

Eduardo José do Paço Figueiredo

# Velocidade do som e compressibilidade em líquidos iónicos

Coimbra, 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



**Universidade de Coimbra**

**Faculdade de Ciências e Tecnologia**

**Mestrado Integrado em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores**

**VELOCIDADE DO SOM E COMPRESSIBILIDADE EM  
LÍQUIDOS IÓNICOS**

Eduardo José do Paço Figueiredo

Júri:

Professora Doutora Isabel Maria Almeida Fonseca (Presidente)

Professor Doutor Jaime Baptista dos Santos (Orientador)

Professor Doutor Abel Gomes Martins Ferreira (Orientador)

Professor Doutor Mário João Simões Ferreira dos Santos (Vogal)

Coimbra, Julho de 2013

## AGRADECIMENTOS

Os méritos que a dissertação, que agora se apresenta, possa ter, devem-se aos contributos das pessoas que durante a sua elaboração me proporcionaram testemunhos de vários géneros. Foram eles que a tornaram possível, expressando por isso a todos a minha mais profunda gratidão.

Ao Professor Doutor Jaime Santos, o meu sincero agradecimento pela orientação neste projecto. Muito obrigada pelo profissionalismo, pela persistência e total disponibilidade que sempre revelou para comigo. O seu apoio foi determinante na escrita desta tese.

Ao Professor Doutor Abel Ferreira, expresso o meu profundo agradecimento pela orientação e apoio, que muito elevaram os meus conhecimentos científicos e, sem dúvida, muito estimularam o meu desejo de querer, sempre, saber mais.

À Enga. Paula Egas, por todo o auxílio prestado na realização dos estudos, pela sua disponibilidade e simpatia. Agradeço também pela amabilidade e boa disposição em todos os momentos.

Ao Sr. José Santos, funcionário das oficinas do Departamento de Engenharia Química, por todo o trabalho prestado no que diz respeito às montagens experimentais.

Ao Professor Doutor João A.P. Coutinho, do Departamento de Química, CICECO, da Universidade de Aveiro, agradeço a cedência dos líquidos iónicos de amónio em condições de serem utilizados.

Ao Departamento de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, particularmente, a todos os amigos que daí surgiram e a todos os professores que me concederam formação académica ao longo destes anos.

Ao meu colega de dissertação, André Lopes, pela ajuda prestada ao longo de toda esta etapa.

Aos Meus Colegas de Residência, pela forma como me acolheram e integraram na cidade de Coimbra. Pela amizade, companhia e afecto, Muito Obrigado.

Aos Meus Amigos da Quantunna, por todos os momentos partilhados com música e serenatas, brindes e convívio. Agradeço tudo o que me foi proporcionado ao longo do meu percurso académico, pela alegria e grandes amizades que levo para a vida.

Aos Meus Amigos da Terra Natal, pois também sem o contributo deles não seria a pessoa que sou hoje. Obrigado por estarem sempre presentes.

À Minha Namorada Patrícia, pelo companheirismo, compreensão e amor que me dedicou e por toda a motivação que me deu ao longo deste trabalho.

Ao Meu Irmão, pela paciência, pelo incentivo e principalmente pelo contributo para o meu crescimento como pessoa.

À Minha Mãe, por sempre ter acreditado que o filho podia ser Engenheiro, e por me ter incentivado e apoiado nesta etapa académica da minha vida.

A todos, enfim, reitero o meu apreço e a minha eterna gratidão.

*“A ciência de hoje é a tecnologia de amanhã.”*

*Edward Teller*

## RESUMO

Os líquidos iônicos são uma classe de sais iônicos orgânicos constituídos por catiões orgânicos combinados com aniões orgânicos ou inorgânicos, que se encontram no estado líquido a temperaturas abaixo dos 100°C. Têm sido considerados compostos atrativos com propriedades intrínsecas únicas desejáveis à sua utilização no âmbito de uma química mais sustentável, e por isso, o conhecimento destas é necessário para estabelecer uma relação entre a sua estrutura química, interações iônicas e as suas características. Assim, o principal objetivo deste trabalho é obter medidas de velocidade ultrassónica nos líquidos iônicos, a fim de estudar essa propriedade.

No método experimental foi usada uma célula acústica cilíndrica que é previamente cheia com a amostra do líquido purificado em estudo e, através do uso de dois transdutores acústicos (um usado como emissor da onda e outro como recetor), os ultrassons vão percorrer o líquido. Os sinais são transmitidos para um osciloscópio digital que permite transferir os dados obtidos para um computador onde são processados por forma a determinar a velocidade ultrassónica. Seguidamente, foi realizada uma calibração da célula usando líquidos padrão: água mili-Q, tolueno (pureza de 99%) e 1,4 – butanediol (pureza de 99%). A calibração foi obtida com desvio padrão ( $\sigma$ ) de  $1,2 \text{ m. s}^{-1}$ , e um desvio médio absoluto (DMA%) de 0,07.

Obtiveram-se medidas da velocidade acústica de sete líquidos iônicos, nomeadamente do tipo amónio, fosfónio e imidazólio, numa gama de temperaturas de  $293.15 \text{ K}$  a  $343.15 \text{ K}$ . Os resultados evidenciaram uma diminuição da velocidade relacionada com um aumento da temperatura.

Foram calculadas compressibilidades isentrópicas e molares a partir da velocidade do som e de valores da literatura de densidade e tensão superficial. Estabeleceram-se correlações das compressibilidades molares com a finalidade de mostrar que estas se mantêm praticamente constantes com variação de temperatura, apresentando um desvio padrão, em média de  $3,7 \times 10^{-3} \text{ Pa}^{\frac{1}{7}} \cdot \text{m. mol}^{-1}$ .

Por fim, foram obtidos os valores da velocidade nestes líquidos com a expressão de *Auerbach* e comparados com os determinados experimentalmente. Sugere-se que esta relação seja alvo de alguns ajustes para líquidos iônicos.

**Palavras-chave:** líquidos iônicos, célula acústica, velocidade ultrassónica, compressibilidade isentrópica, compressibilidade molar, relação de *Auerbach*.

## ABSTRACT

The ionic liquids are a group of organic ionic salts formed by organic cations combined with organic or inorganic anions, which are in the liquid state at temperatures below 100°C. These compounds have been considered attractive with unique intrinsic properties desirable for use within a more sustainable chemistry, and thus the knowledge of these is critical to establish a relationship between their chemical structures, ionic interactions and their characteristics. Therefore, the main goal of this work is to perform ultrasonic velocity measurements in ionic liquids to study this property.

In the experimental method it was used a cylindrical acoustic cell which was previously filled with the sample of purified liquid in study, and by using two acoustic transducers (one used as transmitter and the other one as receiver of the wave), the ultrasound will pass through the liquid. The signals are sent to a digital oscilloscope that allows the transfer of obtained data to a computer where they are processed in order to determine the ultrasonic velocity. After this procedure, the cell was calibrated with three pattern liquid: mili-Q water, toluene (purity 99%) and 1,4-butanediol (purity 99%). Calibration was achieved with standard deviation ( $\sigma$ ) of 1,3 m. s<sup>-1</sup> and average absolute deviation (% DMA) of 0,07.

It were obtained acoustic velocity measurements of seven ionic liquids, namely of ammonium, phosphonium and imidazolium type, in a temperature range of 243,15K to 293,15K. The results showed a decrease of velocity associated with an increase of temperature.

The isentropic and molar compressibilities were calculated from the sound velocity and literature values of density and surface tension. Correlations were established of molar compressibilities with the purpose of showing that they remain practically constant with temperature variation, revealing a standard deviation, an average of  $3,7 \times 10^{-3} Pa^{\frac{1}{7}}. m. mol^{-1}$ .

Finally, the velocity values in these liquids were obtained with the expression of Auerbach and compared with those experimentally determined. It is suggested that this relationship is subject to certain adjustments for ionic liquids.

**Keywords:** ionic liquids, acoustic cell, ultrasonic velocity, isentropic compressibility, molar compressibility, Auerbach's expression.

## ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	II
RESUMO.....	IV
ABSTRACT.....	V
ÍNDICE.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
1. Introdução.....	1
1.1. Caracterização dos líquidos iónicos.....	1
1.2. Propriedades dos líquidos iónicos.....	3
1.2.1. Ponto de fusão e pressão de vapor.....	3
1.2.2. Viscosidade e densidade.....	4
1.2.3. Difusão e condutividade.....	4
1.2.4. Tensão superficial.....	5
1.2.5. Polaridade e solubilidade.....	5
1.2.6. Escala eletroquímica e higroscopia.....	5
1.3. Aplicações industriais de líquidos iónicos.....	7
1.4. Processos eléctricos usando líquidos iónicos.....	8
1.5. Objetivos gerais.....	9
2. Estado da arte.....	10
2.1. Velocidade do som em líquidos iónicos.....	10
3. Materiais e métodos.....	15
3.1. Calibrantes e líquidos iónicos.....	15
3.2. Instrumentação e análise experimental.....	18
3.2.1. Instrumentação.....	18
3.2.2. Célula acústica.....	20
3.2.3. Montagem experimental.....	21
3.2.4. Purificação e tratamento dos líquidos iónicos.....	22
3.2.5. Preparação do sistema de medida.....	23
3.2.6. Medição do tempo de propagação ( $\Delta t$ ).....	24
3.3. Calibração da célula acústica.....	26
4. Resultados e Discussão.....	30
4.1. Comportamento da velocidade nos líquidos iónicos.....	30

4.2. Correlações da velocidade.....	33
4.3. Densidade.....	34
4.4. Tensão superficial.....	36
4.5. Compressibilidade isentrópica.....	39
4.6. Compressibilidade molar.....	41
4.7. Relação de <i>Auerbach</i> .....	44
5. Conclusões.....	46
6. Referências bibliográficas.....	48



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estruturas de aniões e catiões mais comuns presentes em líquidos iônicos [4].....	2
Tabela 2 – Principais valores da velocidade do som para líquidos iônicos relatados na literatura.....	12
Tabela 3 – Dados relativos aos líquidos iônicos estudados.....	15
Tabela 4 – Apresentação da fórmula química, estrutura iônica e peso molecular (M) dos líquidos iônicos estudados.....	16
Tabela 5 – Parâmetros da equação de calibração da célula acústica.....	28
Tabela 6 – Parâmetros e coeficientes de correlação com a Eq. 6 relativos aos ajustes, efetuados para cada líquido iônico.....	34
Tabela 7 – Coeficientes obtidos da Eq. 7, desvio padrão e coeficiente com ajuste da densidade, efetuados para cada líquido iônico.....	36
Tabela 8 – Velocidade do som $u$ , velocidade do som da literatura $u_{lit}$ , densidade $\rho$ , tensão superficial $\gamma$ , compressibilidade molar $k_m$ , compressibilidade isentrópica $k_s$ e o cálculo da velocidade do som segundo a relação de <i>Auerbach</i> $u_{Auerbach}$ , em função da temperatura.....	37
Tabela 9 – Parâmetros e coeficientes de correlação com a Eq. 14 relativos aos ajustes, efetuados para cada líquido iônico.....	42

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resultado da pesquisa <i>SciFinder</i> para a palavra-chave "líquido iónico" e "líquidos iónicos" até dezembro 2007 [2].....	1
Figura 2 - Representação esquemática da célula acústica com um volume interno de $\sim 8 \cdot 10^{-6} m^3$ . A e D - tampões dos transdutores; B - corpo cilíndrico de aço inoxidável; C - fecho da célula; E - ligações eléctricas; F -transdutores; G - tubagem $1/16^n$ ; H - encaixe de alta pressão.....	11
Figura 3 – Esquema da instrumentação usada para extrair o tempo de propagação.....	18
Figura 4 – Osciloscópio Digital.....	18
Figura 5 – Gerador de impulsos.....	18
Figura 6 – Amplificador de sinal.....	19
Figura 7 – Fonte de tensão estabilizada.....	19
Figura 8 – Transdutor.....	19
Figura 9 – Termostato.....	20
Figura 10 – Termómetro Digital.....	20
Figura 11 – Esquema em corte longitudinal da célula acústica utilizada.....	20
Figura 12 – Célula acústica.....	21
Figura 13 – Diagrama esquemático das instalações utilizadas.....	21
Figura 14 - Estrutura que permite acoplar os elementos que constituem o sistema. 1 - válvula de entrada do sistema, 2 – válvula de saída do sistema.....	22
Figura 15 – Bomba de vácuo e medidor de vácuo acoplado à amostra a purificar.....	23
Figura 16 – Evaporação da água contida na amostra.....	23
Figura 17 – Balão volumétrico.....	24
Figura 18 – Sinal transmitido pelo emissor e sinal recebido pelo recetor.....	25
Figura 19 – Representação dos sinais visualizados no osciloscópio.....	25
Figura 20 – Representação tridimensional ( $\Delta t$ , $T$ e $1/u_{lit}$ ). Os pontos representam os dados da literatura e a malha refere-se aos resultados obtidos da Eq. 2.....	27
Figura 21 - Representação gráfica da velocidade ultrassónica dos líquidos usados na calibração em função da temperatura: ●, 1,4-butanediol; ■, água mili-Q; ▲, tolueno.....	29
Figura 22 - Gráfico da velocidade ultrassónica dos líquidos iónicos em estudo, em função da temperatura para: △, 2mHEAPr; ×, 2mHEAB; ○, 2mHEAP; ▽,	

[EMIM][TFO] [49]; □, [(C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PC <sub>1</sub> ][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ] [62]; ☆, [P <sub>14,666</sub> ][Phosph]; ◇, [P <sub>14,666</sub> ][FAP].....	30
Figura 23 - Velocidade nos líquidos iónicos do tipo amónios: ▲, 2mHEAPr; ×, 2mHEAB; ●, 2mHEAP.....	31
Figura 24 – Gráfico dos desvios percentuais da velocidade do som nos amónios em relação à literatura, [60]: ▲, 2mHEAPr; ×, 2mHEAB; ●, 2mHEAP.....	32
Figura 25 - Velocidade nos líquidos iónicos do tipo fosfónios: ■, [(C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PC <sub>1</sub> ][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ] [62]; ★, [P <sub>14,666</sub> ][Phosph]; ◆, [P <sub>14,666</sub> ][FAP].....	32
Figura 26 - Velocidade no líquido iónico do tipo imidazólio: ▼, [EMIM][TFO].....	33
Figura 27 – Gráfico dos desvios percentuais da velocidade do som no 1-etil-3-metilimidazólio trifluorometanosulfonato em relação à literatura [49].....	33
Figura 28 – Gráfico das densidades em função da temperatura para: △, 2mHEAPr [66]; ×, 2mHEAB [66]; ○, 2mHEAP [66]; ▽, [EMIM][TFO] [49]; □, [(C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PC <sub>1</sub> ][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ] [62]; ☆, [P <sub>14,666</sub> ][Phosph] [67]; ◇, [P <sub>14,666</sub> ][FAP] [68].....	35
Figura 29 – Gráfico das tensões superficiais em função da temperatura para: ▽, [EMIM][TFO] [63]; □, [(C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PC <sub>1</sub> ][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ] [64]; ☆, [P <sub>14,666</sub> ][Phosph] [64]; ◇, [P <sub>14,666</sub> ][FAP] [65].....	37
Figura 30 – Gráfico das compressibilidades isentrópicas em função da temperatura para: △, 2mHEAPr; ×, 2mHEAB; ○, 2mHEAP; ▽, [EMIM][TFO]; □, [(C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PC <sub>1</sub> ][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]; ☆, [P <sub>14,666</sub> ][Phosph]; ◇, [P <sub>14,666</sub> ][FAP].....	40
Figura 31 – Gráfico das compressibilidades molares em função da temperatura para: △, 2mHEAPr; ×, 2mHEAB; ○, 2mHEAP; ▽, [EMIM][TFO]; □, [(C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PC <sub>1</sub> ][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ]; ☆, [P <sub>14,666</sub> ][Phosph]; ◇, [P <sub>14,666</sub> ][FAP].....	41
Figura 32 - Gráfico da velocidade ultrassónica nos líquidos iónicos em estudo, em função da temperatura: △, 2mHEAPr; ×, 2mHEAB; ○, 2mHEAP; ▽, [EMIM][TFO] [49]; □, [(C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PC <sub>1</sub> ][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ] [62]; ☆, [P <sub>14,666</sub> ][Phosph]; ◇, [P <sub>14,666</sub> ][FAP]; e velocidade calculada, em função da temperatura: ▲, 2mHEAPr; ×, 2mHEAB; ●, 2mHEAP; ▼, [EMIM][TFO]; ★, [P <sub>14,666</sub> ][Phosph]; ◆, [P <sub>14,666</sub> ][FAP].....	43
Figura 33 – Gráfico dos desvios percentuais da velocidade do som calculada a partir da expressão de <i>Auerbach</i> em relação à velocidade do som experimental: ●, 2mHEAP; ▼, [EMIM][TFO]; ■, [(C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PC <sub>1</sub> ][C <sub>1</sub> SO <sub>4</sub> ].....	44
Figura 34 – Gráfico dos desvios percentuais da velocidade do som calculada a partir da expressão de <i>Auerbach</i> em relação à literatura: ▼, [EMIM][TFO].....	45

# 1. Introdução

## 1.1. Caracterização dos líquidos iônicos

Nas últimas décadas, tem-se tornado emergente a procura de novas substâncias e a alteração de algumas já existentes, no âmbito da química. O desenvolvimento científico tem sido feito no sentido de minimizar os riscos de poluição ambiental e com base no desenvolvimento sustentável.

Um dos grandes passos e objetivos da procura por uma “química verde”, onde exista uma preocupação com o meio ambiente e saúde humana, é o desenvolvimento de solventes que possam ser utilizados como alternativa segura aos compostos orgânicos voláteis, que possam minimizar os níveis de poluição e resíduos químicos, alterações climáticas, problemas ambientais e outros relacionados com a saúde humana. Vários estudos têm sido realizados neste sentido, sendo de destacar os que se baseiam em líquidos iônicos. Apesar destes terem sido observados e identificados pela primeira vez em meados do século XIX, apenas nas últimas três décadas as suas propriedades têm sido objeto de um estudo mais intensivo, como se pode verificar na figura 1, devido à procura dos vulgarmente designados “solventes verdes”, os quais podem ter aplicações na indústria química e em processos catalíticos e de síntese, proporcionando uma química mais limpa e sustentável. Sintetizados desde o início do século XX até ao presente, foram já preparados cerca de 200 líquidos iônicos diferentes e aplicados com sucesso em síntese orgânica e outras reacções [1].

