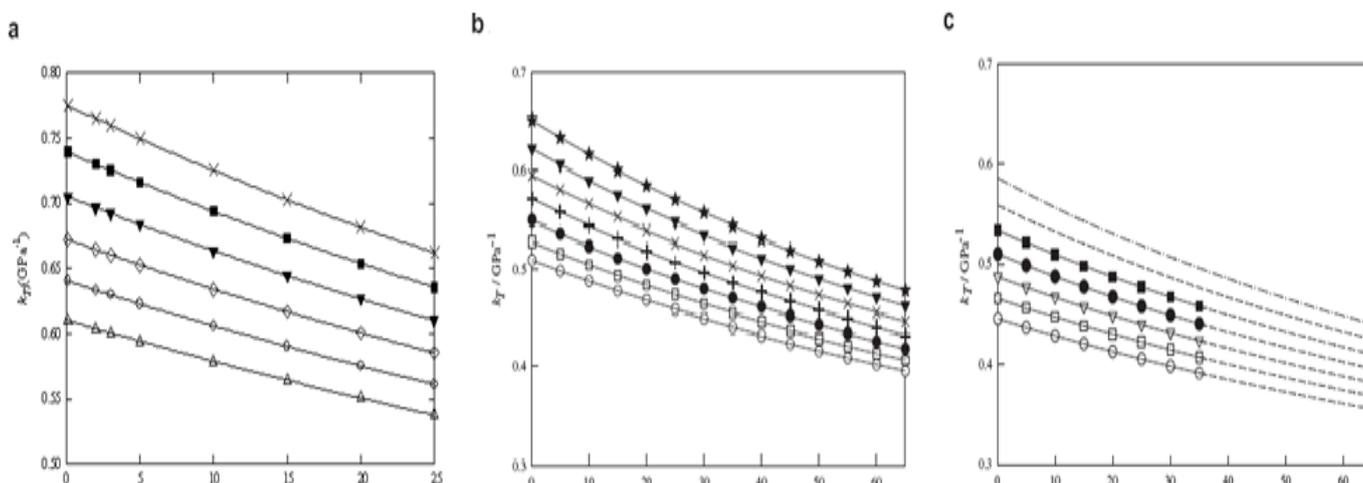


Fig. 26 – Variação da  $k_T$  ( $GPa^{-1}$ ) para o  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  (a),  $[P_{6,6,6,14}][Cl]$  (b) e  $[P_{6,6,6,14}][DCA]$  (c) [2].

Legenda (a):  $\Delta$  - 293.15 K,  $\circ$  - 303.15 K,  $\diamond$  - 313.15 K,  $\blacktriangledown$  - 323.15 K,  $\blacksquare$  - 333.15 K,  $\times$  - 343.15 K;

Legenda (b):  $\circ$  - 273.15 K,  $\square$  - 283.15 K,  $\bullet$  - 293.15 K,  $+$  - 303.15 K,  $\times$  - 313.15 K,  $\blacktriangledown$  - 323.15 K,  $*$  - 333.15 K

Legenda (c):  $\circ$  - 273.15 K,  $\square$  - 283.15 K,  $\nabla$  - 293.15 K,  $\bullet$  - 303.15 K,  $\blacksquare$  - 313.15 K;

Este comportamento é observável em outros LI com o catião  $[P_{6,6,6,14}]^+$ , como o  $[P_{6,6,6,14}][Cl]$  e o  $[P_{6,6,6,14}][DCA]$  (Fig. 27 - b e c, respectivamente). O valor apresentado pelo  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$ , é superior ao dos outros LI ( $[P_{6,6,6,14}][DCA] < [P_{6,6,6,14}][Cl] < [P_{6,6,6,14}][FAP]$ ). Esta variação pode ajudar a compreender melhor as interações que ocorrem a nível molecular, bem como a importância do anião nestas.

iii. *Coefficiente de Pressão Térmica ( $MPa/K$ )*

A figura 27 apresenta a variação do  $\gamma_V$  para três líquidos iônicos, o  $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  (a), o  $[P_{6,6,6,14}][Cl]$  (b) e o  $[P_{6,6,6,14}][DCA]$  (c). O comportamento observado vai de encontro aquilo esperado, um aumento de  $\gamma_V$  com o aumento da pressão, e com a diminuição da temperatura.

O efeito da pressão no  $\gamma_V$  do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] não apresenta uma influencia significativa. Quando aumentamos a temperatura, o efeito da pressão é mais acentuado. O efeito da temperatura por sua vez, já apresenta algum impacto na variação da  $\gamma_V$ , sendo observado um decréscimo com o aumento desta.

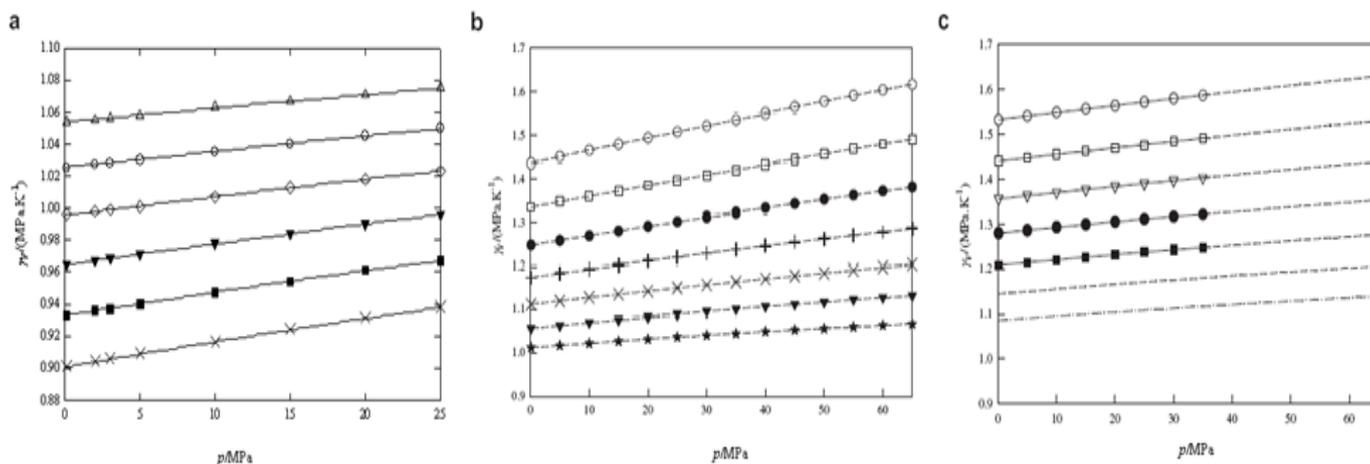


Fig. 27 – Variação do  $\gamma_V$  (MPa/K) para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (a), [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] (b) e [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (c) [2].  
 Legenda (a):  $\Delta$  - 293.15 K,  $\circ$  - 303.15 K,  $\diamond$  - 313.15 K,  $\blacktriangledown$  - 323.15 K,  $\blacksquare$  - 333.15 K,  $\times$  - 343.15 K;  
 Legenda (b):  $\circ$  - 273.15 K,  $\square$  - 283.15 K,  $\bullet$  - 293.15 K,  $+$  - 303.15 K,  $\times$  - 313.15 K,  $\blacktriangledown$  - 323.15 K,  $*$  - 333.15 K  
 Legenda (c):  $\circ$  - 273.15 K,  $\square$  - 283.15 K,  $\nabla$  - 293.15 K,  $\bullet$  - 303.15 K,  $\blacksquare$  - 313.15 K;

