

Paulo Jorge Meneses Magano

Velocidade do som em líquidos iónicos próticos

Coimbra, 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA ELETROTÉCNICA E DE
COMPUTADORES

Velocidade do som em líquidos iónicos próticos

PAULO JORGE MENESES MAGANO

Júri:

Professor Doutor Mário João Simões Ferreira dos Santos

Professor Doutor Jaime Baptista dos Santos

Professora Doutora Isabel Maria Almeida Fonseca

Coimbra, Setembro de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA ELETROTÉCNICA E DE
COMPUTADORES

Velocidade do som em líquidos iónicos próticos

PAULO JORGE MENESES MAGANO

Orientadores:

Professor Doutor Jaime Baptista dos Santos

Professor Doutor Abel Gomes Martins Ferreira

Coimbra, Setembro de 2017

Agradecimentos

Quero agradecer, antes de mais, ao Professor Doutor Jaime Santos e Professor Doutor Abel Ferreira pelo excelente acompanhamento e orientação, pela formação académica que me ofereceram e pelo apoio incondicional, simpatia e disponibilidade que sempre demonstraram ao longo deste período da dissertação.

Ao Sr. José Santos das oficinas do Departamento de Engenharia Química por toda a ajuda prestada no que diz respeito às montagens experimentais.

Aos meus pais, pelo apoio interminável, pelo incentivo, pelo amor constante, pela preocupação e dedicação que sempre me ofereceram ao longo destes anos passados na faculdade e por nunca terem duvidado das minhas capacidades e competências.

Ao meu irmão, pela paciência, pela companhia que sempre me fez e por todos os bons momentos que vivemos juntos em Coimbra.

À minha namorada, pelo apoio incansável, pelo carinho, pelo amor, pela motivação e por toda a ajuda que me deu ao longo destes anos junto a ela.

A todos os meus amigos de faculdade, pela forma como me acolheram e integraram na cidade de Coimbra. Pela amizade e por sempre me terem acompanhado ao longo da minha vida académica estando presentes em todos os momentos.

A Coimbra, cidade que me acolheu e me viu formar, por todos os amigos que me deu, por todos os bons momentos que me proporcionou, pelo desenvolvimento pessoal e académico e pelas saudades que vai deixar.

Resumo

Os líquidos iónicos são uma classe de sais orgânicos, constituídos por catiões e aniões, que apresentam um ponto de fusão inferior a 100°C, sendo que muitos deles se encontram na fase líquida à temperatura ambiente. Uma característica importante destes líquidos está relacionada com o facto se poder alterar as suas propriedades físicas, térmicas e químicas, mudando apenas a combinação do catião e do anião. Atualmente verifica-se um crescente fenómeno de procura e desenvolvimento de novos líquidos iónicos de modo a substituir os solventes orgânicos comumente utilizados.

O objetivo principal deste trabalho consistiu na medição de velocidades ultrassónicas em líquidos iónicos, em função da temperatura e da pressão. Para tal foi necessário o desenvolvimento de programas que permitissem a aquisição dos sinais acústicos (*Labview*) bem como a sua posterior análise (*Matlab*).

Experimentalmente, foi utilizada uma célula acústica cilíndrica, que permite medir a velocidade do som no líquido em estudo, recorrendo a dois transdutores acústicos. O método usado na medição da velocidade do som foi o modo de transmissão não-invasivo, uma vez que os transdutores não se encontravam em contacto direto com o líquido em estudo. Os sinais foram posteriormente adquiridos através de uma placa ADC (Conversor analógico-digital) instalada no computador, com vista à sua análise e salvaguarda dos dados relativos aos líquidos, para posterior cálculo da velocidade ultrassónica. A velocidade do som é obtida através da diferença entre dois intervalos de tempo: (Δt_1) que corresponde ao tempo que o sinal acústico demora a percorrer a distância entre os dois transdutores e (Δt_2) que corresponde à diferença entre dois ecos recebidos no lado do transdutor recetor.

Os líquidos escolhidos para calibração foram a água (Milli-Q) e o tolueno (99,9%). O desvio padrão da calibração (σ_u) foi de $0.626 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e o desvio médio absoluto (DMA) de 0.0318%.

