



João Santos Sarabando

Calibração de um densímetro de tubo vibrante e determinação da massa volúmica de líquidos iónicos em função da pressão e da temperatura

Projeto de Tese na área científica de Engenharia Química, orientada pelos Senhores Professores Abel Gomes Martins Ferreira e Lino de Oliveira Santos apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Foto de capa: Densímetro de tubo vibrante DMA 60 e célula de alta pressão DMA 512P

João Santos Sarabando

Calibração de um densímetro de tubo vibrante e determinação da massa volúmica de líquidos iónicos em função da pressão e da temperatura

Dissertação na área científica de Engenharia Química, orientado pelos Senhores Professores Abel Gomes Martins
Ferreira e Lino de Oliveira Santos

Orientadores:

Prof. Dr. Abel Gomes Martins Ferreira

Prof. Dr. Lino de Oliveira Santos

Instituições:

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Coimbra

2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que tornaram possível este trabalho e a aquisição todo o conhecimento necessário para o realizar, quer ao longo deste semestre como também ao longo de todo o percurso universitário.

Agradeço ao Professor Pedro Carvalho, da Universidade de Aveiro, pela disponibilidade em fornecer material, pela ajuda com o tratamento de dados e pelo conhecimento transmitido.

À Professora Silvana Mattedi, da Universidade Federal da Baía, um importante agradecimento pela disponibilização de vários líquidos.

Ao Professor Lino Santos pela ajuda constante e orientação durante todo este semestre, um forte agradecimento.

Ao Professor Abel Ferreira pela paciência demonstrada, por tornar simples o que às vezes pareceu difícil e pela constante disponibilidade, um enorme obrigado.

Não deixando de parte todos os amigos, que nas horas mais complicadas souberam indicar o caminho certo com reprimendas bastante necessárias, a eles devo um enorme agradecimento.

Ao Rodrigo, por saberes “desencaminhar” nas alturas em que isso era necessário, um obrigado por conseguires proporcionar momentos de enorme descontração.

Aos meus pais, que para além de me possibilitarem todo o percurso que fiz até aqui sempre me apoiaram de forma incondicional, a eles devo um especial agradecimento.

Resumo

De maneira a perceber, melhorar e controlar qualquer processo é necessário conhecer as propriedades dos compostos utilizados. As condições de temperatura e pressão influenciam bastante estas propriedades, por isso é importante ter as mesmas propriedades em função da pressão e temperatura.

Esta dissertação tem como objetivo a calibração de um densímetro de tubo vibrante e a determinação da massa volúmica de três líquidos iónicos em função da temperatura e pressão.

Para isso foi utilizado um densímetro de tubo vibrante, DMA 60, com uma célula de altas pressões, DMA 512P, ambos da *Anton Paar*.

Os líquidos de calibração foram a água e o tolueno e o método de calibração selecionado foi o método desenvolvido por Castro *et al.* A calibração envolveu medições nas temperaturas entre 283,15K e 343,15K com incrementos de 5K. Por outro lado, para pressão os pontos selecionados foram 0,1;10;15;20;25;30 e 35 MPa.

Os líquidos iónicos medidos foram o propionato de etiletanolamónio [E2HEA][Pr], o propionato de etanolamónio [HEA][Pr] e o dietilfosfato de tributiletilfosfónio [P_{4,4,4,2}][DEP], para estes as medições foram feitas de 293,15K a 343,15K com intervalos de 10K e para as pressões de 0,1;10;15;20;25;30 e 35 MPa.

Após a aplicação do método de calibração foi possível obter uma massa volúmica de 1051,92 kg/m³ ($P= 0,1$ MPa, $T=293,15K$) para o [E2HEA][Pr], 1121,05 kg/m³ ($P= 0,1$ MPa, $T=293,15K$) para o [HEA][Pr] e 1022,14 kg/m³ ($P= 0,1$ MPa, $T=293,15K$) para o [P_{4,4,4,2}][DEP].

Com os valores obtidos e valores existentes na literatura para líquidos iónicos semelhantes foi possível verificar a influência na massa volúmica da adição do grupo metilo ao catião. Onde se pode concluir que a massa volúmica diminui com essa adição, sendo a massa volúmica por ordem decrescente [HEA][Pr], [M2HEA][Pr] e [E2HEA][Pr].

Posteriormente, estes valores foram alvo de uma análise com a ajuda das equações de estado GMA. Com os valores obtidos foi possível verificar que existem uma forte correlação entre os parâmetros GMA como é revelado em outros estudos, logo pode-se dizer que métodos de previsão e correlação de massa volúmica podem ser criados para famílias de líquidos iónicos semelhantes.

Palavras-Chave: Densímetro, Líquidos Iónicos, Massa volúmica, GMA

Abstract

In order to understand, improve and monitor any process, it is necessary to know the properties of the compounds used. Temperature and pressure conditions strongly influence these properties, therefore it is important to have the same properties regarding pressure and temperature.

This dissertation was aimed at studying the calibration for a vibrating tube densimeter and to assess the density of three ionic liquids regarding temperature and pressure.

For that purpose, it was used a vibrating tube densimeter, DMA 60, with a high pressure cell, DMA 512P, both from *Anton Paar*.

Calibration liquids were water and toluene and the selected calibration method was developed by Castro *et al.*. The calibration involved temperature readings, between 283,15K and 343,15K, with 5K gaps. On the other hand, regarding pressure, the selected points were 0,1;10;15;20;25;30 and 35 MPa.

The measured ionic liquids were ethyl(hydroxyethyl)ammonium propionate [E2HEA][Pr], hydroxyethylammonium propionate [HEA][Pr] and tributyl(ethyl)phosphonium diethylphosphate, and, for those ionic liquids, readings were made from 293,15K to 343,15K with 10K gaps for pressures of 0,1;10;15;20;25;30 and 35 MPa.

After applying the referred calibration method, it was possible to obtain a density of 1051,92 kg/m³ ($P=0,1$ MPa, $T=293,15K$) for [E2HEA][Pr], 1121,05 kg/m³ ($P=0,1$ MPa, $T=293,15K$) for [HEA][Pr] and 1022,14 kg/m³ ($P=0,1$ MPa, $T=293,15K$) for [P_{4,4,4,2}][DEP].

With the obtained values and the ones referred on literature for similar ionic liquids it was possible to verify the influence, in density, of the addition of methyl groups to the cation. Therefore, we concluded that the density decreases through that addition, by being density, in decreasing order, [HEA][Pr], [M2HEA][Pr] and [E2HEA][Pr].

Then, these values were analyzed using GMA equations of state. Through the obtained values it was possible to verify that there is a strong correlation between those parameters as it is referred on previous studies, so there can be said that density prediction and correlation methods for similar ionic liquids can be created.

Keywords: Density Meter, Ionic Liquids, Density, GMA

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract.....	vii
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xiii
Nomenclatura.....	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Líquidos Iônicos	3
1.2. Líquidos Iônicos Estudados.....	3
1.2.1. Propionato de etiletanolamónio [E2HEA][Pr]	4
1.2.2. Propionato de etanolamónio [HEA][Pr]	5
1.2.3. Dietilfosfato de tributiletilfosfónio [P _{4,4,4,2}][DEP]	5
2. Procedimento Experimental	7
2.1. Materiais	7
2.2. Determinação da Massa volúmica.....	7
2.2.1. Equipamento	7
2.2.2. Calibração	10
3. Equações de Estado.....	15
4. Resultados e Discussão	17
4.1. Calibração.....	17
4.2. Determinação do erro da calibração	21
4.3. Determinação da Massa volúmica.....	23
4.3.1. Propionato de etiletanolamónio [E2HEA][Pr].....	23
4.3.2. Propionato de etanolamónio [HEA][Pr].....	24
4.3.3. Dietilfosfato de tributiletilfosfónio [P _{4,4,4,2}][DEP]	25
4.4. Equações de Estado (GMA)	26
4.4.1. Propionato de etiletanolamónio [E2HEA][Pr]	26
4.4.2. Propionato de etanolamónio.....	27
4.4.3. Dietilfosfato de tributiletilfosfónio	28

4.5. Comparação de massa volúmicas de líquidos semelhantes	29
4.6. Correlações entre os parâmetros GMA	31
5. Conclusões	35
6. Referências	37
Anexos	A
I. Sintetização dos Lis	C
II. Valores da Calibração	D
III. Determinação da Massa volúmica	M

Índice de Figuras

Figura 1.1- Representação das estruturas bidimensionais e tridimensionais dos iões $[E2HEA]^+$ a) e $[Pr]^-$ b).....	4
Figura 1.2- Representação das estruturas bidimensionais e tridimensionais dos iões $[HEA]^+$ c) e $[Pr]^-$ d).....	5
Figura 1.3- Representação das estruturas bidimensionais e tridimensionais dos iões $[P_{4,4,4,2}]^+$ e $[DEP]^-$ f).....	5
Figura 2.1- Representação esquemática da “linha” de operação[3].....	8
Figura 2.2- Representação da superfície $\rho T, P$ obtida a partir da equação (8) e dos valores da massa volúmica ao longo de isotérmicas de referência para o tolueno.	13
Figura 4.1- Andamento do período em função da temperatura à pressão, $P=0,1MPa$ para a água.....	17
Figura 4.2- Desvios percentuais entre a massa volúmica obtida e os valores de referência para a água, a), e tolueno, b), onde as temperaturas são: ●-283,15K;○-288,15K;▼ -293,15K; Δ -298,15K; ■ -303,15K; □-308,15K;◆-313,15K; ◇-318,15K; ▲ -323,15K; ▽ -328,15K; ● --333,15K; ● -338,15K; ○ -343,15K.....	20
Figura 4.3- Representação gráfica da superfície $f(T, P, \rho)$ com os pontos experimentais para o $[E2HEA][Pr]$	23
Figura 4.4- Representação gráfica da superfície $f(T, P, \rho)$ com os pontos experimentais para o $[HEA][Pr]$	24
Figura 4.5- Representação gráfica da superfície $f(T, P, \rho)$ com os pontos experimentais para o $[P_{4,4,4,2}][DEP]$	25
Figura 4.6- Representação dos valores experimentais: ●298,15K; ○303,15K; ▼ 313,15K;▽323,15K;■333,15K;□343,15K em função da pressão para o $[E2HEA][Pr]$	27
Figura 4.7- Representação dos valores experimentais: ●298,15K; ○303,15K; ▼313,15K; ▽323,15K;■333,15K;□343,15K em função da pressão para o $[HEA][Pr]$	28
Figura 4.8- Representação dos valores experimentais: ●293,15K; ○303,15K; ▼313,15K; ▽323,15K;■333,15K;□343,15K em função da pressão para o $[P_{4,4,4,2}][DEP]$	29
Figura 4.9- Representação das estruturas bidimensionais e tridimensionais dos iões $[HEA]^+$ a), $[M2HEA]^+$ b), $[E2HEA]^+$ c).	30
Figura 4.10- Representação gráfica da massa volúmica em função da temperatura 0,1MPa, para os três LIs, $[HEA][Pr]$, $[M2HEA][Pr]$, $[E2HEA][Pr]$	30

Figura 4.11- Representação gráfica dos vários parâmetros A_1 , A_2 , B_0 , B_1 e B_2 em função de A_0 para os vários LIs. 32

Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Nomes, abreviaturas, massas molares, grau de pureza e impurezas para os líquidos estudados.	7
Tabela 2.2- Coeficientes da interpolação polinomial de 4º grau às duas variáveis para a superfície $\rho T, P$ do tolueno.....	12
Tabela 2.3(continuação)- Coeficientes da interpolação polinomial de 4º grau às duas variáveis para a $\rho T, P$ do tolueno.....	12
Tabela 4.1- Valores de referência de massa volúmica, ρ , para a água e o tolueno e os respectivos valores de τ e τ_0 , <i>calc</i> apenas para a temperatura de 283,15K.....	18
Tabela 4.2- Coeficientes da regressão quadrática de acordo com a equação (9) e o coeficiente de determinação.....	18
Tabela 4.3- Coeficientes da regressão para obter o parâmetro B	19
Tabela 4.4- Coeficientes de incerteza experimentais e calculados para os equipamentos e para as regressões.	21
Tabela 4.5- Valores experimentais para [E2HEA][Pr] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o final cálculo de ρ para a temperatura de 298,15K	23
Tabela 4.6- Valores experimentais para [HEA][Pr] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o final cálculo de ρ para a temperatura de 298,15K. ...	24
Tabela 4.7- Valores experimentais para [P _{4,4,4,2}][DEP] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o final cálculo de ρ para a temperatura de 298,15K	25
Tabela 4.8- Parâmetros das equações GMA e o coeficientes do ajuste para o líquido [E2HEA][Pr].....	26
Tabela 4.9(continuação)- Parâmetros das equações GMA e o coeficientes do ajuste para o líquido [E2HEA][Pr].	26
Tabela 4.10- Parâmetros das equações GMA e o coeficientes do ajuste para o líquido [HEA][Pr].	27
Tabela 4.11(continuação)- Parâmetros das equações GMA e o coeficientes do ajuste para o líquido [HEA][Pr].....	27
Tabela 4.12- Parâmetros das equações GMA e os coeficientes do ajuste para o líquido [P _{4,4,4,2}][DEP].....	28

Tabela 4.13(continuação) - Parâmetros das equações GMA e o coeficientes do ajuste para o líquido [P _{4,4,4,2}][DEP].	28
Tabela 4.14 - Parâmetros das equações de estado GMA para os LIs	31
Tabela II.1 - Valores experimentais e corrigidos para τ_1 .	D
Tabela II.2(continuação) - Valores experimentais e corrigidos para τ_1 .	E
Tabela II.3 - Coeficientes da regressão para corrigir os valores de τ_1 , <i>exp</i> .	E
Tabela II.4 - Valores das condições de operação da água e tolueno, do período obtido para o tolueno e do calculado para a água, das massa volúmicas de referência para os dois líquidos e τ_0 , <i>calc</i> .	F
Tabela II.5(continuação) - Valores das condições de operação da água e tolueno, do período obtido para o tolueno e do calculado para a água, das massa volúmicas de referência para os dois líquidos e τ_0 , <i>calc</i> .	G
Tabela II.6(continuação) - Valores das condições de operação da água e tolueno, do período obtido para o tolueno e do calculado para a água, das massa volúmicas de referência para os dois líquidos e τ_0 , <i>calc</i> .	H
Tabela II.7 - Comparação dos valores experimentais (ρ_{exp}) e de referência (ρ_{ref}) do tolueno. ...	I
Tabela II.8(continuação) - Comparação dos valores experimentais (ρ_{exp}) e de referência (ρ_{ref}) do tolueno.	J
Tabela II.9(continuação) - Comparação dos valores experimentais (ρ_{exp}) e de referência (ρ_{ref}) do tolueno.	K
Tabela III.1 - Valores experimentais do líquido [E2HEA][Pr] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o cálculo de ρ .	M
Tabela III.2(continuação) - Valores experimentais do líquido [E2HEA][Pr] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o cálculo de ρ .	N
Tabela III.3 - Valores experimentais do líquido [HEA][Pr] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o cálculo de ρ .	O
Tabela III.4(continuação) - Valores experimentais do líquido [HEA][Pr] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o cálculo de ρ .	P
Tabela III.5 - Valores experimentais do líquido [P _{4,4,4,2}][DEP] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o cálculo de ρ .	Q
Tabela III.6(continuação) - Valores experimentais do líquido [P _{4,4,4,2}][DEP] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o cálculo de ρ .	R

Nomenclatura

[M2HEA][B]	- Butirato de metiletanolamónio
ρ	- Massa volúmica
ρ_m	- Massa volúmica molar
[P _{4,4,4,2}][DEP]	- Dietil-Fosfato de Tributil, Etil-Fosfónio
GMA	- Equações de estado de Goharshadi-Morsali-Abbaspour
z	- Fator de compressibilidade
LIs	- Líquidos Iónicos
[M2HEA][P]	- Pentanoato de metiletanolamónio
P	- Pressão
[E2HEA][Pr]	- Propionato de etiletanolamónio
[HEA][Pr]	- Propionato de etanolamónio
[M2HEA][Pr]	- Propionato de metiletanolamónio
T	- Temperatura
V_m	- Volume molar

1. Introdução

Desde muito cedo se percebeu que as propriedades de compostos, independentemente do seu propósito e/ou natureza, são bastante importantes para o controlo, perceção e melhoria de qualquer processo, seja ele químico ou físico. Não obstante da importância das propriedades do composto para as condições PTN (pressão e temperatura normais) é também importante e necessário estabelecer propriedades para outras condições de pressão e temperatura além das PTN. Por outro lado com a descoberta e desenvolvimento de inúmeros compostos (p.e. líquidos iónicos, solventes de baixo ponto eutético) com aplicações muito variadas em áreas diferenciadas da indústria, a determinação de propriedades termodinâmicas a diferentes condições (P, T) desses compostos tornou-se imprescindível.

A massa volúmica encontra-se entre o grupo de propriedades mais características das substâncias puras e misturas que é utilizada na compreensão do comportamento estrutural das substâncias por exemplo através da determinação da compressibilidade isobárica e expansão isotérmica. O comportamento pressão -volume-temperatura (PVT) de líquidos pode ser descrito através de uma relação entre estas variáveis designada por equação de estado. A massa volúmica é também utilizada no cálculo de outras propriedades importantes em engenharia como é o caso da viscosidade cinemática definida como o produto da viscosidade dinâmica pela massa volúmica. A importância do conhecimento da massa volúmica vai além do domínio científico para assumir por vezes uma função importante na área económica: por exemplo a massa volúmica é um fator a ter em conta nos cálculos para otimizar as condições de exploração e distribuição de produtos de origem petrolífera e gás natural. A massa volúmica depende da temperatura e pressão e embora as medidas da variação de massa volúmica com a temperatura não apresentem grandes dificuldades ao nível instrumental já as medidas da sua variação com a pressão são mais difíceis de efetuar requerendo uma atenção especial.