O comportamento apresentado pelo  $\gamma_V$  no [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] é semelhante ao de outros líquidos iónicos, como o [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] (Fig. 27 - b) e o [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (Fig. 27 - c).

#### iv. Pressão Interna (MPa)

A figura 28 apresenta a variação da  $p_i$  para três líquidos iónicos, o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (a), o [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] (b) e o [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (c). Ao contrário do que acontecia para outros coeficientes termomecânicos, este apresenta uma dependência reduzida da temperatura, principalmente à medida que esta vai aumentando. A informação fornecida por este coeficiente permite caracterizar o tipo de interacções intermoleculares que estão presentes no seio do fluido.

Assim é possível verificar um aumento ligeiro da  $p_i$  com a temperatura, mas cada vez menos acentuada. Este facto não é apresentado em líquidos iónicos como o [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] (Fig. 28 - b) e o [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (Fig. 28 - c). O efeito da pressão, no coeficiente

termomecânico  $p_i$ , é menos acentuado que o da temperatura. O valor deste parâmetro decresce à medida que a pressão aumenta, tal como esperado.

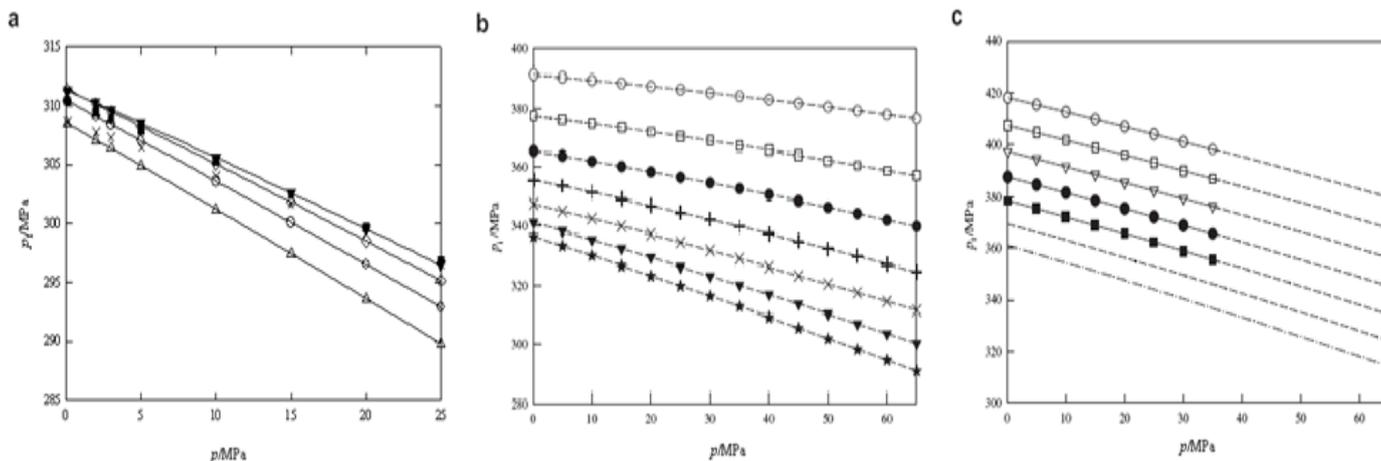


Fig. 28 – Variação da  $p_i$  (MPa) para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (a), [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] (b) e [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (c) [2].  
 Legenda (a):  $\Delta$  - 293.15 K,  $\circ$  - 303.15 K,  $\diamond$  - 313.15 K,  $\blacktriangledown$  - 323.15 K,  $\blacksquare$  - 333.15 K,  $\times$  - 343.15 K;  
 Legenda (b):  $\circ$  - 273.15 K,  $\square$  - 283.15 K,  $\bullet$  - 293.15 K,  $+$  - 303.15 K,  $\times$  - 313.15 K,  $\blacktriangledown$  - 323.15 K,  $*$  - 333.15 K  
 Legenda (c):  $\circ$  - 273.15 K,  $\square$  - 283.15 K,  $\nabla$  - 293.15 K,  $\bullet$  - 303.15 K,  $\blacksquare$  - 313.15 K;

O valor obtido para a pressão interna é inferior ao apresentado por outros líquidos iónicos, como o [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl] (Fig. 28 – b) e o [P<sub>6,6,6,14</sub>][DCA] (Fig. 28 – c). Esta variação provém do coeficiente de pressão térmica apresentado por este líquido iónico, que também é inferior.

De forma a avaliar as interacções intermoleculares que existem no seio do fluido, Shimizu *et al* [30] efectuou algumas simulações moleculares de forma a obter a densidade e a energia de coesão de alguns líquidos iónicos, alguns inclusive com o catião [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>. A energia de coesão é dividida em duas parcelas, a dispersiva e a electrostática.

Desta análise foi possível verificar que grandes catiões, como o [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>, contribuem significativamente com interacções dispersivas, sendo a contribuição electrostática muito menor. Embora o valor concreto da componente dispersiva não seja conhecido, para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], o valor obtido para a  $p_i$  é muito superior aos outros analisados,  $p_i = 310$  MPa. Este facto sugere que as interacções por pontes de hidrogénio neste líquido iónico, não são consideráveis. Este facto é ainda confirmado pelo aumento ligeiro que se verifica na pressão interna, quando a temperatura é superior a 318.15 K.

## 5.6. Volume livre

Na figura seguinte (Fig. 30) temos representada a variação do volume livre, em função da temperatura, para diversos líquidos iónicos. Cada curva corresponde a uma pressão (isobárica), tendo sido optado por apenas representar as isobáricas correspondentes a 0.1 e 25 MPa.