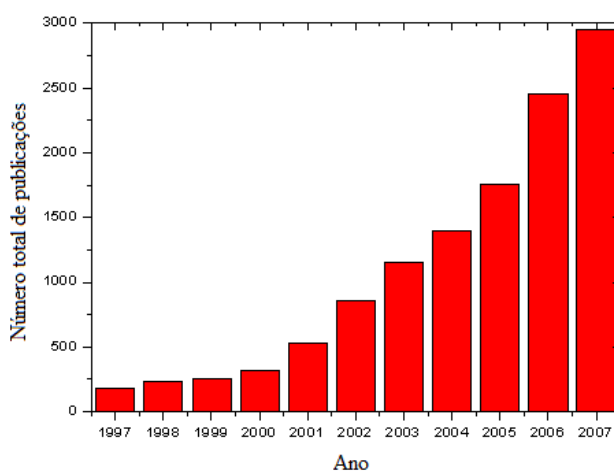
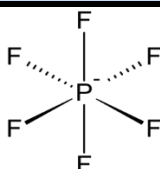
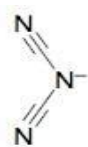
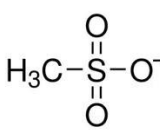
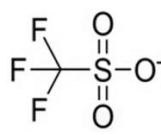
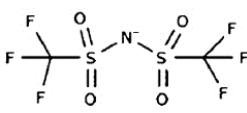
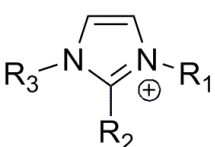
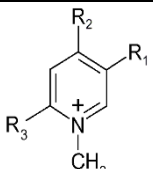
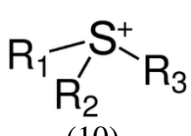
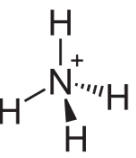
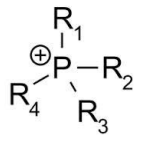
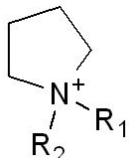


Figura 1 - Resultado da pesquisa *SciFinder* para a palavra-chave "líquido iônico" e "líquidos iônicos" até dezembro 2007 [2].

Os líquidos iônicos são uma classe de sais iônicos orgânicos constituídos por cátions orgânicos combinados com aniões orgânicos ou inorgânicos, que se encontram na fase líquida abaixo dos 100°C, muitos deles à temperatura ambiente. Os meios constituídos apenas por íons, nos quais as moléculas em solução podem exibir propriedades distintas das que se verificam com outros solventes, são compostos por uma combinação de aniões volumosos e assimétricos e cátions orgânicos como imidazólio, piridínio, amônio, sulfônio, entre outros, possuindo cadeias laterais alquílicas. Alguns destes constituintes encontram-se representados na tabela 1. A adição de um cátion orgânico em substituição de um íon metálico permite aumentar a dimensão do cátion e a sua assimetria. Esta estrutura particular faz com que estes adquiram algumas características únicas que os distingue dos fluidos convencionais, permitindo o seu uso como solventes “limpos” em reações de síntese e catálise química. As principais razões que os tornam solventes muito promissores são as suas propriedades como, a pressão de vapor não mensurável à temperatura ambiente ou a temperaturas elevadas que permite a sua utilização em vácuo, a sua alta solubilidade para compostos inorgânicos e orgânicos polares e não polares, as suas estruturas e funções distintas e a possibilidade de reciclagem [1,3,4].

Tabela 1 - Estruturas de aniões e cátions mais comuns presentes em líquidos iônicos [5]

Aniões						
		Cl <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>			
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Cátions						
						
(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	

Legenda: (1) Hexafluorofosfato; (2) Dicianamida; (3) Cloreto; (4) Iodeto; (5) Metanossulfonato; (6) Trifluorometanossulfonato; (7) Trifluorometanossulfunil; (8) Imidazólio; (9) Piridínio; (10) Sulfônio; (11) Amônio; (12) Fosfônio; (13) Pirrolidínio.

## **1.2. Propriedades dos líquidos iônicos**

Os líquidos iônicos têm sido considerados compostos atrativos com propriedades intrínsecas únicas e por isso, o conhecimento destas é necessário para ser possível estabelecer uma relação entre a sua estrutura química, interações iônicas e as suas características. A sua capacidade em dissolver diferentes tipos de solutos por troca de um dos iões ou alterando um dos resíduos orgânicos que o constituem, está relacionada com a sua natureza iónica [3]. Estas propriedades devem-se essencialmente às interações existentes entre os iões dos líquidos, que sendo forças de atração e repulsão, constituem um parâmetro chave na sua determinação e são fortemente influenciadas pela natureza quer do catião quer do anião.

### **1.2.1. Ponto de fusão e pressão de vapor**

Como propriedade mais característica e fundamental dos líquidos iônicos, o ponto de fusão está relacionado com a estrutura e composição dos mesmos e é determinado pela seleção dos catiões e aniões. Se o catião que o constitui possui uma simetria menor, o seu ponto de fusão será também menor do que um que possua simetria mais elevada. Este baixo valor também se reflete devido às fracas interações intermoleculares existentes e à distribuição de carga no catião. Esta propriedade permite que estes compostos permaneçam no estado líquido numa ampla gama de valores de temperatura, podendo ser mantidos neste estado acima dos 400°C, o que faz com que tenham propriedades dinâmicas e uma excelente atividade catalítica. A sua solubilidade em água ou solventes orgânicos relaciona-se também com os baixos valores de pontos de fusão. A sua decomposição a altas temperaturas é dependente da sua estrutura. Associado a esta, os líquidos iônicos apresentam outra propriedade interessante como a pressão de vapor. Esta tem um valor praticamente desprezável quando comparada com a dos líquidos moleculares comuns e deve-se às interações interiónicas. A estabilidade térmica existente acima dos 400°C está presente na maioria destes fluidos e a decomposição térmica depende da natureza dos aniões, mais do que dos catiões, sendo que quanto mais hidrófilos forem os aniões, menor será a decomposição térmica. A análise do comportamento térmico e da capacidade calorífica proporciona a determinação da temperatura favorável para estudos, armazenamento e aplicações de transferências de calor [1,6].

### **1.2.2. Viscosidade e densidade**

A viscosidade e densidade são propriedades físicas de importância em processos químicos industriais que envolvam temperaturas elevadas e transporte de massa. Na generalidade dos casos, os líquidos iônicos apresentam uma densidade superior à da água e a sua grandeza está dependente dos aniões e catiões que os constituem. O comprimento das cadeias laterais do catião faz variar o valor da densidade dos diferentes líquidos. Quanto maior for o volume do catião orgânico, menor será a densidade. Em contrapartida, a contribuição do anião é irregular e difícil de prever com base na sua estrutura, apesar de esta propriedade estar também dependente da escolha deste. Os valores normais tabelados para a densidade destes compostos variam entre 1,05 e 1,36 g. cm<sup>-3</sup>, à temperatura ambiente [6].

Comparativamente a solventes orgânicos convencionais, os líquidos iônicos podem considerar-se viscosos. A sua viscosidade depende, principalmente, das interações de van der Waals ao longo da sua cadeia alquílica entre partes específicas e ligações de hidrogénio. Esta viscosidade mais elevada vai reduzir as taxas de difusão das reações de oxidação-redução e pode afetar negativamente os processos. Um líquido iónico que possua uma viscosidade demasiado elevada torna-se menos apropriado para solvente. Apesar de permanecer constante, na maioria dos casos, esta pode ser reduzida aumentando a temperatura, adicionando solventes orgânicos de baixa viscosidade ou ainda utilizando métodos de átomos pesados. Como referido, esta propriedade é dependente do comprimento da cadeia alquílica dos catiões. Caso esta possua mais ramificações, vai haver um aumento da viscosidade, por redução da liberdade de rotação, provocando uma maior intensidade das forças das quais esta propriedade está dependente [1,6,7].

### **1.2.3. Difusão e condutividade**

A difusão dos líquidos iônicos tem sido analisada, sendo o seu coeficiente fortemente influenciado pelos pares e agregados iônicos presentes. A difusão de um ião está fortemente relacionada com o contraíão usado para constituir o líquido. Alguns factores como o tamanho dos iões, os pares iônicos e a viscosidade vão influenciar a difusão e a condutividade destes solventes. Uma alta condutividade está geralmente associada a baixas viscosidades e a sais com espécies iónicas pequenas, logo os

diferentes líquidos iônicos terão valores diferentes de condutividade de acordo com a sua constituição [1].

#### **1.2.4. Tensão superficial**

No que diz respeito à sua tensão superficial, ainda não existem muitos estudos científicos. De um modo geral, esta propriedade apresenta valores mais elevados do que nos solventes convencionais, mas não tão elevado como o da água. Um estudo feito por Dzyuba e Bartsch [8], revelou que havendo um aumento do número de carbonos da cadeia alquílica, a tensão superficial sofrerá uma redução. Esta propriedade fornece também informação relativamente ao volume, aspeto e composição da superfície, orientação molecular e forças coesivas, que podem ser estudadas através do índice de refração e velocidade do som [9].

#### **1.2.5. Polaridade e solubilidade**

As propriedades dos líquidos iônicos como solventes, são as mais estudadas uma vez que conferem aos líquidos iônicos as características ideais para as aplicações pretendidas. A polaridade tem sido medida por métodos baseados na absorvância e fluorescência. Comparativamente a outros compostos com cadeias alquílicas, como os álcoois, por exemplo, apresentam maiores valores de polarização. Esta propriedade é também responsável pela interação interiônica, apresentando vulgarmente valores mais elevados em moléculas maiores. A natureza das cadeias laterais presentes nos constituintes dos líquidos iônicos leva a que existam interações de natureza hidrofóbica ou hidrofílica que afeta a solubilidade destes em solventes de diferentes polaridades. Os aniões têm uma grande importância na caracterização da solubilidade, sendo mais hidrofílicos aqueles que têm maior tendência para formar pontes de hidrogénio. De um modo geral, os líquidos iônicos são bons solventes para moléculas orgânicas que contenham grupos polares como aminas, álcoois, grupos carbonilo, entre outros. Podem ainda servir como solventes para moléculas apolares como compostos aromáticos [1,7].

#### **1.2.6. Escala eletroquímica e higroscopia**

A ampla janela eletroquímica apresentada pelos líquidos iônicos fazem deles eletrólitos promissores para aplicações na área da eletroquímica. Esta é definida pela



redução do catião orgânico, onde ocorre ganho de eletrões, e pela oxidação do anião onde há perda de eletrões. Embora sejam cada vez mais utilizados como eletrólitos, estes líquidos apresentam uma natureza higroscópica, isto é, uma elevada capacidade de absorção da água, que restringe o seu uso em processos orgânicos e causa alguns constrangimentos no manuseamento e armazenamento [1].

Em resumo, estes solventes promissores apresentam características e propriedades físicas desejáveis à sua utilização no âmbito de uma química mais limpa. Assim, pressão de vapor insignificante, baixo ponto de fusão, alta estabilidade térmica, alta ionização à exposição ao ar e humidade, baixa volatilidade a pressão ambiente, larga escala eletroquímica, ampla gama de valores de temperatura a que permanecem no estado líquido, grande capacidade de solvente para compostos orgânicos, não inflamáveis e o seu alto potencial de reciclagem, são algumas das suas propriedades que tem importância a salientar.

Todas estas e outras propriedades físicas e químicas dos líquidos iónicos podem ser alteradas pelo seu contacto com água, solventes orgânicos e alguns iões específicos ou ainda quando a combinação de aniões e catiões se altera. Assim, é possível dotar os líquidos iónicos com estas propriedades escolhendo combinações adequadas de catiões e aniões. Apesar de ser uma área em expansão, os efeitos da substituição de um elemento numa espécie iónica ainda não são totalmente conhecidos. Para realçar as suas características proporciona-se, habitualmente, uma alteração do tamanho do catião, alterando o comprimento da cadeia alquílica do resíduo orgânico, preservando-se a sua natureza química. Estes desvios e alterações nas propriedades químicas e físicas só são possíveis nestes líquidos. Deste modo, podem sintetizar-se variados líquidos iónicos com diferentes propriedades, uma vez que são possíveis permutas e combinações de catiões e aniões [1,8].

Embora sejam mais vulgarmente apresentadas as vantagens destes solventes, é também importante referir algumas das desvantagens dos líquidos iónicos. Salienta-se como desvantagem que a agitação e a homogeneização do meio de reação é dificultada pela sua viscosidade, provocando também uma dissolução lenta de algumas substâncias, em particular sólidas, enquanto a pressão de vapor praticamente nula impede que possam ser removidas a uma pressão reduzida. Para além disso, apresentam um custo muito superior ao dos solventes convencionais e, ainda, existem poucos estudos relativos à sua toxicidade.

### **1.3. Aplicações industriais de líquidos iônicos**

Sendo conhecidos há algumas décadas, os líquidos iônicos continuam a ser desenvolvidos e estudados para serem utilizados como fluidos de alto desempenho em aplicações científicas e em diferentes engenharias, especialmente na área da eletroquímica e dos lubrificantes. As propriedades reveladas pelos líquidos iônicos tornam-nos apropriados como “solventes verdes” e úteis como eletrólitos em baterias e pilhas de combustível, visto possuírem uma boa condutividade elétrica, ampla janela eletroquímica e não serem voláteis. O seu uso como eletrólitos em células fotovoltaicas tem revelado algumas vantagens em relação aos eletrólitos baseados em solventes orgânicos voláteis, bem como na galvanização, isto é, na eletrodeposição de metais e ligas metálicas.

O seu comportamento em condições de alta radiação, pressão ou temperatura, tem sido observado com o intuito de poderem ser aplicados como fluidos térmicos na indústria ou em reatores nucleares, ou ainda como fluidos hidráulicos. Comparativamente a outros solventes orgânicos, apresentam menor compressibilidade e coeficiente de expansão térmica, devido à sua natureza iônica que lhes confere grande coesão e densidade.

A sua utilização como lubrificantes foi tida em conta, devido a propriedades, tais como a viscosidade relativamente elevada, a resistência térmica, a possibilidade de uso em vácuo, bem como a sua capacidade de lubrificar vários tipos de materiais desde metais a cerâmicas.

O estudo e uso de líquidos iônicos em dispositivos eletroquímicos tem aumentado. A não volatilidade e a ampla janela eletroquímica são características que os tornam úteis no campo da eletroquímica, sendo requisitados para atuar como eletrólitos em dispositivos como condensadores elétricos, baterias e pilhas, entre outros.

Na indústria química e laboratórios, têm sido aplicados na síntese orgânica e inorgânica, em extrações de solventes e extrações líquidos-líquidos, substituindo os solventes orgânicos convencionais. Reações orgânicas como as de esterificação ou isomerização ou aquelas que são catalisadas por metais de transição, como a hidrogenação e oxidação, já os utilizam como solventes. A pressão, temperatura e concentrações dos reagentes gerem o progresso da reação, mas a viscosidade irá ter uma grande influência na sua cinética.

Existem variadas aplicações possíveis dos líquidos iónicos nas áreas da tecnologia enzimática, tecnologia nuclear, processos de separação, como lubrificantes e aditivos, na bioquímica para biocatálise ou actividade antimicrobiana, na síntese de polímeros orgânicos e inorgânicos, na química analítica, entre outras referências.

A procura por novas aplicações para os líquidos iónicos nos mais variados campos da engenharia e da química tem aumentado nos últimos anos e prevê-se que assim continue [1,9-11].

#### **1.4. Processos eléctricos usando líquidos iónicos**

Aumentar a massa e as características de transferência de calor de líquidos iónicos puros ou com adição de solventes, por exposição a campos electromagnéticos resultaria em menores e melhorados volumes de reator, em destilação mais económica e em sistemas de extração. A utilização de radiação micro-ondas para melhorar a eficiência de síntese dos próprios líquidos iónicos e nas suas reacções orgânicas, poderia oferecer um meio de intensificação do processo na indústria química [12].

Estudos em electrólitos de líquidos iónicos baseados no anião bis (fluorosulfonil) imida (FSI) para baterias recarregáveis de lítio foram já realizados [13]. Em particular, electrólitos baseados em FSI contendo o ião lítio, exibindo na prática condutividade iónica e uma célula natural de grafite/Li com electrólitos baseados em FSI contendo lítio bis (trifluorometanossulfonil) imida (LiTFSI), demonstrou excelente desempenho, sem qualquer solvente [13-15]. Recentemente, foram apresentados estudos sobre a segurança e durabilidade dos dispositivos electroquímicos a alta temperatura, como baterias de lítio recarregáveis [16], condensadores eléctricos de dupla camada (EDLCs) [17-21], e células solares de óxido de titânio sensibilizadas por corante [22-24]. São ainda utilizados como electrólitos na produção de hidrogénio por electrólise da água [25].

Os líquidos iónicos têm sido usados como electrólitos na condução de dispositivos electroquímicos à base de polímeros [26], na síntese electroquímica de polímeros condutores [27], na síntese de um polímero condutor de dispersões orgânicas [28,29] e no desenvolvimento de nano estruturas de polímero [30].

As propriedades essenciais de electrólitos modernos e seguros são a não-volatilidade e boa condutividade iónica, necessárias para dispositivos electrónicos. Essas características podem ser encontradas através do projecto (design) apropriado de líquidos iónicos.

## 1.5. Objetivos gerais

O objetivo fundamental, com este trabalho, consiste em medir a velocidade de propagação acústica em líquidos iónicos do tipo amónio, fosfónio e imidazólio em função da temperatura. Estas famílias encontram-se na linha da frente em inúmeras aplicações dos líquidos iónicos, mencionadas anteriormente.

Com os valores da velocidade medidos pretende-se correlacioná-los com os existentes na literatura, calcular a compressibilidade adiabática ou isentrópica e a compressibilidade molar fazendo uso da densidade e velocidades de propagação calculadas e, finalmente, testar a relação de *Auerbach* em líquidos iónicos.

## 2. Estado da arte

### 2.1. Velocidade ultrassónica em líquidos iónicos

As medidas acústicas como uma forma de conhecimento das propriedades termofísicas não eram tidas em consideração, até à publicação do livro intitulado *Experimental Thermodynamics* Volume II, em 1975 [31]. No entanto, os avanços na instrumentação e computação, permitiram que a medição da velocidade de propagação seja hoje em dia um processo usual e útil para determinar uma grande variedade de propriedades termodinâmicas sobre os fluidos [32].

As medições da velocidade do som,  $u$ , em líquidos provaram constituir uma fonte de informação valiosa sobre as propriedades termofísicas de substâncias químicas e suas misturas [33,34]. A maioria dos dados da velocidade do som referidos na literatura têm sido obtidos através dos denominados métodos intrusivos ou invasivos, onde o transmissor e receptor da onda acústica estão em contacto directo com os fluidos sob investigação [35-37], no entanto, em alguns trabalhos foram já utilizados métodos não-invasivos [37-41].