Efetuuou-se a medição da velocidade acústica para dois líquidos iónicos: [2HEA][Pr] e [E-2HEA][Pr], para uma gama de temperaturas compreendida entre 293.15 K e 373.15 K, e uma gama de pressões de 0.1 MPa a 20 MPa. Foi também medida a velocidade acústica do glicerol nas mesmas condições de temperatura e pressão. Os resultados demonstraram uma diminuição da velocidade ultrassónica com o aumento da temperatura, bem como um aumento da velocidade com o aumento da pressão.

As velocidades de som dos líquidos estudados foram calculadas recorrendo a uma equação de calibração e foram apresentados os resultados tanto em função da velocidade e da temperatura, como em função da velocidade e da pressão.

Palavras-chave: líquidos iónicos, velocidade ultrassónica, célula acústica, método não-invasivo, temperatura, pressão, *Labview*, *Matlab*.

Abstract

Ionic liquids are a class of organic salts consisting of cations and anions, with a melting point below of 100°C, many of which are in the liquid phase at room temperature. One of the most important characteristics of these liquids is the possibility of changing their physical, thermal and chemical properties, changing only the combination of the cation and the anion. There has been a growing phenomenon of demand and development of new ionic liquids in order to replace the commonly used organic solvents.

The main objective of this work was to measure ultrasonic velocities in ionic liquids, as a function of temperature and pressure. It was necessary to develop programs that would allow acoustic signals to be acquired (*Labview*) as well as its later analysis (*Matlab*).

A cylindrical cell was used for the experimental testing, which allows to measure the speed of sound in the studied liquid, using two acoustic transducers. The method used to measure sound velocity was the non-invasive transmission mode, since the transducers were not in direct contact with the liquid under study. The signals were later acquired through an ADC (Analog-Digital Converter) card installed in the computer, with the purpose of analyzing and safeguarding the data relative to the liquids, for further calculation of the ultrasonic velocity. The velocity of sound is obtained by the difference between two time intervals, (Δt_1), which corresponds to the time the acoustic signal takes to travel the distance between the two transducers and (Δt_2) which corresponds to the difference between two echoes received on the receiving transducer side.

The liquids chosen for calibration were water (Milli-Q) and toluene (99,9%). The standard deviation (σ_u) obtained was $0.626 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and the average absolute deviation (AAD) was 0.0318%.

The acoustic velocity was measured for two ionic liquids: [2HEA] [Pr] and [E-2HEA] [Pr], for a temperature range of 293.15 K to 373.15 K, and a pressure range of 0.1 MPa to 20 MPa. The acoustic velocity of glycerol was also measured under the same temperature and pressure conditions. The results showed a decrease in ultrasonic velocity with increasing temperature as well as an increase in velocity with increasing pressure.

The sound velocities of the studied liquids were calculated using the calibration equation and the results were presented as a function of speed and temperature, as well as speed and pressure.

Keywords: ionic liquids, ultrasonic speed, acoustic cell, non-invasive method, temperature, pressure, *Labview*, *Matlab*.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Definição de líquido iónico	1
1.2	Propriedades dos líquidos iónicos	3
1.2.1	Ponto de fusão e alcance da fase líquida	3
1.2.2	Estabilidade térmica e pressão de vapor	4
1.2.3	Densidade, viscosidade e tensão superficial	4
1.2.4	Difusão e condutividade	4
1.2.5	Polaridade e solubilidade	5
1.2.6	Janela eletroquímica	5
1.3	Aplicações industriais dos líquidos iónicos	5
1.4	Líquidos iónicos estudados	7
1.5	Objetivos gerais	8
2	Estado da arte	9
2.1	Velocidade do som em líquidos iónicos	9
3	Materiais e Métodos	14
3.1	Calibrantes e líquidos iónicos	14
3.2	Configuração da placa de aquisição	15
3.3	Construção da interface de visualização	17
3.3.1	Teste da interface de visualização	19
3.4	Reconstrução em ambiente <i>Matlab</i> do sinal	19
3.5	Instrumentação e análise experimental	20
3.5.1	Instrumentação	20
3.5.2	Célula acústica	23
3.5.3	Montagem experimental	24
3.5.4	Líquidos iónicos	24
3.5.5	Medição do tempo de propagação Δt	25
3.5.6	Limpeza da montagem experimental e da célula	26
3.6	Calibração da célula acústica	27