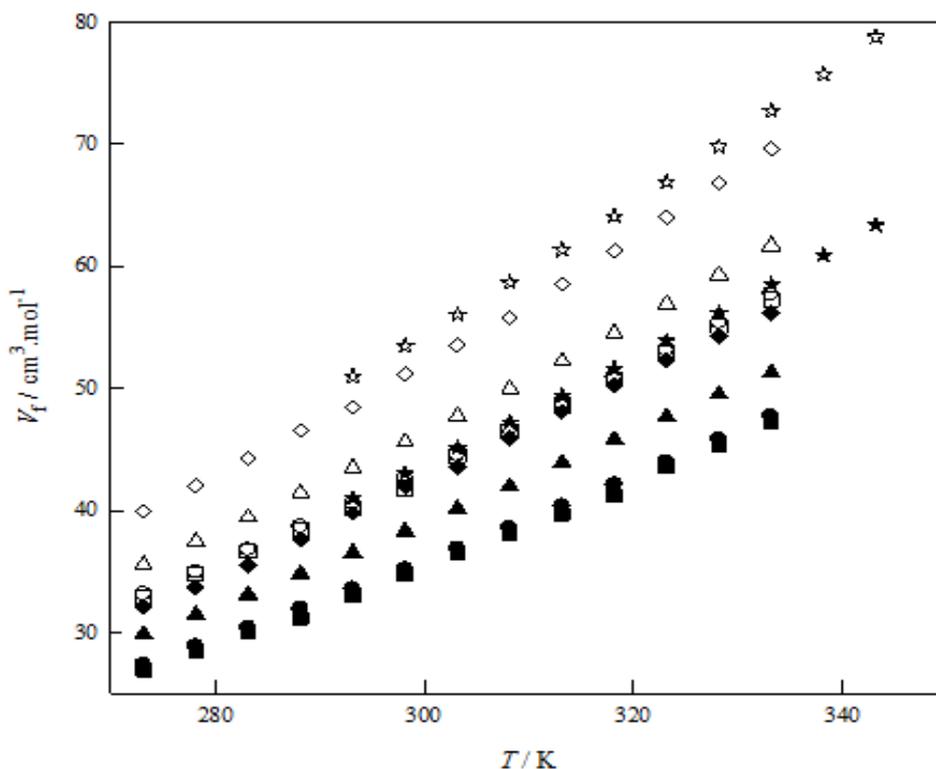


Fig. 29 – Variação do volume livre para líquidos iónicos com o catião  $[P_{6,6,6,14}]^+$ .  
 Legenda:  $[P_{6,6,6,14}][Cl]$  - ○ a 0.1 MPa e ● a 25.0 MPa;  $[P_{6,6,6,14}][DCA]$  - △ a 0.1 MPa e ▲ a 25.0 MPa;  
 $[P_{6,6,6,14}][Ac]$  - □ a 0.1 MPa e ■ a 25.0 MPa;  $[P_{6,6,6,14}][NTf2]$  - ◇ a 0.1 MPa e ◆ a 25.0 MPa;  
 $[P_{6,6,6,14}][FAP]$  - ☆ a 0.1 MPa e ★ a 25.0 MPa

O volume livre apresentado pelo  $[P_{6,6,6,16}][FAP]$ , em comparação com outros líquidos iónicos com o mesmo catião, é superior. A variação apresentada por este fluido, quando passamos de 0.1 MPa para 25.0 MPa, acaba por ser apenas ligeiramente superior à dos outros líquidos iónicos. Este facto advém das dimensões deste anião, a qual é superior à dos outros aniões analisados. Assim o volume livre vai ser superior, bem como a sua variação.

Os parâmetros utilizados no cálculo do volume livre foram obtidos através da equação de estado de SL. Aqui temos que o volume livre do catião  $[P_{6,6,6,16}]^+$  foi obtido através de

Dissertação de Mestrado

outros líquidos iónicos onde este está presente, tendo o volume livre do anião [FAP]<sup>-</sup> obtido por Xie e Frisbie [31].

Desta forma, considerando que o somatório dos volumes molares do anião e do catião é aproximadamente o volume do cerne rígido, e que o rácio entre o volume total e o volume molar é aproximadamente constante ( $0.11 \pm 0.01$ ), foi possível obter um volume de  $199.50 \text{ cm}^3/\text{mol}$  para o anião [FAP]<sup>-</sup>. Este valor corresponde a um raio para o [FAP]<sup>-</sup> de  $4.3 \text{ \AA}$ .

## 6. Conclusões

Com a realização deste trabalho foi possível obter uma caracterização adequada, não apenas da densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], como inclusive dos seus coeficientes termomecânicos característicos ( $\alpha_p$ ,  $k_T$ ,  $\gamma_V$ ,  $p_i$ ) e do volume livre ( $V_f$ ), numa gama de pressão de 0.1 a 25.0 MPa, e uma gama de temperatura de 293.15 a 353.15 K.

Os resultados obtidos durante a elaboração desta dissertação, em todas as suas etapas, apresentam desvios reduzidos, face à magnitude dos valores obtidos. Este facto permite obter confiança nos valores obtidos. Para além disso, o desvio obtido entre o valor experimental ( $\rho(P = 0.1 \text{ MPa e } T = 298.15 \text{ K}) = 1185.59 \text{ kg/m}^3$ ) e o valor encontrado na literatura ( $\rho(P = 0.1 \text{ MPa e } T = 298.15 \text{ K}) = 1182 \text{ kg/m}^3$ ), não são significativos (inferior a 1 %), o que corrobora os resultados apresentados.

O ajuste obtido pelas equações de estado utilizadas, a equação de estado de GMA e de SL, permitiu uma representação adequada da variação das propriedades volumétricas, em função da pressão e da temperatura, com uma incerteza média inferior a 1 %.

Os coeficientes termomecânicos obtidos, e a respectiva variação, estão de acordo com o que era expectável. Os valores obtidos para a expansividade isobárica e para a compressibilidade isotérmica são semelhantes aos registados para outros líquidos iónicos, à base do catião [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>. O coeficiente de pressão térmica, por sua vez, é cerca de 20 % inferior ao registado para os mesmos líquidos iónicos anteriormente referidos. Este facto vai implicar menores valores de pressão interna.

Segundo *Kartzev*, devido ao facto de  $p_i$  ser negativo, a estrutura apresentada pelo [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] revela que este apresenta poucas ligações por pontes de hidrogénio

Embora tenham ocorrido alguns contratempos durante a parte experimental deste trabalho, o rigor experimental nunca ficou comprometido. Todos os valores obtidos correspondem ao LI [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP], praticamente puro, estando presente apenas quantidades residuais de impurezas (1000 ppm) e água (130 ppm). Esta composição era obtida através do processo de purificação. O procedimento experimental realizado permitiu ainda adquirir um conhecimento aprofundado sobre os densímetros de tubo vibrante, bem como todo o seu princípio de funcionamento.