Numa perspetiva histórica, o Departamento de Química da Universidade de Karnatak (Índia) publicou, em 1993, resultados sobre propriedades volumétricas, acústicas, ópticas e viscometria de várias misturas iónicas, incluindo a velocidade do som às temperaturas de [298,15; 303,15 e 308,15] K. Neste estudo foi utilizado um interferómetro para medir a velocidade do som com precisão de 1,5%, com o objetivo de calcular mudanças na compressibilidade isentrópica [42]. Esta pesquisa pode ser considerada como fundamental para o trabalho realizado no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (Portugal), que em 2007 e 2008, publicou vários resultados de investigações relativos à velocidade do som e densidade em líquidos iónicos [43, 44, 45]. Tendo por base resultados obtidos na literatura para a velocidade do som, foi possível nestes estudos, melhorar a precisão da chamada relação de *Auerbach*, na qual se prevê a velocidade do som de líquidos iónicos utilizando tensões superficiais e densidades na gama de temperaturas de [278,15-343,15] K. Posteriormente, foi também possível realizar a investigação comparando estes resultados com dados experimentais anteriores, publicados pelo Departamento de Química da Universidade de Gujarat do Sul (Índia), em 2003 e obter um desvio não superior a 5% [43].

A Universidade de Gujarat do Sul utilizou um interferómetro de ultrassons de multi-frequência e cristal único para medir a velocidade do som na gama de [298,15-333,15] K, a fim de calcular propriedades importantes, tais como o volume molar, as compressibilidades isentrópica e isotérmica e o coeficiente de expansão térmico [46]. A técnica usada nestes ensaios tem a vantagem de ser um método de medida não invasivo. A utilização de interferómetros é interessante visto que o líquido de teste não está em contato direto com a fonte da onda acústica, evitando-se, deste modo, possíveis problemas relativos a isolamento, temperatura e resistência à pressão.

Vários departamentos especializados em Química e Biologia da Universidade Nova de Lisboa (Portugal) e do Departamento de Química da Universidade de Varsóvia (Polónia) conceberam e construíram uma célula acústica de alta pressão para a realização de medidas experimentais da velocidade acústica, com uma metodologia não-intrusiva onde os transdutores e o meio a caracterizar não estavam em contato direto [47]. Em 2003, o lançamento da célula acústica para o mercado, possibilitou experiências na medição da velocidade do som realizadas por ambas as Universidades, usando temperaturas e pressões nas gamas de [283-323] K e [0,1-150] Mpa, respectivamente e conseguindo uma precisão nas medições de  $\pm[0,2-0,05]\%$  [48]. Informação detalhada sobre esta célula pode ser encontrada no artigo publicado, bem como na representação esquemática do mesmo (Figura 2):

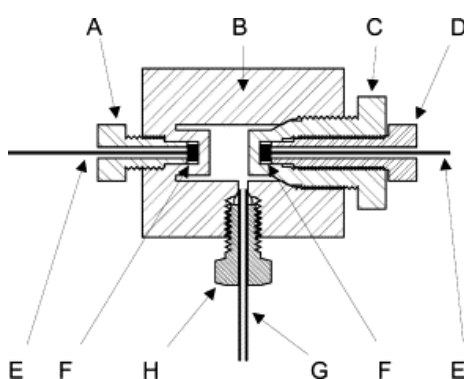


Figura 2 - Representação esquemática da célula acústica com um volume interno de  $\sim 8 \cdot 10^{-6} m^3$ . Legenda: A e D - tampões dos transdutores; B - corpo cilíndrico de aço inoxidável; C - fecho da célula; E - ligações eléctricas; F - transdutores; G - tubagem  $1/16^n$ ; H - encaixe de alta pressão.

Este método permitiu obter resultados de elevada precisão. Ao medir a velocidade do som em 2-propanona, o desvio-padrão entre os valores experimentais e

valores ajustados foi de 0,08% (0,05% se forem tidos em consideração apenas dados da microcélula) [47].

Hoje em dia recorre-se frequentemente a um analisador da velocidade do som com densímetro (AntonPaar DSA 5000) possuindo um controlador de temperatura proporcional que mantém as amostras à temperatura de trabalho com uma precisão de  $\pm 0.001$  K. Em 2007, o Departamento de Engenharia Química da Universidade de Valência (Espanha), calculou a velocidade do som de misturas do líquido iónico 1-etil-3-metilimidazólio trifluorometanosulfonato ([emim][triflate]) com metanol, etanol, 1-propanol e água. Este medidor corrige automaticamente a influência da viscosidade na densidade medida. As incertezas das medidas, estimam-se ser inferiores a  $0,007 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  para a densidade e  $0,05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  para a velocidade do som, sendo por isso já considerado um padrão [49].

Velocidades acústicas foram também medidas usando um cristal interferómetro ultrassónico (modelo F-05) de Empresas Mittal, Nova Deli (Índia), com uma frequência de 2 MHz a 25°C. A incerteza nos valores da velocidade do som foi de 0,02% [50].

Todas estas células proporcionaram um estudo bastante pormenorizado da velocidade do som em líquidos iónicos, dadas as suas incertezas serem bastante reduzidas. Na tabela 2 estão presentes valores existentes na literatura.

Tabela 2 – Principais valores da velocidade do som para líquidos iónicos relatados na literatura.

Líquido Iónico	Publicação	Ano	$T$ (K)	$u$ (m/s)
1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate [BMIM][PF <sub>6</sub> ]	J. Chem. Eng.	2005	298.15	1442.41
			303.15	1430.58
			308.15	1418.95
			313.15	1407.53
			318.15	1396.27
	J. Chem. Phys.	2006	298.15	1441
	J. Chem. Phys.	2008	298.15	1422
1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [EMIm][Tf <sub>2</sub> N]	J. Chem. Eng.	2006	298.15	1240
1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)	J. Chem. Eng.	2006	298.15	1227
	J. Chem. Phys.	2008	298.15	1228

imide [BMIm][Tf <sub>2</sub> N]				
1-butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate [BMIm][BF <sub>4</sub> ]	J. Chem. Eng.	2006	298.15	1564
	Int J Thermophys	2008	298.15	1442.41
	J. Chem. Thermodynamics	2013	293.15	1631.1
			298.15	1619.4
			303.15	1607.6
308.15	1596.3			
1-pentyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [PMIm][Tf <sub>2</sub> N]	J. Chem. Eng.	2006	298.15	1227
1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [HMIm][Tf <sub>2</sub> N]	J. Chem. Eng.	2006	298.15	1232
1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [OMIm][Tf <sub>2</sub> N]	J. Chem. Eng.	2006	298.15	1232
1-propyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [C <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	J. Chem. Eng.	2006	208.15	1236.40
			308.15	1214.02
			318.15	1192.26
			328.15	1170.93
1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate [EMIm][triflate]	J.Chem. Eng	2007	278.15	1482.23
			288.15	1458.35
			298.15	1435.56
			308.15	1413.16
			318.15	1366.86
			328.15	1358.59
1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	J.Chem. Eng	2007	338.15	1350.38
			283.15	1262.4
			293.15	1238.5
			298.15	1226.9
			303.15	1215.6
			313.15	1193.4
			323.15	1171.6
333.15	1150.4			
343.15	1129.6			
1-ethyl-3-methylimidazolium diethyleneglycol monomethylethersulfate [EMIm][DGME]	J. Chem. Eng.	2008	298.15	1677.6



N,N,N-trimethyl-N-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide [N <sub>1,1,1,3</sub> ][Tf <sub>2</sub> N]	J. Chem. Phys.	2008	298.15	1206
Diethyl ammonium acetate [Et <sub>2</sub> NH][CH <sub>3</sub> COO]	Indian J.of Chem.	2010	298.15	1609
Triethyl ammonium acetate [Et <sub>3</sub> NH][CH <sub>3</sub> COO]	Indian J.of Chem.	2010	298.15	1840
Triethyl ammonium dihydrogen phosphate [Et <sub>3</sub> NH][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	Indian J. of Chem.	2010	298.15	1794
Triethyl ammonium sulphate [Et <sub>3</sub> NH][HSO <sub>4</sub> ]	Indian J. of Chem.	2010	298.15	1874
1-Ethyl-2-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [e2mpy][Tf <sub>2</sub> N]	J SolutionChem	2012	298.15	1299.1
1-Propyl-2-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [p2mpy][Tf <sub>2</sub> N]	J SolutionChem	2012	298.15	1286.4
1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate [BMIm][MeSO <sub>4</sub> ]	J. Chem. Therm.	2013	298.15	1654.61

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1. Calibrantes e líquidos iônicos

Os líquidos utilizados na calibração da célula de medida da velocidade do som foram a água (mili-Q), tolueno e 1,4-butanediol. Os líquidos foram previamente degaseificados por ultrassons. A sua pureza é dada na tabela 3.

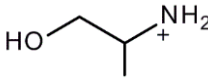
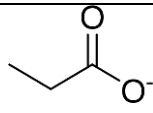
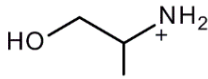
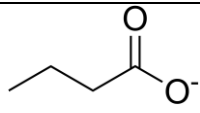
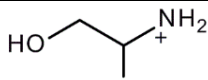
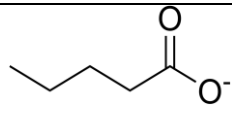
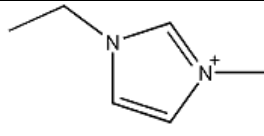
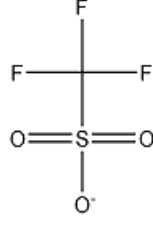
Neste trabalho foram selecionados sete líquidos iônicos, sendo três do tipo amônio, três fosfônios e um imidazólio. Foram, assim, usados como amônios o propionato de 2 metil-hidroxiethylamônio (2mHEAPr), o butirato de 2 metil-hidroxiethylamônio (2mHEAB) e o pentanoato de 2 metil-hidroxiethylamônio (2mHEAP), como fosfônios o tributil(metil)fosfônio metilsulfato ( $[(C_4)_3PC_1][C_1SO_4]$ ), o trihexil(tetradecil)fosfônio fosfinato ( $[P_{14,666}][Phosph]$ ) e trihexil(tetradecil)fosfônio tris pentafluoroethyltrifluorofosfato ( $[P_{14,666}][FAP]$ ) e como imidazólio foi usado o 1-ethyl-3-metil-imidazólio trifluorometanosulfonato ( $[EMIM][TFO]$ ). A razão pela qual se escolheram estes líquidos, deveu-se à não existência de valores da velocidade do som na literatura para os fosfônios em causa e, apenas, um artigo foi encontrado com valores dos amônios em estudo. Em relação ao imidazólio pode comparar-se com valores existentes na literatura, permitindo aferir a fiabilidade do método usado para a leitura em líquidos iônicos.

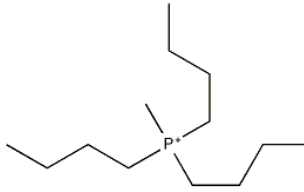
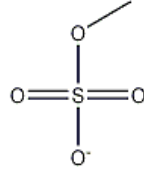
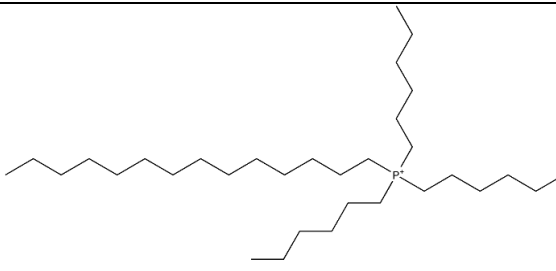
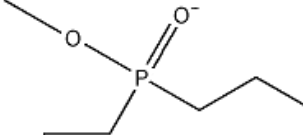
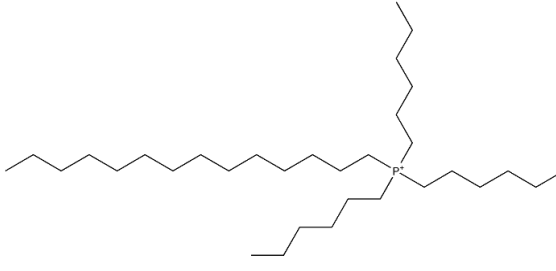
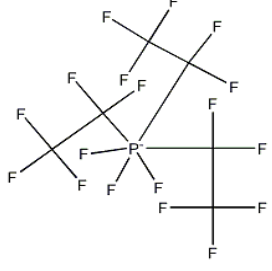
Tabela 3 – Dados relativos aos líquidos de calibração e líquidos iônicos estudados.

Material	Fornecedor	Cas No	Pureza	%água
Água	-	-	mili-Q	-
Tolueno	Acros Organics	142-82-5	99.9%	-
1,4-Butanediol	Carlo Erba	64-17-5	99.9%	-
2mHEAPr	CICECO (UA)	-	-	$300 \cdot 10^{-6}$
2mHEAB	CICECO (UA)	-	-	$300 \cdot 10^{-6}$
2mHEAP	CICECO (UA)	-	-	$300 \cdot 10^{-6}$
$[(C_4)_3PC_1][C_1SO_4]$	CYTEC	-	98.6%	0.21
$[P_{14,666}][Phosph]$	CYTEC	-	93.7%	0.14
$[P_{14,666}][FAP]$	CYTEC	-	97.7%	$130 \cdot 10^{-6}$

Na tabela 4 encontram-se representados todos os líquidos iônicos estudados bem como algumas das suas especificações, nomeadamente, a fórmula química do seu catião e anião, a sua estrutura química e o peso molecular.

Tabela 4 – Apresentação da fórmula química, estrutura iónica e peso molecular (M) dos líquidos iónicos estudados.

<b>Propionato de 2 metil-hidroxiethylamónio (2mHEAPr)</b>			
Fórmula	Líquido iónico	Estrutura iónica	M
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NO	2 metil-hidroxiethylamónio		149,188
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	propionato		
<b>Butirato de 2 metil-hidroxiethylamónio (2mHEAB)</b>			
Fórmula	Líquido iónico	Estrutura iónica	M
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NO	2 metil-hidroxiethylamónio		163,215
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	butirato		
<b>Pentanoato de 2 metil-hidroxiethylamónio (2mHEAP)</b>			
Fórmula	Líquido iónico	Estrutura iónica	M
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NO	2 metil-hidroxiethylamónio		177,241
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	pentanoato		
<b>1-etil-3-metil-imidazólio trifluorometanosulfonato [EMIM][TFO]</b>			
Fórmula	Líquido iónico	Estrutura iónica	M
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub>	1-etil-3-metil-imidazólio		260,23
CF <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	trifluorometanosulfonato		

<b>Tributil(metil)fosfónio metilsulfato [(C<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PC<sub>1</sub>][C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>] IL CYPHOS 108</b>			
Fórmula	Líquido iónico	Estrutura iónica	M
C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> P	tributilmetilamónio		328,45
CH <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	metilsulfato		
<b>Trihexil(tetradecil)fosfónio fosfinato [P<sub>14,666</sub>][Phosph] IL CYPHOS 104</b>			
Fórmula	Líquido iónico	Estrutura iónica	M
C <sub>32</sub> H <sub>68</sub> P	trihexil(tetradecil) fosfónio		773,27
C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> P	fosfinato		
<b>Trihexil(tetradecil)fosfónio tris pentafluoroetiltrifluorofosfato [P<sub>14,666</sub>][FAP]</b>			
Fórmula	Líquido iónico	Estrutura iónica	M
C <sub>32</sub> H <sub>68</sub> P	trihexil(tetradecil) fosfónio		928,86
C <sub>6</sub> F <sub>18</sub> P	Trispentafluoroetil trifluorofosfato		

## 3.2. Instrumentação e análise experimental

### 3.2.1. Instrumentação

A medida experimental da velocidade de propagação exige a utilização de instrumentação de elevada qualidade e estabilidade, que possibilite a obtenção de resultados rigorosos e fiáveis. O equipamento utilizado na emissão e leitura do sinal (ver figura 3) inclui: um osciloscópio digital (ver figura 4) *Tektronix*<sup>®</sup> modelo TDS 2012B (100MHz, 1Gb/s) para visualização e análise do sinal de propagação no líquido contido na célula, um gerador de impulsos (ver figura 5), um amplificador de sinal (ver figura 6), uma fonte de tensão estabilizada (ver figura 7) e dois transdutores ultrassónicos *Olympus*<sup>®</sup> V543, 5MHz cujas características são representadas no anexo 1 (ver figura 8).

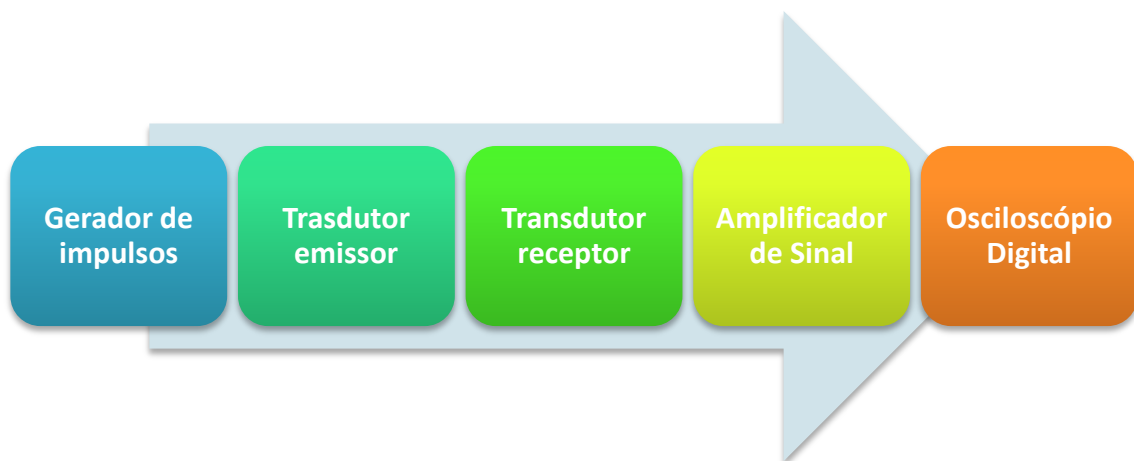


Figura 3 – Esquema da instrumentação usada para extrair o tempo de propagação.

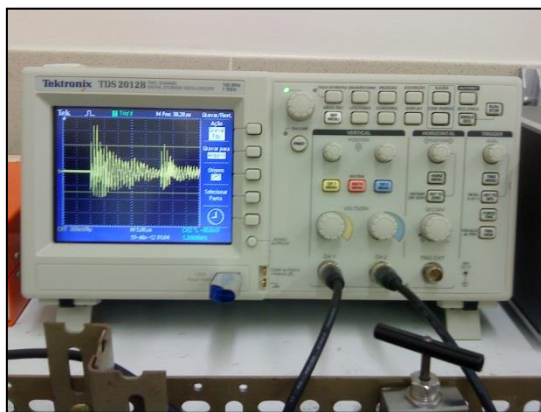


Figura 4 – Osciloscópio Digital.



Figura 5 – Gerador de impulsos.



Figura 6 – Amplificador de sinal.



Figura 7 – Fonte de tensão estabilizada.



Figura 8 – Transdutor.

Para o ajuste da temperatura do banho térmico, foi instalado um termostato, *Fisher Scientific Polystat*<sup>®</sup> 5D+37, ilustrado na figura 9. De modo a realizar medidas precisas da temperatura, foi utilizado um termómetro digital, com uma precisão de 0.01°C, *Isothermal Technology*<sup>®</sup> (ISOTECH) TTI – 10, representado na figura 10.