As normas de gestão da qualidade requerem o conhecimento das propriedades mais relevantes dos fluidos (como a sua massa volúmica) de acordo com normas nacionais e/ou internacionais que envolvem necessariamente a calibração de instrumentos e determinação da incerteza nas medições. Para a massa volúmica existem vários instrumentos e aparelhos disponíveis comercialmente incorporando diferentes princípios de medição. Os densímetros de tubo vibrante são amplamente usados nas medições mais precisas quer em gases quer em líquidos sendo encontradas aplicações na indústria [1] e na investigação pura [2][3]. As principais vantagens deste tipo de instrumentos são a sua elevada precisão, pequeno volume de amostra e medições em regime de fluxo. Nesta dissertação optou-se por proceder à calibração

(melhor recalibração) de um densímetro de tubo vibrante DMA 60 através de um método inovador desenvolvido por Castro *et al.* [4] que permite estabelecer uma equação de calibração rigorosa, baseada nos princípios físicos que determinam o funcionamento do densímetro. Este procedimento constitui uma enorme vantagem sobre métodos baseados em equações empíricas [5][6]. A equação de calibração encontrada exige o conhecimento do período de vibração do tubo além das condições de temperatura e pressão vigentes na célula de medida.

Tendo os líquidos iônicos (LIs) uma importância significativa em estudos novos e com aplicações cada vez mais vastas, viu-se aqui uma janela de oportunidade para testar a nova equação/procedimento de calibração nesta importante classe de compostos. Foi determinada a massa volúmica em intervalos alargados de temperatura e pressão para LIs formados por catiões de etanolamónio e anião propionato derivado do ácido propiónico (líquidos iónico próticos LIPs). As propriedades desta classe de LIs puros ou em misturas aquosas têm sido estudadas recentemente no DEQ [2][7][8].

A massa volúmica e a sua dependência na temperatura e pressão é fundamental para o desenvolvimento e teste de equações de estado que, por sua vez, constituem uma ferramenta importante na previsão de propriedades em processos químicos e nas teorias das soluções envolvendo LIs. O comportamento *PVT* de LIs tem sido e é também aqui descrito pela equação de estado Goharshadi–Morsali–Abbaspour (GMA), que tem sido testada numa grande variedade de compostos incluindo os polares, não-polares e compostos com ligações de hidrogénio [9].

Existem estudos semelhantes a líquidos também semelhantes [2], por isso decidiu-se comparar os valores obtidos e verificar a influência dos grupos constituintes dos LIs na sua massa volúmica. Com os valores desses estudos também é possível verificar a existência ou não de correlações entre parâmetros das equações de estado [10].

De seguida pretendem-se clarificar alguns conceitos abordados nesta Dissertação de maneira melhorar a compreensão da mesma e evidenciar a sua relevância. Para isso proceder-se-á a uma breve elucidação sobre líquidos iónicos em geral e em particular naqueles onde o foco foi incidido bem como a importância das propriedades em estudo.

1.1. Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos como o próprio nome indica, são constituídos por cátions e aniões, sendo que os de maior interesse sob o ponto de vista das aplicações às diversas áreas são líquidos a temperaturas inferiores a 100 °C [11]. As principais características que lhes concedem elevado interesse são uma pressão de vapor quase inexistente, que os torna mais vantajosos quando comparados com solventes orgânicos extremamente voláteis, uma elevada estabilidade térmica e a capacidade de funcionarem como solventes e/ou catalisadores em várias reações orgânicas [1]. Os LIs são considerados *designer solvents*, pois podemos combinar de várias maneiras aniões com cátions para satisfazer as necessidades da aplicação [12]. Por outro lado, tem alguma solubilidade em água e por isso podem levar a contaminações de correntes de água [7].

Sob o ponto de vista de interação entre as unidades estruturais dos LIs existem as interações de van der Waals atrativas e dispersivas e muito frequentemente ocorre a formação de pontes de hidrogénio para além das interações atrativas de Coulomb próprias desta classe. Estas interações entre as unidades estruturais do líquido iónico estendem-se no caso das misturas a outras moléculas que se encontram em seu redor [8] originando uma rede complexa de interações que tem sido objeto de estudo mesmo em estudos de simulação molecular. Estas interações são responsáveis por alterações nas propriedades dos ILs como por exemplo na densidade e na viscosidade.

As aplicações dos LIs são muito vastas, podem ser utilizados como solventes em processos de separação [13], em processos de absorção de gases [14], em processos de extração de iões metálicos [15]. Podem também ser utilizados como catalisadores de reações [16].

1.2. Líquidos Iônicos Estudados

Neste trabalho foram estudados líquidos iônicos de catião tipo alcanolamónio (ou hidroxietilamónio) com anião propionato (ou propanoato) e um outro à base de fosfónio quaternário (dietilfosfato de tributiletilfosfónio).

Os LIPs de alcanolamónio apresentam um grande potencial de aplicações em áreas industriais. Os sabões de alcanolaminas, são LIPs formados pela reação entre um álcool e ácidos gordos que são utilizados na formulação de materiais de limpeza, cremes cosméticos, aerossóis e espumas de barbear, devido à sua ação emulsionante e capacidade detergente do tipo óleo-água [17][18][19][20]. O oleato de monoetanolamina é amplamente utilizado na indústria farmacêutica como agente esclerosante [21][22]. Entre outras vantagens os LIPs

apresentam baixo custo de preparação, síntese simples e purificação [23][24], bem como uma muito baixa toxicidade. A degradabilidade deste tipo de LIs também já foi verificada [25].

Para o dietilfosfato de tributiletilfosfônio as aplicações conhecidas são a extração de metais a partir de óleos de gorduras animais [26], na estabilização de proteínas [27] e mais recentemente na extração líquido-líquido de compostos de enxofre de misturas de hidrocarbonetos [28].

1.2.1. Propionato de etiletanolamônio [E2HEA][Pr]

A sigla provém do inglês ethyl hydroxyethyl ammonium propionate [E2HEA][Pr]

Este líquido iônico pertence ao grupo dos amônios e é composto por um catião quaternário, o etiletanolamônio, e por um anião, o propionato, ou propanoato, derivado do ácido propiônico, ou propanóico. Na figura 1.1 estão representadas as estruturas tridimensionais e bidimensionais dos dois iões.

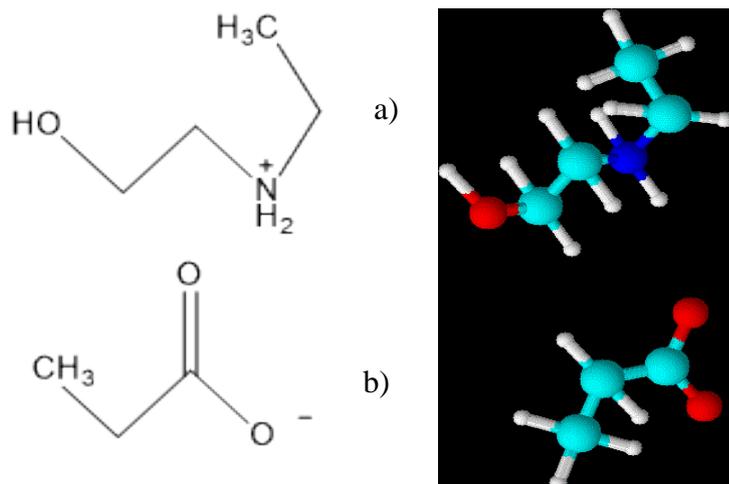


Figura 1.1- Representação das estruturas bidimensionais e tridimensionais dos iões [E2HEA]⁺ a) e [Pr]⁻ b).

1.2.2. Propionato de etanolamônio [HEAPr]

À semelhança do LI anterior a sigla provém do inglês, hydroxyethyl ammonium propionate [HEA][Pr]. Este LI apresenta um catião mais simples que o anterior pois não contém o grupo etil, sendo também um catião quaternário o etanolamônio. O anião é o mesmo que o líquido anterior, ou seja, o propionato ou propanoato, derivado do ácido propiônico. Na figura 1.2 estão representadas as estruturas bidimensionais e tridimensionais dos iões.

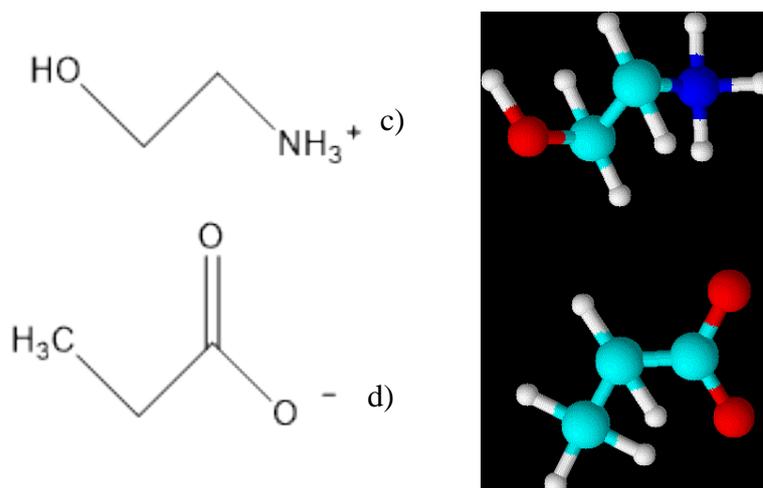


Figura 1.2- Representação das estruturas bidimensionais e tridimensionais dos iões [HEA]⁺ c) e [Pr]⁻ d).

1.2.3. Dietilfosfato de tributiletilfosfônio [P_{4,4,4,2}][DEP]

Este líquido iônico é diferente dos outros pois pertence ao grupo dos fosfônios uma vez que o catião é um fosfônio quaternário, o tributiletilfosfônio [P_{4,4,4,2}]⁺. Por outro lado, o anião também é um pouco incomum por ser um fosfato com grupos alquila, tratando-se do dietilfosfato. Como é possível ver na estrutura do anião é diferente dos outros aniões apresentados.

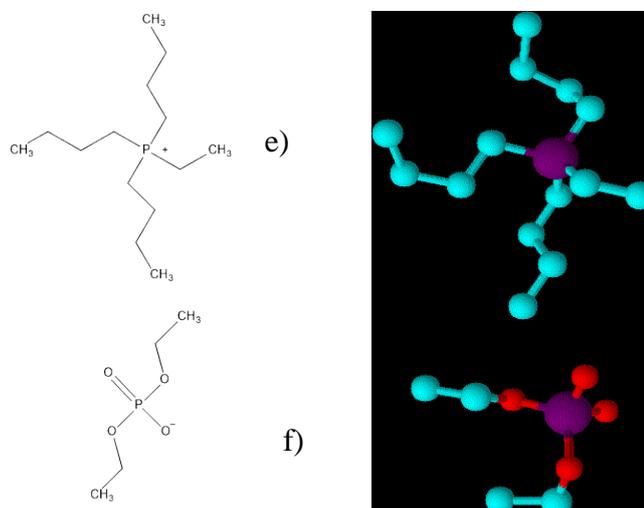


Figura 1.3- Representação das estruturas bidimensionais e tridimensionais dos iões [P_{4,4,4,2}]⁺ e) e [DEP]⁻ f).

2. Procedimento Experimental

2.1. Materiais

Os nomes, abreviaturas, proveniência e pureza dos LIPs e líquidos de calibração estão indicados na Tabela 2.1. A água utilizada foi HPLC (High Performance Liquid Chromatography / Scharlau) com elevado grau de pureza (indicado pela sua condutibilidade elétrica de $1\mu\text{S}/\text{cm}$) e na folha de especificações técnicas (Technical Data Sheet) [29] pode encontrar-se informação detalhada sobre a quantidade dos vários iões. O tolueno utilizado foi de qualidade analítica, também com um elevado grau de pureza, 0,9999 (w/w).

Enquanto os etanolamónios foram sintetizados seguindo o procedimento apresentado no anexo I, este procedimento é para um LI diferente, o propionato de metiletanolamónio, as diferenças para os LIs apresentados são os álcoois utilizados, etilaminoetanol e o aminoetanol. O líquido iónico $[\text{P}_{4,4,4,2}][\text{DEP}]$ foi amavelmente enviado a pedido do Professor Abel Ferreira pela companhia CYTEC.

Tabela 2.1- Nomes, abreviaturas, massas molares, grau de pureza e impurezas para os líquidos estudados.

Nome	Abreviatura	$M_w(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	Pureza(%)	Impurezas
Propionato de etiletanolamónio	$[\text{E2HEA}][\text{Pr}]$	163,21	>99,9	Água(<0.1%)
Propionato de etanolamónio	$[\text{HEA}][\text{Pr}]$	135,16	>98,0	Água(<0,93%)
Dietilfosfato de tributiletilfosfónio	$[\text{P}_{4,4,4,2}][\text{DEP}]$	384,47	96,3	-
Água	H_2O	18,02	>99,999	-
Tolueno	C_7H_8	92,14	>99,99	-

2.2. Determinação da Massa volúmica

2.2.1. Equipamento

De maneira a conseguir variações de pressão e temperatura necessárias bem como o registo dos resultados obtidos, existem componentes de equipamento para além do densímetro propriamente dito. O equipamento envolvido na determinação da massa volúmica está esquematizado na figura 2.1[3].

Mostra-se o banho termostático Julabo F12-ED(1), que utiliza etilenoglicol como fluido térmico circulante, o principal componente o densímetro, o DMA 60 da *Anton Paar* (2) que é o gerador/controlador de períodos e a célula de alta pressão DMA 512P da mesma empresa (3). Os fluidos foram introduzidos na tubagem utilizando seringas descartáveis de 20 ml (4). Toda a tubagem, incluindo o *buffer*(10), ligações entre várias válvulas de corte e as próprias válvulas (V1), (V2) e (V3) são equipamentos da HiP. Para promover a pressão necessária na linha utilizou-se um pistão hidráulico (50-6-15 da HiP) (5). A temperatura do fluido no interior da célula do densímetro comparou-se com a do banho termostático utilizando um termopar (6). Com o intuito de verificar a pressão do sistema utilizou-se um sensor de pressão WIKA S-10 (7). De forma a registar todos os valores obtidos pelos variados equipamentos utilizou-se um computador (9) com uma placa de aquisição de dados (8).

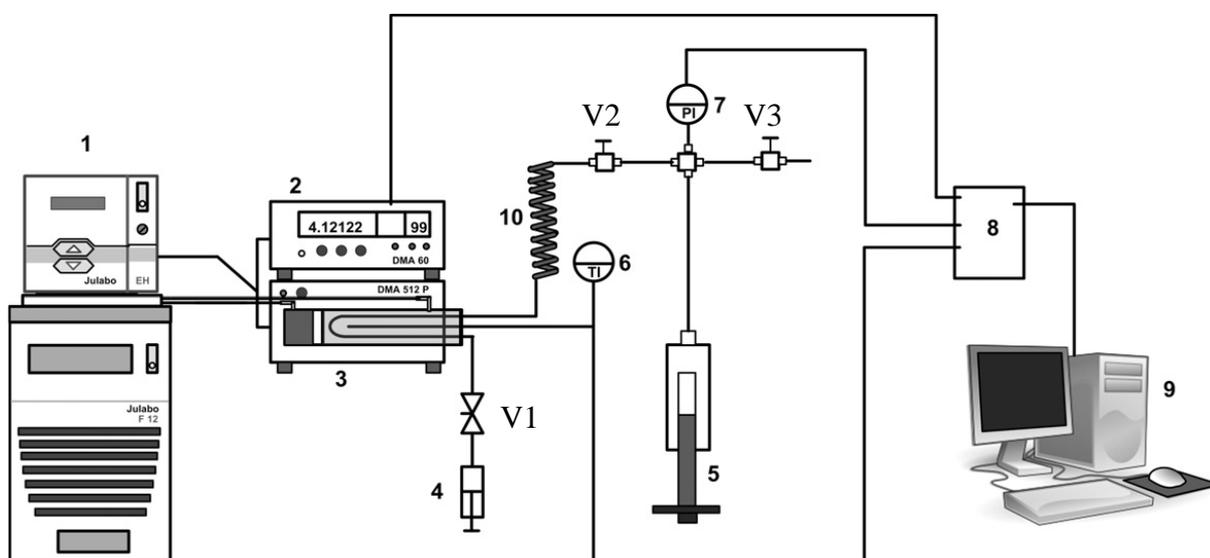


Figura 2.1- Representação esquemática da “linha” de operação[3]

De modo a perceber o funcionamento da linha em geral, ir-se-á explicar de forma resumida o funcionamento dos equipamentos com maior importância no processo de determinação da massa volúmica.

O sensor de pressão (7) tem um mostrador que não indica um valor de pressão, mas sim um valor de intensidade de corrente (em mA). Para facilitar a conversão existe ao lado uma Tabela com valores de intensidade de corrente e o correspondente valor em bar, segundo prévia calibração efetuada ao sensor contra um medidor de referência. O sensor de pressão apresenta um erro aproximadamente de $\pm 0,01$ MPa. A temperatura registada em (9) medida pelo termopar (6), corresponde a uma incerteza de $\pm 0,01$ K.

O *buffer*(10) é um equipamento importante pois permite evitar contaminações dos líquidos em estudo por parte do fluido hidráulico, a acetona.

Para além do equipamento apresentado, também se utilizou uma bomba de vácuo (Edwards RV8), para processar os líquidos e o gás de uma linha de azoto utilizado na secagem dos líquidos de limpeza da linha do densímetro.

O DMA 60 é responsável pela medição do período, em μs , enquanto que é no DMA 512P que se situa a célula de medida do tubo virante onde se condiciona o líquido a uma determinada pressão e temperatura. Este tipo de célula de alta pressão é indicado para temperaturas compreendidas entre 253,15K e os 423,15K e pressões desde 0,1 MPa a 60 MPa [30]. No interior da célula de alta pressão existe um tubo oco em forma de U, rodeado por uma parede dupla para garantir o isolamento das vibrações. Este tubo em forma de U é então sujeito a vibrações, segundo um determinado período de vibração. Existe uma relação entre a massa volúmica, ρ , do corpo vibrante e o período de vibração deste, através da equação:

$$\rho = A\tau^2 - B \quad (1)$$

Onde A e B são parâmetros que serão mencionados na secção seguinte.

Foi adicionado também uma fita elétrica que se enrolou à volta do *buffer*(10) com o propósito de aumentar a temperatura no mesmo de maneira a baixar a viscosidade dos líquidos para facilitar a sua introdução na tubagem.