4	Resultados e discussão	33
4.1	Teste da equação de calibração	33
4.2	Acetona	33
4.3	Glicerol	36
4.4	Líquidos iónicos estudados	40
4.4.1	Propionato de etanolamónio [2HEA][Pr]	40
4.4.2	Propionato de etil-etanolamónio [E-2HEA][Pr]	43
5	Conclusões	45
6	Bibliografia	47
	Bibliografia	47

Lista de Tabelas

1.1	Propriedades dos líquidos iônicos [3]	3
3.1	Dados relativos aos líquidos de calibração e líquidos iônicos estudados	15
3.2	Designação das constantes da equação 3.2	28
3.3	Parâmetros da equação de calibração 3.2 , respetivo desvio padrão (σ_{param}) e coeficiente de correlação (R)	30
3.4	Parâmetros correspondentes às equações 3.3 e 3.4	31
4.1	Velocidade da acetona a 308.22 K e diferença com os resultados da literatura, com desvio percentual ($\Delta R(\%)$)	34
4.2	Velocidade da acetona a 318.22 K e diferença com os resultados da literatura, com desvio percentual ($\Delta R(\%)$)	35
4.3	Comparação dos resultados obtidos	37
4.4	Resultados do glicerol calculados pela equação de calibração (303.15 K, 313.15 K)	38
4.5	Resultados do glicerol calculados pela equação de calibração (323.15 K, 333.15 K)	39

Lista de Figuras

1.1	Aumento anual de publicações relacionadas com os líquidos iónicos [3]	2
1.2	Estruturas mais comuns de aniões e catiões constituintes dos líquidos iónicos [8]	2
1.3	Aplicações industriais dos líquidos iónicos [4]	6
2.1	Representação esquemática da célula acústica utilizada no artigo [29]	10
2.2	Representação esquemática da célula acústica e da câmara de pressão utilizadas no artigo [30]	11
2.3	Representação esquemática da célula acústica utilizada no artigo [35]	11
2.4	Métodos descritos na literatura para medição da velocidade acústica [31]	13
3.1	Placa de aquisição de sinal PCIe-9852 [43]	16
3.2	Modo de aquisição <i>Post Trigger</i> [44]	16
3.3	Resultados calculados com a interface de visualização	17
3.4	Interface gráfica criada em <i>Labview</i>	18
3.5	Dados que podem ser inseridos pelo operador	18
3.6	Reconstrução dos sinais obtidos recorrendo ao <i>Matlab</i>	20
3.7	Esquema ilustrativo da instrumentação utilizada na extração do tempo de propagação	20
3.8	Gerador de pulsos emissor-recetor	21
3.9	Transdutor	21
3.10	Diagrama esquemático da instalação utilizada	21
3.11	Termostato Eletrónico	22
3.12	Resistência flexível de silicone em torno da célula	22
3.13	Luva de isolamento térmico	22
3.14	Termómetro Digital	22
3.15	Gerador Alta Pressão	23
3.16	Manómetro	23
3.17	Esquema da célula utilizada	23
3.18	Diagrama esquemático da instalação utilizada	24
3.19	Sinal transmitido pelo emissor e sinal recebido pelo recetor	25
3.20	Representação do sinal visualizado no <i>Matlab</i>	26
3.21	Esquema da instalação de limpeza	27
3.22	Azoto usado na limpeza da célula	27

3.23	Velocidade dos líquidos de calibração em função da pressão, para diferentes temperaturas	29
3.24	Velocidade dos líquidos de calibração em função da temperatura, para diferentes pressões	30
3.25	Desvios em percentagem entre a velocidade calculada e a velocidade da literatura . . .	32
4.1	Velocidade em função da pressão do glicerol: (○)=303.15K; (□)=313.15K; (△)=323.15K; (+)=333.15K; (×)=343.15K; (★)=353.15K; (⊕)=363.15K (⊞)=373.15K . . .	36
4.2	Velocidade em função da temperatura do glicerol à pressão atmosférica 0.1 MPa	37
4.3	Velocidade do [2HEA][Pr] em função da pressão, para diferentes temperaturas	40
4.4	Velocidade do [2HEA][Pr] em função da temperatura, para diferentes pressões	41
4.5	Comparação da velocidade do [2HEA][Pr] com outros líquidos iónicos em função da temperatura, à pressão atmosférica 0.1 MPa.	42
4.6	Velocidade do [E-2HEA][Pr] em função da pressão, para diferentes temperaturas . . .	43
4.7	Velocidade do [E-2HEA][Pr] em função da temperatura, para diferentes pressões . . .	44