O processo de amplificação do sinal permite aumentar significativamente a amplitude do sinal. Assim, é possível diferenciar o sinal de interesse, relativamente à amplitude do ruído.



Figura 9 – Termostato.



Figura 10 – Termómetro Digital.

### 3.2.2. Célula acústica

A célula acústica, representada na figura 11, contém no seu interior uma cavidade cilíndrica (3) onde é introduzido o líquido a ser estudado. Os transdutores acústicos (1) e (5), um atuando como transmissor e o outro como receptor, são alojadas em compartimentos especialmente desenhados na secção exterior do cilindro, separados da amostra de líquido por uma parede de aço inoxidável (2) e (4). Foi utilizado um meio de acoplamento entre os transdutores e o aço. No método utilizado, que será abordado mais à frente, para determinar o tempo de propagação ( $\Delta t$ ) dos ultrassons no líquido é necessário ter em conta o facto da espessura das paredes ser desconhecida.

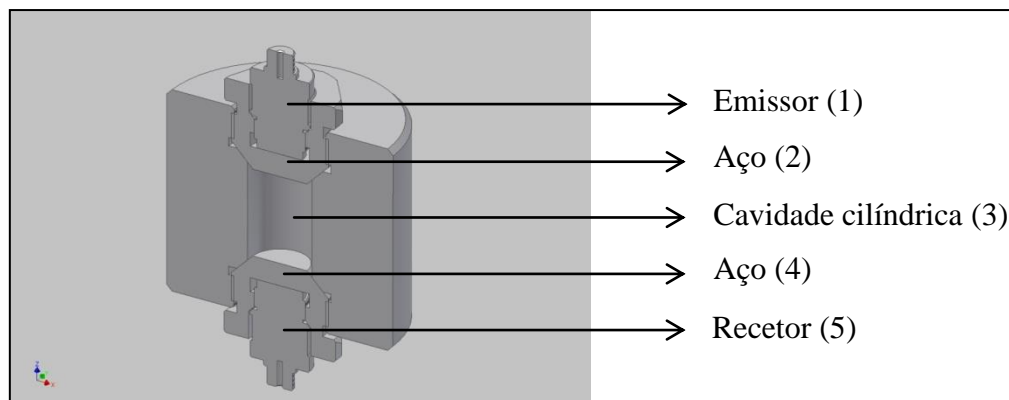


Figura 11 – Esquema em corte longitudinal da célula acústica utilizada.

Os transdutores encontram-se protegidos por uma cápsula de acrílico, para que não haja qualquer contacto entre a água que constitui o banho térmico e os próprios transdutores. A figura 12 ilustra a célula acústica, que se encontra acoplada a uma estrutura de aço.

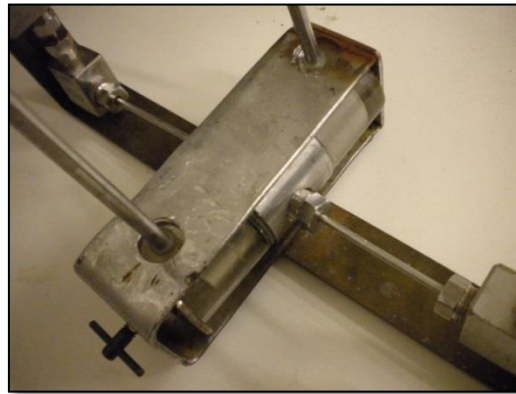


Figura 12 – Célula acústica.

### 3.2.3. Montagem experimental

O sistema de medida da velocidade de propagação é, para além da célula acústica, constituído também por válvulas e tubagem que permitem colocar e retirar o líquido da célula e ainda por um banho termostático (ver figura 13).

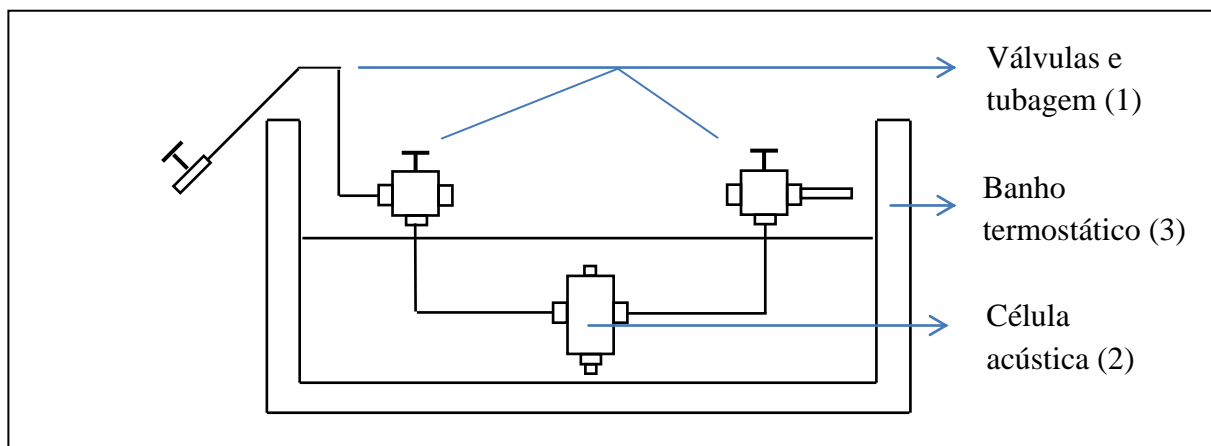


Figura 13 – Diagrama esquemático das instalações utilizadas.



A célula acústica, as válvulas e tubagens encontram-se acopladas a uma estrutura de aço (ver figura 14) que permite facilmente colocar e retirar a célula do banho térmico.

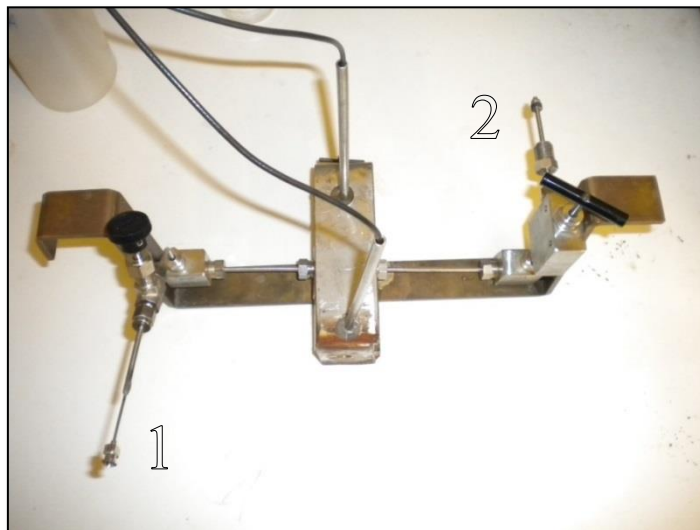


Figura 14 - Estrutura que permite acoplar os elementos que constituem o sistema. 1 - válvula de entrada do sistema, 2 - válvula de saída do sistema.

#### 3.2.4. Purificação e tratamento dos líquidos iónicos

As propriedades físicas dos líquidos iónicos podem ser influenciadas pelo teor de água, nomeadamente, diminuição da solubilidade dos gases nos líquidos iónicos, diminuição da sua viscosidade, influência na sua densidade, alteração da sua tensão superficial, assim como da velocidade ultrassónica. Um baixo teor de água contribui para uma diminuição da tensão superficial dos líquidos iónicos, sendo esta característica mais proeminente para os menos hidrofóbicos [51-53].

Um dos estudos relativos à solubilidade de gases em líquidos iónicos indica que pequenas quantidades de água dissolvidas no hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio podem reduzir até 77% a solubilidade do CO<sub>2</sub> [54]. Num estudo posterior, Fu *et al* [55], mostra uma influência menos pronunciada do teor de água para o mesmo líquido iónico. Como a água é um aceitador ativo de prótons pode provocar a dissociação de um ácido num líquido iónico neutro. Do mesmo modo, num líquido iónico neutro o estado de uma base é também alterado pela presença da água, sendo que nos líquidos iónicos básicos a água será pelo menos dissociada em parte, produzindo OH<sup>-</sup> [56]. Assim, é importante o uso de processos bastante minuciosos de purificação,

para retirar a água contida nos líquidos em estudo, antes da determinação das suas propriedades, com o objetivo de fazer leituras de líquidos puros.

De modo a eliminar, para obter valores desprezáveis, tanto a água como possíveis solventes, foi ligada uma bomba de vácuo da *Edwards*<sup>®</sup> modelo RV8, ao medidor de vácuo *Vacuubrand*<sup>®</sup> DCP 3000 e à amostra a purificar da forma como está ilustrado na figura 15. Os líquidos iónicos foram sujeitos a agitação manual, a temperatura moderada (303 K) e alto vácuo (1 Pa) ao longo de várias horas. A evaporação da água contida nestes líquidos pode ser visualizada através de bolhas que são formadas neste processo (ver figura 16). O conteúdo final de água é determinado usando um titulador colométrico de Karl Fisher da *Titrimo*<sup>®</sup>, modelo 701 KF, indicando a fração mássica de água.

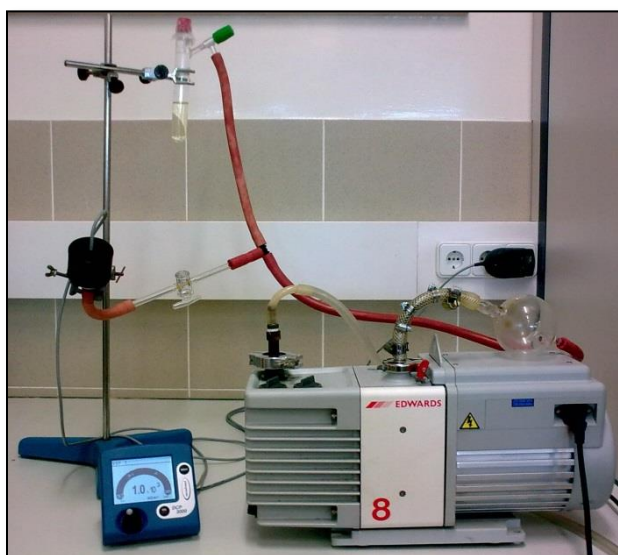


Figura 15 – Bomba de vácuo e medidor de vácuo acoplado à amostra a purificar.



Figura 16 – Evaporação da água contida na amostra.

### 3.2.5. Preparação do sistema de medida

É necessário efetuar uma limpeza de todo o equipamento de medida, antes e depois de realizar medidas de velocidade de propagação nos fluidos. Essa limpeza deve ser executada de forma sequencial seguindo sempre os seguintes passos: (1) com a ajuda de uma seringa, deve ser introduzida acetona através da válvula 1 (ver figura 14) e deve ser colocado um balão volumétrico (ver figura 17) na válvula 2 para recolher essa acetona; (2) de seguida, para garantir que a célula se encontra sem qualquer resíduo, é necessário fazer circular azoto por todo o sistema, primeiro entrando na válvula 1 e de

seguida na válvula 2, durante cerca de 5 minutos; (3) seguidamente, é fechada a válvula 1 e na válvula 2 é ligada uma bomba de vácuo durante alguns minutos, para que o sistema fique em vácuo. Depois deste procedimento, é necessário fechar a válvula 2 para que o sistema se mantenha em vácuo, retirar a bomba de vácuo e introduzir a estrutura que contém a célula acústica no banho térmico.



Figura 17 – Balão volumétrico.

### 3.2.6. Medição do tempo de propagação ( $\Delta t$ )

Para iniciar as medidas é necessário em primeiro lugar colocar o banho térmico, e conseqüentemente a célula acústica à temperatura desejada. Para isso, basta definir no termostato qual a temperatura pretendida. Utilizando uma seringa na válvula 1, é introduzido no sistema o líquido que se pretende estudar. De forma a evitar uma contaminação dos líquidos utilizados, as seringas devem ser esterilizadas. Para haver um reaproveitamento do líquido, deve ser colocado previamente na válvula 2 um pequeno balão volumétrico. Estes procedimentos devem ser sempre realizados com luvas de proteção. Depois do líquido se encontrar no interior da célula e da temperatura estar estabilizada no valor desejado, ajusta-se o sinal visualizado no osciloscópio, tanto em amplitude como em termos da base de tempo. A figura 18 ilustra um sinal propagando-se na célula acústica contendo o líquido de teste.

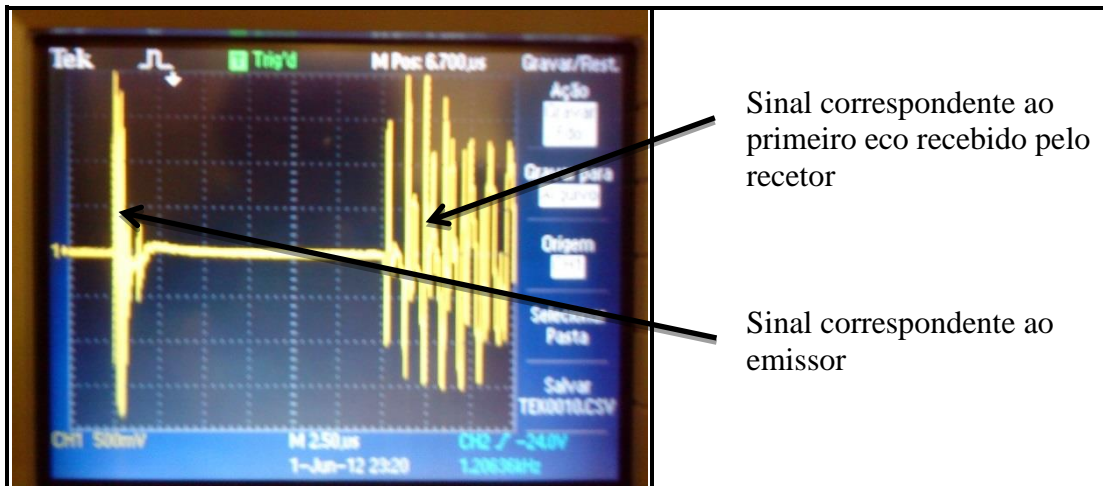


Figura 18 – Sinal transmitido pelo emissor e sinal recebido pelo recetor.

Na imagem é visível o sinal de emissão, isto é, o sinal emitido pelo transdutor emissor e os diferentes sinais recebidos pelo transdutor recetor. Após visualização, os sinais foram gravados para posterior processamento. O procedimento foi repetido para a gama de temperaturas considerada. Os sinais foram posteriormente tratados em ambiente *Matlab*, com o objetivo de determinar o tempo de propagação no líquido estudado.

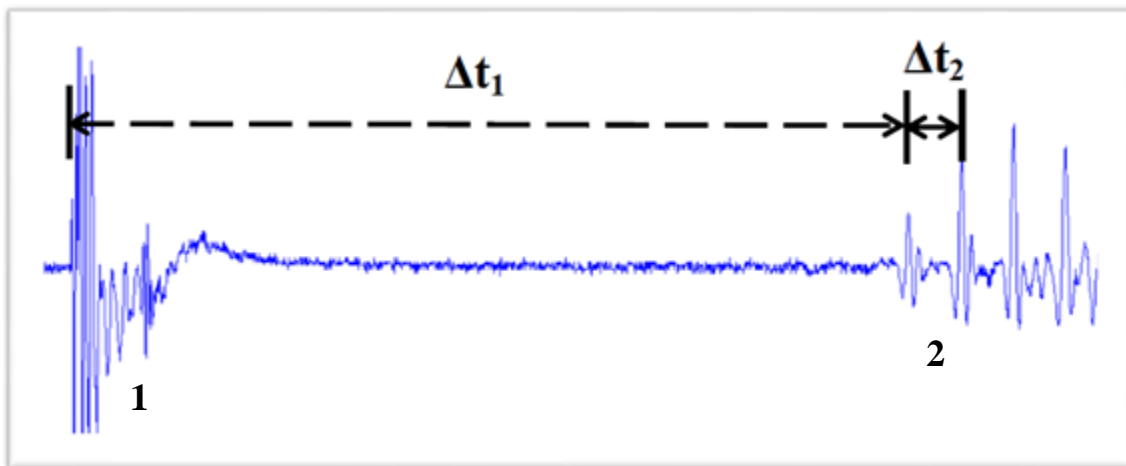


Figura 19 – Representação dos sinais visualizados no osciloscópio.

Na figura 19, o sinal representado pelo número 1 corresponde à emissão, i.e., impulso emitido pelo gerador de sinal. Por sua vez, o número 2 diz respeito aos sinais recebidos pelo transdutor recetor. O tempo de propagação  $\Delta t_1$  corresponde ao percurso efetuado pelo sinal acústico entre os dois transdutores. Nesse percurso o sinal atravessa

duas paredes de aço e o líquido em estudo. O tempo de propagação  $\Delta t_2$  corresponde ao vai e vem do sinal acústico dentro de uma parede de aço. Sendo assim, o tempo de propagação do sinal acústico no líquido estudado, é obtido subtraindo o tempo de propagação 2 ao tempo de propagação 1,  $\Delta t = \Delta t_1 - \Delta t_2$ .

### 3.3. Calibração da célula acústica

Para a determinação do valor da velocidade acústica  $u$ , usando o tempo de propagação  $\Delta t$  medido, dois métodos distintos podem ser considerados. Um dos métodos consiste em aplicar a seguinte expressão,

$$u = \frac{L}{\Delta t} \quad (1)$$

o que implica o conhecimento da distância entre os dois transdutores ( $L$ ).

A outra abordagem envolve a realização de uma pesquisa bibliográfica com o objetivo de escolher líquidos padrão, isto é, líquidos com velocidades acústicas que apresentem incertezas muito reduzidas no seu valor. O procedimento consiste em determinar experimentalmente os tempos de propagação dos líquidos padrão escolhidos, para várias temperaturas e posteriormente realizar uma correlação entre as velocidades ultrassónicas da literatura e os tempos de propagação determinados às temperaturas escolhidas. A geometria da célula e a sua constituição, impedem a medição exata da distância entre os dois transdutores.

Assim, a abordagem usando líquidos padrão assume-se como a mais interessante, tendo sido usada neste estudo, porque não necessita do conhecimento prévio da distância  $L$ . Associado a este método, existe a incerteza das medidas de velocidade utilizadas na calibração da célula. Os líquidos escolhidos para a calibração da célula, usando o segundo método e devido à correlação, devem abranger uma larga gama de valores de  $u$ , de modo a que as medidas efetuadas para as substâncias a medir se encontrem nessa gama, validando assim os resultados obtidos.