O procedimento experimental envolvia a inserção do líquido na válvula V1 com a ajuda de uma seringa descartável (4), se a viscosidade do líquido fosse elevada era utilizada a fita para facilitar a inserção do mesmo. Com a tubagem preenchida na totalidade pelo líquido, cerca de 6 ml de líquido, inicia-se então a fase de aquecimento para a temperatura pretendida com a utilização do banho termostático (1). Após estabilização da mesma e do período lido no densímetro (2) começa-se o registo dos valores no computador (9). Depois de obtidos cerca de dois valores de período idênticos ($\pm 5 \times 10^{-6}$) pára-se o registo e faz-se variar a pressão para o valor pretendido com a ajuda do pistão hidráulico (5), após a estabilização do período inicia-se de novo o registo. Este processo é feito com o aumento da pressão e também com a sua diminuição de maneira a obter valores reprodutíveis e desejados. Após o varrimento de todos os pontos da temperatura altera-se a mesma com a ajuda do banho termostático (1) e repete-se o procedimento.

Entre medições de fluidos diferentes é feita uma lavagem da tubagem com acetona e etanol, posteriormente a tubagem é seca com azoto e aspirada com uma bomba de vácuo durante cerca de duas horas.

2.2.2. Calibração

Para iniciar a calibração selecionaram-se os intervalos de temperatura e pressão aos quais se iriam realizar as medições de acordo com os dados disponíveis e com as limitações do equipamento e dos fluidos de calibração mais comuns. Selecionaram-se temperaturas entre 283,15K e 343,15K com um intervalo de 5K entre cada temperatura, e pressões compreendidas entre 0,1MPa e os 40MPa. Para a pressão, a distribuição dos pontos não foi tão simples como se sucedeu para a temperatura, pois a pressões inferiores a 10MPa o medidor de pressão (7) torna-se muito instável, e visto sendo impossível recriar condições estáveis de pressão optou-se por um maior espaçamento nas pressões mais baixas. Selecionaram-se valores de pressão de 0,1;10;15;20;25;30 e 35 MPa.

Na literatura encontram-se disponíveis vários métodos de calibração os propostos por *Piñeiro et al.* [31], *Lagourette et al.* [5] e *Castro et al.* [4]. Analisando os vários métodos constatou-se que nas metodologias indicadas por *Piñeiro et al.* como por *Lagourette et al.* A calibração recorria apenas a um líquido de calibração, o que restringe desde já a gama de massa volúmica para a qual os coeficientes do método são válidos. Selecionou-se então o método proposto por *Castro et al* [4]. pois utiliza no mínimo dois líquidos de calibração.

Para implementar este método utilizou-se então a água e o tolueno como líquidos de calibração, devido à facilidade da sua aquisição, ao elevado grau de pureza ao qual estas substâncias se podem obter e principalmente à quantidade de valores de massa volúmica de grande rigor existentes na literatura para intervalos amplos de pressão e temperatura.

A equação fundamental (1) onde τ , o período, deriva da seguinte equação:

$$\tau = 2\pi \left(\frac{M_0 + \rho V}{K} \right)^{1/2} \quad (2)$$

onde m_0 é a massa da célula vazia, V o seu volume e K o coeficiente de rigidez.

As constantes A e B , são, respetivamente:

$$A = \frac{K}{4\pi^2 V} \quad (3)$$

$$B = \frac{M_0}{V} \quad (4)$$

Substituindo as equações (3) e (4) em (1) obtém-se:

$$\rho = \frac{M_0}{V} \left(\frac{\tau^2}{\tau_0^2} - 1 \right) = B \left(\frac{\tau^2}{\tau_0^2} - 1 \right) \quad (5)$$

onde τ_0 é:

$$\tau_0 = 2\pi \left(\frac{M_0}{K} \right)^{1/2} \quad (6)$$

A equação (5) pode ser aplicada a dois líquidos de calibração, neste caso água e tolueno tomados como referência, cujos valores de massa volúmica, $\rho_{1,ref}$ e $\rho_{2,ref}$ respectivamente, são conhecidos com precisão em função da pressão e da temperatura. As duas equações assim obtidas permitem eliminar o parâmetro B obtendo-se uma nova equação que tem como único parâmetro desconhecido τ_0 , vindo:

$$\tau_{0,calc} = \left(\frac{\rho_{1,ref}\tau_2^2 - \rho_{2,ref}\tau_1^2}{\rho_{1,ref} - \rho_{2,ref}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Importante será dizer que os valores de massa volúmica de referência utilizados para os dois fluidos de calibração, água e tolueno, foram retirados do *NIST (National Institute of Standards and Technology)*, utilizando, porém, plataformas distintas. Os valores de referência da água foram obtidos com a ajuda de um software disponibilizado de forma gratuita pelo *NIST, RefpropMini* [32] com o respetivo *Add-In* para o *Excel*, que permitia obter valores de massa volúmica iguais aos disponibilizados em Tabelas do *NIST* mas para as temperaturas e pressões desejadas, tal é necessário pois nunca as temperaturas e pressões são exatamente iguais entre cada medição. Contudo para o tolueno a mesma plataforma já não continha esses dados, por isso, retiraram-se dados T, P, ρ de Tabelas existentes na base de dados do *NIST* [33] através de isotérmicas onde se faz variar a pressão nos intervalos e valores pretendidos. Procedeu-se de forma a realizar interpolações numa superfície T, P, ρ a calcular, para posteriormente se determinar o valor de ρ para temperaturas e pressões efetivas vigentes na célula de medida. Este procedimento foi necessário pois duas medições consecutivas não se encontravam nas mesmas condições de temperatura e pressão, havendo desvios algo significativo.

Para construir a superfície T, P, ρ do tolueno foram então retirados os valores do *NIST* [33] e introduzidos numa ferramenta do *Matlab, cftool*, que cria uma superfície continua capaz de devolver um valor de massa volúmica consoante a temperatura e pressão pretendida. Para esta ferramenta produzir a superfície é necessário escolher o tipo de interpolação. Após várias

tentativas chegou-se à conclusão que o tipo de interpolação mais adequado seria uma interpolação polinomial de 4º grau às duas variáveis (T e P), e com elementos mistos. O método de interpolação utiliza o polinômio:

$$\begin{aligned} \rho(T, P) = & p00 + p10 * T + p01 * P + p20 * T^2 + p11 * T * P \\ & + p02 * P^2 + p30 * T^3 + p21 * T^2 * P + p12 * T * P^2 \\ & + p03 * P^3 + p40 * T^4 + p31 * T^3 * P + p22 * T^2 \\ & * P^2 + p13 * T * P^3 + p04 * P^4 \end{aligned} \quad (8)$$

onde coeficientes p_{ij} são apresentados na Tabela 2.2:

Tabela 2.2- Coeficientes da interpolação polinomial de 4º grau às duas variáveis para a superfície $\rho(T, P)$ do tolueno.

$p00(\text{kg.m}^{-3})$	1181,325	$p02(\text{kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-2})$	$-8,522 \times 10^{-5}$
$p10(\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-1})$	-1,437	$p30(\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-3})$	$-2,948 \times 10^{-6}$
$p01(\text{kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1})$	$1,990 \times 10^{-3}$	$p21(\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-2}.\text{MPa}^{-1})$	$-1,500 \times 10^{-6}$
$p20(\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-2})$	$2,050 \times 10^{-3}$	$p12(\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-1}.\text{MPa}^{-2})$	$8,158 \times 10^{-7}$
$p11(\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-1}.\text{MPa}^{-1})$	$3,692 \times 10^{-4}$	$p03(\text{kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-3})$	$-8,125 \times 10^{-8}$

Tabela 2.3(continuação)- Coeficientes da interpolação polinomial de 4º grau às duas variáveis para a $\rho(T, P)$ do tolueno.

$p40(\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-4})$	$6,385 \times 10^{-10}$
$p31(\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-3}.\text{MPa}^{-1})$	$3,806 \times 10^{-8}$
$p22(\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-2}.\text{MPa}^{-2})$	$-2,198 \times 10^{-9}$
$p13(\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-1}.\text{MPa}^{-3})$	$3,761 \times 10^{-10}$
$p04(\text{kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-4})$	$-1,974 \times 10^{-11}$

Para esta interpolação foi obtido um coeficiente de determinação (R^2) de 0,999, com uma soma dos quadrados residuais de $0,172 \text{ kg.m}^{-3}$.

Na figura 2.2 apresenta-se a superfície $\rho(T, P)$ do tolueno determinada a partir da equação (8) e compara-se com valores de massa volúmica em condições isotérmicas retirados do *NIST* [33].

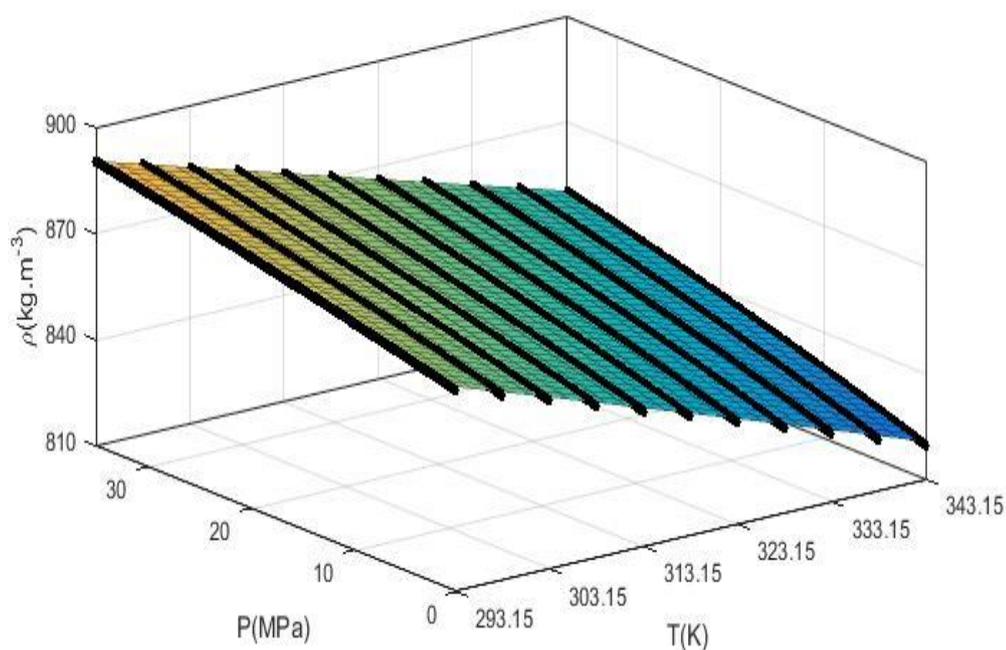


Figura 2.2- Representação da superfície $\rho(T, P)$ obtida a partir da equação (8) e dos valores da massa volúmica ao longo de isotérmicas de referência para o tolueno.

Como se pode observar na figura anterior existe uma concordância excelente entre os valores de massa volúmica de referência e o polinómio da equação (8) sendo o erro absoluto máximo de $0,039 \text{ kg/m}^3$.

Voltando ao processo de calibração, com os valores de $\rho_{1,ref}$ e $\rho_{2,ref}$ para as pressões e temperaturas seleccionadas e com os valores de τ medidos para a água e tolueno é possível calcular τ_0 a partir da equação (7). Com estes valores efetua-se uma regressão quadrática de τ_0 em função da temperatura:

$$\tau_0(T) = aT^2 + bT + c \quad (9)$$

onde a , b e c são parâmetros a determinar por ajustamento.

De seguida efetua-se o calculo do parâmetro B da equação (5) para cada pressão e temperatura utilizando os valores de τ_1 e $\rho_{1,ref}$ correspondentes à água. Após se obter esse parâmetro faz-se uma superfície do tipo T, P, B e constrói-se uma interpolação do tipo:

Os valores de B para as várias condições de temperatura e pressão foram ajustados a uma equação polinomial do tipo:

$$B = \sum_{j=0}^2 \left(\sum_{i=0}^2 a_{ij} T^i \right) P^j \quad (10)$$

onde os coeficientes a_{ij} são obtidos por ajustamento dos mínimos quadráticos.

Desta forma obtêm-se todos os parâmetros necessários para utilizar a equação (5) na determinação do valor da massa volúmica, ρ , a uma dada pressão e temperatura para que se conhece o período.

3. Equações de Estado

Para descrever o comportamento T, P, ρ de um fluido recorre-se frequentemente a equações de estado. Equações de estado são expressões analíticas que relacionam as variáveis como pressão, temperatura e volume (ou massa volúmica). As mais conhecidas são as equações dos gases perfeitos, de Virial e as equações da família da equação de *Van der Waals*.

A equação de estado desenvolvida por *Goharshadi-Morsali-Abbaspour* (GMA) [9] tem sido frequentemente utilizada na descrição do comportamento volumétrico de líquidos iónicos [2][34]. Pode ser escrita como:

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

Onde $z = \frac{PV_m}{RT}$, é o fator de compressibilidade, V_m o volume molar e ρ_m a massa volúmica molar.

Os parâmetros $A(T)$ e $B(T)$ são:

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

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

Na manipulação numérica da equação GMA foi utilizada uma plataforma em *JavaScript* onde é necessário introduzir os valores de ρ (kg.m⁻³), T (K), P (MPa), o número de pontos utilizados, n_p , e o peso molecular, M_w (g.mol⁻¹). A plataforma converte o valor de ρ (kg.m⁻³) em ρ_m (mol.dm⁻³) e calcula o valor de $2(z - 1)V_m^3$, sabendo que para uma determinada temperatura a relação entre $2(z - 1)V_m^3$ e ρ_m é linear, a plataforma vai utilizar o método dos mínimos quadrados para fazer a regressão e obter os parâmetros A_0, A_1, A_2, B_0, B_1 e B_2 . Com estes parâmetros calculam-se valores finais $2(z - 1)V_m^3$ e daqui resulta o valor da massa volúmica calculada através da equação (14) e posteriormente um ρ_{novo} .

$$\rho_{m,calc} = \frac{2(z - 1)V_m^3 - A(T)}{B(T)} \quad (14)$$

$$\rho_{calc} = \frac{\rho_{m,calc}}{M_w} \quad (15)$$

4. Resultados e Discussão

Nesta parte do trabalho serão apresentados os resultados obtidos na calibração do densímetro, os valores determinados para a água e tolueno e para os líquidos iônicos. Serão igualmente apresentados os resultados da modelação da massa volúmica com a equação de estado GMA.

4.1. Calibração

Como foi anteriormente mencionado utilizaram-se a água e o tolueno como fluidos de calibração. Os valores do período da água para as várias isóbaras mostravam um súbito degrau (aumento) a partir da temperatura de 318,15K como se ilustra na figura a baixo. Embora não se tenha encontrado uma justificação bem fundamentada para esta ocorrência a explicação pode estar no facto de terem sido montados novos anéis de isolamento (O-rings) o que obrigou à desmontagem do corpo de aço do DMA 512P que contem a célula de medida. Este problema não foi verificado para o tolueno dado que as medições foram efetuadas antes da referida intervenção.

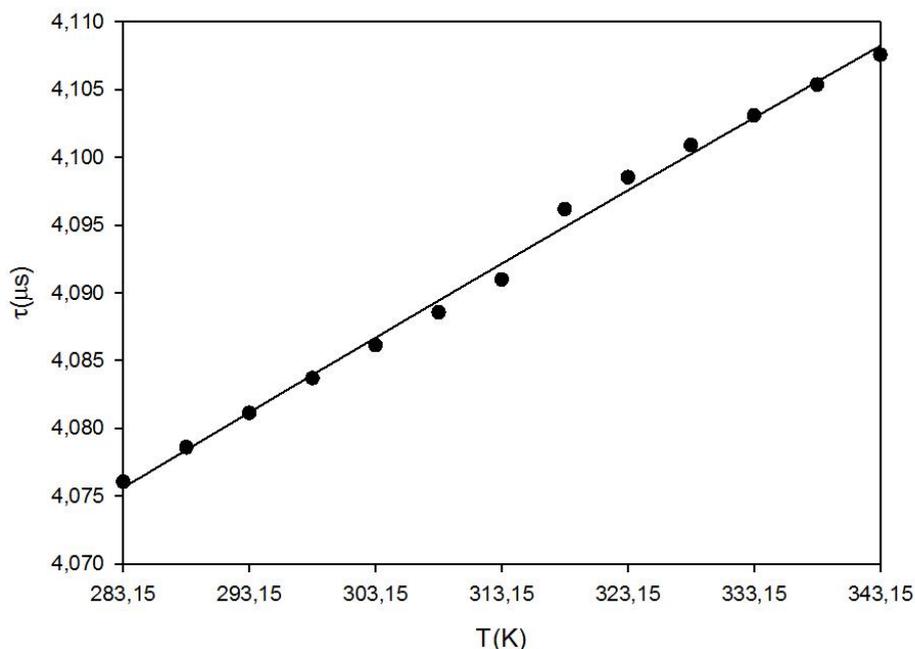


Figura 4.1- Andamento do período em função da temperatura à pressão, $P=0,1\text{MPa}$ para a água.

Para minimizar este erro efetuaram-se regressões quadráticas aos valores de τ da água em função da temperatura, . Nestas regressões obteve-se sempre uma boa aproximação do valor original pois o coeficiente de determinação nunca foi inferior a 0,995. Como se pode ver na Tabela II.1 dos anexos a diferença entre o valor de τ (obtido) e o valor de τ_{reg} (calculado através da regressão) é mínima mas é o suficiente para amenizar o desvio causado.

Na Tabela seguinte estão os valores para a temperatura de 283,15K do período obtido para o tolueno, os valores do período foram obtidos como foi anteriormente referido, os valores de referência para a massa volúmica dos dois líquidos e os valores $\tau_{0,calc}$ através da equação (7).

Tabela 4.1-Valores de referência de massa volúmica, ρ , para a água e o tolueno e os respetivos valores de τ e $\tau_{0,calc}$ apenas para a temperatura de 283,15K.