Capítulo 1

Introdução

1.1 Definição de líquido iônico

Atualmente, verifica-se um crescente fenômeno de procura e desenvolvimento de novas substâncias químicas, nomeadamente líquidos iônicos, de forma a substituir os solventes orgânicos voláteis mais comumente utilizados. Estes últimos são amplamente reconhecidos como poluentes ambientais, produtores de resíduos químicos causadores de alterações climáticas e ameaças à saúde pública, o que tem motivado o investimento em solventes alternativos. Deste modo, consegue-se que as transformações químicas ocorram de modo a produzir o mínimo de resíduos possível, proporcionando uma química mais limpa e sustentável, a chamada “química verde”. Têm sido elaborados numerosos estudos neste sentido, destacando-se aqueles que avaliam a possibilidade da utilização de líquidos iônicos como solventes [1].

Apesar de terem sido identificados pela primeira vez em meados do século XIX, foi apenas no início do século XX que começaram a ser sintetizados, tendo sido aplicados com sucesso em variadas reações químicas, nomeadamente em síntese orgânica [2]. Foi na sequência de um incremento na consciencialização ambiental da comunidade científica que foram alvo de um estudo mais intensivo nas últimas três décadas. No entanto, apesar de academicamente bastante investigados, o que é evidenciável pelo elevado número de publicações referentes a líquidos iônicos nos últimos anos (Figura 1.1), as suas aplicações industriais ainda se encontram aquém do esperado [3, 4, 9].

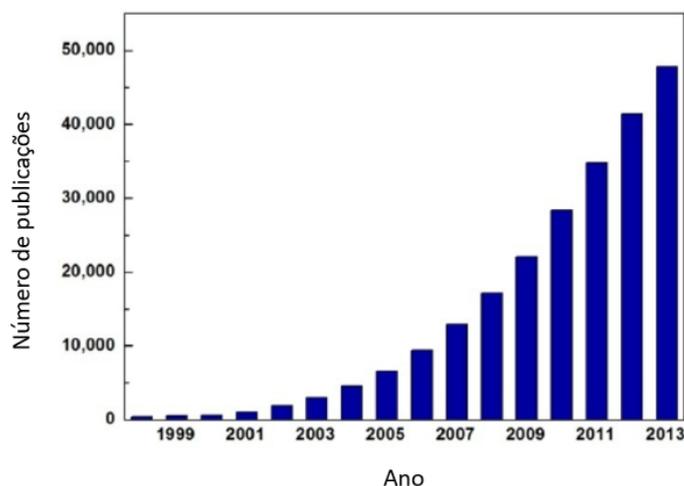


Figura 1.1: Aumento anual de publicações relacionadas com os líquidos iónicos [3]

Os líquidos iónicos são definidos como uma classe de sais orgânicos, são constituídos por catiões e aniões e apresentam um ponto de fusão inferior a 100°C, motivo pelo qual muitos deles se encontram na fase líquida à temperatura ambiente. Uma das características mais importantes destes líquidos prende-se com o facto de ser possível alterar as suas propriedades físicas, térmicas e químicas, mudando apenas a combinação do catião e do anião. O número de combinações que é possível realizar de catião e anião é muito elevado, estimando-se que seja superior a 10^{12} . Devido a esta característica, novos líquidos iónicos têm sido desenvolvidos para dar resposta a certas aplicações ou com o intuito de incorporar na sua estrutura diversas propriedades que possam vir a ser úteis. Os aniões podem ser escolhidos de acordo com as propriedades desejadas para o líquido iónico. Estes podem alterar, nomeadamente, a viscosidade, a solubilidade, a polaridade, a densidade, o ponto de fusão assim como a estabilidade química e térmica do líquido iónico [4, 5, 6, 7]. Algumas das estruturas mais comuns de catiões e aniões, constituintes dos líquidos iónicos, podem ser consultados na Figura 1.2