A Eq. 2, é uma expressão adaptada da reportada no trabalho realizado por Azevedo *et al* [47] (onde é utilizada uma célula acústica semelhante à do presente trabalho) e foi deduzido um modelo que descreve o comportamento da velocidade. Esta

expressão foi usada para efetuar a correlação entre os tempos de propagação e as velocidades retiradas da literatura, para a gama de temperaturas considerada.

$$\frac{1}{u_{lit}} = (C_1 + C_2 T) + (C_3 + C_4 T) \Delta t \quad (2)$$

onde  $u_{lit}$  representa a velocidade acústica selecionada da literatura,  $T$  é a temperatura,  $\Delta t$  o tempo de propagação no líquido de calibração e  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$  são os parâmetros constantes. Para se proceder à calibração da célula, foram efetuadas medidas de  $\Delta t$  numa larga gama de temperaturas, [298,15-343,15] K, mantendo a pressão constante (pressão atmosférica). Para esse efeito foram utilizados líquidos de elevada pureza: água mili-Q [57], tolueno (99,9%) [58] e 1,4 – butanediol (99,9%) [59], com incertezas nas medidas da velocidade menores que  $1.5 \text{ m.s}^{-1}$ . Os dados relativos à calibração, nomeadamente, temperatura  $T$ , tempo de propagação  $\Delta t$  e velocidades extraídas da literatura  $u_{lit}$ , encontram-se no anexo 2. Usando o programa *Sigma-Plot* (da Systat Software, Inc.) foi feita a calibração da célula, recorrendo-se à correlação expressa pela Eq. 2.

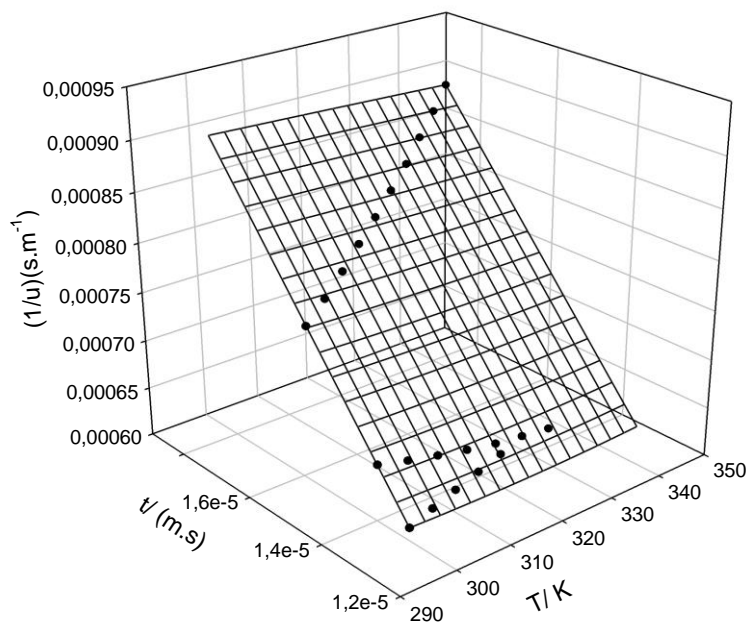


Figura 20 – Representação tridimensional dos parâmetros ( $\Delta t$ ,  $T$  e  $1/u_{lit}$ ) dos líquidos padrão. Os pontos representam os dados da literatura e a malha refere-se aos resultados obtidos da Eq. 2.

Na tabela 5 apresentam-se os valores dos parâmetros da equação de calibração.

A figura 20 resulta dos parâmetros  $\Delta t$ ,  $T$  e  $1/u_{lit}$ , em três dimensões, dos líquidos padrão, mostrando uma representação gráfica da equação de calibração. Como se pode verificar na figura 21, obtém-se uma larga gama de valores de velocidade para os quais a equação de calibração é aplicável.

Tabela 5 – Parâmetros da equação (2) de calibração da célula acústica e respetivos desvios padrão ( $\sigma$ ) e coeficiente de correlação (R).

Parâmetros	Valor numérico
$C_1 (m.s^{-1})$	$(-1,84069 \pm 0,31489) \times 10^{-4}$
$C_2(m.s^{-1}.K^{-1})$	$(3,45446 \pm 0,98981) \times 10^{-7}$
$C_3(m.s^{-1})$	$64,0477 \pm 2,0235$
$C_4(m.s^{-1}.K^{-1})$	$(-3,17784 \pm 0,6300) \times 10^{-2}$
$\sigma (m.s^{-1})$	$\pm 6,30 \times 10^{-7}$
<b>R</b>	$\cong 1$

De forma a avaliar a fiabilidade da equação de calibração (em relação aos dados da literatura) foi calculado o seu desvio padrão (Eq. 3),  $\sigma_u$ , e o desvio médio absoluto,  $DMA$  (%) (Eq. 4),

$$\sigma_u = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N (u_{lit} - u_{calc})^2}{N - p}} \quad (3)$$

$$DMA(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=0}^N \left| \frac{u_{calc} - u_{lit}}{u_{lit}} \right| \quad (4)$$

onde  $N$  é o número de pontos usados,  $p$  o número de parâmetros da equação de calibração,  $u_{lit}$  a velocidade retirada da literatura e  $u_{calc}$  a velocidade calculada a partir da expressão de calibração. Obteve-se um  $\sigma_u = 1.2 m.s^{-1}$  e um  $DMA (\%) = 0.07$ .

A figura 21 ilustra os valores de velocidade dos líquidos usados na calibração, que então compreendidas entre 1200 e 1600  $m.s^{-1}$  aproximadamente. A água tem um comportamento diferente dos outros líquidos um vez que a sua velocidade aumenta com o aumento de temperatura.

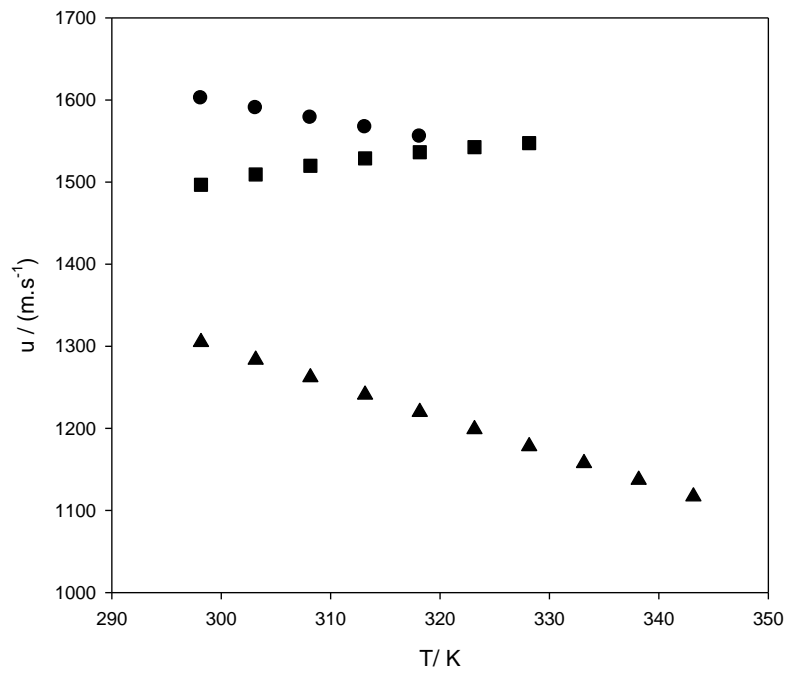


Figura 21 - Representação gráfica da velocidade ultrassónica dos líquidos usados na calibração em função da temperatura: ●, 1,4-butanediol; ■, água mili-Q; ▲, tolueno.



## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Comportamento da velocidade nos líquidos iônicos

As figuras 22, 23, 25 e 26 ilustram as velocidades de propagação para os diferentes líquidos iônicos, em função da temperatura. As figuras 24 e 27 mostram os desvios percentuais dos dados obtidos em relação aos dados da literatura, calculados usando a seguinte expressão,

$$DR(\%) = 100 \times \frac{u_{exp} - u_{lit}}{u_{lit}} \quad (5)$$

onde  $DR(\%)$  é o desvio percentual e  $u_{exp}$  é a velocidade extraída da Eq. 2, referente aos líquidos iônicos estudados e obtida a partir do  $\Delta t$  experimental.

Na figura 22 são ilustradas as velocidades ultrassônicas, nos diferentes líquidos iônicos em estudo, em função da temperatura. Verifica-se, em todos os casos, uma diminuição da velocidade com o aumento da temperatura.

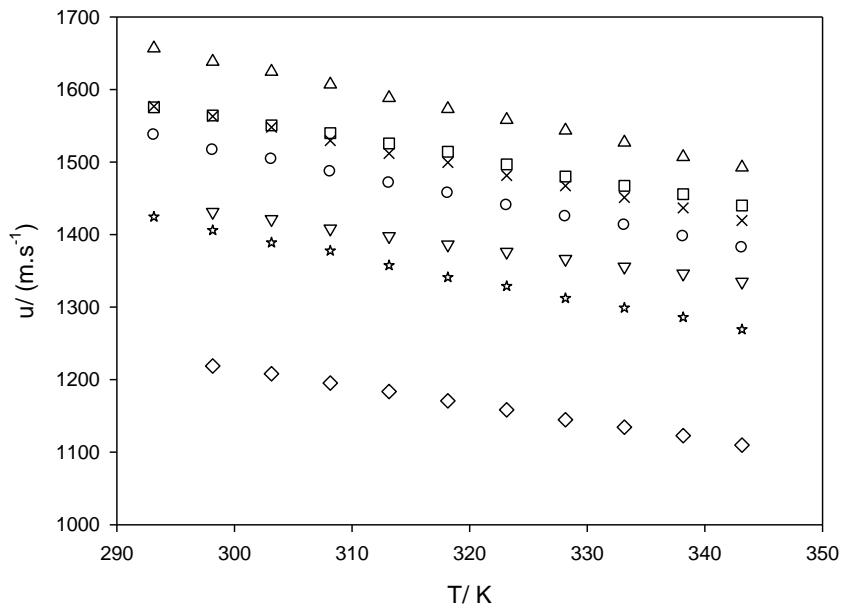


Figura 22 - Gráfico da velocidade ultrassônica dos líquidos iônicos em estudo, em função da temperatura para:  $\triangle$ , 2mHEAPr;  $\times$ , 2mHEAB;  $\circ$ , 2mHEAP;  $\nabla$ , [EMIM][TFO] [49];  $\square$ , [(C<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PC<sub>1</sub>][C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>] [62];  $\star$ , [P<sub>14,666</sub>][Phosph];  $\diamond$ , [P<sub>14,666</sub>][FAP].

Nas figuras 23, 25 e 26 estão representadas as velocidades nos líquidos iônicos por tipos, mais concretamente, os amónios, os fosfónios e os imidazólios. Assim, podemos verificar que para cada tipo de líquido iónico, a evolução da velocidade de propagação, obtida por ajuste aos valores de cada líquido iónico, se manteve constante, pelo que o seu comportamento é muito parecido dentro de cada tipo. No entanto, para diferentes tipos, o declive é bastante diferente.

As figuras 24 e 27, ilustram os desvios percentuais em relação aos valores extraídos da literatura nos amónios estudados e no 1-etil-3-metil-imidazólio trifluorometanosulfonato, respetivamente, não tendo sido encontrados valores na literatura para os outros líquidos. São observados desvios percentuais, de cerca de 3% nos amónios e na ordem de 0,3% ( $< 5 \text{ m.s}^{-1}$ ) no 1-etil-3-metil-imidazólio trifluorometanosulfonato. Conclui-se que os resultados obtidos para o imidazólio estão em concordância com os dados da literatura, o mesmo não se verifica completamente para os amónios.

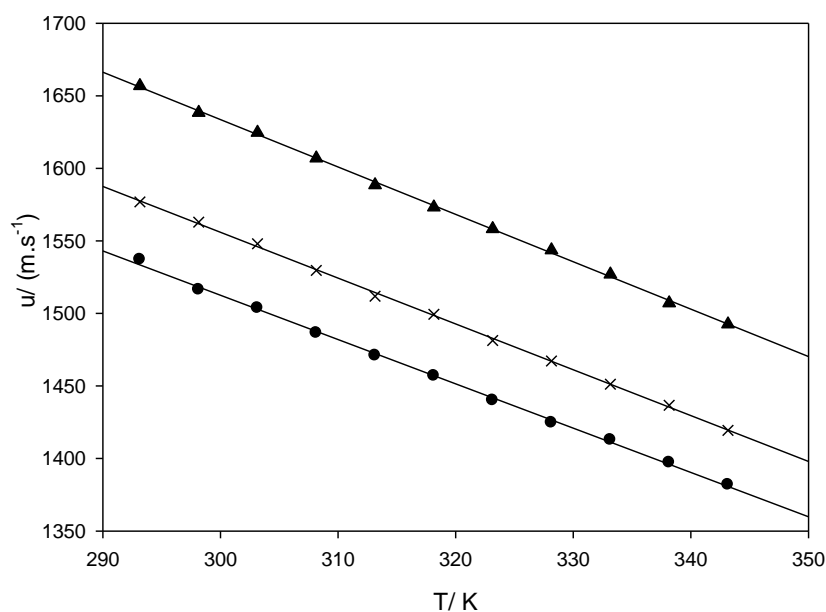


Figura 23 - Velocidade nos líquidos iônicos do tipo amónio: ▲, 2mHEAPr;  
×, 2mHEAB; ●, 2mHEAP.

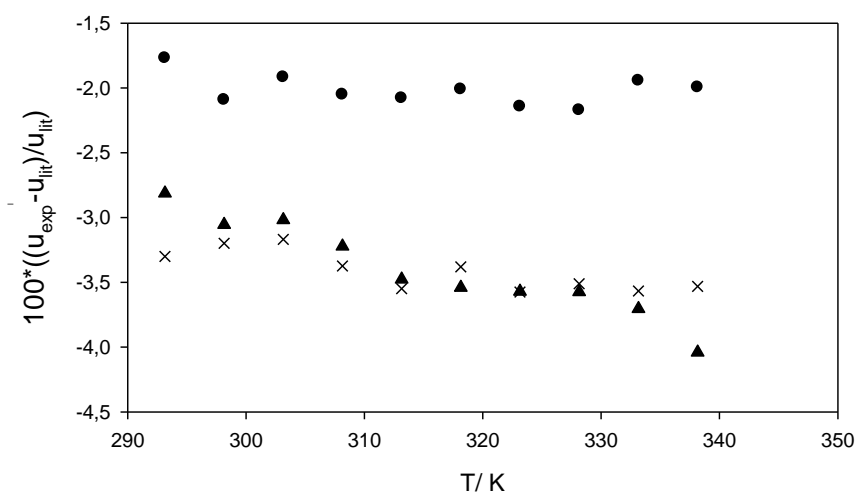


Figura 24 – Gráfico dos desvios percentuais da velocidade do som nos amónios em relação à literatura, [60]: ▲, 2mHEAPr; ×, 2mHEAB; ●, 2mHEAP.

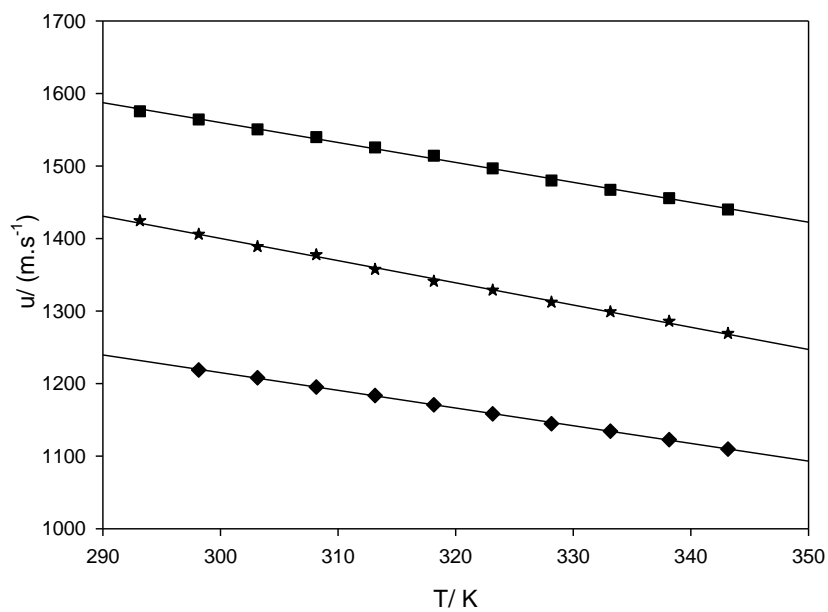


Figura 25 - Velocidade nos líquidos iónicos do tipo fosfónio: ■, [(C<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PC<sub>1</sub>][C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>] [62]; ★, [P<sub>14,666</sub>][Phosph]; ◆, [P<sub>14,666</sub>][FAP].

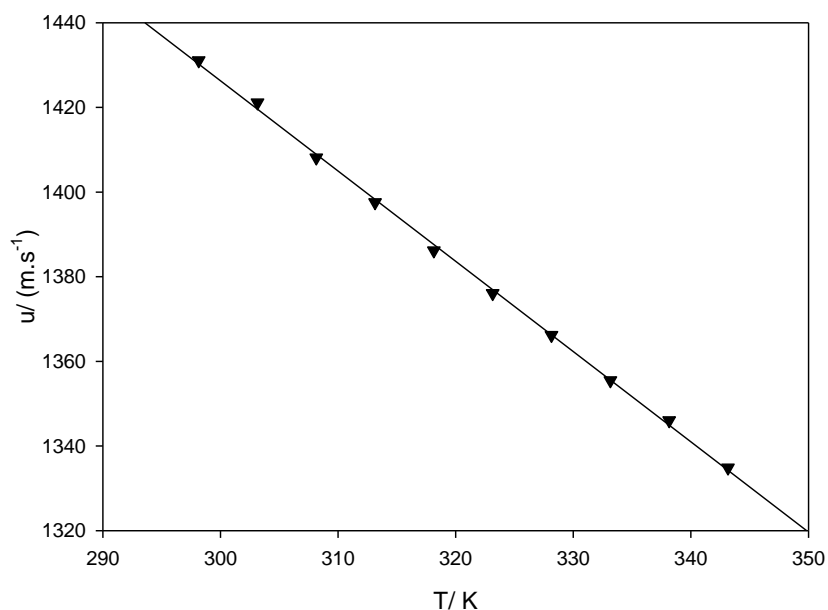


Figura 26 - Velocidade no líquido iônico do tipo imidazólio: ▼, [EMIM][TFO].

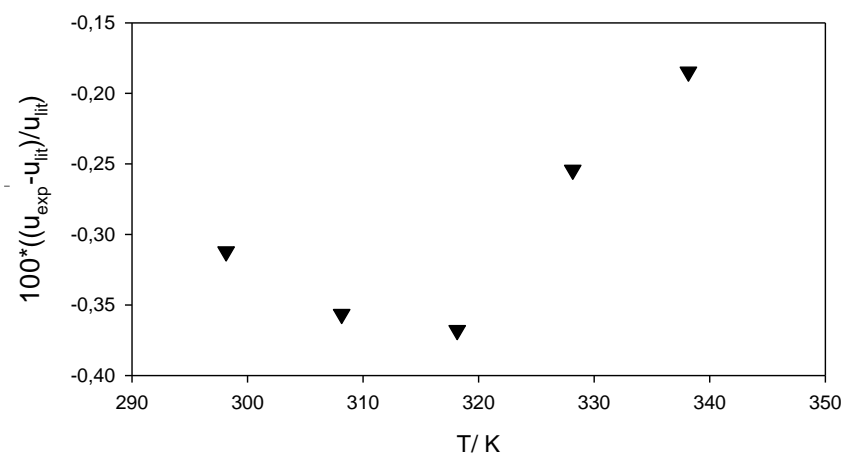


Figura 27 – Gráfico dos desvios percentuais da velocidade no líquido iônico do tipo imidazólio em relação à literatura [49]: ▼, [EMIM][TFO].