T ₁ (K)	P ₁ (MPa)	$\tau_{1,reg}$ (μ s)	$\rho_{1,ref}$ (kg.m ⁻³)	T ₂ (K)	P ₂ (MPa)	τ_2 (μ s)	$\rho_{2,ref}$ (kg.m ⁻³)	$\tau_{0,calc}$
283,13	0,2	4,076061	999,730	283,18	0,2	4,050952	876,183	3,871526
283,15	10,0	4,077184	1004,384	283,14	10,0	4,052499	883,101	3,871398
283,15	15,0	4,077753	1006,715	283,11	15,0	4,053267	886,448	3,871469
283,14	20,0	4,078310	1009,015	283,15	20,1	4,054018	889,617	3,871677
283,12	25,0	4,078860	1011,283	283,11	25,1	4,054707	892,746	3,871491
283,14	30,0	4,079422	1013,550	283,12	30,0	4,055387	895,691	3,871395
283,10	35,0	4,079975	1015,786	283,14	35,0	4,056088	898,596	3,871612

Para outros valores de temperatura os resultados são dados em anexo.

Com estes valores de $\tau_{0,calc}$ realizou-se a regressão quadrática para cada pressão, obtendo-se então sete regressões, pois as condições de operação envolviam este número de pressões diferentes onde $\tau_{0,calc}$ vem dado em função da temperatura. Na Tabela 4.2 estão disponíveis os parâmetros obtidos para cada pressão bem como os coeficientes de determinação de cada regressão.

Tabela 4.2- Coeficientes da regressão quadrática de acordo com a equação (9) e o coeficiente de determinação.

P(MPa)	a (μ s.K ⁻²)	b (μ s.K ⁻¹)	c (μ s)	R ²
0,1	2,047 x10 ⁻⁷	8,396 x10 ⁻⁶	3,853	0,992
10	4,829 x10 ⁻⁷	-1,726 x10 ⁻⁴	3,882	0,993
15	1,491 x10 ⁻⁷	2,873 x10 ⁻⁵	3,852	0,994
20	3,367 x10 ⁻⁷	-9,620 x10 ⁻⁵	3,872	0,992
25	1,999 x10 ⁻⁷	-1,303 x10 ⁻⁵	3,859	0,986
30	-7,934 x10 ⁻⁷	1,131 x10 ⁻⁴	3,840	0,989
35	6,519 x10 ⁻⁷	5,900 x10 ⁻⁵	3,850	0,984

O procedimento da calibração prosseguiu com a determinação dos valores do parâmetro B obtidos através da equação (5) para a água e para cada pressão e temperatura, que são dados também em anexo.

Conclui-se que a equação geral (10) traduzindo o andamento de B com T e P podia ser escrita na forma simplificada:

$$B = d + eT + fP \quad (16)$$

onde os parâmetros d , e e f . A equação (16) traduz com rigor suficiente as variações.

Posteriormente obtiveram-se os valores do parâmetro B através da equação (5) para cada pressão e temperatura e fez se um ajuste de acordo com a equação (16).

Os parâmetros presentes na seguinte Tabela são o resultado do ajuste a B .

Tabela 4.3- Coeficientes da regressão para obter o parâmetro B .

$d(\text{kg.m}^{-3})$	$e(\text{kg.m}^{-3}.\text{K}^{-1})$	$f(\text{kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1})$	R^2	$\sigma(\text{kg.m}^{-3})$
14951,038	-20,161	-1,347	0,999	14,343

Como se utilizaram os dois fluidos de calibração e apenas os valores correspondentes á água foram utilizados para cálculo do parâmetro fez-se uma análise à qualidade da calibração, ou seja, verificou-se se os valores de massa volúmica obtidos com o tolueno eram de facto próximos ao seu valor de referência. Como se pode ver na Tabela II.4, no anexo II, os valores obtidos são muito próximos dos valores de referência com um erro absoluto máximo de 0,353%.

Na figura 4.2 apresentam-se os desvios percentuais da massa volúmica entre os valores de referência e os determinados pelo método de calibração com a equação (5) para o tolueno e a água.

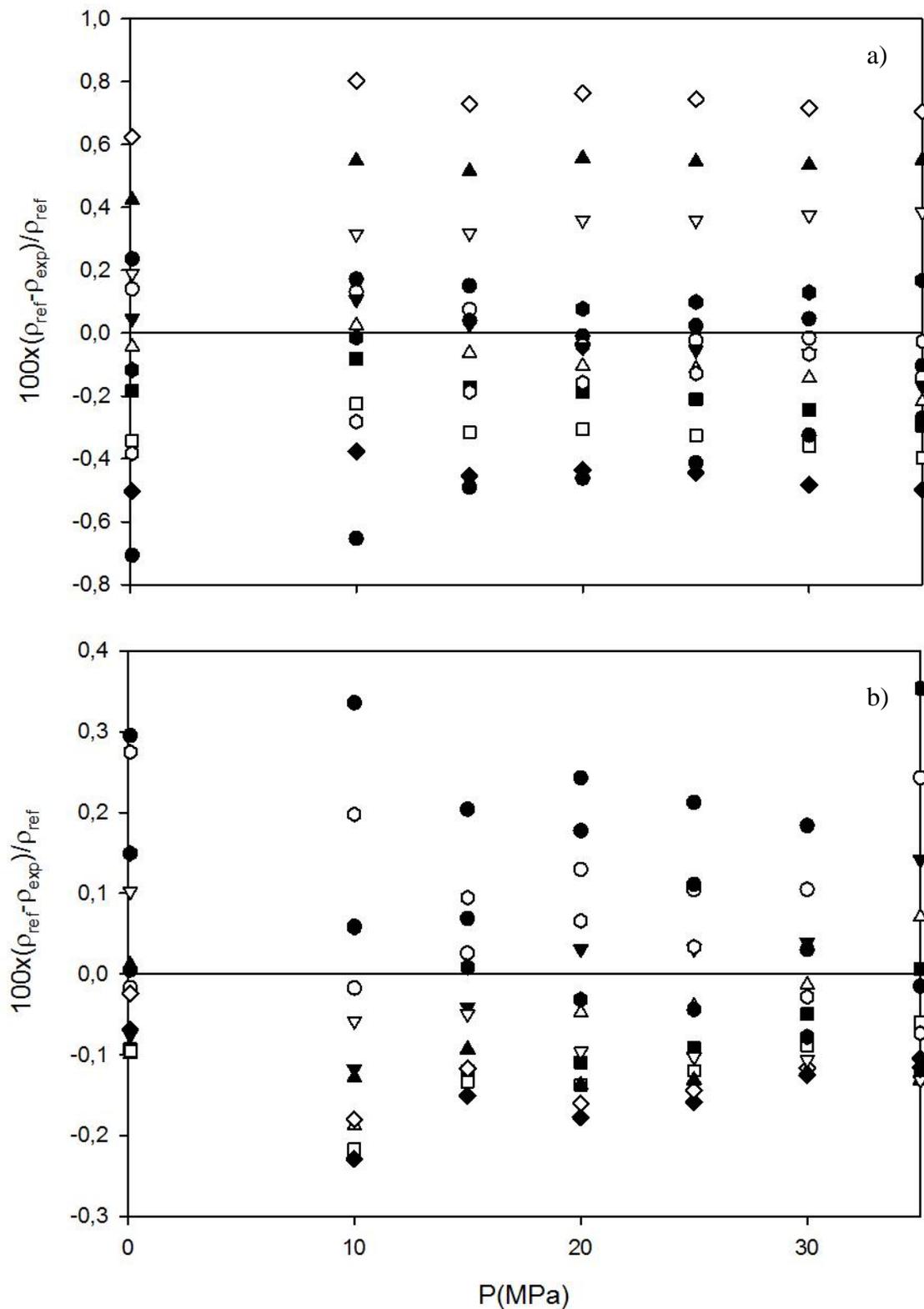


Figura 4.2- Desvios percentuais entre a massa volúmica obtida e os valores de referência para a água, a), e tolueno, b), onde as temperaturas são: ● -283,15K; ○ -288,15K; ▼ -293,15K; △ -298,15K; ■ -303,15K; □ -308,15K; ◆ -313,15K; ◇ -318,15K; ▲ -323,15K; ▽ -328,15K; ● -333,15K; ● -338,15K; ○ -343,15K.

4.2. Determinação do erro da calibração

. Dada uma relação entre umas propriedades/quantidades medidas x_i (variáveis de entrada) e o valor de uma medição y (variável de saída) do tipo:

$$y = f(x_i) \quad (17)$$

A incerteza combinada de y , $u(y)$ referida em *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements* [35] e em *Erros Experimentais- uma abordagem pedagógica- Parte II* [36] é dada por:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\delta f}{\delta x_i} \frac{\delta f}{\delta x_j} u(x_i, x_j) \quad (18)$$

onde na equação (18) df/dx_i e df/dx_j são os coeficientes de sensibilidade, aplicando esta equação geral à equação (5) resulta:

$$\begin{aligned} u^2(\rho) = & \left(\frac{\tau^2}{\tau_0^2} - 1 \right)^2 u^2(B) + \left(\frac{2B\tau}{\tau_0^2} \right)^2 \left[u^2(\tau) + \frac{\tau^2}{\tau_0^2} u^2(\tau_0) \right] \\ & - 2 \left(\frac{\tau^2}{\tau_0^2} - 1 \right) \left(\frac{2B\tau^2}{\tau_0^3} \right) u(B)u(\tau_0) + \left(\frac{\delta\rho}{\delta T} \right)_P^2 u^2(T) \\ & + \left(\frac{\delta\rho}{\delta P} \right)_T^2 u^2(P) \end{aligned} \quad (19)$$

onde os coeficientes são:

Tabela 4.4- Coeficientes de incerteza experimentais e calculados para os equipamentos e para as regressões.

$u(B)(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$u(\tau)(\mu\text{s})$	$u(\tau_0)(\mu\text{s})$	$u(T)(\text{K})$	$u(P)(\text{MPa})$
$\pm 14,344$	$\pm 5 \times 10^{-6}$	$\pm 2,562 \times 10^{-4}$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$

Resolvendo a equação para a amplitude de pressões e temperaturas estudadas estimou-se um desvio médio de $\pm 0,45 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Podendo assim dizer-se que os valores obtidos através desta calibração são de um grau de confiança elevado.

4.3. Determinação da Massa volúmica

4.3.1. Propionato de etiletanolamónio [E2HEAPr]

Com os valores de temperatura e pressão à qual se fizeram as medições do período é possível calcular os parâmetros da equação (5), sendo o parâmetro B calculado com a equação (16) e com os coeficientes presentes na Tabela 4.5, já o parâmetro τ_0 foi calculado com a equação (9) e com os parâmetros presentes na Tabela 4.2. A título exemplificativo apresenta-se a seguir os valores para a temperatura de 298,15K. Os restantes dos valores determinados encontram-se no anexo III, na Tabela III.1. Na figura 4.3 está representada a superfície da massa volúmica em função da temperatura e pressão.

Tabela 4.5- Valores experimentais para [E2HEA][Pr] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o final cálculo de ρ para a temperatura de 298,15K

$T(K)$	$P(MPa)$	$\tau(\mu s)$	$\tau_0(\mu s)$	$B(kg.m^{-3})$	$\rho(kg.m^{-3})$
298,16	0,2	4,095054	3,873493	8939,538	1051,917
298,15	10,0	4,096136	3,873227	8926,473	1057,026
298,14	15,0	4,096672	3,873335	8919,975	1058,312
298,16	20,0	4,097192	3,873362	8912,816	1059,852
298,15	25,0	4,097714	3,873318	8906,251	1061,836
298,14	30,0	4,098210	3,873307	8899,703	1063,528
298,15	35,0	4,098707	3,873402	8892,751	1064,619

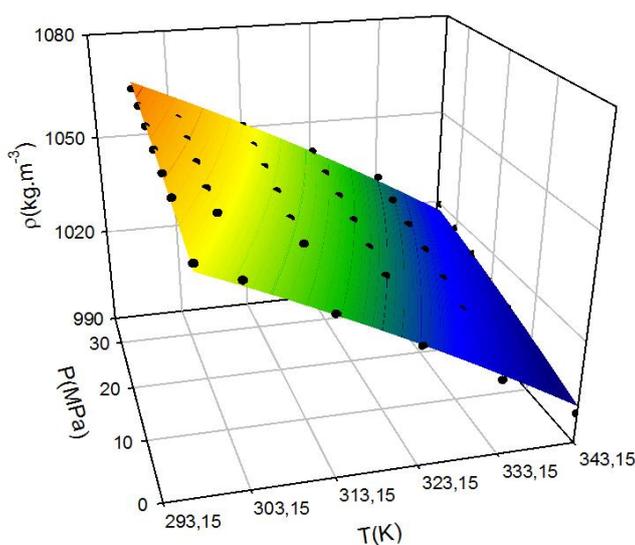


Figura 4.3- Representação gráfica da superfície $f(T, P, \rho)$ com os pontos experimentais para o [E2HEA][Pr].

4.3.2. Propionato de etanolamônio [HEA][Pr]

Mais uma vez, após o cálculo dos parâmetros B , para cada pressão e temperatura, e de τ_0 para cada temperatura é possível calcular o ρ através da expressão (5). A título exemplificativo apresenta-se a seguir os valores para a temperatura de 298,15K. Os restantes valores determinados encontram-se no anexo III, Tabela III.3. Na figura 4.4 está representada a superfície da massa volúmica em função da temperatura e pressão.

Tabela 4.6- Valores experimentais para [HEA][Pr] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o final cálculo de ρ para a temperatura de 298,15K.

$T(K)$	$P(MPa)$	$\tau(\mu s)$	$\tau_0(\mu s)$	$B(kg.m^{-3})$	$\rho(kg.m^{-3})$
298,16	0,2	4,109198	3,873493	8939,526	1121,05
298,08	10,0	4,110261	3,873483	8927,920	1124,85
298,11	15,0	4,110727	3,873222	8920,565	1127,56
298,15	20,0	4,111183	3,873336	8913,011	1128,24
298,15	25,0	4,111631	3,873361	8906,282	1129,44
298,10	30,0	4,112072	3,873313	8900,657	1131,13
298,13	35,0	4,112533	3,873305	8893,154	1132,46

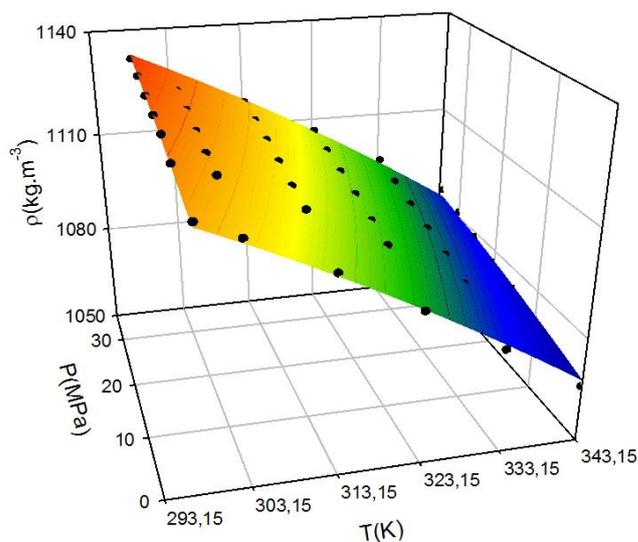


Figura 4.4- Representação gráfica da superfície $f(T, P, \rho)$ com os pontos experimentais para o [HEA][Pr].

4.3.3. Dietilfosfato de tributiletilfosfônio [P_{4,4,4,2}][DEP]

Depois de efetuados os cálculos para os parâmetros B , para cada pressão e temperatura, e de τ_0 para cada temperatura pode-se calcular a massa volúmica através da expressão (5). Na Tabela 4.7 estão os valores experimentais, os parâmetros B e τ_0 calculados bem como os valores de ρ calculados para a temperatura de 298,15K. Os restantes valores para outra temperaturas encontram-se no anexo III, na Tabela III.5. Na figura 4.5 está representada a superfície da massa volúmica em função da temperatura e pressão.

Tabela 4.7- Valores experimentais para [P_{4,4,4,2}][DEP] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o final cálculo de ρ para a temperatura de 298,15K

$T(K)$	$P(MPa)$	$\tau(\mu s)$	$\tau_0(\mu s)$	$B(kg.m^{-3})$	$\rho(kg.m^{-3})$
298,17	0,1	4,088952	3,873495	8939,377	1022,14
298,14	10,0	4,090125	3,873226	8926,679	1027,78
298,14	15,0	4,090749	3,873335	8919,932	1029,47
298,17	20,0	4,091352	3,873363	8912,599	1031,41
298,14	25,0	4,091942	3,873317	8906,457	1033,80
298,16	30,0	4,092517	3,873309	8899,344	1035,81
298,13	35,0	4,093083	3,873400	8893,177	1037,37

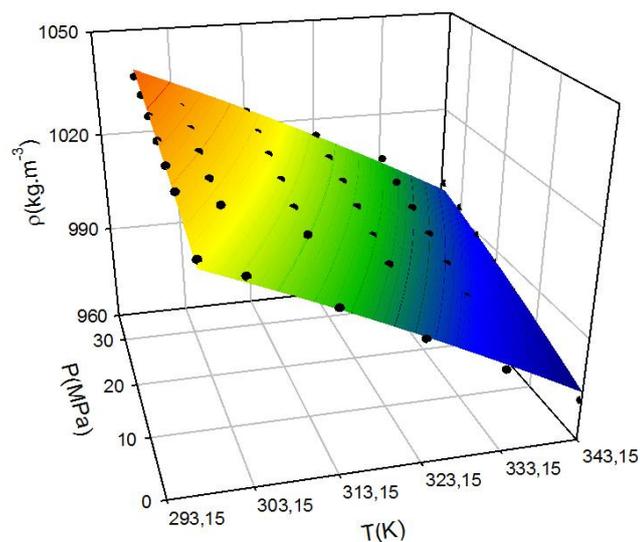


Figura 4.5- Representação gráfica da superfície $f(T,P, \rho)$ com os pontos experimentais para o [P_{4,4,4,2}][DEP].

4.4. Equações de Estado (GMA)

Neste capítulo de resultados vamos avaliar cada líquido com as equações propostas por Goharshadi-Morsali-Abbaspour. Serão apresentados os parâmetros A_0 , A_1 , A_2 , B_0 , B_1 e B_2 para cada líquido, bem como gráficos que comparam os valores experimentais aos valores obtidos pelo método GMA. De recordar que os valores foram obtidos através de um *JavaScript* fornecido pelo Prof. Abel Ferreira.