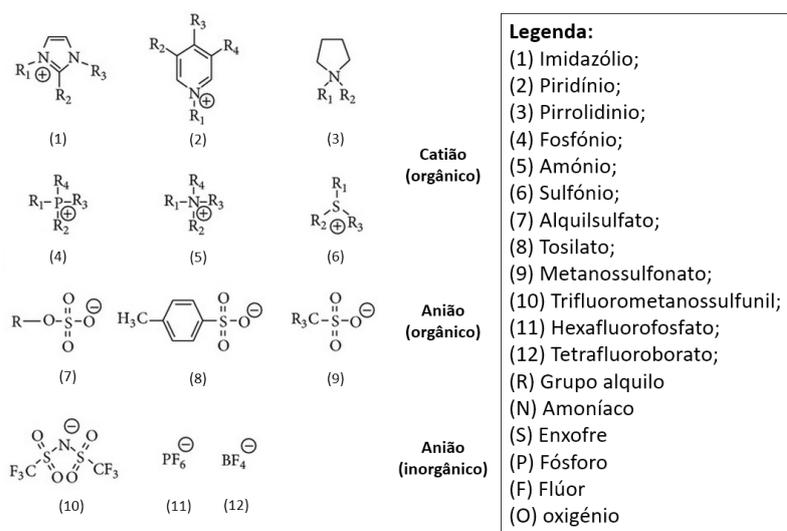


Figura 1.2: Estruturas mais comuns de aniões e catiões constituintes dos líquidos iónicos [8]

1.2 Propriedades dos líquidos iônicos

As propriedades peculiares destes líquidos são uma das principais razões pelas quais a comunidade científica tem tido um elevado interesse neles. De facto, apresentam uma reduzida pressão de vapor (quase inexistente), uma elevada estabilidade térmica e química, bem como uma elevada condutividade iónica. Dissolvem com facilidade materiais orgânicos, inorgânicos e polímeros, não são inflamáveis e têm uma elevada probabilidade de poderem ser reciclados. A característica mais importante deste tipo de líquidos é o facto de ser possível modelar as suas propriedades físicas, térmicas e químicas modificando a combinação catião-anião [4, 9]. A capacidade que estes líquidos apresentam em dissolver diversos solutos, está relacionada com a sua natureza iónica. As suas propriedades e comportamento, podem ser ajustados alterando a natureza química do catião ou do anião. Tais alterações de propriedades físicas e químicas são possíveis apenas em líquidos iónicos [9]. Na Tabela 1.1 encontram-se algumas das propriedades dos líquidos iónicos.

Tabela 1.1: Propriedades dos líquidos iónicos [3]

Propriedade	Valor
Ponto de fusão	De preferência < 100°C
Alcance da fase líquida	Frequentemente > 200°C
Estabilidade térmica	Normalmente alta
Viscosidade	Normalmente < 100 cP
Polaridade	Moderada
Condutividade molar	10 Scm ² /mol ⁻¹
Janela eletroquímica	Normalmente > 4 V
Pressão de vapor	Muito baixa

1.2.1 Ponto de fusão e alcance da fase líquida

O ponto de fusão é a propriedade característica mais significativa dos líquidos iónicos, está relacionada com a sua estrutura e composição. O ponto de fusão destes líquidos pode ser determinado pela seleção dos catiões e aniões. Um líquido iónico que possua um catião de baixa simetria possui também um ponto de fusão baixo, por outro lado, se possuir um catião de alta simetria vai apresentar um ponto de fusão mais elevado. Fracas interações intermoleculares e uma boa distribuição de carga no catião também favorecem um baixo ponto de fusão. Ao contrário dos solventes orgânicos, esta propriedade dos líquidos iónicos leva a que alguns deles consigam manter-se no estado líquido mesmo quando sujeitos a temperaturas superiores a 400°C, apresentando deste modo boas propriedades dinâmicas, assim como uma excelente atividade catalítica (possibilidade de serem catalisadores para reações químicas) [1, 10].