**Dissertação de Mestrado**

Com a realização deste trabalho foi ainda possível contribuir para a edição de três artigos científicos, “Pressure–volume–temperature measurements of phosphonium-based ionic liquids and analysis with simple equations of state”, "pVT, viscosity, and surface tension measurements of trihexyltetradecylphosphonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ionic liquid and modelling with equations of state" e ainda "Measurements and Correlation of High Pressure Densities of Protic Ionic Liquids"

Em suma temos que os objectivos pretendidos com a realização deste trabalho foram atingidos. Pois foi possível obter os resultados pretendidos, bem como adquirir a experiencia laboratorial desejada. A oportunidade de trabalhar, com todos os intervenientes neste trabalho, revelou-se também uma mais-valia, uma vez que permitiu adquirir inúmeros conhecimentos.

## Lista de Referências

- [1] – Gerhard Laus, Gino Bentivoglio, Herwig Schottenberger, Volker Kahlenberg, Holger Kopacka, Thomas Röder e Herbert Sixta (2005), “Ionic liquids: current developments, potential and drawbacks for industrial applications”, *Lenzinger Berichte*, 84, pp. 71-85.
- [2] – F.A.M.M. Gonçalves, C.S.M.F. Costa, C.E. Ferreira, J.C.S. Bernardo, I. Johnson, I.M.A. Fonseca e A.G.M. Ferreira, (2011), “Pressure-volume-temperature measurements of phosphonium-based ionic liquids and analysis with simple equations of state”, *J. Chem. Thermodynamics*, N° 43, pp. 914–929.
- [3] – B. Lagourette *et al* (1992), “Densimeter calibration method versus temperature and pressure”, *Meas. Sci. Technol.*, N° 3, pág. 699.
- [4] – M. M. Piñeiro, D. Bessières, J. M. Gacio, H. Saint-Guirons, J. L. Legido (2004), “Determination of high-pressure liquid density for n-perfluorohexane and n-perfluorononane”, *Fluid Phase Equilibria*, Volume 220, pp. 127 – 136.
- [5] – V.G. Niesen (1989), “(Vapor + liquid) equilibria and coexisting densities of (carbon dioxide + n-butane) at 311 to 395 K”, *J. Chem. Thermodyn.*, N° 21, pp. 915–923.
- [6] – Cong Yao, William R. Pitner, e Jared L. Anderson (2009) , “Ionic Liquids Containing the Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate Anion: a New Class of Highly Selective and Ultra Hydrophobic Solvents for the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Single Drop Microextraction”, *Anal. Chem.*, N° 81, pp. 5054–5063.

- [7] – Cloreto de Sódio – Wikipedia, [http://pt.wikipedia.org/wiki/Cloreto\\_de\\_s%C3%B3dio](http://pt.wikipedia.org/wiki/Cloreto_de_s%C3%B3dio) (12 / 09 / 11);
- [8] – Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. (2001), “Efficient Synthesis of 1-Alkyl(aralkyl)-3-methyl(ethyl)imidazolium Halides: Precursors for Room Temperature Ionic Liquids”, J. Heterocycl. Chem., N° 38, pp. 265-268.
- [9] – Walden P. Bull (1914), “Über die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze”, Acad. Sci. (St. Petersburg), pp. 405 – 422.
- [10] – Ionic Liquids – Wikipedia, [http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic\\_liquid](http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_liquid) (13 / 09 / 11)
- [11] – Natalia V. P. e Kenneth R. S (2008), “Applications of ionic liquids in the chemical industry”, Chem. Soc. Rev., N° 37, pp. 123-150.
- [12] – Huang, C.; Chen, B.; Zhang, J.; Liu, Z.; Li, Y. (2004), “Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids”, Energy Fuels, N° 18, pp. 1862-1864.
- [13] – Freemantle, M. (2005), “Ionic liquids make splash in industry”, Chem. Eng. News, N° 83(31), pp. 33-38.
- [14] – Zhang, H.; Wu, J. Zhang, J. e He, J. (2005), “1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose“, Macromolecules, N° 38, pp. 8272-8277.
- [15] – Noda, A.; Susan, M. A. B. H.; Kudo, K.; Mitsushima, S.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. (2003), “Brønsted Acid–Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes”, J. Phys. Chem. B, N° 107, pp. 4024-4033.
- [16] – K. Nakashima; F. Kubota; T. Maruyama; M. Goto (2005), “Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes”, Ind. Eng. Chem. Res., N° 44, pp. 4368 – 4372.

- [17] – B. Wu, R.G. Reddy, R.D. Rogers (2001), “Solar Energy: The Power to Choose”, Proc. Solar Forum 2001.
- [18] – Ramesh L. Gardas e João A. P. Coutinho, “Group Contribution Methods for the Prediction of Thermophysical and Transport Properties of Ionic Liquids”, AIChE Journal, N<sup>o</sup> 55(5), pp. 1274 – 1290.
- [19] – N.V. Ignat’ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner (2005), “New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions”, Journal of Fluorine Chemistry, N<sup>o</sup> 126, pp. 1150–1159.
- [20] – C. D. Holcomb e S. L. Outcalt (1998), “A theoretically-based calibration and evaluation procedure for vibrating-tube densimeters”, Fluid Phase Equilib., Vol. 150 – 151, pp. 815 – 827.
- [21] – “Anton Paar, User Manual for DMA 512P Density Measuring Cell for High Pressures and High Temperature” (1995).
- [22] – E.K. Goharshadi, A. Morsali, M. Abbaspour (2005), “New Regularities and an Equation of State for Liquids”, Fluid Phase Equilib., N<sup>o</sup> 230, pp. 170–175
- [23] – I.C. Sanchez, R.H. Lacombe (1978), “Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions”, Macromolecules, N<sup>o</sup> 11, pp. 1145–1156.
- [24] – E.K. Goharshadi e M. Moosavi (2008), “Thermodynamic properties of some ionic liquids using a simple equation of state”, J. Mol. Liq., N<sup>o</sup> 142, pp. 41– 44.
- [25] – H. Machida, Y. Sato, R.L. Smith Jr. (2008), “Pressure–volume–temperature (PVT) measurements of ionic liquids ([bmim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], [bmim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [bmim<sup>+</sup>][OcSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) and analysis with the Sanchez–Lacombe equation of state”, Fluid Phase Equilib. N<sup>o</sup> 264, pp. 147–155.

[26] – Tomé, L. I. N.; Carvalho, P. J.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P.; Gardas, R. L. (2008), “Measurements and Correlation of High Pressure Densities of Imidazolium Based Ionic Liquids”, J. Chem. Eng. Data, N° 53, pp. 1914-1921.