4.4.1. Propionato de etiletanolamónio [E2HEA][Pr]

Os parâmetros das equações de estado obtidos para este líquido iónico apresentam-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8- Parâmetros das equações GMA e o coeficientes do ajuste para o líquido [E2HEA][Pr].

A_0 ($\text{dm}^9 \cdot \text{mol}^{-3}$)	A_1 ($\text{MPa} \cdot \text{dm}^{12} \cdot \text{mol}^{-2}$)	A_2 ($\text{MPa} \cdot \text{dm}^{12} \cdot \text{mol}^{-2}$)	B_0 ($\text{dm}^{12} \cdot \text{mol}^{-4}$)	B_1 ($\text{MPa} \cdot \text{dm}^{15} \cdot \text{mol}^{-3}$)	B_2 ($\text{MPa} \cdot \text{dm}^{15} \cdot \text{mol}^{-3}$)
49,607	14,123	-0,029	-6,887	-1,983	0,004

Tabela 4.9(continuação)- Parâmetros das equações GMA e o coeficientes do ajuste para o líquido [E2HEA][Pr].

R^2	$\sigma_m(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
0,985	$4,401 \times 10^{-4}$

Com estes parâmetros e as equações (11),(12) e (13) é possível construir retas para cada temperatura, isotérmicas, em função da pressão.

Como se pode ver na figura 4.6 as equações GMA permitem obter uma boa aproximação aos pontos experimentais.

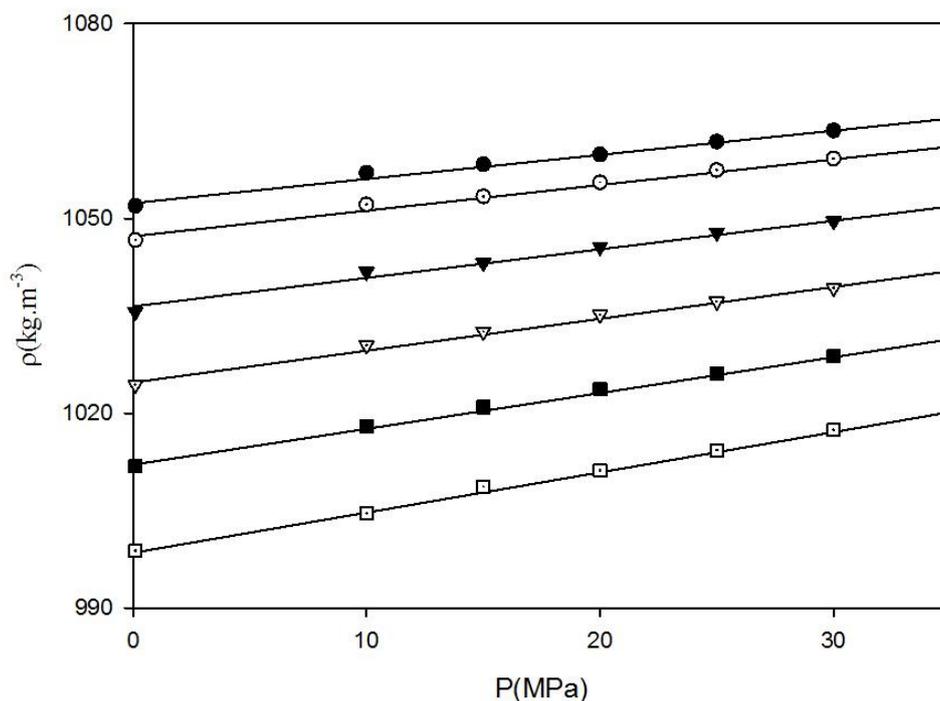


Figura 4.6- Representação dos valores experimentais: ●298,15K; ○303,15K; ▼313,15K;▽323,15K;■333,15K;□343,15K em função da pressão para o [E2HEA][Pr]

4.4.2. Propionato de etanolamônio

Os parâmetros das equações de estado obtidos para este líquido estão apresentados na Tabela Tabela 4.10. A representação dos valores experimentais e as regressões obtidas em função da pressão encontra-se na, onde se pode observar a qualidade do ajuste.

Tabela 4.10- Parâmetros das equações GMA e o coeficientes do ajuste para o líquido [HEA][Pr].

A_0 ($\text{dm}^9 \cdot \text{mol}^{-3}$)	A_1 ($\text{MPa} \cdot \text{dm}^{12} \cdot \text{mol}^{-2}$)	A_2 ($\text{MPa} \cdot \text{dm}^{12} \cdot \text{mol}^{-2}$)	B_0 ($\text{dm}^{12} \cdot \text{mol}^{-4}$)	B_1 ($\text{MPa} \cdot \text{dm}^{15} \cdot \text{mol}^{-3}$)	B_2 ($\text{MPa} \cdot \text{dm}^{15} \cdot \text{mol}^{-3}$)
29,483	7,874	-0,017	-3,305	-0,883	0,002

Tabela 4.11(continuação)- Parâmetros das equações GMA e o coeficientes do ajuste para o líquido [HEA][Pr].

R^2	$\sigma_m(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
0,994	$4,550 \times 10^{-4}$

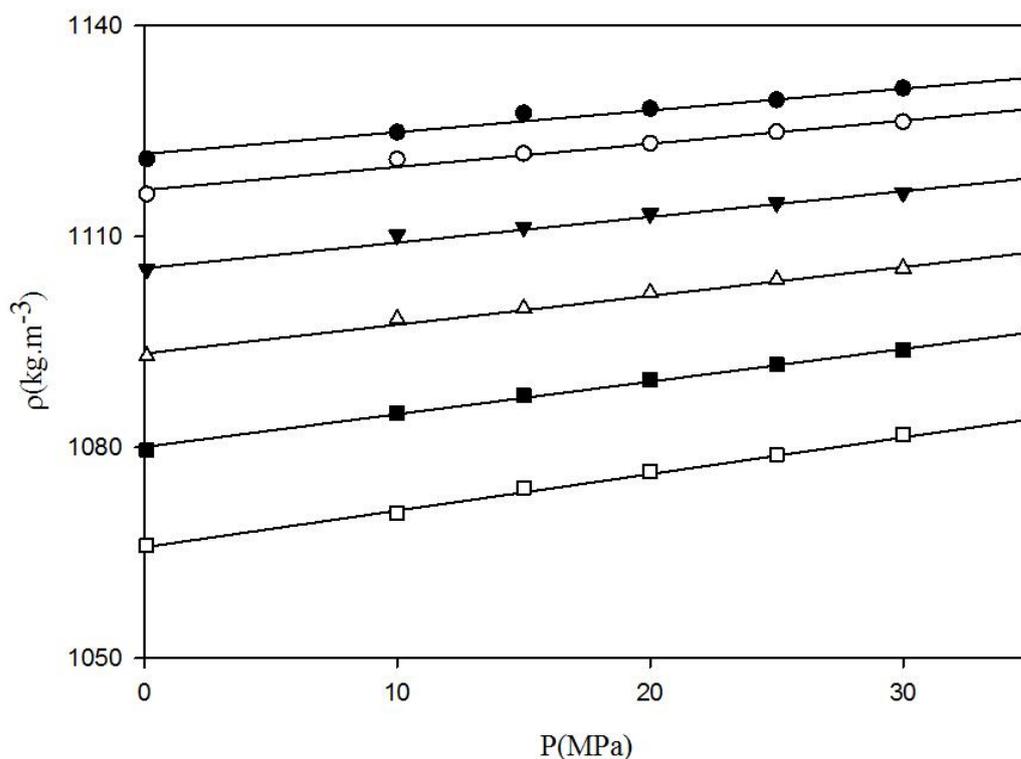


Figura 4.7- Representação dos valores experimentais: ●298,15K; ○303,15K; ▼313,15K; ▽323,15K;■333,15K;□343,15K em função da pressão para o [HEA][Pr]

4.4.3. Dietilfosfato de tributiletilfosfônio

O ajuste deste líquido, feito através das equações de estado (GMA), foi feito com os seguintes parâmetros:

Tabela 4.12- Parâmetros das equações GMA e os coeficientes do ajuste para o líquido [P_{4,4,4,2}][DEP].

A_0 (dm ⁹ .mol ⁻³)	A_1 (MPa.dm ¹² .mol ⁻²)	A_2 (MPa.dm ¹² .mol ⁻²)	B_0 (dm ¹² .mol ⁻⁴)	B_1 (MPa.dm ¹⁵ .mol ⁻³)	B_2 (MPa.dm ¹⁵ .mol ⁻³)
1512,863	415,891	-0,885	-514,522	-142,380	0,301

Tabela 4.13(continuação)- Parâmetros das equações GMA e o coeficientes do ajuste para o líquido [P_{4,4,4,2}][DEP].

R^2	σ_m (kg.m ⁻³)
0,978	1,312x10 ⁻²

Ao observar as tabelas dos coeficientes percebe-se a diferença entre os parâmetros dos ajustes feitos nos dois líquidos anteriores ([E2HEA][Pr] e [HEA][Pr]), tal deve-se à enorme diferença entre a massa molar dos dois primeiros líquidos para este, como se pode constatar na Tabela 2.1. Na estão presentes os resultados obtidos e o ajuste pelas equações de estado.

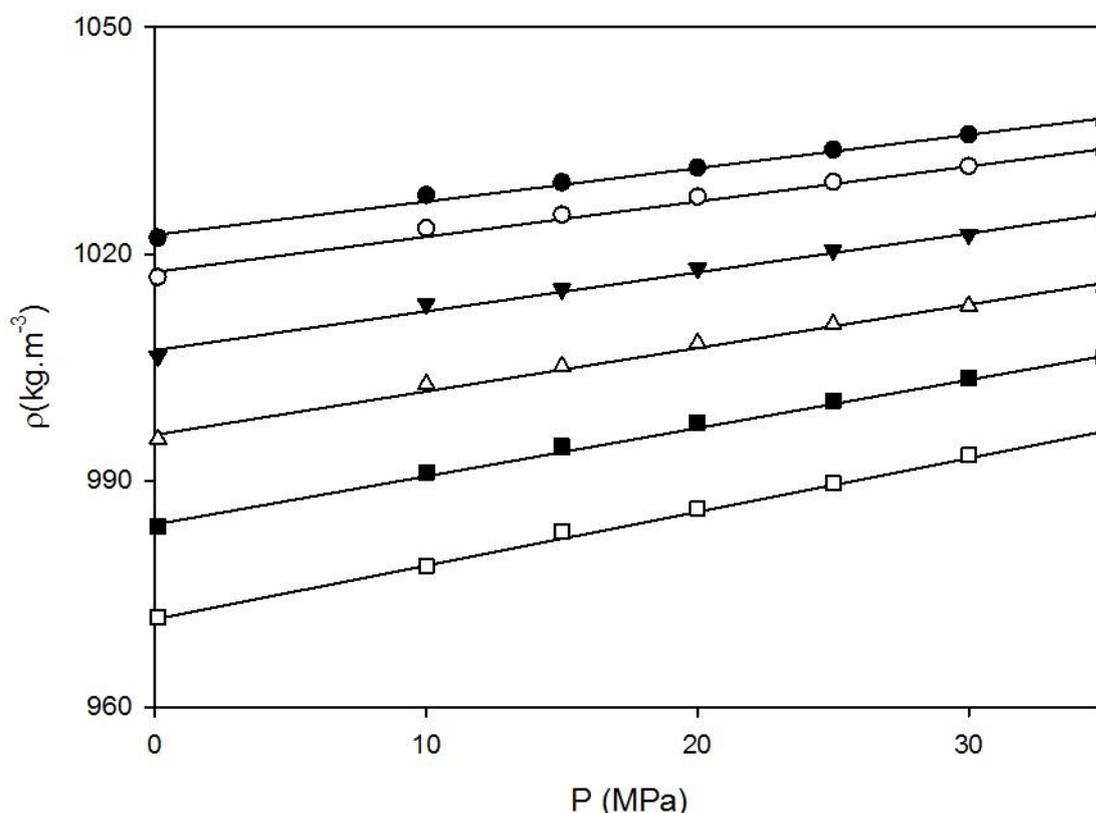


Figura 4.8- Representação dos valores experimentais: ●293,15K; ○303,15K; ▼313,15K; ▽323,15K;■333,15K;□343,15K em função da pressão para o $[P_{4,4,4,2}][DEP]$.

4.5. Comparação de massa volúmicas de líquidos semelhantes

Neste ponto vão ser comparados líquidos presentes no estudo [2] com os líquidos que se estudaram durante esta dissertação. Nesse estudo foram determinadas as massa volúmicas de três LIs, propionato de metiletanolamónio amónio $[M2HEA][Pr]$, pentanoato de metiletanolamónio $[M2HEA][P]$ e o butirato de metiletanolamónio $[M2HEA][B]$.

Como existem semelhanças entre os amónios deste estudo ($[HEA][Pr]$ e $[E2HEA][Pr]$) e os amónio apresentados pelo estudo [2] compararam-se então os efeitos da existência de um grupo substituinte no catião. Como é possível ver na figura 4.9 entre a), b) e c) as diferenças são a adição sucessiva de um grupo metilo.

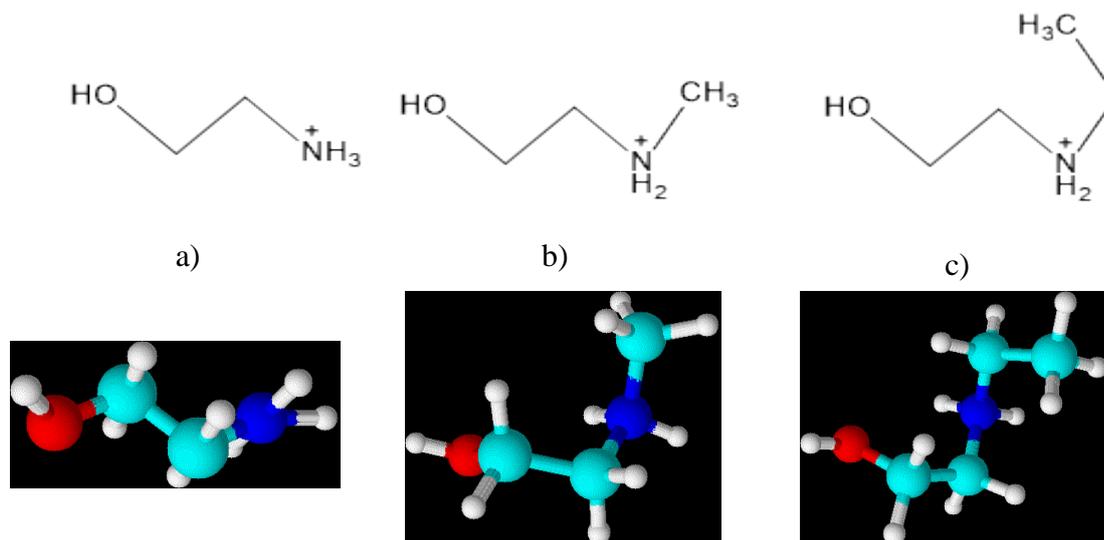


Figura 4.9- Representação das estruturas bidimensionais e tridimensionais dos iões [HEA]⁺a), [M2HEA]⁺ b), [E2HEA]⁺ c).

De maneira a facilitar a compreensão do efeito deste grupo na massa volúmica optou-se por demonstrar graficamente esse efeito apenas para a uma pressão.

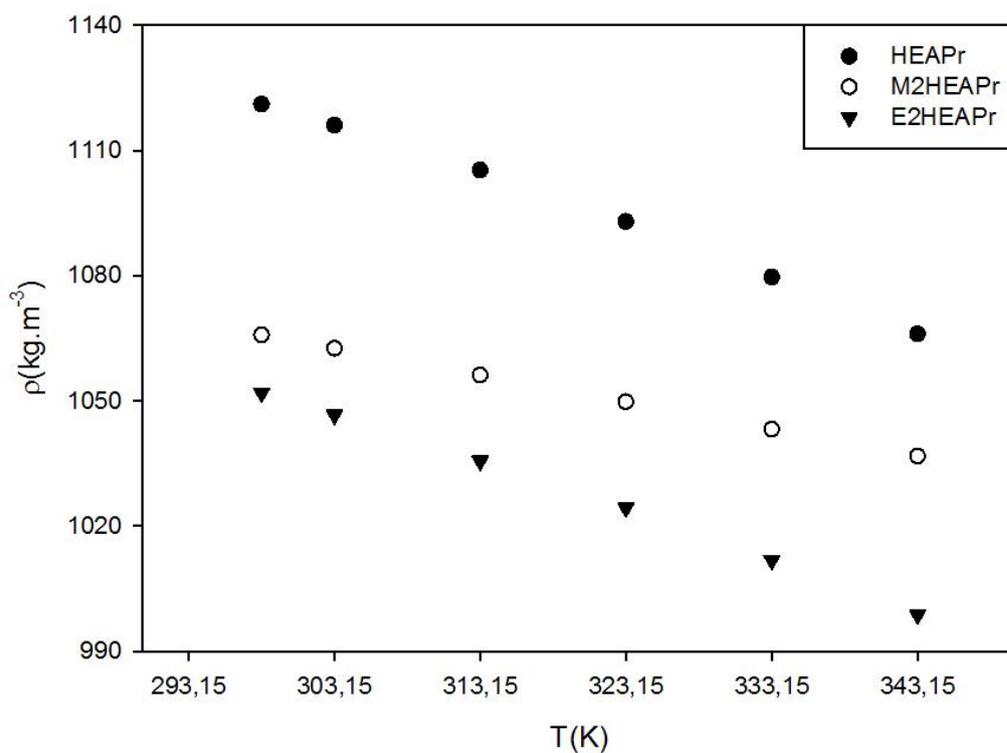


Figura 4.10- Representação gráfica da massa volúmica em função da temperatura 0,1MPa, para os três LIs, [HEA][Pr], [M2HEA][Pr], [E2HEA][Pr]

Como é possível verificar na figura 4.10 pode-se obter uma relação entre a presença de grupos metilo e a massa volúmica. Ao adicionar um grupo metilo ao catião [HEA]⁺ a sua massa volúmica diminui consideravelmente, tal pode dever-se a mudanças nas interações intermoleculares do tipo de *Van der Waals*, que aumentam assim os espaços entre as moléculas, também se pode dever a forças denominadas de forças de Coulomb que existem entre os vários grupos que constituem os iões, que ao adicionar um novo grupo metilo se reorganizam de uma nova forma podendo assim levar a uma massa volúmica maior e também é possível que hajam impedimentos estéreos que não permitam um maior empacotamento dos iões. Adicionando outro grupo metilo, ou seja, ficando com um grupo etilo a massa volúmica diminui ainda mais, contudo não diminui tanto como no primeiro grupo. Em suma, a adição de grupos metilo ao catião [HEA]⁺ faz diminuir a massa volúmica do líquido iónico, sendo que por ordem decrescente de massa volúmicas temos, [HEA][Pr]>[M2HEA][Pr]>[E2HEA][Pr].