#### 4.2. Correlações da velocidade

Tendo por objetivo obter uma expressão que traduz o andamento para todos os líquidos iônicos, foram estabelecidas correlações entre os valores determinados experimentalmente utilizando polinômios de primeiro grau,

$$u = u_0 + u_1 T \quad (6)$$

onde  $u$  é a velocidade ( $m.s^{-1}$ ),  $u_0$  e  $u_1$  são os coeficientes do polinómio e  $T$  a temperatura ( $K$ ), tendo-se verificado que tal correlação possibilita uma boa representação dos valores experimentais. Foram obtidas correlações com desvios padrão  $\sigma$  ( $m.s^{-1}$ ), em média de  $1,6 m.s^{-1}$ , coeficientes de correlação  $R$ , aproximadamente iguais a 1 e desvios médios absolutos,  $DMA\%$ , em média de  $0,08\%$ , (ver tabela 6).

Tabela 6 – Parâmetros e coeficientes de correlação aproximados, com a Eq. 6 relativos aos ajustes, efetuados para cada líquido iónico.

	<b>2mHEA Pr</b>	<b>2mHEA B</b>	<b>2mHEA P</b>	<b>[EMIM] [TFO]</b>	<b>[(C<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PC<sub>1</sub>] [C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>]</b>	<b>[P<sub>14,666</sub>] [Phosph]</b>	<b>[P<sub>14,666</sub>] [FAP]</b>
$u_0$	2613,30	2503,74	2428,73	2066,02	2383,58	2318,92	1946,97
$u_1$	-3,266	-3,159	-3,054	-2,132	-2,746	-3,062	-2,440
$R$	1	1	0,999	1	0,999	0,999	1
$\sigma$	1,5	1,4	1,9	1,0	2,3	2,3	0,8
$DMA\%$	0,07	0,07	0,10	0,06	0,12	0,13	0,05

É de concluir que a velocidade de propagação nos líquidos iónicos pode ser representada por um polinómio de primeiro grau (Eq.6).

Para que fosse possível a determinação de propriedades termodinâmicas dos líquidos iónicos, foi necessário obter valores de densidade e tensão superficial em função da temperatura, além dos da velocidade, necessários para a determinação dessas expressões. Recorrendo a valores encontrados na literatura, e usando correlações, cujas expressões são explicadas nos pontos seguintes, foi possível obter as densidades e tensões superficiais para a temperatura desejada.

### 4.3. Densidade

De acordo com estudos recentes, a densidade bem como outras propriedades como a condutividade térmica e elétrica ou a viscosidade, tem sido objeto de estudo e têm sido desenvolvidos modelos matemáticos de previsão para líquidos iónicos, que permitem estimar as suas propriedades. Outras propriedades como o volume molar ou o coeficiente de compressibilidade podem ser determinadas, desde que se conheça a densidade. A determinação da densidade tem sido feita para todos os líquidos iónicos e,

em geral, é superior ao valor da densidade da água. Como referido anteriormente, a densidade dos líquidos iónicos pode ser alterada por modificações na sua constituição.

Uma vez que os valores das densidades dos líquidos iónicos, na literatura, nem sempre foram obtidos às temperaturas pretendidas, foram calculados através da expressão da reta,

$$\rho = \rho_0 - \rho_1 T \quad (7)$$

onde  $\rho$  é a densidade ( $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $\rho_0$  e  $\rho_1$  são os coeficientes obtidos por ajustamento e  $T$  a temperatura ( $\text{K}$ ). As densidades diminuem com o aumento de temperatura como pode ser visto na figura 28. Pode utilizar-se a equação de uma reta para calcular as densidades, uma vez que o coeficiente de correlação é muito próximo de 1. Os coeficientes da equação e desvio padrão,  $\sigma$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), correspondentes a cada líquido estão representados na tabela 7.

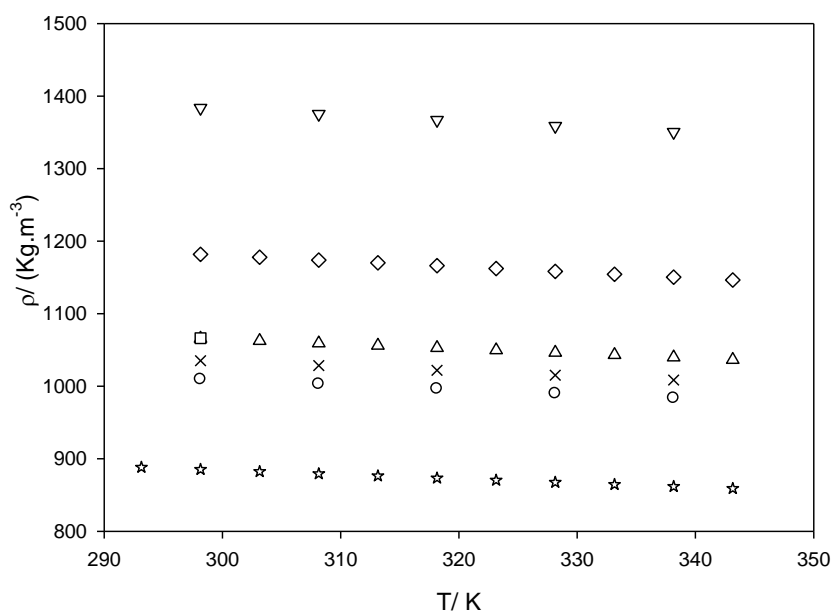


Figura 28 – Gráfico das densidades em função da temperatura para:  $\triangle$ , 2mHEAPr [66];  $\times$ , 2mHEAB [66];  $\circ$ , 2mHEAP [66];  $\nabla$ , [EMIM][TFO] [49];  $\square$ ,  $[(\text{C}_4)_3\text{PC}_1][\text{C}_1\text{SO}_4]$  [62];  $\star$ ,  $[\text{P}_{14,666}][\text{Phosph}]$  [67];  $\diamond$ ,  $[\text{P}_{14,666}][\text{FAP}]$  [68].

Tabela 7 – Coeficientes obtidos da Eq. 7, desvio padrão e coeficiente aproximado com ajuste da densidade, efetuados para cada líquido iônico.

	<b>2mHEA Pr</b>	<b>2mHEA B</b>	<b>2mHEA P</b>	<b>[EMIM] [TFO]</b>	<b>[(C<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PC<sub>1</sub>] [C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>]</b>	<b>[P<sub>14,666</sub>] [Phosph]</b>	<b>[P<sub>14,666</sub>] [FAP]</b>
$\rho_0$	1258,87	1234,43	1201,96	1630,98	1258,86	1060,87	1801,88
$\rho_1$	0,6473	0,6680	0,6463	0,8300	0,6473	0,589	1,272
$R$	1	1	1	1	1	1	1
$\sigma$	0,08	0,03	0,07	0,06	0,08	0,09	0,08

#### 4.4. Tensão superficial

A tensão superficial é uma medida da intensidade das forças intermoleculares de uma área mínima à superfície, que separa as fases líquida e de vapor. A relação termodinâmica aplicada à superfície de um líquido homogêneo é

$$G^s = H^s - T \cdot S^s \quad (8)$$

onde  $G^s$  representa a energia de Gibbs do líquido à superfície,  $H^s$  é a entalpia superficial e  $S^s$  é a entropia superficial, medida pelo declive da tensão superficial em função dos perfis de temperatura,  $-d\gamma/dT$ . A Eq. 8 pode ser escrita em termos da tensão de superfície,  $\gamma$ . A equação de *van der Waals-Guggenheim* (Eq. 9) escreve-se como

$$\gamma = E^s \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (9)$$

onde  $n = 11/9$ , para muitos líquidos orgânicos (e cerca da unidade para metais fundidos [61]),  $E^s$  é a energia total de superfície do líquido, que é igual à entalpia de superfície, desde que a variação de volume seja insignificante, devido à expansão térmica a temperaturas bem afastadas da temperatura crítica ( $T_c$ ) [69].

A figura 29 ilustra as tensões superficiais para alguns líquidos iônicos usados neste estudo, que se encontram na literatura. Alguns destes valores foram obtidos a partir da expressão da tensão superficial (Eq. 9) e serão usados para confirmar a relação de *Auerbach*, mais a frente neste trabalho.

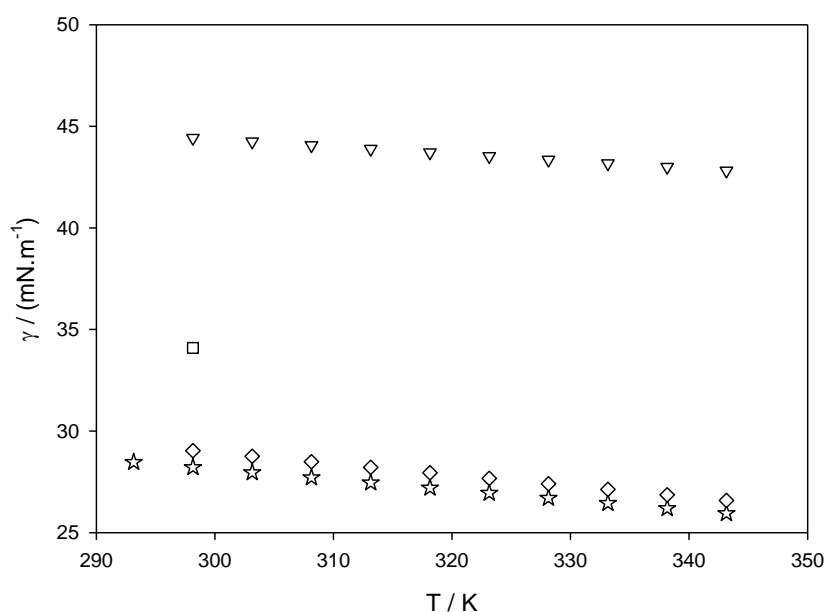


Figura 29 – Gráfico das tensões superficiais em função da temperatura para: ▽, [EMIM][TFO] [63]; □, [(C<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PC<sub>1</sub>][C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>] [64]; ☆, [P<sub>14,666</sub>][Phosph] [64]; ◇, [P<sub>14,666</sub>][FAP] [65].

Tabela 8 – Velocidade do som  $u$ , velocidade do som da literatura  $u_{lit}$ , densidade  $\rho$ , tensão superficial  $\gamma$ , compressibilidade molar  $k_m$ , compressibilidade isentrópica  $k_s$  e o cálculo da velocidade do som segundo a relação de *Auerbach*  $u_{Auerbach}$ , em função da temperatura.

$T$ $K$	$u$ $m \cdot s^{-1}$	$u_{lit}$ $m \cdot s^{-1}$	$\rho$ $Kg \cdot m^{-3}$	$\gamma$ $mN \cdot m^{-1}$	$km \times 10^3$ $Pa^{\frac{1}{2}} \cdot m \cdot mol^{-1}$	$ks$ $TPa^{-1}$	$u_{Auerbach}$ $m \cdot s^{-1}$
<b>2mHEAPr</b>							
293,15	1656,90	1704,86 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
298,15	1638,36	1689,99 <sup>a</sup>	1065,75 <sup>f</sup>	-	3,140535	349,56	-
303,15	1624,64	1675,20 <sup>a</sup>	1062,59 <sup>f</sup>	-	3,140981	356,55	-
308,15	1607,01	1660,51 <sup>a</sup>	1059,41 <sup>f</sup>	-	3,139261	365,51	-
313,15	1588,50	1645,72 <sup>a</sup>	1056,21 <sup>f</sup>	-	3,137011	375,21	-
318,15	1573,19	1630,92 <sup>a</sup>	1052,99 <sup>f</sup>	-	3,136539	383,72	-
323,15	1558,26	1615,95 <sup>a</sup>	1049,76 <sup>f</sup>	-	3,136254	392,31	-
328,15	1543,71	1600,91 <sup>a</sup>	1046,50 <sup>f</sup>	-	3,136205	400,99	-
333,15	1527,01	1585,74 <sup>a</sup>	1043,23 <sup>f</sup>	-	3,134874	411,09	-
338,15	1507,13	1570,58 <sup>a</sup>	1039,93 <sup>f</sup>	-	3,131653	423,34	-
343,15	1492,61	-	1036,62 <sup>f</sup>	-	3,131545	433,00	-



<b>2mHEAB</b>							
293,15	1576,82	1630,63 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
298,15	1562,90	1614,55 <sup>a</sup>	1035,29 <sup>f</sup>	-	3,475148	395,43	-
303,15	1548,01	1598,66 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
308,15	1529,66	1583,07 <sup>a</sup>	1028,57 <sup>f</sup>	-	3,473198	415,51	-
313,15	1511,85	1567,49 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
318,15	1499,40	1551,86 <sup>a</sup>	1021,88 <sup>f</sup>	-	3,472796	435,28	-
323,15	1481,30	1536,22 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
328,15	1467,20	1520,58 <sup>a</sup>	1015,21 <sup>f</sup>	-	3,470748	457,58	-
333,15	1451,19	1504,86 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
338,15	1436,73	1489,31 <sup>a</sup>	1008,57 <sup>f</sup>	-	3,46946	480,34	-
343,15	1419,42	-	-	-	-	-	-
<b>2mHEAP</b>							
293,15	1537,03	1564,73 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
298,15	1516,34	1548,76 <sup>a</sup>	1009,33 <sup>f</sup>	-	3,823649	430,89	-
303,15	1503,67	1533,08 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
308,15	1486,48	1517,61 <sup>a</sup>	1002,78 <sup>f</sup>	-	3,823257	451,31	-
313,15	1470,95	1502,19 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
318,15	1456,98	1486,88 <sup>a</sup>	996,28 <sup>f</sup>	-	3,822669	472,84	-
323,15	1440,00	1471,56 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
328,15	1424,61	1456,24 <sup>a</sup>	989,85 <sup>f</sup>	-	3,819346	497,78	-
333,15	1412,83	1440,85 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
338,15	1397,14	1425,60 <sup>a</sup>	983,48 <sup>f</sup>	-	3,819237	520,90	-
343,15	1381,90	-	-	-	-	-	-
<b>[EMIM][TFO]</b>							
298,15	1431,08	1435,56 <sup>i</sup>	1383,58 <sup>i</sup>	44,422 <sup>c</sup>	4,213919	352,91	1370,227
303,15	1421,12	-	-	44,243 <sup>c</sup>	-	-	-
308,15	1408,12	1413,16 <sup>i</sup>	1375,19 <sup>i</sup>	44,065 <sup>c</sup>	4,216419	366,74	1368,413
313,15	1397,55	-	-	43,886 <sup>c</sup>	-	-	-
318,15	1386,17	1391,29 <sup>i</sup>	1366,86 <sup>i</sup>	43,708 <sup>c</sup>	4,219451	380,75	1366,536
323,15	1376,06	-	-	43,529 <sup>c</sup>	-	-	-
328,15	1366,17	1369,65 <sup>i</sup>	1358,59 <sup>i</sup>	43,351 <sup>c</sup>	4,223877	394,37	1364,595
333,15	1355,49	-	-	43,172 <sup>c</sup>	-	-	-
338,15	1346,02	1348,51 <sup>i</sup>	1350,38 <sup>i</sup>	42,994 <sup>c</sup>	4,227893	408,73	1362,587
343,15	1334,84	-	-	42,815 <sup>c</sup>	-	-	-
<b>[(C<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PCl][C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>]</b>							
293,15	1575,47	-	-	-	-	-	-
298,15	1564,24	-	1066,20 <sup>b</sup>	34,091 <sup>d</sup>	6,820825	383,31	1366,453
303,15	1550,62	-	-	-	-	-	-
308,15	1539,88	-	-	-	-	-	-
313,15	1525,58	-	-	-	-	-	-
318,15	1514,09	-	-	-	-	-	-
323,15	1496,80	-	-	-	-	-	-
328,15	1480,00	-	-	-	-	-	-
333,15	1467,13	-	-	-	-	-	-
338,15	1455,68	-	-	-	-	-	-
343,15	1440,06	-	-	-	-	-	-

[P <sub>14,666</sub> ][Phosph]							
293,15	1424,39	-	888,3 <sup>g</sup>	28,467 <sup>d</sup>	18,28232	554,86	1368,509
298,15	1405,83	-	885,3 <sup>g</sup>	28,215 <sup>d</sup>	18,26681	571,54	1363,492
303,15	1388,90	-	882,3 <sup>g</sup>	27,963 <sup>d</sup>	18,25673	587,55	1358,432
308,15	1377,60	-	879,3 <sup>g</sup>	27,711 <sup>d</sup>	18,26743	599,26	1353,327
313,15	1357,53	-	876,3 <sup>g</sup>	27,459 <sup>d</sup>	18,24435	619,23	1348,178
318,15	1341,05	-	873,4 <sup>g</sup>	27,207 <sup>d</sup>	18,23254	636,64	1342,881
323,15	1328,86	-	870,4 <sup>g</sup>	26,955 <sup>d</sup>	18,23874	650,61	1337,641
328,15	1312,33	-	867,5 <sup>g</sup>	26,703 <sup>d</sup>	18,22570	669,33	1332,252
333,15	1299,01	-	864,6 <sup>g</sup>	26,451 <sup>d</sup>	18,22489	685,42	1326,815
338,15	1286,05	-	861,7 <sup>g</sup>	26,199 <sup>d</sup>	18,22513	701,67	1321,331
343,15	1269,12	-	858,9 <sup>g</sup>	25,947 <sup>d</sup>	18,20700	722,85	1315,696
[P <sub>14,666</sub> ][FAP]							
298,15	1218,81	-	1181,8 <sup>h</sup>	29,029 <sup>e</sup>	16,44513	569,62	1146,201
303,15	1208,12	-	1177,9 <sup>h</sup>	28,758 <sup>e</sup>	16,45031	581,67	1141,556
308,15	1195,34	-	1174,0 <sup>h</sup>	28,486 <sup>e</sup>	16,44712	596,14	1136,871
313,15	1183,68	-	1170,1 <sup>h</sup>	28,215 <sup>e</sup>	16,44793	609,98	1132,144
318,15	1170,83	-	1166,2 <sup>h</sup>	27,943 <sup>e</sup>	16,44371	625,52	1127,376
323,15	1158,34	-	1162,3 <sup>h</sup>	27,672 <sup>e</sup>	16,44053	641,23	1122,566
328,15	1144,78	-	1158,3 <sup>h</sup>	27,400 <sup>e</sup>	16,43382	658,77	1117,777
333,15	1134,37	-	1154,4 <sup>h</sup>	27,129 <sup>e</sup>	16,43843	673,19	1112,881
338,15	1122,87	-	1150,4 <sup>h</sup>	26,857 <sup>e</sup>	16,43947	689,44	1108,004
343,15	1109,70	-	1146,4 <sup>h</sup>	26,586 <sup>e</sup>	16,43317	708,35	1103,083

<sup>a</sup>Álvarez [60], <sup>b</sup>CYPHOS 108 [62], <sup>c</sup>Prem Kilaru *et al.* [63], <sup>d</sup>Egas A.P.V. [64], <sup>e</sup>Ferreira *et al.* [65], <sup>f</sup>Nieves M.C. Talavera-Prieto *et al.* [66], <sup>g</sup>Catarina M.S.S. Neves[67], <sup>h</sup>Ferreira [68], <sup>i</sup>Vercher *et al.* [49], (-) valor não existente na literatura.