[27] – Lélío Q. L., Ferreira. A. G. M. (2006), “Termodinâmica e Propriedades Termofísicas. Vol. 1”, Imprensa da Universidade de Coimbra.

[28] – Karl Fischer titration – Wikipedia, [http://en.wikipedia.org/wiki/Karl\\_Fischer\\_titration](http://en.wikipedia.org/wiki/Karl_Fischer_titration) (10 / 09 / 11)

[29] – NIST - Thermophysical Properties of Fluid Systems, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (23 / 05 / 11);

[30] – K. Shimizu, M. Tariq, M. F. C. Gomes, L. P. N. Rebelo, J. N. C. Lopes (2010), “Assessing the Dispersive and Electrostatic Components of the Cohesive Energy of Ionic Liquids Using Molecular Dynamics Simulations and Molar Refraction Data”, J. Phys. Chem. B, N° 114, pp. 5831–5834.

[31] – W. Xie, C. D. Frisbie “Organic Electrical Double Layer Transistors Based on Rubrene Single Crystals: Examining Transport at High Surface Charge Densities above  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup>”, J. Phys. Chem C., N° 115 (29), pp. 14360 – 14368.



## **Anexos**

**I. Folheto informativo do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (CAS: 639092-18-5)**



## Certificate of Analysis

---

4.90002.0100	Trihexyl(tetracedyl)phosphonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate for synthesis
Batch	S9589202

---

	Batch Values	
	<hr/>	
Assay (NMR)	99.4	%
Water (K. F.)	≤ 1.0	%
Halides	≤ 0.1	%

*Data of examination (DD.MM.YYYY)*      02.06.2010

*Minimum shelf life (DD.MM.YYYY)*      30.06.2013

Dr. Wolfgang Bolkart

---

responsible laboratory manager quality control

*This document has been produced electronically and is valid without a signature*

## II. Densidade da Água, $f(P, V, T)$

Tabela II. 1 – Variação da densidade da água (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K) [28].

Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
278.15	0.10000	999.97	278.15	1.0000	1000.4
283.15	0.10000	999.70	283.15	1.0000	1000.1
288.15	0.10000	999.10	288.15	1.0000	999.52
293.15	0.10000	998.21	293.15	1.0000	998.62
298.15	0.10000	997.05	298.15	1.0000	997.45
303.15	0.10000	995.65	303.15	1.0000	996.05
308.15	0.10000	994.03	308.15	1.0000	994.43
313.15	0.10000	992.22	313.15	1.0000	992.61
318.15	0.10000	990.21	318.15	1.0000	990.61
323.15	0.10000	988.03	323.15	1.0000	988.43
328.15	0.10000	985.69	328.15	1.0000	986.09
333.15	0.10000	983.20	333.15	1.0000	983.59
338.15	0.10000	980.55	338.15	1.0000	980.95
343.15	0.10000	977.76	343.15	1.0000	978.16
348.15	0.10000	974.84	348.15	1.0000	975.24
353.15	0.10000	971.79	353.15	1.0000	972.19
358.15	0.10000	968.61	358.15	1.0000	969.02
363.15	0.10000	965.31	363.15	1.0000	965.72
368.15	0.10000	961.89	368.15	1.0000	962.30
			373.15	1.0000	958.77

Dissertação de Mestrado

Tabela II. 1 – Variação da densidade da água (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K) [28].

Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
278.15	2.000	1000.9	278.15	3.0000	1001.4
283.15	2.0000	1000.6	283.15	3.0000	1001.1
288.15	2.0000	999.99	288.15	3.0000	1000.5
293.15	2.0000	999.08	293.15	3.0000	999.53
298.15	2.0000	997.90	298.15	3.0000	998.35
303.15	2.0000	996.49	303.15	3.0000	996.94
308.15	2.0000	994.87	308.15	3.0000	995.31
313.15	2.0000	993.05	313.15	3.0000	993.48
318.15	2.0000	991.04	318.15	3.0000	991.48
323.15	2.0000	988.86	323.15	3.0000	989.30
328.15	2.0000	986.52	328.15	3.0000	986.95
333.15	2.0000	984.02	333.15	3.0000	984.46
338.15	2.0000	981.38	338.15	3.0000	981.82
343.15	2.0000	978.60	343.15	3.0000	979.04
348.15	2.0000	975.69	348.15	3.0000	976.13
353.15	2.0000	972.64	353.15	3.0000	973.09
358.15	2.0000	969.47	358.15	3.0000	969.92
363.15	2.0000	966.18	363.15	3.0000	966.63
368.15	2.0000	962.77	368.15	3.0000	963.23
373.15	2.0000	959.24	373.15	3.0000	959.71

Dissertação de Mestrado

Tabela II. 1 – Variação da densidade da água (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K) [28].

Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
278.15	4.0000	1001.9	278.15	5.0000	1002.4
283.15	4.0000	1001.6	283.15	5.0000	1002.0
288.15	4.0000	1000.9	288.15	5.0000	1001.4
293.15	4.0000	999.99	293.15	5.0000	1000.4
298.15	4.0000	998.80	298.15	5.0000	999.25
303.15	4.0000	997.38	303.15	5.0000	997.82
308.15	4.0000	995.75	308.15	5.0000	996.19
313.15	4.0000	993.92	313.15	5.0000	994.36
318.15	4.0000	991.91	318.15	5.0000	992.34
323.15	4.0000	989.73	323.15	5.0000	990.16
328.15	4.0000	987.39	328.15	5.0000	987.82
333.15	4.0000	984.89	333.15	5.0000	985.33
338.15	4.0000	982.26	338.15	5.0000	982.69
343.15	4.0000	979.48	343.15	5.0000	979.92
348.15	4.0000	976.57	348.15	5.0000	977.01
353.15	4.0000	973.53	353.15	5.0000	973.97
358.15	4.0000	970.37	358.15	5.0000	970.82
363.15	4.0000	967.09	363.15	5.0000	967.54
368.15	4.0000	963.69	368.15	5.0000	964.14
373.15	4.0000	960.17	373.15	5.0000	960.63

Dissertação de Mestrado

Tabela II. 1 – Variação da densidade da água (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K) [28].

Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
278.15	10.000	1004.8	278.15	15.000	1007.2
283.15	10.000	1004.4	283.15	15.000	1006.7
288.15	10.000	1003.7	288.15	15.000	1006.0
293.15	10.000	1002.7	293.15	15.000	1004.9
298.15	10.000	1001.5	298.15	15.000	1003.7
303.15	10.000	1000.0	303.15	15.000	1002.2
308.15	10.000	998.36	308.15	15.000	1000.5
313.15	10.000	996.52	313.15	15.000	998.65
318.15	10.000	994.49	318.15	15.000	996.62
323.15	10.000	992.31	323.15	15.000	994.43
328.15	10.000	989.97	328.15	15.000	992.09
333.15	10.000	987.48	333.15	15.000	989.60
338.15	10.000	984.85	338.15	15.000	986.98
343.15	10.000	982.08	343.15	15.000	984.23
348.15	10.000	979.19	348.15	15.000	981.35
353.15	10.000	976.17	353.15	15.000	978.35
358.15	10.000	973.04	358.15	15.000	975.23
363.15	10.000	969.78	363.15	15.000	972.00
368.15	10.000	966.41	368.15	15.000	968.65
373.15	10.000	962.93	373.15	15.000	965.20

Dissertação de Mestrado

Tabela II. 1 – Variação da densidade da água (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K) [28].

Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
278.15	20.000	1009.5	278.15	25.000	1011.9
283.15	20.000	1009.0	283.15	25.000	1011.3
288.15	20.000	1008.2	288.15	25.000	1010.4
293.15	20.000	1007.1	293.15	25.000	1009.3
298.15	20.000	1005.8	298.15	25.000	1008.0
303.15	20.000	1004.3	303.15	25.000	1006.5
308.15	20.000	1002.6	308.15	25.000	1004.7
313.15	20.000	1000.8	313.15	25.000	1002.9
318.15	20.000	998.73	318.15	25.000	1000.8
323.15	20.000	996.53	323.15	25.000	998.61
328.15	20.000	994.19	328.15	25.000	996.27
333.15	20.000	991.71	333.15	25.000	993.79
338.15	20.000	989.09	338.15	25.000	991.17
343.15	20.000	986.35	343.15	25.000	988.44
348.15	20.000	983.48	348.15	25.000	985.59
353.15	20.000	980.49	353.15	25.000	982.61
358.15	20.000	977.39	358.15	25.000	979.53
363.15	20.000	974.18	363.15	25.000	976.34
368.15	20.000	970.86	368.15	25.000	973.05
373.15	20.000	967.44	373.15	25.000	969.65

Dissertação de Mestrado

Tabela II. 1 – Variação da densidade da água (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K) [28].

Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
278.15	30.000	1014.2
283.15	30.000	1013.5
288.15	30.000	1012.6
293.15	30.000	1011.5
298.15	30.000	1010.1
303.15	30.000	1008.6
308.15	30.000	1006.8
313.15	30.000	1004.9
318.15	30.000	1002.9
323.15	30.000	1000.7
328.15	30.000	998.32
333.15	30.000	995.84
338.15	30.000	993.24
343.15	30.000	990.51
348.15	30.000	987.67
353.15	30.000	984.71
358.15	30.000	981.65
363.15	30.000	978.47
368.15	30.000	975.20
373.15	30.000	971.82

### III. Densidade do Diclorometano, $f(P, V, T)$

Tabela III. 1 – Variação da densidade do diclorometano (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K) [28].

Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
273.15	0.10000	1362.98
278.15	0.10000	1353.80
283.15	0.10000	1344.57
288.15	0.10000	1335.27
293.15	0.10000	1325.90
298.15	0.10000	1316.46
303.15	0.10000	1306.95
308.15	0.10000	1297.37
313.15	0.10000	1287.70

Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
273.15	0.5000	1363.42
278.15	0.5000	1354.26
283.15	0.5000	1345.05
288.15	0.5000	1335.77
293.15	0.5000	1326.42
298.15	0.5000	1317.01
303.15	0.5000	1307.53
308.15	0.5000	1297.97
313.15	0.5000	1288.36
318.15	0.5000	1278.62
323.15	0.5000	1268.81
328.15	0.5000	1258.91
333.15	0.5000	1248.90
338.15	0.5000	1238.80
343.15	0.5000	1228.58
348.15	0.5000	1218.24
353.15	0.5000	1207.76

Dissertação de Mestrado

Tabela III. 1 – Variação da densidade do diclorometano (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K) [28].

Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
273.15	1.0000	1363.97	278.15	2.0000	1365.06
278.15	1.0000	1354.83	283.15	2.0000	1355.97
283.15	1.0000	1345.64	288.15	2.0000	1346.83
288.15	1.0000	1336.39	293.15	2.0000	1337.64
293.15	1.0000	1327.08	298.15	2.0000	1328.38
298.15	1.0000	1317.70	303.15	2.0000	1319.06
303.15	1.0000	1308.25	308.15	2.0000	1309.67
308.15	1.0000	1298.72	313.15	2.0000	1300.21
313.15	1.0000	1289.12	318.15	2.0000	1290.68
318.15	1.0000	1279.44	323.15	2.0000	1281.07
323.15	1.0000	1269.67	328.15	2.0000	1271.38
328.15	1.0000	1259.81	333.15	2.0000	1261.61
333.15	1.0000	1249.86	338.15	2.0000	1251.74
338.15	1.0000	1239.80	343.15	2.0000	1241.77
343.15	1.0000	1229.63	348.15	2.0000	1231.70
348.15	1.0000	1219.34	353.15	2.0000	1221.53
353.15	1.0000	1208.93	358.15	2.0000	1211.23

Dissertação de Mestrado

Tabela III. 1 – Variação da densidade do diclorometano (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K) [28].

Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
273.15	5.0000	1368.28	273.15	10.000	1373.50
278.15	5.0000	1359.33	278.15	10.000	1364.79
283.15	5.0000	1350.35	283.15	10.000	1356.03
288.15	5.0000	1341.31	288.15	10.000	1347.24
293.15	5.0000	1332.21	293.15	10.000	1338.40
298.15	5.0000	1323.07	298.15	10.000	1329.52
303.15	5.0000	1313.86	303.15	10.000	1320.59
308.15	5.0000	1304.59	308.15	10.000	1311.62
313.15	5.0000	1295.26	313.15	10.000	1302.59
318.15	5.0000	1285.87	318.15	10.000	1293.51
323.15	5.0000	1276.40	323.15	10.000	1284.38
328.15	5.0000	1266.86	328.15	10.000	1275.19
333.15	5.0000	1257.24	333.15	10.000	1265.94
338.15	5.0000	1247.54	338.15	10.000	1256.63
343.15	5.0000	1237.75	343.15	10.000	1247.26
348.15	5.0000	1227.87	348.15	10.000	1237.81
353.15	5.0000	1217.89	353.15	10.000	1228.29

Dissertação de Mestrado

Tabela III. 1 – Variação da densidade do diclorometano (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K) [28].

Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
273.15	15.000	1378.56	273.15	20.000	1383.47
278.15	15.000	1370.06	278.15	20.000	1375.16
283.15	15.000	1361.52	283.15	20.000	1366.83
288.15	15.000	1352.95	288.15	20.000	1358.46
293.15	15.000	1344.35	293.15	20.000	1350.08
298.15	15.000	1335.71	298.15	20.000	1341.66
303.15	15.000	1327.03	303.15	20.000	1333.21
308.15	15.000	1318.32	308.15	20.000	1324.74
313.15	15.000	1309.57	313.15	20.000	1316.24
318.15	15.000	1300.78	318.15	20.000	1307.70
323.15	15.000	1291.94	323.15	20.000	1299.13
328.15	15.000	1283.06	328.15	20.000	1290.53
333.15	15.000	1274.14	333.15	20.000	1281.89
338.15	15.000	1265.17	338.15	20.000	1273.21
343.15	15.000	1256.15	343.15	20.000	1264.50
348.15	15.000	1247.07	348.15	20.000	1255.75
353.15	15.000	1237.94	353.15	20.000	1246.95

Dissertação de Mestrado

Tabela III. 1 – Variação da densidade do diclorometano (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K) [28].

Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Temperatura (K)	Pressão (MPas)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
273.15	25.000	1388.24	273.15	30.000	1392.88
278.15	25.000	1380.11	278.15	30.000	1384.92
283.15	25.000	1371.96	283.15	30.000	1376.94
288.15	25.000	1363.79	288.15	30.000	1368.95
293.15	25.000	1355.60	293.15	30.000	1360.94
298.15	25.000	1347.39	298.15	30.000	1352.92
303.15	25.000	1339.16	303.15	30.000	1344.88
308.15	25.000	1330.90	308.15	30.000	1336.82
313.15	25.000	1322.62	313.15	30.000	1328.74
318.15	25.000	1314.31	318.15	30.000	1320.64
323.15	25.000	1305.98	323.15	30.000	1312.53
328.15	25.000	1297.62	328.15	30.000	1304.39
333.15	25.000	1289.24	333.15	30.000	1296.24
338.15	25.000	1280.83	338.15	30.000	1288.06
343.15	25.000	1272.38	343.15	30.000	1279.86
348.15	25.000	1263.91	348.15	30.000	1271.63
353.15	25.000	1255.41	353.15	30.000	1263.39

#### IV. Densidade da água obtida com o método de *Lagourette*

Tabela IV. 1 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K), obtida com o método de *Lagourette* (água como fluido de calibração);

T (K) \ P (MPa)	0.1	2.0	3.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	1184.76	1184.17	1186.08	1189.08	1192.81	1195.69	1199.08	1202.30
298.15	1181.51	1181.30	1182.48	1185.29	1189.03	1192.13	1195.61	1199.20
303.15	1178.05	1178.25	1178.45	1181.36	1185.08	1188.39	1192.07	1195.98
308.15	1174.41	1175.05	1175.00	1177.38	1181.17	1184.60	1188.44	1192.53
313.15	1170.64	1171.70	1171.15	1173.36	1177.20	1180.80	1184.86	1189.20
318.15	1166.71	1168.22	1167.27	1169.31	1173.21	1176.97	1181.12	1185.64
323.15	1162.66	1164.63	1163.35	1165.26	1169.22	1173.13	1177.39	1182.10
328.15	1158.51	1160.94	1159.40	1161.20	1165.24	1169.29	1173.64	1178.51
333.15	1154.26	1157.17	1155.46	1157.16	1161.27	1165.44	1169.89	1174.87
338.15	1149.91	1153.31	1151.51	1153.14	1157.33	1161.62	1166.14	1171.19
343.15	1145.48	1149.39	1147.57	1149.14	1153.40	1157.82	1162.40	1167.50

Tabela IV. 2 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K), obtida com o método de *Lagourette* (diclorometano como fluido de calibração);

T (K) \ P (MPa)	0.1	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	1185.86	1188.19	1189.99	1192.89	1196.34	1199.50	1202.44
298.15	1181.98	1184.31	1186.07	1188.97	1192.54	1195.79	1198.80
303.15	1178.11	1180.43	1182.14	1185.06	1188.73	1192.09	1195.19
308.15	1174.26	1176.54	1178.18	1181.15	1184.92	1188.38	1191.61
313.15	1170.41	1172.64	1174.18	1177.23	1181.09	1184.67	1188.04
318.15		1168.72	1168.72	1173.30	1177.26	1180.96	1184.50
323.15		1164.77	1164.77	1169.37	1173.41	1177.25	1180.98
328.15		1160.80	1160.80	1165.43	1169.55	1173.53	1177.47
333.15		1156.80	1156.80	1161.47	1165.67	1169.80	1173.99
338.15		1152.76	1152.76	1157.49	1161.77	1166.06	1170.53
343.15		1148.67	1148.67	1153.50	1157.85	1162.32	1167.09

## V. Densidade da água obtida com o método de *Piñero*

Tabela IV. 1 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K), obtida com o método de *Piñero* (água como fluido de calibração);

T (K) \ P (MPa)	0.1	2.0	3.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	1184.76	1184.52	1186.26	1186.26	1192.82	1195.87	1199.33	1202.65
298.15	1181.51	1181.59	1182.72	1182.72	1189.15	1192.40	1195.95	1199.57
303.15	1178.05	1178.48	1179.06	1179.06	1185.30	1188.74	1192.46	1196.37
308.15	1174.41	1175.21	1175.30	1175.30	1181.45	1185.00	1188.88	1192.94
313.15	1170.64	1171.79	1171.46	1171.46	1177.54	1181.24	1185.31	1189.60
318.15	1166.71	1168.25	1167.58	1167.58	1173.57	1177.43	1181.58	1186.04
323.15	1162.66	1164.59	1163.65	1163.65	1169.60	1173.59	1177.84	1182.47
328.15	1158.51	1160.84	1159.67	1159.67	1165.62	1169.73	1174.08	1178.84
333.15	1154.26	1156.99	1155.69	1155.69	1161.63	1165.85	1170.29	1175.16
338.15	1149.91	1153.07	1151.68	1151.68	1157.64	1161.98	1166.49	1171.43
343.15	1145.48	1149.07	1147.67	1147.67	1153.66	1158.12	1162.69	1167.68

Tabela IV. 2 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K), obtida com o método de *Piñero* (diclorometano como fluido de calibração);

T (K) \ P (MPa)	0.1	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	1185.86	1188.27	1189.98	1192.76	1196.14	1199.21	1202.04
298.15	1181.98	1184.39	1186.39	1188.82	1192.33	1195.50	1198.40
303.15	1178.11	1180.50	1182.11	1184.89	1188.51	1191.79	1194.79
308.15	1174.26	1176.61	1178.13	1180.96	1184.68	1188.07	1191.21
313.15	1170.41	1172.69	1174.12	1177.02	1180.84	1184.36	1187.65