4.6. Correlações entre os parâmetros GMA

Neste ponto tem-se como objetivo verificar se os parâmetros das equações de estado de vários LIs se podem correlacionar[10], tal como fora mencionado anteriormente estudos existentes provam que os parâmetros A_1 , A_2 , B_0 , B_1 e B_2 estão fortemente relacionados com A_0 , por isso como se demonstram nas seguintes figuras tentou-se verificar isso, recolheram-se parâmetros de outros LIs [M2HEA][Pr], [M2HEA][B] e [M2HEA][P][2]. Os parâmetros das equações de estado dos LIs estão disponíveis na Tabela 4.10.

Tabela 4.14- Parâmetros das equações de estado GMA para os LIs

	A_0 ($dm^9.mol^{-3}$)	A_1 ($MPa.dm^{12}.mol^{-2}$)	A_2 ($MPa.dm^{12}.mol^{-2}$)	B_0 ($dm^{12}.mol^{-4}$)	B_1 ($MPa.dm^{15}.mol^{-3}$)	B_2 ($MPa.dm^{15}.mol^{-3}$)
[E2HEA][Pr]	49,607	14,124	-0,029	-6,887	-1,983	0,004
[HEA][Pr]	29,483	7,874	-0,017	-3,305	-0,883	0,002
[M2HEA][Pr]	3,915	2,237	-0,002	-0,463	-0,277	0,00026
[M2HEA][B]	3,825	2,923	-0,002	-0,321	-0,372	0,00015
[M2HEA][P]	2,966	3,603	-0,001	-0,007	-0,480	-0,00007

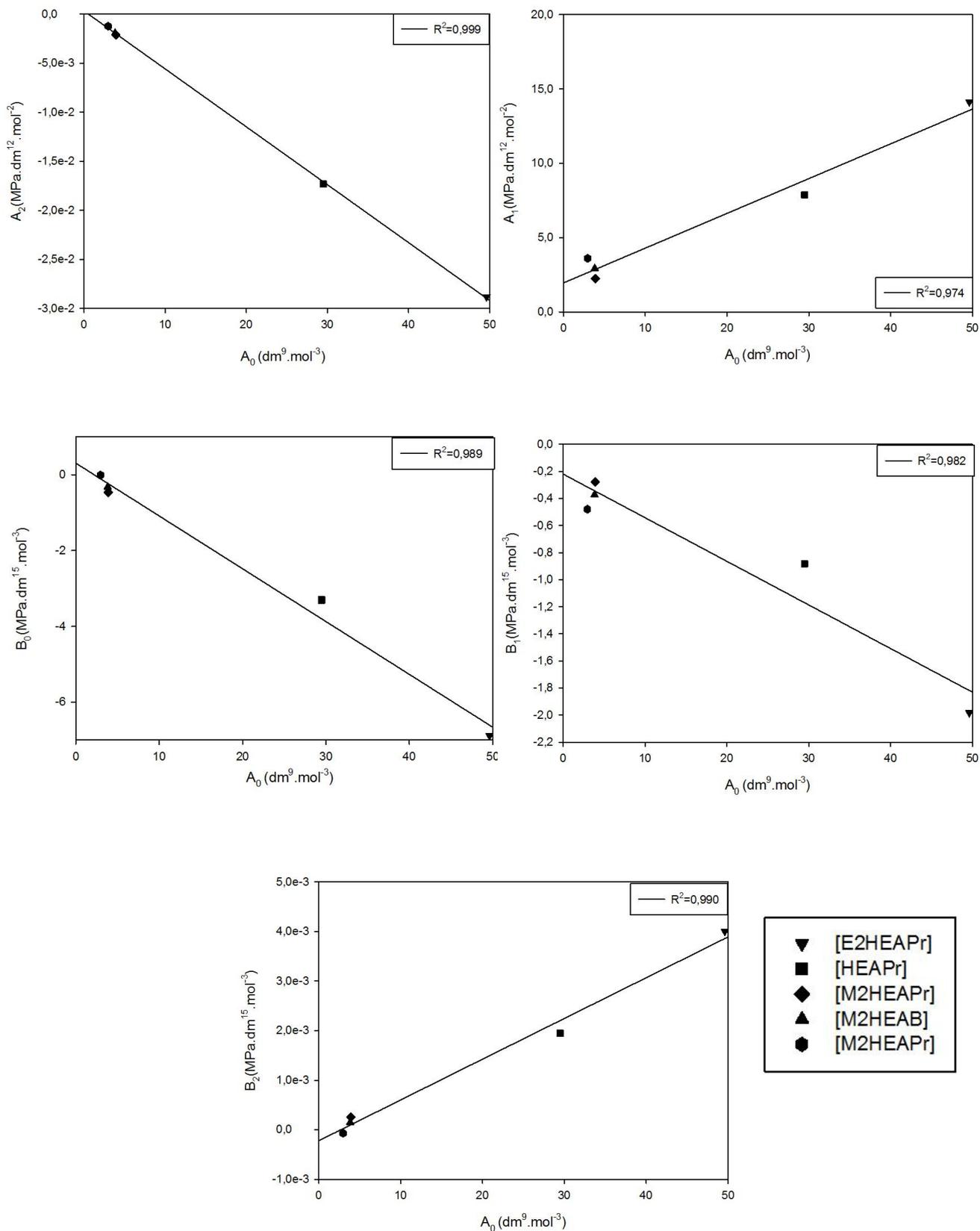


Figura 4.11- Representação gráfica dos vários parâmetros A_1 , A_2 , B_0 , B_1 e B_2 em função de A_0 para os vários LIs.

É de salientar que o estudo anteriormente feito apenas relaciona fluidos parecidos. Como se pode verificar na figura para além de os parâmetros se correlacionarem para fluidos parecidos isso também acontece para outro tipo de fluidos, de recordar que se estão a comparar LIs com um catião amónio([HEA][Pr], [M2HEA][Pr], [E2HEA][Pr], [M2HEA][B] e [M2HEA][P]) mas com diferentes aniões. Ao visualizar os gráficos obtidos é permitido dizer com alguma segurança que existe uma forte correlação linear entre o parâmetro A_0 e os outros parâmetros. Os coeficientes de correlação que evidenciam isso podem ser visualizados em cada representação gráfica. Verificadas estas correlações é possível dizer que o número de parâmetros a calcular para as equações de estado GMA podem ser reduzidos devido às suas interdependências.

5. Conclusões

Após a realização deste trabalho é possível caracterizar os três LIs estudados ([HEA][Pr], [E2HEA][Pr] e [P_{4,4,4,2}][DEP]) quanto à sua massa volúmica é também possível avaliar os mesmos com as equações de estado GMA.

Como não existem valores na literatura disponíveis não é possível comparar e avaliar os valores obtidos para a massa volúmica dos três líquidos. Contudo com a avaliação da calibração feita com tolueno e com os resultados obtidos para a incerteza combinada é possível afirmar que a fiabilidade dos valores é grande.

Também podemos assegurar que o ajuste com as equações de estado GMA foi feito de uma maneira adequada, podendo assim afirmar-se que se pode agora obter vários parâmetros dos três líquidos para várias condições a partir dos coeficientes calculados.

Em relação à correlação dos valores verifica-se o que fora estudado anteriormente [10] sendo possível dizer que para famílias de LIs semelhantes é válido utilizar os coeficientes GMA para a estimativa de valores de massa volúmica.

Como trabalhos futuros dou especial ênfase à capacidade de estimar de algumas propriedades por parte método GMA, como fora feito em *Prieto et. al* [10], pois pode ser avaliada a sua validade para LIs menos semelhantes bem como para outro tipo de compostos. Também se pode sugerir como uma próxima etapa a verificação da validade desta calibração através de medições de líquidos com densidades já referenciadas e assim quantificar intervalos de pressão e temperatura onde o erro da calibração é menor.

6. Referências

- [1] N. V Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry., *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150. doi:10.1039/b006677j.
- [2] N.M.C. Talavera-Prieto, A.G.M. Ferreira, P.N. Simões, P.J. Carvalho, S. Mattedi, J.A.P. Coutinho, Thermophysical characterization of N-methyl-2-hydroxyethylammonium carboxilate ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 68 (2014) 221–234. doi:10.1016/j.jct.2013.09.010.
- [3] C.E. Ferreira, N.M.C. Talavera-Prieto, I.M.A. Fonseca, A.T.G. Portugal, A.G.M. Ferreira, Measurements of pVT, viscosity, and surface tension of trihexyltetradecylphosphonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ionic liquid and modelling with equations of state, *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 183–196. doi:10.1016/j.jct.2011.10.012.
- [4] I.M.S. Lampreia, C.A. Nieto De Castro, A new and reliable calibration method for vibrating tube densimeters over wide ranges of temperature and pressure, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 537–545. doi:10.1016/j.jct.2010.11.002.
- [5] P.X. and H.Z. B Lagourette, C Boned, H Saint-Guirons, Densimeter calibration method versus, 3 (1992) 699–703.
- [6] V.G. Niesen, (Vapor + liquid) equilibria and coexisting densities of (carbon dioxide + n-butane) at 311 to 395 K, *J. Chem. Thermodyn.* 21 (1989) 915–923. doi:10.1016/0021-9614(89)90150-X.
- [7] Y. Li, E.J.P. Figueiredo, M.J.S.F. Santos, J.B. Santos, N.M.C. Talavera-Prieto, P.J. Carvalho, A.G.M. Ferreira, S. Mattedi, Volumetric and acoustical properties of aqueous mixtures of N-methyl-2-hydroxyethylammonium propionate at T = (298.15 to 333.15) K, *J. Chem. Thermodyn.* 88 (2015) 44–60. doi:10.1016/j.jct.2015.04.005.
- [8] Y. Li, E.J.P. Figueiredo, M.J.S.F. Santos, J.B. Santos, N.M.C. Talavera-Prieto, P.J. Carvalho, A.G.M. Ferreira, S. Mattedi, Volumetric and acoustical properties of aqueous mixtures of N-methyl-2-hydroxyethylammonium butyrate and N-methyl-2-hydroxyethylammonium pentanoate at T = (298.15 to 333.15) K, *J. Chem. Thermodyn.* 88 (2015) 44–60. doi:10.1016/j.jct.2015.04.005.
- [9] E.K. Goharshadi, A. Morsali, M. Abbaspour, New regularities and an equation of state for liquids, *Fluid Phase Equilib.* 230 (2005) 170–175. doi:10.1016/j.fluid.2004.12.010.
- [10] N.M.C.T. Prieto, A.G.M. Ferreira, A.T.G. Portugal, R.J. Moreira, J.B. Santos, Correlation and prediction of biodiesel density for extended ranges of temperature and

- pressure, *Fuel*. 141 (2015) 23–38. doi:10.1016/j.fuel.2014.09.113.
- [11] K.E. Johnson, What' s an Ionic Liquid ?, *Electrochem. Soc. Interface*. (2007) 38–41. doi:10.1038/nmat2448.
- [12] M. Freemantle, Designer Solvents, *Chem. Eng. News*. 76 (1998) 32–37. doi:10.1021/cen-v076n013.p032.
- [13] A. Berthod, M.J. Ruiz-Ángel, S. Carda-Broch, Ionic liquids in separation techniques, *J. Chromatogr. A*. 1184 (2008) 6–18. doi:10.1016/j.chroma.2007.11.109.
- [14] M. Freemantle, Ionic Liquids make splash in industry, *Chem. Eng. News*. (2005).
- [15] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto, Feasibility of Ionic Liquids as Alternative Separation Media for Industrial Solvent Extraction Processes, (2005) 4368–4372.
- [16] C. Hardacre, Catalysis in Ionic Liquids, *Chem. Rev.* (2007) 2615–2665.
- [17] R. Trusler, Ethanolamine soaps, *Ind. Eng. Chem.* 21 (1929) 685–687. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50235a018>.
- [18] S. Zhu, M. Heppenstall-Butler, M.F. Butler, P.D.A. Pudney, D. Ferdinando, K.J. Mutch, Acid soap and phase behavior of stearic acid and triethanolamine stearate, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 11753–11761. doi:10.1021/jp050081r.
- [19] S. Zhu, P. Pudney, M. Heppenstall-Butler, D. Ferdinando, M. Kirkland, Interaction of acid soap of triethanolamide stearate and stearic acid with water, *J. Phys. Chem. B*. 111 (2007) 1016–1024.
- [20] P.D.A. Pudney, K.J. Mutch, S. Zhu, Characterising the phase behaviour of stearic acid and its triethanolamine soap and acid-soap by infrared spectroscopy., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 5010–5018. doi:10.1039/b819582j.
- [21] M.G. Kiripolsky, More on Ethanolamine Oleate as a Vascular Sclerosant, *Dermatologic Surg.* 36 (2010) 1153–1154. doi:10.1111/j.1524-4725.2010.01588.x.
- [22] C. Itou, J. Koizumi, T. Hashimoto, K. Myojin, T. Kagawa, T. Mine, Y. Imai, Foam sclerotherapy for a symptomatic hepatic cyst: A preliminary report, *Cardiovasc. Intervent. Radiol.* 37 (2014) 800–804. doi:10.1007/s00270-013-0761-5.
- [23] K.A. Kurnia, C.D. Wilfred, T. Murugesan, Thermophysical properties of hydroxyl ammonium ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 517–521. doi:10.1016/j.jct.2008.11.003.
- [24] H. Victor, Alvarez, N. Dosil, R. Gonzalez-Cabaleiro, S. Mattedi, M. Martin-Pastor, M. Iglesias, A. Jose, M. Navaza, Brønsted Ionic Liquids for Sustainable Processes : Synthesis and Physical Properties, *J. Chem. Eng. Data*. (2010) 625–632.
- [25] L. Pisarova, V. Totolin, C. Gabler, N. Dořr, E. Pittenauer, G. Allmaier, I. Minami, Insight

- into degradation of ammonium-based ionic liquids and comparison of tribological performance between selected intact and altered ionic liquid, *Tribol. Int.* 65 (2013) 13–27. doi:10.1016/j.triboint.2013.02.020.
- [26] T.F. Cootes, C. Twining, I. Limited, P.E.L. Rodriguez, Process for removing metals from tallow oil, US 8,912,351 B2, 2009. doi:10.1126/science.Liquids.
- [27] A. Tarannum, C. Muvva, A. Mehta, J.R. Rao, N.N. Fathima, Phosphonium based ionic liquids-stabilizing or destabilizing agents for collagen?, *RSC Adv.* 6 (2016) 4022–4033. doi:10.1039/C5RA22441A.
- [28] U. Domańska, K. Walczak, Ternary Liquid–Liquid Equilibria for Mixtures of {Ionic Liquid + Thiophene or Benzothiophene + Heptane} at T = 308.15 K, *J. Solution Chem.* 44 (2015) 382–394. doi:10.1007/s10953-014-0276-y.
- [29] Scharlau, Water , gradient HPLC grade Toxicological data, (2015). http://www.scharlab.com/docs/tds/descargarpdf.php?path=AG0001_TDS_PL.pdf&idid=PL&ref=AG00012500 (accedido 9 de Setembro de 2016).
- [30] Anton Paar, DMA External Measuring Cells, (sem data).
- [31] M.M. Piñeiro, D. Bessières, J.M. Gacio, H. Saint-Guirons, J.L. Legido, Determination of high-pressure liquid density for n-perfluorohexane and n-perfluorononane, *Fluid Phase Equilib.* 220 (2004) 127–136. doi:10.1016/j.fluid.2004.03.003.
- [32] National Institute of Standards and Technology, REFPROP, (sem data). <http://www.boulder.nist.gov/div838/theory/refprop/MINIREF/MINIREF.HTM> (accedido 9 de Setembro de 2016).
- [33] National Institute of Standards and Technology, Isothermal Properties of Toluene, (sem data). http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?ID=C108883&TUnit=K&PUnit=MPa&DUnit=mol%2Fl&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=uPa*s&STUnit=N%2Fm&Type=IsoTherm&RefState=DEF&Action=Page (accedido 9 de Setembro de 2016).
- [34] A.F. Ferreira, P.N. Simões, A.G.M. Ferreira, Quaternary phosphonium-based ionic liquids: Thermal stability and heat capacity of the liquid phase, *J. Chem. Thermodyn.* 45 (2012) 16–27. doi:10.1016/j.jct.2011.08.019.
- [35] J.C.F.G.I. Metrology, Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement, *Int. Organ. Stand. Geneva ISBN.* 50 (2008) 134. doi:10.1373/clinchem.2003.030528.
- [36] I.M.A. Fonseca, Erros experimentais-Uma abordagem pedagógica-Parte II, *Bol. da Soc. Port. Química.* 95 (2004).

Anexos

I. Sintetização dos Lis

Os etanolamónios utilizados neste trabalho foram sintetizados pelo grupo da Professora Silvana Mateddi na Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Utilizaram-se quantidades estequiométricas de 2-metilaminoetanol e ácido propiónico utilizando a metodologia referida por Alvarez *et al.* [24].