#### 4.5. Compressibilidade isentrópica

Como resposta a uma certa pressão, os fluídos vão apresentar uma variação de volume. A medida desta variação relativa é dada por uma propriedade termodinâmica, designada compressibilidade. Esta propriedade pode ser medida quando a temperatura ou a entropia não são alteradas. A compressibilidade isentrópica é definida para um processo no qual a entropia é mantida constante.

O volume molar,  $V_m$ , pode ser determinado a partir dos valores da densidade usando a expressão

$$V_m = \frac{M_m}{\rho} \quad (10)$$

onde  $M_m = (x_1M_1^o + x_2M_2^o)$  é a massa molar das misturas.

A compressibilidade isentrópica,  $k_s$ , é definida por

$$k_s = -\frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_s = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_s \quad (11)$$

onde P é a pressão e S a entropia.

Uma expressão simplificada para a compressibilidade isentrópica pode ser determinada pela equação de *Laplace* a partir dos valores da densidade e da velocidade do som calculados neste trabalho,

$$k_s = \frac{1}{\rho u^2} = \frac{V_m}{M_m u^2} \quad (12)$$

Os resultados obtidos para a compressibilidade isentrópica em função de *T* a partir desta expressão encontram-se na figura 30 e na tabela 8.

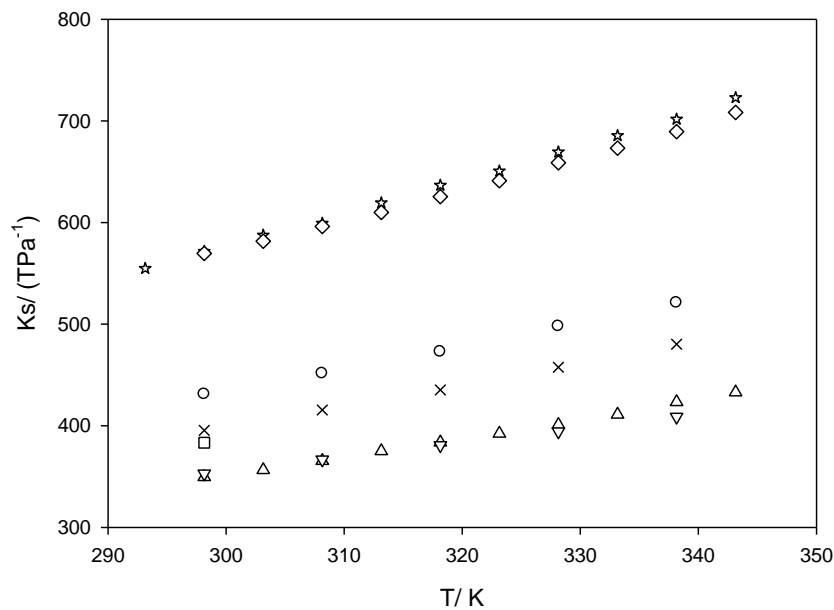


Figura 30 – Gráfico das compressibilidades isentrópicas em função da temperatura para:  $\Delta$ , 2mHEAPr;  $\times$ , 2mHEAB;  $\circ$ , 2mHEAP;  $\nabla$ , [EMIM][TFO];  $\square$ , [(C<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PC<sub>1</sub>][C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>];  $\star$ , [P<sub>14,666</sub>][Phosph];  $\diamond$ , [P<sub>14,666</sub>][FAP].

É possível verificar que a estrutura do líquido influencia a sua compressibilidade, uma vez que está diretamente relacionada com a massa molar.

A compressibilidade isentrópica aumenta significativamente com o aumento da temperatura.

#### 4.6. Compressibilidade molar

Um importante parâmetro na caracterização dos líquidos é a compressibilidade molar que, baseada no  $k_s$ , pode ser determinada a partir dos valores da densidade e da velocidade do som pela equação de *Wada* [70],

$$k_m = \frac{M}{\rho} k_s^{-\frac{1}{7}} \quad (13)$$

onde  $M$  é a massa molar.

Na figura 31 pode ser visualizada a compressibilidade molar. Este parâmetro, para líquidos iônicos, é praticamente constante com a variação da temperatura. Também é verificado que os amónios têm compressibilidade molar muito menor que os fosfónios.

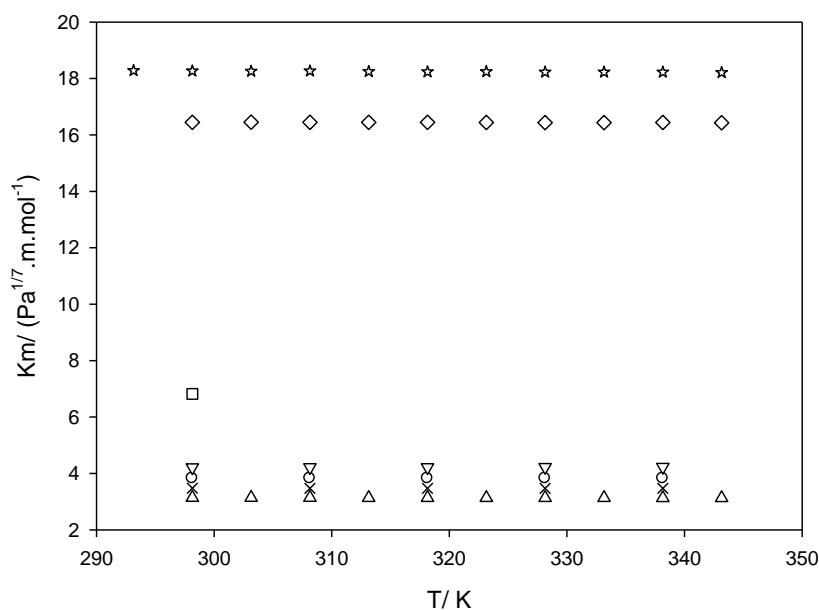


Figura 31 – Gráfico das compressibilidades molares em função da temperatura para: △, 2mHEAPr; ×, 2mHEAB; ○, 2mHEAP; ▽, [EMIM][TFO]; □, [(C<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PC<sub>1</sub>][C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>]; ☆, [P<sub>14,666</sub>][Phosph]; ◇, [P<sub>14,666</sub>][FAP].

Como a compressibilidade molar é pouco dependente da temperatura, parece lógico calcular os valores médios  $\langle k_m \rangle = (1/N_p) \sum_i^{N_p} (k_m)_i$  para futuras aplicações, estes valores encontram-se na tabela 9.

Tendo por objetivo obter uma expressão que traduz o andamento da compressibilidade molar para os líquidos iônicos, foram estabelecidas correlações entre os valores calculados utilizando polinômios de primeiro grau (Eq. 6),

$$k_m = k_0 + k_1 T \quad (14)$$

onde  $k_m$  é a compressibilidade molar ( $Pa^{\frac{1}{7}}.m.mol^{-1}$ ),  $k_0$  e  $k_1$ , são os coeficientes do polinômio e  $T$  a temperatura (K). Foram obtidas correlações com desvios padrão,  $\sigma$  ( $m.s^{-1}$ ), em média de  $3,7 \times 10^{-3} Pa^{\frac{1}{7}}.m.mol^{-1}$  e coeficientes de correlação,  $R$ , próximos de 1 e desvios médios absolutos de aproximadamente 0.06%.

Tabela 9 – Parâmetros e coeficientes de correlação com a Eq. 14 relativos aos ajustes, efetuados para cada líquido iônico. Todos os parâmetros da tabela se referem a  $k_m \times 10^3$ .

	<b>2mHEA Pr</b>	<b>2mHEA B</b>	<b>2mHEA P</b>	<b>[EMIM] [TFO]</b>	<b>[P<sub>14,666</sub>] [Phosph]</b>	<b>[P<sub>14,666</sub>] [FAP]</b>
$k_0$	3,203	3,516	3,862	4,108	18,664	16,548
$k_1 \times 10^4$	-2,07	- 1,38	-1,27	3,54	1,32	3,30
$R$	0,964	0,987	0,930	0,994	0,956	0,853
$\sigma$	0,001	0,000	0,001	0,001	0,007	0,003
$\langle k_m \rangle$	3,1365	3,4723	3,8216	4,2203	18,2429	16,4420
$\sigma_{\langle k_m \rangle}$	$3,08 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-3}$	$5,04 \times 10^{-3}$	0,02	$5,56 \times 10^{-3}$
$DMR\%$	0,0759	0,0499	0,0490	0,1056	0,1029	0,0297

De forma a confirmar a proximidade da compressibilidade molar a uma constante foi calculado o seu desvio padrão (Eq. 15),  $\sigma_{\langle k_m \rangle}$ , e o desvio médio relativo,  $DMR$  (%) (Eq. 16),

$$\sigma_{\langle k_m \rangle} = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{N_p} (k_m - \langle k_m \rangle)^2}{N_p}} \quad (15)$$

$$DMR(\%) = \frac{100}{N_p} \sum_{i=0}^{N_p} \left| \frac{k_m - \langle k_m \rangle}{k_m} \right| \quad (16)$$

onde  $N_p$  é o número de pontos usados e  $\langle k_m \rangle$  a média das compressibilidades molares. Estes valores, como pode ser visto na tabela 9, comprovam o facto de as compressibilidades molares se aproximarem a uma constante, uma vez que  $k_1$ , o desvio padrão e o desvio médio relativo tem valores muito reduzidos. A partir da Eq. 13 obtém-se que,

$$u = \rho^3 \left( \frac{k_m}{M} \right)^{7/2} \quad (17)$$

portanto, a velocidade do som pode ser calculada a partir da compressibilidade molar, a densidade e o peso molecular. Na medida em que a compressibilidade molar pode ser considerada como constante, numa ampla gama de temperaturas, pode ser utilizado  $\langle k_m \rangle$  na equação anterior (Eq. 17), para líquidos iónicos, dando,

$$u = \rho^3 \left( \frac{\langle k_m \rangle}{M} \right)^{7/2} \quad (18)$$

Além disso, a densidade de líquidos iónicos pode ser calculada com precisão [49,62,67,68]. Portanto a Eq. 18 pode ser usada para prever a velocidade do som em líquidos iónicos.

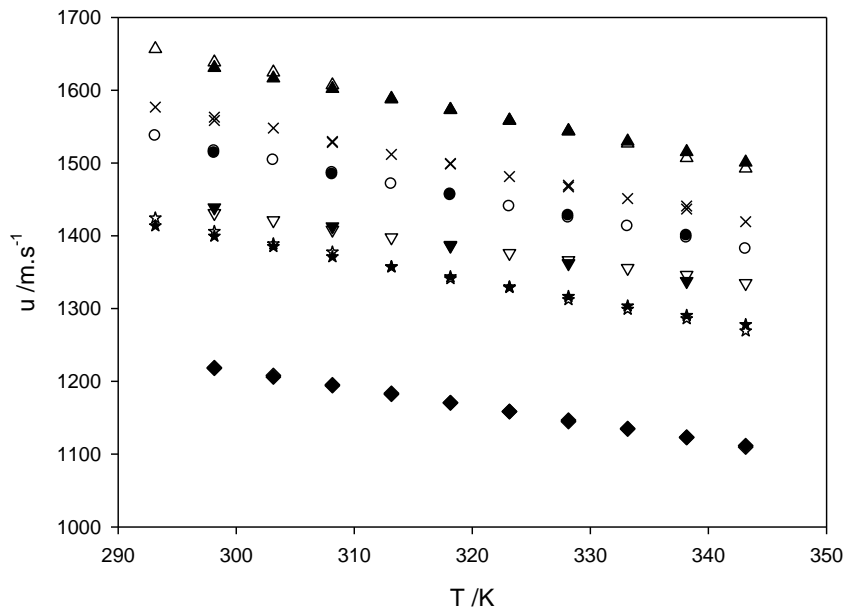


Figura 32 - Gráfico da velocidade ultrassónica nos líquidos iónicos em estudo, em função da temperatura:  $\Delta$ , 2mHEAPr;  $\times$ , 2mHEAB;  $\circ$ , 2mHEAP;  $\nabla$ , [EMIM][TFO];

☆, [P<sub>14,666</sub>][Phosph]; ◇, [P<sub>14,666</sub>][FAP]; e velocidade calculada, em função da temperatura: ▲, 2mHEAPr; ×, 2mHEAB; ●, 2mHEAP; ▼, [EMIM][TFO]; ★, [P<sub>14,666</sub>][Phosph]; ◆, [P<sub>14,666</sub>][FAP].

Uma comparação entre os cálculos com a Eq. 18 e a velocidade do som para os líquidos iônicos é apresentada na figura 32. Os desvios médios absolutos DMA%, são geralmente menos de 0,20% (cerca de  $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), um valor que não está longe dos erros experimentais normalmente encontrados nas medições.

#### 4.7. Relação de Auerbach

Segundo *Auerbach* [70], a velocidade do som,  $u$ , é uma propriedade importante diretamente relacionada com a tensão superficial, determinada pela expressão

$$u = \left( \frac{\gamma}{6.33 \cdot 10^{-10} \rho} \right)^{2/3} \quad (19)$$

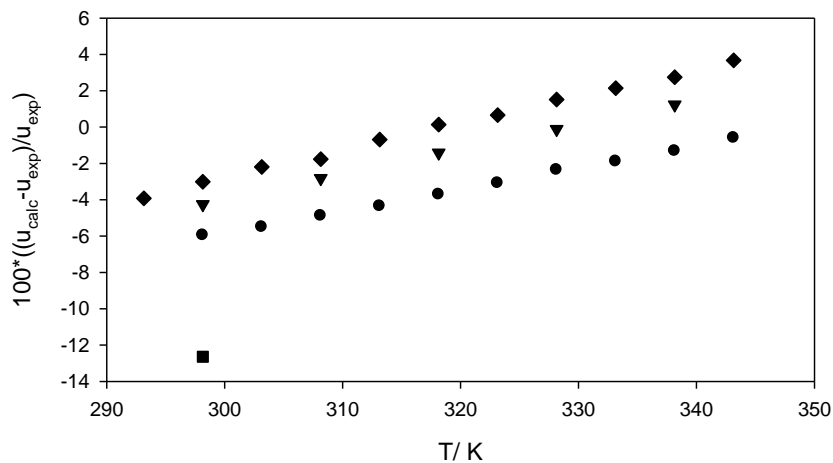


Figura 33 – Gráfico dos desvios percentuais da velocidade do som calculada a partir da expressão de *Auerbach* em relação à velocidade do som experimental: ●, 2mHEAP; ▼, [EMIM][TFO]; ■, [(C<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PC<sub>1</sub>][C<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>].

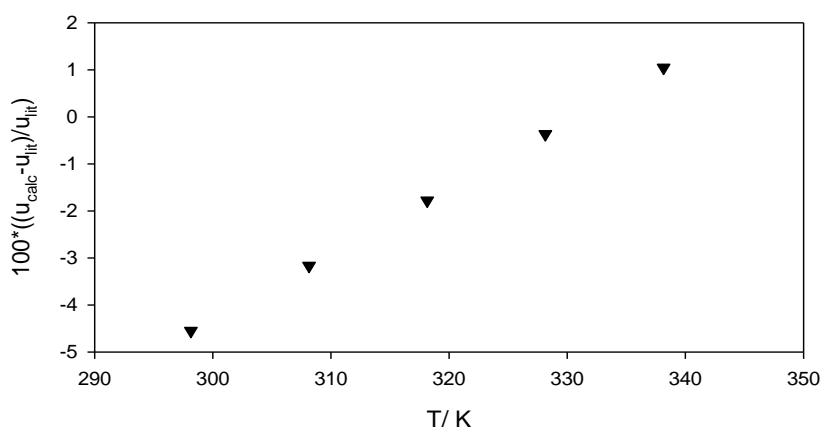


Figura 34 – Gráfico dos desvios percentuais da velocidade do som calculada a partir da expressão de *Auerbach* em relação à literatura: ▼, [EMIM][TFO].

Com este estudo é verificado que os valores obtidos pela expressão de *Auerbach* têm um desvio dos valores da velocidade do som de líquidos iônicos medidos, que chega a mais de 12%, como pode ser verificado na figura 33, onde foram usados os valores apresentados na tabela 8.

O mesmo se verifica para valores da literatura, em que no pior dos casos, há um desvio dos valores obtidos pela relação de *Auerbach* de mais de 4% ( $> 60 \text{ m. s}^{-1}$ ), ver figura 34.

À temperatura de 328,15 K o desvio aproxima-se de zero, sendo que, o declive dos desvios percentuais ao longo da temperatura é elevado, por isso, este tipo de expressão não será a mais indicada para este tipo de líquidos.



## 5. Conclusões

Neste estudo foi determinada a velocidade ultrassónica através de uma configuração em transmissão, usando uma célula acústica com dois transdutores, em vários líquidos iónicos.

O teste de uma célula construída para o efeito revelou que esta pode ser utilizada para efetuar medidas precisas de  $u$  em função de  $T$  e  $\Delta t$  ( $u = f(T, \Delta t)$ ). A calibração da célula permitiu obter o valor da velocidade do som para vários líquidos, no intervalo de temperaturas,  $T = [293,15 - 343,15] K$ , sabendo o tempo de propagação.

A célula foi calibrada com fluidos padrão para os quais se conhecia a velocidade acústica com incerteza menor que  $1,5 m \cdot s^{-1}$ . No que diz respeito à fiabilidade do sistema, obteve-se para a calibração um desvio padrão de  $\pm 1,2 m \cdot s^{-1}$ , o que corresponde a cerca de  $\pm 0,12\%$  da velocidade acústica. Para uma análise em termos de fiabilidade foi também calculado para cada medida o desvio médio absoluto, obtendo-se no máximo um desvio de  $0,07\%$ . Conclui-se então, que o sistema e o método estudados são fiáveis para determinar a velocidade do som em líquidos.

Os valores experimentais da velocidade do som nos líquidos iónicos foram bem correlacionados por polinómios do primeiro grau, obtendo-se desvios médios percentuais menores que  $0,08\%$  e desvios padrão de aproximadamente  $1,6 m \cdot s^{-1}$ .