VI. Densidade da água obtida com o método de *Niesen*Tabela IV. 1 – Densidade do [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP] (kg/m<sup>3</sup>), em função da pressão (MPa) e temperatura (K), obtida com o método de *Niesen* (água como fluido de calibração);

T (K) \ P (MPa)	0.1	2.0	3.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	1185.59	1187.04	1187.75	1189.21	1192.65	1196.10	1199.39	1202.64
298.15	1181.75	1183.21	1183.94	1185.44	1188.96	1192.49	1195.84	1199.15
303.15	1177.89	1179.37	1180.12	1181.64	1185.26	1188.85	1192.27	1195.64
308.15	1174.02	1175.50	1176.23	1177.83	1181.55	1185.20	1188.69	1192.10
313.15	1170.13	1171.62	1172.42	1174.01	1177.81	1181.53	1185.08	1188.55
318.15	1166.22	1167.72	1168.54	1170.16	1174.05	1177.83	1181.46	1184.98
323.15	1162.29	1163.81	1164.64	1166.30	1170.28	1174.13	1177.82	1181.40
328.15	1158.35	1159.88	1160.73	1162.42	1166.49	1170.40	1174.16	1177.79
333.15	1154.38	1155.92	1156.80	1158.52	1162.68	1166.66	1170.58	1174.17
338.15	1150.40	1151.96	1152.85	1154.60	1158.86	1162.89	1166.78	1170.53
343.15	1146.41	1147.97	1148.88	1150.67	1155.01	1159.11	1163.07	1166.86

## VII. Coeficientes Termomecânicos: $\alpha_p$ , $k_T$ , $\gamma_V$ e $p_i$ .

Tabela IV. 1 – Expansibilidade térmica ( $K^{-1}$ ),  $\alpha_p$ , obtida para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

$p/\text{MPa}$	$\alpha_p \times 10^4 / (K^{-1})$ at $T/K$										
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15	333.15	338.15	343.15
0.1	6.43	6.50	6.57	6.63	6.69	6.75	6.80	6.85	6.90	6.94	6.98
2.0	6.37	6.44	6.51	6.57	6.63	6.69	6.74	6.79	6.83	6.87	6.91
3.0	6.34	6.41	6.48	6.54	6.60	6.65	6.71	6.75	6.80	6.84	6.88
5.0	6.29	6.35	6.42	6.48	6.54	6.59	6.64	6.69	6.73	6.77	6.81
10.0	6.15	6.21	6.28	6.33	6.39	6.44	6.49	6.53	6.57	6.61	6.64
15.0	6.02	6.08	6.14	6.20	6.25	6.30	6.34	6.38	6.42	6.46	6.49
20.0	5.90	5.96	6.01	6.07	6.12	6.16	6.21	6.25	6.28	6.32	6.35
25.0	5.78	5.84	5.89	5.94	5.99	6.03	6.08	6.11	6.15	6.18	6.21

Tabela IV. 2 – Compressibilidade Isotérmica (GPa),  $k_T$ , obtida para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

$p/\text{MPa}$	$k_T / \text{GPa}^{-1}$ at $T/K$										
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15	333.15	338.15	343.15
0.1	0.610	0.625	0.640	0.656	0.672	0.688	0.705	0.722	0.739	0.757	0.775
2.0	0.604	0.619	0.634	0.649	0.664	0.680	0.697	0.713	0.730	0.747	0.765
3.0	0.601	0.615	0.630	0.645	0.660	0.676	0.692	0.709	0.725	0.742	0.759
5.0	0.594	0.608	0.623	0.638	0.653	0.668	0.684	0.700	0.716	0.732	0.749
10.0	0.579	0.592	0.606	0.620	0.634	0.649	0.664	0.679	0.694	0.709	0.725
15.0	0.564	0.577	0.590	0.603	0.617	0.631	0.645	0.659	0.673	0.688	0.703
20.0	0.551	0.563	0.575	0.588	0.601	0.614	0.627	0.640	0.654	0.668	0.682
25.0	0.538	0.549	0.561	0.573	0.585	0.598	0.610	0.623	0.636	0.649	0.662

Dissertação de Mestrado

Tabela IV. 3 – Coeficiente de pressão térmica (MPa•K<sup>-1</sup>),  $\gamma_V$ , obtida para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP].

$\gamma_V / \text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$ at $T/\text{K}$											
$p/\text{MPa}$	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15	333.15	338.15	343.15
0.1	1.054	1.040	1.025	1.011	0.996	0.980	0.965	0.949	0.933	0.917	0.901
2.0	1.055	1.042	1.027	1.013	0.998	0.983	0.967	0.952	0.936	0.920	0.904
3.0	1.056	1.043	1.028	1.014	0.999	0.984	0.969	0.953	0.937	0.922	0.906
5.0	1.058	1.044	1.030	1.016	1.001	0.986	0.971	0.956	0.940	0.925	0.909
10.0	1.063	1.049	1.035	1.021	1.007	0.993	0.978	0.963	0.947	0.932	0.916
15.0	1.067	1.054	1.040	1.027	1.013	0.998	0.984	0.969	0.954	0.939	0.924
20.0	1.071	1.058	1.045	1.032	1.018	1.004	0.990	0.975	0.961	0.946	0.931
25.0	1.075	1.062	1.050	1.037	1.023	1.010	0.996	0.982	0.967	0.953	0.938

Tabela IV. 4 – Pressão interna (MPa),  $p_i$ , obtida para o [P<sub>6,6,6,14</sub>][FAP]

$p_i / \text{MPa}$ at $T/\text{K}$											
$p/\text{MPa}$	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15	333.15	338.15	343.15
0.1	308.5	309.6	310.4	311.0	311.3	311.4	311.3	311.0	310.4	309.6	308.6
2.0	307.1	308.2	309.1	309.7	310.1	310.3	310.2	310.0	309.4	308.7	307.8
3.0	306.4	307.5	308.4	309.1	309.5	309.7	309.7	309.4	308.9	308.2	307.3
5.0	304.9	306.1	307.1	307.8	308.3	308.5	308.5	308.3	307.9	307.3	306.4
10.0	301.2	302.5	303.6	304.5	305.1	305.4	305.6	305.5	305.3	304.8	304.0
15.0	297.5	298.9	300.1	301.1	301.8	302.3	302.6	302.7	302.5	302.2	301.6
20.0	293.6	295.2	296.5	297.6	298.5	299.1	299.6	299.8	299.7	299.5	299.1
25.0	289.8	291.5	292.9	294.1	295.1	295.9	296.4	296.8	296.9	296.8	296.5