O 2-metilaminoetanol foi colocado num balão de vidro de três tubuladuras equipado com um condensador de refluxo, um sensor de temperatura PT-100 para controlar temperatura e um funil de gotejamento. O balão foi montado num banho de gelo. O ácido foi adicionado lentamente gota a gota ao balão e fez-se a agitação da mistura com uma barra magnética a uma velocidade para manter a reação temperatura inferior a 283,15 K, uma vez que a reação é exotérmica. Utilizou-se forte agitação (ca. 450 rpm) a fim de melhorar o contacto entre os reagentes de modo a que a reação fosse completa. A agitação foi realizada durante 24 h à temperatura ambiente, obtendo-se no final um líquido viscoso. A reação de síntese do LI é de neutralização ácido-base de Bronsted. O líquido iónico foi depois seco sob vácuo (1 Pa) e a parte do LI destilada, rica em água e voláteis foi descartada. Em seguida, o LI foi destilado sob alto vácuo (ca. 10^{-6} mbar) e a pureza do destilado verificada por ¹H RMN e ¹³C RMN. A informação mais relevante sobre a pureza dos LIPs utilizados apresenta-se na Tabela 2.1.

II. Valores da Calibração

Tabela II.1- Valores experimentais e corrigidos para τ_1 .

$T(K)$	$P(MPa)$	$\tau_{1,exp}(\mu s)$	$\tau_{1,regres}(\mu s)$	$T(K)$	$P(MPa)$	$\tau_{1,exp}(\mu s)$	$\tau_{1,regres}(\mu s)$
283,13	0,2	4,076061	4,075617	308,15	0,1	4,088568	4,089436
283,15	10,0	4,077184	4,076743	308,16	10,0	4,089629	4,090523
283,15	15,0	4,077753	4,077308	308,16	15,0	4,090159	4,091048
283,14	20,0	4,078310	4,077870	308,15	20,0	4,090691	4,091574
283,12	25,0	4,078860	4,078415	308,16	25,0	4,091218	4,092103
283,14	30,0	4,079422	4,078980	308,15	30,0	4,091738	4,092617
283,10	35,0	4,079975	4,079531	308,17	35,0	4,092264	4,093149
288,12	0,2	4,078602	4,078399	313,13	0,2	4,090983	4,092148
288,14	10,0	4,079713	4,079516	313,15	10,0	4,092039	4,093237
288,15	15,0	4,080267	4,080075	313,16	15,0	4,092567	4,093763
288,15	20,0	4,080820	4,080634	313,17	20,0	4,093091	4,094297
288,14	25,0	4,081373	4,081176	313,15	25,0	4,093622	4,094806
288,12	30,0	4,081913	4,081709	313,18	30,0	4,094139	4,095338
288,11	35,0	4,082465	4,082263	313,17	35,1	4,094657	4,095849
293,12	0,1	4,081140	4,081173	318,16	0,1	4,096175	4,094875
293,13	10,0	4,082286	4,082278	318,14	10,0	4,097327	4,095939
293,16	15,0	4,082840	4,082838	318,14	15,0	4,097823	4,096458
293,13	20,0	4,083382	4,083372	318,14	20,0	4,098353	4,096984
293,17	25,0	4,083926	4,083934	318,15	25,0	4,098869	4,097507
293,15	30,0	4,084457	4,084459	318,15	30,0	4,099379	4,098020
293,14	35,0	4,084988	4,085000	318,14	35,1	4,099881	4,098529
298,15	0,1	4,083705	4,083952	323,11	0,1	4,098529	4,097545
298,17	10,0	4,084786	4,085055	323,14	10,0	4,099596	4,098634
298,17	15,0	4,085326	4,085590	323,14	15,0	4,100121	4,099153
298,15	20,0	4,085862	4,086122	323,12	20,0	4,100638	4,099666
298,16	25,0	4,086402	4,086661	323,11	25,0	4,101146	4,100178
298,16	30,0	4,086922	4,087191	323,12	30,0	4,101666	4,100695
298,15	35,0	4,087460	4,087721	323,09	35,0	4,102180	4,101193
303,10	0,2	4,086125	4,086673	328,16	0,1	4,100890	4,100256
303,11	10,0	4,087207	4,087765	328,15	10,0	4,101957	4,101323
303,11	15,0	4,087743	4,088294	328,16	15,0	4,102484	4,101849
303,11	20,0	4,088283	4,088831	328,16	20,0	4,103001	4,102372
303,12	25,0	4,088803	4,089365	328,16	25,0	4,103518	4,102889
303,12	30,0	4,089325	4,089888	328,15	30,0	4,104040	4,103395
303,11	35,0	4,089853	4,090410	328,18	35,0	4,104549	4,103927

Tabela II.2(continuação)- Valores experimentais e corrigidos para τ_1 .

<i>T</i> (K)	<i>P</i> (MPa)	$\tau_{1,exp}$ (μ s)	$\tau_{1,regres}$ (μ s)
333,16	0,2	4,103081	4,102927
333,12	10,1	4,104115	4,103979
333,11	15,0	4,104648	4,104497
333,13	20,0	4,105174	4,105031
333,08	25,0	4,105679	4,105522
333,12	30,0	4,106212	4,106056
333,09	35,0	4,106727	4,106559
338,14	0,2	4,105370	4,105575
338,13	10,0	4,106459	4,106644
338,09	15,0	4,106958	4,107150
338,14	20,0	4,107502	4,107703
338,16	25,0	4,108031	4,108233
338,11	30,0	4,108521	4,108720
338,11	35,0	4,109042	4,109246
343,15	0,2	4,107572	4,108226
343,15	10,1	4,108638	4,109302
343,15	15,0	4,109170	4,109836
343,13	20,0	4,109703	4,110354
343,15	25,0	4,110228	4,110887
343,17	30,0	4,110749	4,111415
343,15	35,0	4,111274	4,111938

Tabela II.3- Coeficientes da regressão para corrigir os valores de $\tau_{1,exp}$.

<i>P</i> (MPa)	<i>a</i> (μ s.K ⁻²)	<i>b</i> (μ s.K ⁻¹)	<i>c</i> (μ s)	R ²
0,1	-2,580 x10 ⁻⁷	7,049 x10 ⁻⁴	3,897	0,995
10,0	-2,386 x10 ⁻⁷	6,921 x10 ⁻⁴	3,900	0,995
15,0	-2,072 x10 ⁻⁷	6,719 x10 ⁻⁴	3,904	0,995
20,0	-1,847 x10 ⁻⁷	6,571 x10 ⁻⁴	3,907	0,995
25,0	-1,636 x10 ⁻⁷	6,434 x10 ⁻⁴	3,909	0,995
30,0	-1,415 x10 ⁻⁷	6,290 x10 ⁻⁴	3,912	0,995
35,0	-1,005 x10 ⁻⁷	6,026 x10 ⁻⁴	3,917	0,995

Tabela II.4 - Valores das condições de operação da água e tolueno, do período obtido para o tolueno e do calculado para a água, das massa volúmicas de referência para os dois líquidos e $\tau_{0,calc}$.

$T_1(K)$	$P_1(MPa)$	$\tau_{1,reg}(\mu s)$	$\rho_{1,ref} (kg.m^{-3})$	$T_2(K)$	$P_2(MPa)$	$\tau_2(\mu s)$	$\rho_{2,ref} (kg.m^{-3})$	$\tau_{0,calc}$
283,13	0,2	4,075617	999,730	283,18	0,2	4,050952	876,183	3,871526
283,15	10,0	4,076743	1004,384	283,14	10,0	4,052499	883,101	3,871398
283,15	15,0	4,077308	1006,715	283,11	15,0	4,053267	886,448	3,871469
283,14	20,0	4,077870	1009,015	283,15	20,0	4,054018	889,617	3,871677
283,12	25,0	4,078415	1011,283	283,11	25,0	4,054707	892,746	3,871491
283,14	30,0	4,078980	1013,550	283,12	30,0	4,055387	895,691	3,871395
283,10	35,0	4,079531	1015,786	283,14	35,0	4,056088	898,596	3,871612
288,12	0,2	4,078399	999,139	288,15	0,2	4,052632	871,575	3,871996
288,14	10,0	4,079516	1003,688	288,18	10,0	4,054247	878,645	3,872040
288,15	15,0	4,080075	1005,952	288,15	15,0	4,055035	882,064	3,872074
288,15	20,0	4,080634	1008,203	288,18	20,0	4,055838	885,314	3,872516
288,14	25,0	4,081176	1010,434	288,16	25,0	4,056572	888,487	3,872599
288,12	30,0	4,081709	1012,632	288,12	30,0	4,057257	891,590	3,872389
288,11	35,0	4,082263	1014,827	288,22	35,0	4,057996	894,489	3,872855
293,12	0,1	4,081173	998,232	293,17	0,2	4,054428	866,92	3,873222
293,13	10,0	4,082278	1002,712	293,11	10,0	4,056045	874,26	3,872789
293,16	15,0	4,082838	1004,930	293,14	15,0	4,056862	877,72	3,872882
293,13	20,0	4,083372	1007,158	293,10	20,0	4,057643	881,12	3,873010
293,17	25,0	4,083934	1009,328	293,12	25,0	4,058395	884,36	3,872857
293,15	30,0	4,084459	1011,490	293,13	30,0	4,059131	887,47	3,873053
293,14	35,0	4,085000	1013,642	293,08	35,0	4,059848	890,57	3,872976

Tabela II.5(continuação)- Valores das condições de operação da água e tolueno, do período obtido para o tolueno e do calculado para a água, das massa volúmicas de referência para os dois líquidos e $\tau_{0,calc}$.

$T_1(K)$	$P_1(MPa)$	$\tau_{1,reg}(\mu s)$	$\rho_{1,ref}(kg.m^{-3})$	$T_2(K)$	$P_2(MPa)$	$\tau_2(\mu s)$	$\rho_{2,ref}(kg.m^{-3})$	$\tau_{0,calc}$
298,15	0,1	4,083952	997,068	298,10	0,1	4,056159	862,321	3,873580
298,17	10,0	4,085055	1001,470	298,11	10,0	4,057866	869,817	3,873442
298,17	15,0	4,085590	1003,664	298,10	15,0	4,058683	873,389	3,873466
298,15	20,0	4,086122	1005,844	297,99	20,0	4,059441	876,934	3,873061
298,16	25,0	4,086661	1007,993	298,00	25,0	4,060213	880,255	3,873048
298,16	30,0	4,087191	1010,112	298,01	30,0	4,060964	883,471	3,873063
298,15	35,0	4,087721	1012,251	298,02	35,0	4,061702	886,587	3,873166
303,10	0,2	4,086673	995,691	303,06	0,2	4,057882	857,703	3,874129
303,11	10,0	4,087765	1000,031	303,07	10,0	4,059664	865,410	3,874155
303,11	15,0	4,088294	1002,199	303,07	15,0	4,060500	869,073	3,874158
303,11	20,0	4,088831	1004,349	303,05	20,0	4,061320	872,636	3,874119
303,12	25,0	4,089365	1006,477	303,06	25,0	4,062111	876,050	3,874089
303,12	30,0	4,089888	1008,581	303,07	30,0	4,062859	879,316	3,873992
303,11	35,0	4,090410	1010,667	303,07	35,0	4,063619	882,529	3,874068
308,15	0,1	4,089436	994,045	308,09	0,1	4,059671	852,964	3,874847
308,16	10,0	4,090523	998,355	308,11	10,1	4,061471	860,968	3,874452
308,16	15,0	4,091048	1000,513	308,11	15,0	4,062356	864,712	3,874682
308,15	20,0	4,091574	1002,644	308,11	20,0	4,063183	868,328	3,874623
308,16	25,0	4,092103	1004,746	308,11	25,0	4,063996	871,834	3,874575
308,15	30,0	4,092617	1006,844	308,11	30,0	4,064792	875,222	3,874691
308,17	35,0	4,093149	1008,909	308,07	34,8	4,065515	878,352	3,874482
313,13	0,2	4,092148	992,250	313,03	0,1	4,061416	848,343	3,875297
313,15	10,0	4,093237	996,523	313,01	10,0	4,063290	856,552	3,874992
313,16	15,0	4,093763	998,659	313,00	15,0	4,064195	860,455	3,875030
313,17	20,0	4,094297	1000,762	313,00	20,0	4,065053	864,171	3,874922
313,15	25,0	4,094806	1002,867	313,00	25,0	4,065882	867,751	3,874978
313,18	30,0	4,095338	1004,928	313,01	30,0	4,066687	871,198	3,874854
313,17	35,1	4,095849	1006,996	313,01	35,0	4,067472	874,565	3,874855
318,16	0,1	4,094875	990,223	318,06	0,2	4,063192	843,610	3,875862
318,14	10,0	4,095939	994,500	317,99	10,0	4,065094	852,122	3,875361
318,14	15,0	4,096458	996,636	318,01	15,0	4,066018	856,085	3,875449
318,14	20,0	4,096984	998,737	317,99	20,0	4,066898	859,914	3,875337
318,15	25,0	4,097507	1000,805	317,99	25,0	4,067750	863,602	3,875208
318,15	30,0	4,098020	1002,879	317,99	30,0	4,068560	867,120	3,875113
318,14	35,1	4,098529	1004,942	317,98	35,0	4,069365	870,571	3,875101

Tabela II.6(continuação)- Valores das condições de operação da água e tolueno, do período obtido para o tolueno e do calculado para a água, das massa volúmicas de referência para os dois líquidos e $\tau_{0,calc}$.

$T_1(K)$	$P_1(MPa)$	$\tau_{1,reg}(\mu s)$	$\rho_{1,ref}(kg.m^{-3})$	$T_2(K)$	$P_2(MPa)$	$\tau_2(\mu s)$	$\rho_{2,ref}(kg.m^{-3})$	$\tau_{0,calc}$
323,11	0,1	4,097545	988,065	323,03	0,1	4,064983	838,866	3,876818
323,14	10,0	4,098634	992,311	323,04	10,0	4,066965	847,601	3,876279
323,14	15,0	4,099153	994,453	323,03	15,0	4,067898	851,698	3,876190
323,12	20,0	4,099666	996,553	323,05	20,0	4,068812	855,622	3,876220
323,11	25,0	4,100178	998,637	323,03	25,0	4,069678	859,392	3,876133
323,12	30,0	4,100695	1000,688	323,02	30,0	4,070514	863,020	3,875964
323,09	35,0	4,101193	1002,749	323,02	35,0	4,071333	866,535	3,875995
328,16	0,1	4,100256	985,708	328,19	0,1	4,066795	833,989	3,877712
328,15	10,0	4,101323	989,987	328,04	10,0	4,068830	843,095	3,877070
328,16	15,0	4,101849	992,102	328,06	15,0	4,069795	847,344	3,876855
328,16	20,0	4,102372	994,182	328,07	20,0	4,070724	851,352	3,876726
328,16	25,0	4,102889	996,265	328,02	25,0	4,071602	855,234	3,876468
328,15	30,0	4,103395	998,323	328,05	30,0	4,072465	858,923	3,876446
328,18	35,0	4,103927	1000,357	328,04	35,0	4,073300	862,512	3,876174
333,16	0,2	4,102927	983,213	333,17	0,1	4,068648	829,247	3,878817
333,12	10,1	4,103979	987,520	333,12	10,0	4,070703	838,543	3,878083
333,11	15,0	4,104497	989,636	333,12	15,0	4,071704	842,922	3,877930
333,13	20,0	4,105031	991,726	333,12	20,0	4,072648	847,037	3,877646
333,08	25,0	4,105522	993,830	333,12	25,0	4,073557	850,990	3,877663
333,12	30,0	4,106056	995,861	333,12	30,0	4,074440	854,797	3,877350
333,09	35,0	4,106559	997,919	333,09	35,0	4,075292	858,464	3,877266
338,14	0,2	4,105575	980,579	338,06	0,2	4,070359	824,593	3,878887
338,13	10,0	4,106644	984,857	338,07	10,0	4,072531	834,105	3,878369
338,09	15,0	4,107150	987,015	338,07	15,0	4,073546	838,561	3,878267
338,14	20,0	4,107703	989,099	338,08	20,0	4,074521	842,795	3,877852
338,16	25,0	4,108233	991,184	338,06	25,0	4,075452	846,870	3,877508
338,11	30,0	4,108720	993,261	338,06	30,0	4,076355	850,770	3,877494
338,11	35,0	4,109246	995,316	338,04	34,9	4,077218	854,488	3,877218
343,15	0,2	4,108226	977,786	343,13	0,2	4,072133	819,674	3,879645
343,15	10,1	4,109302	982,109	343,15	10,0	4,074461	829,502	3,879614
343,15	15,0	4,109836	984,220	343,19	15,0	4,075455	834,056	3,878952
343,13	20,0	4,110354	986,361	343,18	20,0	4,076477	838,436	3,878876
343,15	25,0	4,110887	988,439	343,17	25,0	4,077466	842,616	3,878713
343,17	30,0	4,111415	990,506	343,19	30,0	4,078372	846,612	3,878265
343,15	35,0	4,111938	992,563	343,19	35,0	4,079265	850,439	3,878011

Tabela II.7- Comparação dos valores experimentais (ρ_{exp}) e de referência (ρ_{ref}) do tolueno.