As velocidades obtidas no 1-etil-3-metil-imidazólio trifluorometanosulfonato são concordantes com valores da literatura, resultantes de diferentes técnicas de medida em relação à utilizada neste estudo. As diferenças percentuais entre os valores deste estudo e os valores de maior confiança da literatura situam-se em regra no intervalo de  $-0,3\%$  a  $0$  para as temperaturas consideradas. Com este facto, conclui-se que os resultados obtidos estão em concordância com os dados da literatura. Em relação às velocidades ultrassónicas dos amónios, que não se encontram totalmente em concordância com a literatura, deve-se à possibilidade de existência de água nas amostras, uma vez que no estudo realizado não é feita a secagem dos líquidos.

Dentro do mesmo tipo de líquidos iónicos o andamento das curvas  $(T, u)$  é semelhante e a velocidade do som à mesma temperatura é tanto menor quanto maior o peso molecular, conclui-se assim que estes dois parâmetros devem estar relacionados entre si.

Verifica-se que a compressibilidade molar nos líquidos iónicos é praticamente constante com a variação da temperatura, por este motivo,  $k_m$  é potencialmente um

parâmetro de grande importância na caracterização dos líquidos iônicos. Ainda em relação à compressibilidade molar, os amónios têm compressibilidade molar muito menor que os fosfónios e a sua cadeia molecular também é menor.

A relação de *Auerbach* deve ser ajustada para líquidos iônicos, uma vez que os valores calculados por esta expressão tem desvios elevados relativamente a valores experimentais, ou mesmo, alterado o tipo de função uma vez que o declive dos desvios percentuais é elevado.

De um modo geral, a relação de *Auerbach* apresenta um comportamento errático na previsão da velocidade do som nos líquidos iônicos. Consequentemente a utilização desta relação na previsão terá de sofrer adaptações possivelmente dependentes das famílias de líquidos iônicos e em cada família destes será importante estudar a influência de grupos funcionais no catião e no anião.

O presente estudo fornece novos dados que contribuem para a investigação da velocidade ultrassónica em líquidos iônicos, bem como a sua compressibilidade isentrópica e molar. É também um passo para o desenvolvimento de novas relações para as propriedades dos líquidos iônicos, uma vez que a de *Auerbach* não está ajustada para este tipo de líquidos.

Um trabalho futuro poderá estar relacionado com a obtenção dos parâmetros de velocidade, tensão superficial e densidade de um elevado leque de líquidos iônicos, numa grande gama de temperaturas, com o objetivo de obter uma relação melhorada para a velocidade do som em líquidos iônicos.

## 6. Referências bibliográficas

- [1] Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes. Singh e Kumar.
- [2] Ionic Liquids in Synthesis (Eds.: Peter Wasserscheid, Tom Welton), Wiley-VCH, 2007
- [3] Atri, Pankaj., Reddy, P.M., Venkatesu, P. Density and ultrasonic sound speed measurements for N,N-dimethylformamide with ionic liquids. Indian Journal of Chemistry.
- [4] Zafarani-Moattar M.T., Shekaari, H., Volumetric and speed of sound of ionic liquid, 1-butyl-2-methylimidazolium hexafluorophosphate and methanol at T =...).
- [5] J. Earle Martyn and R. Seddon Kenneth, "Ionic Liquids: Green Solvents for the Future," in Clean Solvents. vol. 819, ed: American Chemical Society, 2002, pp. 10-25.
- [6] Zhang. Physical Properties of Ionic Liquids: database and evaluation.
- [7] Atom Substitution effects in ionic liquids: a microscopic view by femtosecond raman-induced Kerr Effect Spectroscopy. Hideaki Shirota and Hiroki Fukazawa.
- [8] S.V. Dzyuba e R.A. Bartsch, "New room-temperature ionic liquids with C-2-symmetrical imidazoliumcations", CHEM COMMUN, (16), 2001, pp. 1466-1467.
- [9] Experimental and Theoretical Study of two pyridinium-based ionic liquids. Garcia-Mardones, M., Brandrés, I., López, M.C., Gascón, I., Lafuente, C. Journal Solution Chem (2012) 41: 1836-1852.
- [10] Frez, C., Diebold, G. Determination of thermal diffusivities, thermal conductivities and sound speeds of room-temperature.
- [11] Volumetric Properties of the ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, In organic solvents at T=298,15K. Hemayat Shekaari, Mohammed.
- [12] K.R. Seddon, Nature Mater. 2, 363 (2003).
- [13] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono. J. Power Sources. 162 (2006) 658.

- [14] T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, M. Ishikawa. *J. Power Sources*. 183 (2008) 436.
- [15] L.Q. Mai, Y. Gao, J.G. Guan, B. Hu, L. Xu, W. Jin. *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 755 – 761.
- [16] H. Sakaebe, H. Matsumoto. *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 594.
- [17] C. Arbizzani, M. Bisio, D. Cericola, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino. *J. Power Sources*. 185 (2008) 1575.
- [18] N. Handa, T. Sugimoto, M. Yamagata, M. Kikuta, M. Kono, M. Ishikawa. *J. Power Sources*. 185 (2008) 1585.
- [19] T. Sato, G. Masuda, K. Takagi. *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 3603.
- [20] M. Ue, M. Takeda, A. Toriumi, A. Kominato, R. Hagiwara, Y. Ito. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A499.
- [21] M.M. Islam, M.T. Alam, T. Okajima, T. Ohsaka. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 3386.
- [22] A. Orita, K. Kamijima, M. Yoshida. *J. Power Sources*. 195 (2010) 7471–7479.
- [23] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam,
- [24] M. Gratzel. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3099.
- [25] Souza R.F.; Padilha J.C.; Gonçalves R.S. e Berthelot J.R. *Electrochem. Commun.* 2006, 8, 211.
- [26] M.V.B. Zanoni, E.I. Rogers, C. Hardacre, R.G. Campton. *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 1607 – 1627.
- [27] R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J.A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, D. Mecerreyes. *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 482 – 488.
- [28] H. Randriamahazaka, C. Plesse, D. Teyssie, C. Chevrot, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 1515.

- [29] R. Marcilla, E. Ochoteco, C. Pozo-Gonzalo, H. Grande, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes. *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 1122 – 1126.
- [30] M. Döbbelin, R. Marcilla, M. Salsamendi, C. Pozo-Gonzalo, P. M. Carrasco, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes. *Chem. Mater.* 19 (2007) 2147-2149.
- [31] W. Van Dael, “Chap. 11,” in *Experimental Thermodynamics, Vol II, Experimental Thermodynamics of Non-Reacting Fluids*, London, 1975.
- [32] A. Goodwin and J. Trusler, “Speed of Sound,” in *Measurement of the Thermodynamic Properties of Single Phases*, 2003.
- [33] J.P.M. Trusler, “Physical Acoustics and Metrology of Fluids,” Adam Hilger, Bristol (1991).
- [34] G. Douhéret, M.I. Davis, J.C.R. Reis, M.J. Blandamer, *Chem. Phys. Chem.*, 2 (2001), pp. 148–161.
- [35] P.F. Pires, H.J.R. Guedes, *J. Chem. Thermodyn.*, 31 (1999), pp. 55–69.
- [36] S.J. Ball, J.P.M. Trusler, *Int. J. Thermophys.*, 22 (2001), pp. 427–443.
- [37] R.C. Asher, “Ultrasonic Sensors,” Institute of Physics Publishing, Bristol (1997).
- [38] H.J. McSkimin, W.P. Mason (Ed.), “Physical Acoustics – Principles and Methods,” vol. 1, Part A Academic Press, New York (1964) (Chapter 4).
- [39] J.L. Daridon, A. Lagrabette, B. Lagourette, *J. Chem. Thermodyn.*, 30 (1998), pp. 607–623.
- [40] J. P. Petitet, R. Tufeu, *Int. J. Thermophys.*, 4 (1983), pp. 35–50.
- [41] V. Kozhevnikov, D. Arnold, E. Grodzinskii, S. Naurzakov, *Fluid Phase Equilib.*, 125 (1996), pp. 149–157.
- [42] T. Aminabhavi, S. Raikar and R. Balundgi, “Volumetric, Acoustic, Optical and Viscometric”.
- [43] R. Gardas and J. Coutinho, "Estimation of speed of sound of ionic liquids using surface tensions and densities: A volume based approach," *Fluid Phase Equilibria*, no. 267, pp. 188-192, 2008.

- [44] R. Gardas and J. Coutinho, "Extension of the Ye and Shreeve group contribution method for density estimation of ionic liquids in a wide range of temperatures and pressures," *Fluid Phase Equilibria*, no. 263, pp. 26-32, 2007.
- [45] R. Gardas and J. Coutinho, "Applying a QSPR correlation to the prediction of surface tension of ionic liquids," *Fluid Phase Equilibria*, no. 265, pp. 57-65, 2008.
- [46] S. Oswal, P. Oswal, P. Modi, J. Dave and R. Gardas, "Acoustic, volumetric, compressibility and refractivity properties and Flory's reduction parameters of some homologous series of alkylalkanotes from 298.15 to 333.15 K," *Thermochimica Acta*, no. 410, pp. 1-14, 2004.
- [47] R. Gomes de Azevedo, J. Szydlowski, P. Pires, J. Esperanca, H. Guedes and L. Rebelo, "A novel non-intrusive microcell for sound-speed measurements in liquids. Speed of sound and thermodynamic properties of 2-propanone at pressures up to 160 Mpa," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, no. 36, pp. 211-222, 2004.
- [48] R. Gomes de Azevedo, J. Esperanca, J. Szydlowski, Z. Visak, P. Pires, H. Guedes and L. Rebelo, "Thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][NTf2] and [hmim][NTf2]," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, no. 37, pp. 888-899, 2005.
- [49] Ernesto Vercher, A. Vincent Orchillés, Pablo J. Miguel, and Antoni Martínez-Andreu, "Volumetric and Ultrasonic Studies of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid with Methanol, Ethanol, 1-Propanol, and Water at Several Temperatures," *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 1468-1482.
- [50] Pankaj Attri, P Madhusudhan Reddy & P Venkatesu, "Density and ultrasonic sound speed measurements for N,N-dimethylformamide with ionic liquids," *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 49A, May-June 2010, pp. 736-742.
- [51] R.L. Gardas, M.G. Freire, P.J. Carvalho, I.M. Marrucho, I. M. A. Fonseca, A.G.M. Ferreira, and J.A.P. Coutinho, "High-Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 52, pp. 80-88, 2007/01/01 2006.
- [52] S.R.K.S.A.T.M., "Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids," *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, pp. 2275–2287, 2000.

- [53] M.G. Freire, P.J. Carvalho, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, A.J. Queimada, and J.A.P. Coutinho, "Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 314, pp. 621-630, 2007.
- [54] L.A. Blanchard, Z. Gu, and J.F. Brennecke, "High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO<sub>2</sub> Systems," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 2437-2444, 2001/03/01 2001.
- [55] D. Fu, X. Sun, J. Pu, and S. Zhao, "Effect of Water Content on the Solubility of CO<sub>2</sub> in the Ionic Liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 51, pp. 371-375, 2006/03/01 2006.
- [56] D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, K.M. Johansson, S.A. Forsyth, and M. Forsyth, "Lewis base ionic liquids" *Chemical Communications*, pp. 1905-1917, 2006.
- [57] Base de dados on-line de propriedades físicas dos materiais disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [58] Fortin T, Laesecke A, Freund M, *et al.* "Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer," *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2013; 53:276-285.
- [59] Zorębski E, Dzida M. "The effect of temperature and pressure on acoustic and thermodynamic properties of 1,4-butanediol. The comparison with 1,2-, and 1,3-butanediols," *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2012; 54: 100 – 107.
- [60] Víctor H. Álvarez, Noelia Dosil, Rebeca Gonzalez-Cabaleiro, Silvana Mattedi, Manuel Martin-Pastor, Miguel Iglesias, and José M. Navaza, "Bronsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties," *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 625–632.
- [61] Adamson, A.W.; Gast, A.P. *Physical Chemistry of Surfaces*; 6<sup>th</sup>ed.; Wiley-Interscience: New York, 1997.
- [62] CYPHOS 108, Cytec Industries, Canada, Niagara Falls, ON.
- [63] Premkilaru, Gary A. Baker, and Paul Scovazzo, "Density and Surface Tension Measurements of Imidazolium-, Quaternary Phosphonium-, and Ammonium-Based

Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations” *Journal of Chemical & Engineering Data* 2007, vol. 52, pp. 2306-2314.

[64] Egas, A.P.V., (2013) "Tensão superficial de líquidos iónicos: Medidas e Previsão", Tese de Mestrado Integrado em Engenharia Química, Universidade de Coimbra.

[65] Carlos E. Ferreira, Nieves M.C. Talavera-Prieto, Isabel M.A. Fonseca, António T.G. Portugal, Abel G.M. Ferreira, “Measurements of pVT, viscosity, and surface tension of trihexyltetradecylphosphoniumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ionic liquid and modelling with equations of state”, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2012; 47: 183 – 196.

[66] Nieves M.C. Talavera-Prieto, A. G. M. Ferreira, Pedro N. Simões, Pedro J. Carvalho, João A.P. Coutinho, “Pressure-volume-temperature and calorimetric measurements of ammonium protic ionic liquids”. *Artigosubmetidoao J. Chemical Thermodynamics*.

[67] Catarina M.S.S. Neves, Pedro J. Carvalho, Mara G. Freire, João A.P. Coutinho, “Thermophysical properties of pure and water-saturated tetradecyltrihexylphosphonium-based ionic liquids”, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2011; 43: 948–957.

[68] Carlos E. Ferreira, Nieves M.C. Talavera-Prieto, Isabel M.A. Fonseca, António T.G. Portugal, Abel G.M. Ferreira, “Measurements of pVT, viscosity, and surface tension of trihexyltetradecylphosphoniumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ionic liquid and modelling with equations of state”, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2012; 47: 183–196.

[69] Guggenheim, E.A.: The principle of corresponding states. *J. Chem. Phys.* 13, 253–261 (1945)

[70] Wada Y. On the relation between compressibility and molal volume of organic liquids. *J Phys Soc Japan* 1949;4:280–3.

[71] R. *Auerbach*, *Experientia* 4 (1948) 473-474.



# Anexos

## Anexo 1 – Caraterísticas da célula acústica.

### Angle Beam Transducers

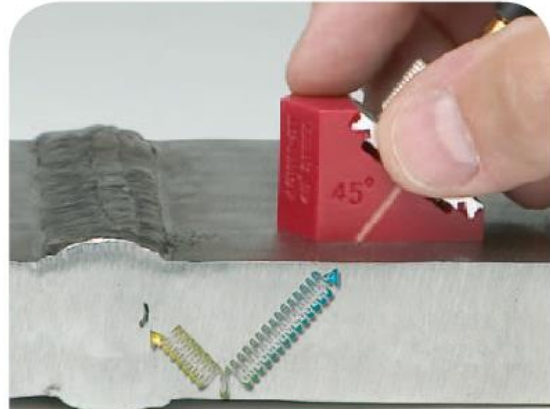
Angle beam transducers are single element transducers used with a wedge to introduce a refracted shear wave or longitudinal wave into a test piece.

#### Advantages

- Three-material design of our Accupath wedges improves signal-to-noise characteristics while providing excellent wear resistance
- High temperature wedges available for in-service inspection of hot materials
- Wedges can be customized to create nonstandard refracted angles
- Available in interchangeable or integral designs
- Contouring available
- Wedges and integral designs are available with standard refracted angles in aluminum (see page 13).

#### Applications

- Flaw detection and sizing
- For time-of-flight diffraction transducers, see page 33.
- Inspection of pipes, tubes, forgings, castings, as well as machined and structural components for weld defects or cracks



Miniature angle beam transducers and wedges are used primarily for testing of weld integrity. Their design allows them to be easily scanned back and forth and provides a short approach distance.

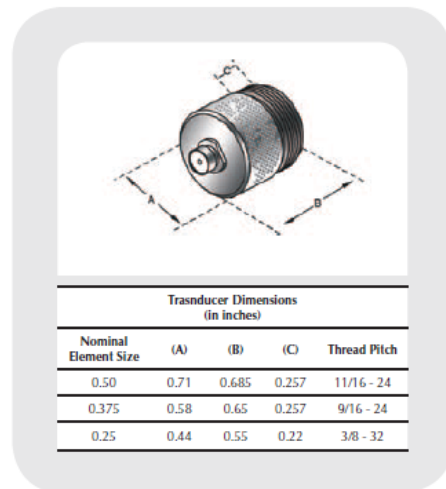
### Miniature Screw-In Transducers

- Screw-in design 303 stainless steel case
- Transducers are color coded by frequency
- Compatible with Short Approach, Accupath, High Temperature, and Surface Wave Wedges

Note: Miniature snap-in transducers available by request.



Nominal Element Size		Frequency MHz	Transducer Part Numbers		
inches	mm		ACCUSCAN-S	CENTRASCAN	VIDEOSCAN
0.50	13	1.0	A539S-SM	C539-SM	V539-SM
		2.25	A540S-SM	C540-SM	V540-SM
		3.5	A545S-SM	C545-SM	V545-SM
		5.0	A541S-SM	C541-SM	V541-SM
		10	A547S-SM	—	V547-SM
0.375	10	1.0	—	C548-SM	—
		1.5	A548S-SM	—	—
		2.25	A549S-SM	C549-SM	V549-SM
		3.5	A550S-SM	C550-SM	V550-SM
		5.0	A551S-SM	C551-SM	V551-SM
0.25	6	10	A552S-SM	—	V552-SM
		2.25	A542S-SM	C542-SM	V542-SM
		3.5	A546S-SM	C546-SM	V546-SM
		5.0	A543S-SM	C543-SM	V543-SM
		10	A544S-SM	C544-SM	V544-SM



## Anexo 2 – Dados de calibração da célula acústica.

### 1 – Água Mili-Q [57]

$T$ (K)	$\Delta t$ (s)	$u_{lit}$ ( $m \cdot s^{-1}$ )
298,15	1,3710e-5	1496,70
303,15	1,3640e-5	1509,20
308,15	1,3570e-5	1519,80
313,15	1,3500e-5	1528,90
318,15	1,3430e-5	1536,40
323,15	1,3400e-5	1542,60
328,15	1,3360e-5	1547,40

### 2 – Tolueno [58]

$T$ (K)	$\Delta t$ (s)	$u_{lit}$ ( $m \cdot s^{-1}$ )
298,15	1,5540e-5	1305,10
303,15	1,5760e-5	1283,60
308,15	1,6030e-5	1262,20
313,15	1,6310e-5	1240,90
318,15	1,6580e-5	1219,90
323,15	1,6850e-5	1198,90
328,15	1,7130e-5	1178,20
333,15	1,7460e-5	1157,70
338,15	1,7760e-5	1137,20
343,15	1,8080e-5	1117,00

### 3 – 1,4-Butanediol [59]

$T$ (K)	$\Delta t$ (s)	$u_{lit}$ ( $m \cdot s^{-1}$ )
298,15	1,2910e-5	1602,00
303,15	1,3020e-5	1590,19
308,15	1,3120e-5	1578,49
313,15	1,3210e-5	1566,90
318,15	1,3300e-5	1555,41