$T(K)$	$P(Mpa)$	$\tau(\mu s)$	$\tau_0(\mu s)$	$B(kg.m^{-3})$	$\rho_{ref}(kg.m^{-3})$	$\rho_{exp}(kg.m^{-3})$	$Erro_{rel}(\%)$
283,18	0,2	4,050952	3,871585	9241,551	876,18	876,14	0,005
283,14	10,0	4,052499	3,871603	9229,084	883,10	882,58	0,059
283,11	15,0	4,053267	3,871600	9222,922	886,45	885,84	0,069
283,15	20,0	4,054018	3,871869	9215,366	889,62	887,46	0,243
283,11	25,0	4,054707	3,871767	9209,438	892,75	890,85	0,212
283,12	30,0	4,055387	3,871676	9202,612	895,69	894,05	0,184
283,14	35,0	4,056088	3,871948	9195,449	898,60	895,42	0,353
288,15	0,2	4,052632	3,872208	9141,352	871,57	871,72	0,017
288,18	10,0	4,054247	3,872124	9127,441	878,65	878,80	0,017
288,15	15,0	4,055035	3,872174	9121,313	882,06	881,84	0,026
288,18	20,0	4,055838	3,872352	9113,979	885,31	884,17	0,129
288,16	25,0	4,056572	3,872278	9107,684	888,49	887,56	0,104
288,12	30,0	4,057257	3,872219	9101,765	891,59	890,66	0,105
288,22	35,0	4,057996	3,872437	9093,013	894,49	892,32	0,243
293,17	0,2	4,054428	3,872848	9040,131	866,92	867,57	0,075
293,11	10,0	4,056045	3,872657	9028,072	874,26	875,28	0,117
293,14	15,0	4,056862	3,872750	9020,718	877,72	878,08	0,041
293,10	20,0	4,057643	3,872842	9014,793	881,12	880,85	0,031
293,12	25,0	4,058395	3,872789	9007,634	884,36	884,08	0,032
293,13	30,0	4,059131	3,872763	9000,754	887,47	887,13	0,039
293,08	35,0	4,059848	3,872908	8995,008	890,57	889,31	0,141
298,10	0,1	4,056159	3,873485	8940,754	862,32	863,18	0,099
298,11	10,0	4,057866	3,873222	8927,269	869,82	871,45	0,188
298,10	15,0	4,058683	3,873330	8920,765	873,39	874,21	0,094
297,99	20,0	4,059441	3,873344	8916,241	876,93	877,35	0,048
298,00	25,0	4,060213	3,873303	8909,304	880,25	880,60	0,040
298,01	30,0	4,060964	3,873292	8902,360	883,47	883,59	0,013
298,02	35,0	4,061702	3,873390	8895,414	886,59	885,96	0,071
303,06	0,2	4,057882	3,874137	8840,738	857,70	858,49	0,092
303,07	10,0	4,059664	3,873806	8827,269	865,41	867,35	0,224
303,07	15,0	4,060500	3,873918	8820,557	869,07	870,12	0,121
303,05	20,0	4,061320	3,873882	8814,207	872,64	873,59	0,109
303,06	25,0	4,062111	3,873845	8807,248	876,05	876,85	0,092
303,07	30,0	4,062859	3,873841	8800,361	879,32	879,75	0,050
303,07	35,0	4,063619	3,873886	8793,584	882,53	882,47	0,007
308,09	0,1	4,059671	3,874809	8739,378	852,96	853,78	0,096
308,11	10,1	4,061471	3,874424	8725,583	860,97	862,83	0,217
308,11	15,0	4,062356	3,874522	8718,906	864,71	865,86	0,133
308,11	20,0	4,063183	3,874436	8712,196	868,33	869,52	0,138
308,11	25,0	4,063996	3,874396	8705,443	871,83	872,88	0,120
308,11	30,0	4,064792	3,874387	8698,686	875,22	876,00	0,088
308,07	34,8	4,065515	3,874380	8693,112	878,35	878,87	0,059

Tabela II.8(continuação)- Comparação dos valores experimentais (ρ_{exp}) e de referência (ρ_{ref}) do tolueno.

$T(K)$	$P(Mpa)$	$\tau(\mu s)$	$\tau_0(\mu s)$	$B(kg.m^{-3})$	$\rho_{ref}(kg.m^{-3})$	$\rho_{exp}(kg.m^{-3})$	$Erro_{rel}(\%)$
313,03	0,1	4,061416	3,875478	8639,753	848,34	848,92	0,069
313,01	10,0	4,063290	3,875048	8626,881	856,55	858,51	0,229
313,00	15,0	4,064195	3,875115	8620,323	860,46	861,75	0,151
313,00	20,0	4,065053	3,874988	8613,599	864,17	865,70	0,177
313,00	25,0	4,065882	3,874940	8606,869	867,75	869,13	0,159
313,01	30,0	4,066687	3,874917	8599,936	871,20	872,29	0,125
313,01	35,0	4,067472	3,874871	8593,147	874,57	875,48	0,104
318,06	0,2	4,063192	3,876170	8538,331	843,61	843,81	0,024
317,99	10,0	4,065094	3,875706	8526,453	852,12	853,66	0,180
318,01	15,0	4,066018	3,875731	8519,328	856,09	857,09	0,117
317,99	20,0	4,066898	3,875568	8513,013	859,91	861,29	0,160
317,99	25,0	4,067750	3,875504	8506,251	863,60	864,84	0,144
317,99	30,0	4,068560	3,875455	8499,556	867,12	868,13	0,116
317,98	35,0	4,069365	3,875369	8492,973	870,57	871,58	0,116
323,03	0,1	4,064983	3,876864	8438,191	838,87	838,77	0,011
323,04	10,0	4,066965	3,876398	8424,647	847,60	848,69	0,128
323,03	15,0	4,067898	3,876355	8418,136	851,70	852,49	0,093
323,05	20,0	4,068812	3,876173	8410,969	855,62	856,79	0,137
323,03	25,0	4,069678	3,876084	8404,661	859,39	860,52	0,131
323,02	30,0	4,070514	3,875999	8398,137	863,02	864,06	0,121
323,02	35,0	4,071333	3,875877	8391,366	866,54	867,67	0,131
328,19	0,1	4,066795	3,877595	8334,121	833,99	833,14	0,102
328,04	10,0	4,068830	3,877107	8323,876	843,10	843,59	0,058
328,06	15,0	4,069795	3,876987	8316,662	847,34	847,77	0,050
328,07	20,0	4,070724	3,876791	8309,748	851,35	852,17	0,096
328,02	25,0	4,071602	3,876669	8304,059	855,23	856,11	0,103
328,05	30,0	4,072465	3,876542	8296,717	858,92	859,84	0,106
328,04	35,0	4,073300	3,876386	8290,179	862,51	863,65	0,132
333,17	0,1	4,068648	3,878311	8233,700	829,25	828,01	0,149
333,12	10,0	4,070703	3,877852	8221,435	838,54	838,06	0,058
333,12	15,0	4,071704	3,877632	8214,642	842,92	842,85	0,009
333,12	20,0	4,072648	3,877429	8207,947	847,04	847,30	0,032
333,12	25,0	4,073557	3,877277	8201,229	850,99	851,36	0,044
333,12	30,0	4,074440	3,877089	8194,490	854,80	855,46	0,078
333,09	35,0	4,075292	3,876902	8188,395	858,46	859,48	0,118
338,06	0,2	4,070359	3,879023	8135,064	824,59	822,33	0,275
338,07	10,0	4,072531	3,878603	8121,602	834,10	832,46	0,198
338,07	15,0	4,073546	3,878269	8114,881	838,56	837,77	0,095
338,08	20,0	4,074521	3,878073	8107,961	842,79	842,24	0,066
338,06	25,0	4,075452	3,877875	8101,639	846,87	846,58	0,034
338,06	30,0	4,076355	3,877622	8094,896	850,77	851,01	0,028
338,04	34,9	4,077218	3,877410	8088,646	854,49	855,11	0,073

Tabela II.9(continuação)- Comparação dos valores experimentais (ρ_{exp}) e de referência (ρ_{ref}) do tolueno.

T(K)	P(Mpa)	$\tau(\mu s)$	$\tau_0(\mu s)$	B(kg.m⁻³)	$\rho_{ref}(\text{kg.m}^{-3})$	$\rho_{exp}(\text{kg.m}^{-3})$	Erro_{rel}(%)
343,13	0,2	4,072133	3,879562	8032,887	819,67	817,25	0,295
343,15	10,0	4,074461	3,879397	8019,196	829,50	826,72	0,336
343,19	15,0	4,075455	3,878936	8011,666	834,06	832,36	0,204
343,18	20,0	4,076477	3,878752	8005,137	838,44	836,95	0,177
343,17	25,0	4,077466	3,878505	7998,603	842,62	841,68	0,111
343,19	30,0	4,078372	3,878175	7991,433	846,61	846,36	0,030
343,19	35,0	4,079265	3,877943	7984,712	850,44	850,57	0,015

III. Determinação da Massa volúmica

Tabela III.1- Valores experimentais do líquido [E2HEA][Pr] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o cálculo de ρ .

$T(K)$	$P(MPa)$	$\tau(\mu s)$	$\tau_0(\mu s)$	$B(kg.m^{-3})$	$\rho(kg.m^{-3})$
298,16	0,1	4,095054	3,873493	8939,538	1051,92
298,15	10,0	4,096136	3,873227	8926,473	1057,03
298,14	15,0	4,096672	3,873335	8919,975	1058,31
298,16	20,0	4,097192	3,873362	8912,816	1059,85
298,15	25,0	4,097714	3,873318	8906,251	1061,84
298,14	30,0	4,098210	3,873307	8899,703	1063,53
298,15	35,0	4,098707	3,873402	8892,751	1064,62
303,16	0,1	4,097118	3,874151	8838,746	1046,66
303,15	10,0	4,098223	3,873816	8825,643	1052,14
303,15	15,1	4,098762	3,873928	8818,864	1053,36
303,14	20,0	4,099339	3,873891	8812,387	1055,55
303,14	25,0	4,099859	3,873853	8805,634	1057,44
303,12	30,0	4,100377	3,873846	8799,328	1059,21
303,08	35,0	4,100880	3,873887	8793,366	1060,70
313,14	0,1	4,101252	3,875493	8637,535	1035,63
313,09	10,0	4,102407	3,875058	8625,253	1041,77
313,11	15,0	4,102960	3,875129	8618,108	1043,16
313,09	20,0	4,103508	3,874998	8611,798	1045,63
313,07	25,0	4,104084	3,874947	8605,447	1047,82
313,07	30,0	4,104608	3,874923	8598,764	1049,59
313,07	35,0	4,105123	3,874877	8592,000	1051,41
323,15	0,1	4,105531	3,876881	8435,738	1024,39
323,16	10,0	4,106713	3,876415	8422,195	1030,45
323,15	15,0	4,107301	3,876370	8415,650	1032,58
323,15	20,0	4,107849	3,876186	8408,974	1035,18
323,15	25,0	4,108372	3,876098	8402,242	1037,17
323,15	30,0	4,108924	3,876013	8395,516	1039,29
323,15	35,1	4,109463	3,875890	8388,708	1041,52
333,16	0,2	4,109706	3,878309	8233,890	1011,85
333,14	10,0	4,110955	3,877855	8221,038	1018,05
333,15	15,0	4,111561	3,877635	8214,078	1020,95
333,16	20,0	4,112153	3,877434	8207,149	1023,71
333,16	25,0	4,112725	3,877281	8200,374	1026,16
333,15	30,0	4,113285	3,877092	8193,876	1028,75
333,15	35,0	4,113837	3,876908	8187,108	1031,25

Tabela III.2(continuação)- Valores experimentais do líquido [E2HEA][Pr] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o cálculo de ρ .

$T(K)$	$P(MPa)$	$\tau(\mu s)$	$\tau_0(\mu s)$	$B(kg.m^{-3})$	$\rho(kg.m^{-3})$
343,17	0,1	4,113939	3,879779	8032,115	998,80
343,17	10,0	4,115230	3,879400	8018,828	1004,57
343,14	15,0	4,115845	3,878930	8012,664	1008,68
343,21	20,0	4,116460	3,878756	8004,552	1011,16
343,14	25,0	4,117062	3,878501	7999,227	1014,31
343,17	30,0	4,117637	3,878172	7991,873	1017,41
343,19	35,0	4,118212	3,877943	7984,752	1020,09

Tabela III.3 - Valores experimentais do líquido [HEA][Pr] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o cálculo de ρ .

$T(K)$	$P(MPa)$	$\tau(\mu s)$	$\tau_0(\mu s)$	$B(kg.m^{-3})$	$\rho(kg.m^{-3})$
298,16	0,1	4,109198	3,873493	8939,526	1121,05
298,08	10,0	4,110261	3,873483	8927,920	1124,85
298,11	15,0	4,110727	3,873222	8920,565	1127,56
298,15	20,0	4,111183	3,873336	8913,011	1128,24
298,15	25,0	4,111631	3,873361	8906,282	1129,44
298,10	29,9	4,112072	3,873313	8900,657	1131,13
298,13	35,0	4,112533	3,873305	8893,154	1132,46
303,15	0,1	4,111464	3,874149	8838,964	1116,04
303,09	10,0	4,112441	3,873809	8826,871	1120,99
303,09	15,1	4,112910	3,873921	8820,055	1121,82
303,10	20,0	4,113356	3,873887	8813,195	1123,27
303,07	25,0	4,113810	3,873846	8807,093	1124,90
303,03	30,0	4,114254	3,873836	8801,183	1126,33
303,07	35,0	4,114695	3,873886	8793,586	1127,24
313,14	0,1	4,115997	3,875493	8637,557	1105,32
313,17	10,0	4,116955	3,875069	8623,664	1110,20
313,16	15,0	4,117439	3,875135	8617,108	1111,31
313,18	20,0	4,117913	3,875009	8609,933	1113,26
313,19	25,0	4,118377	3,874961	8603,051	1114,80
313,18	30,0	4,118832	3,874935	8596,483	1116,22
313,17	35,0	4,119288	3,874887	8589,948	1117,76
323,10	0,2	4,120352	3,876874	8436,699	1092,97
323,09	10,0	4,121373	3,876405	8423,634	1098,30
323,14	15,0	4,121865	3,876368	8415,913	1099,74
323,14	20,0	4,122354	3,876184	8409,148	1102,02
323,10	25,0	4,122824	3,876092	8403,266	1103,86
323,12	30,0	4,123291	3,876010	8396,090	1105,48
323,14	35,0	4,123755	3,875889	8388,939	1107,27
333,12	0,1	4,124715	3,878303	8234,710	1079,64
333,09	10,0	4,125763	3,877848	8222,038	1084,89
333,09	15,0	4,126276	3,877628	8215,296	1087,37
333,10	20,0	4,126778	3,877427	8208,380	1089,68
333,09	25,0	4,127269	3,877273	8201,838	1091,76
333,09	30,0	4,127751	3,877086	8195,096	1093,93
333,08	35,0	4,128231	3,876901	8188,529	1096,10

Tabela III.4(continuação)- Valores experimentais do líquido [HEA][Pr] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o cálculo de ρ .

$T(K)$	$P(MPa)$	$\tau(\mu s)$	$\tau_0(\mu s)$	$B(kg.m^{-3})$	$\rho(kg.m^{-3})$
343,17	0,2	4,129223	3,879779	8032,056	1066,02
343,19	10,0	4,130285	3,879403	8018,414	1070,64
343,18	15,0	4,130808	3,878935	8011,850	1074,26
343,17	20,0	4,131338	3,878751	8005,293	1076,57
343,17	25,0	4,131834	3,878505	7998,585	1079,00
343,17	30,0	4,132329	3,878172	7991,864	1081,82
343,18	35,0	4,132814	3,877942	7984,892	1084,08

Tabela III.5 - Valores experimentais do líquido [P_{4,4,4,2}][DEP] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o cálculo de ρ .

$T(K)$	$P(MPa)$	$\tau(\mu s)$	$\tau_0(\mu s)$	$B(kg.m^{-3})$	$\rho(kg.m^{-3})$
298,17	0,1	4,088952	3,873495	8939,377	1022,14
298,14	10,0	4,090125	3,873226	8926,679	1027,78
298,14	15,0	4,090749	3,873335	8919,932	1029,47
298,17	20,0	4,091352	3,873363	8912,599	1031,41
298,14	25,0	4,091942	3,873317	8906,457	1033,80
298,16	30,0	4,092517	3,873309	8899,344	1035,81
298,13	35,0	4,093083	3,873400	8893,177	1037,37
303,16	0,1	4,090946	3,874151	8838,765	1016,90
303,14	10,0	4,092250	3,873815	8825,854	1023,40
303,10	15,0	4,092880	3,873922	8819,952	1025,20
303,09	20,0	4,093492	3,873886	8813,395	1027,57
303,15	25,0	4,094055	3,873854	8805,445	1029,50
303,10	30,0	4,094626	3,873844	8799,731	1031,63
303,07	35,0	4,095207	3,873886	8793,588	1033,49
313,15	0,2	4,095058	3,875495	8637,289	1006,40
313,14	10,0	4,096406	3,875065	8624,235	1013,36
313,14	15,0	4,097061	3,875133	8617,515	1015,31
313,16	20,0	4,097688	3,875006	8610,364	1018,04
313,14	25,0	4,098310	3,874955	8604,048	1020,47
313,16	30,0	4,098910	3,874933	8596,915	1022,55
313,15	35,0	4,099503	3,874885	8590,333	1024,79
323,16	0,1	4,099264	3,876882	8435,530	995,50
323,14	10,1	4,100679	3,876412	8422,546	1002,75
323,15	15,0	4,101330	3,876370	8415,689	1005,13
323,15	20,0	4,101980	3,876186	8408,954	1008,21
323,16	25,0	4,102613	3,876099	8402,028	1010,70
323,16	30,0	4,103229	3,876014	8395,298	1013,13
323,16	35,1	4,103835	3,875891	8388,505	1015,68
333,16	0,2	4,103510	3,878309	8233,882	983,99
333,16	10,0	4,104972	3,877858	8220,641	991,11
333,16	15,0	4,105676	3,877637	8213,891	994,51
333,16	20,0	4,106353	3,877434	8207,166	997,69
333,15	25,0	4,107015	3,877280	8200,619	1000,59
333,15	30,0	4,107660	3,877092	8193,907	1003,55
333,15	35,0	4,108292	3,876908	8187,148	1006,42
298,17	0,1	4,088952	3,873495	8939,377	1022,14
298,14	10,0	4,090125	3,873226	8926,679	1027,78
298,14	15,0	4,090749	3,873335	8919,932	1029,47
298,17	20,0	4,091352	3,873363	8912,599	1031,41
298,14	25,0	4,091942	3,873317	8906,457	1033,80

Tabela III.6(continuação)- Valores experimentais do líquido [P_{4,4,4,2}][DEP] de temperatura, pressão e período e valores calculados dos parâmetros τ_0 e B para o cálculo de ρ .

$T(K)$	$P(MPa)$	$\tau(\mu s)$	$\tau_0(\mu s)$	$B(kg.m^{-3})$	$\rho(kg.m^{-3})$
343,18	0,2	4,107814	3,879780	8031,864	971,89
343,17	10,0	4,109325	3,879400	8018,806	978,69
343,15	15,0	4,110054	3,878931	8012,455	983,28
343,16	20,0	4,110755	3,878749	8005,505	986,33
343,17	25,0	4,111440	3,878505	7998,595	989,61
343,16	30,0	4,112125	3,878171	7992,045	993,34
343,16	35,0	4,112748	3,877940	7985,333	996,30