1.2.2 Estabilidade térmica e pressão de vapor

A maior parte dos líquidos iônicos são estáveis para temperaturas superiores a 400°C. A decomposição térmica, ou termólise, depende da natureza dos aniões em maior grau de que dos cátions. Trata-se de uma reação química onde uma substância se decompõe em, pelo menos, outras duas substâncias quando sujeita a aquecimento. A decomposição térmica também diminui com o aumento da hidrofiliidade dos aniões [1, 10].

O principal motivo pelo qual os líquidos iônicos são considerados “solventes verdes” deve-se ao facto de apresentarem uma pressão de vapor quase inexistente, impedindo a sua evaporação para o meio ambiente. Isto torna-os mais vantajosos quando comparados com solventes orgânicos extremamente voláteis [1].

1.2.3 Densidade, viscosidade e tensão superficial

Densidade e viscosidade são propriedades físicas importantes para os processos químicos industriais que envolvem temperaturas elevadas. De um modo geral, os líquidos iônicos apresentam uma densidade superior à da água. A magnitude da densidade, ρ , depende da constituição do cátion e do anião. De modo geral, a densidade dos líquidos iônicos diminui com o aumento do volume do cátion orgânico, dependendo, também, da escolha do anião [10]. Normalmente, a densidade de um líquido iônico varia entre 1.05 e 1.36 g/cm^{-3} quando este se encontra à temperatura ambiente [1, 9].

A viscosidade dos líquidos iônicos é de grande importância se estes forem usados como meio solvente durante uma reação química. Estes são mais viscosos, quando comparados com solventes orgânicos convencionais, o que reduz as taxas de difusão das reações de redução-oxidação, podendo afetar de forma negativa os processos. Se a viscosidade destes líquidos for muito alta, vão tornar-se menos apropriados como solventes. Na maioria dos casos, a viscosidade dos líquidos iônicos pode ser reduzida com o aumento da temperatura. No entanto, esta diminui drasticamente quando é adicionado ao líquido iônico um solvente com baixa viscosidade. A temperatura e a adição de solventes são portanto fatores importantes que influenciam diretamente a viscosidade destes líquidos [1, 10, 11].

Relativamente à tensão superficial, ainda não existem muitos estudos científicos. De modo geral, os líquidos iônicos apresentam uma maior tensão superficial do que os solventes convencionais, mas não chega a ser tão elevada como a tensão da água (7.3 Pa/cm). Dyzuba e Bartsch [10], reportaram que a tensão superficial diminui com o aumento do número de carbonos da cadeia alquílica. A tensão superficial encontra-se presente nas interfaces entre dois fluidos, ou entre um fluido e um sólido, e fornece informações relativamente ao volume, aspeto e composição da superfície do líquido em causa. [14].

1.2.4 Difusão e condutividade

A fim de se poder usar de maneira eficiente os líquidos iônicos em diferentes tipos de aplicações, é necessário estudar o seu comportamento, nomeadamente quanto à sua difusão e condutividade. A relação entre as estruturas químicas e as propriedades de transporte dos líquidos iônicos ainda não foi

muito estudada. No entanto, sabe-se que o coeficiente de difusão dos líquidos iônicos é fortemente influenciado pelos pares e agregados iônicos presentes.

Já foi possível observar-se que a viscosidade, por si só, não explica a condutividade dos líquidos iônicos. Outros fatores como o tamanho dos íons e os pares iônicos, têm um papel importante na influência da sua condutividade. Os líquidos iônicos vão apresentar valores diferentes de condutividade de acordo com a sua constituição. Geralmente, líquidos que têm uma viscosidade reduzida vão apresentar uma maior condutividade [1, 10].

1.2.5 Polaridade e solubilidade

De modo a poder-se medir a polaridade dos líquidos iônicos, têm-se usado métodos baseados na absorvância (que se traduz na capacidade que um líquido tem em absorver radiações em frequência específica) e na fluorescência. No entanto, estes dois métodos não produzem resultados semelhantes, sendo por esta razão uma tarefa complicada determinar a polaridade dos líquidos iônicos. Embora não tenham sido feitas medidas para um grande número de líquidos, a tendência geral sugere que os líquidos iônicos apresentam maiores valores de polarização do que outros líquidos com cadeias alquílicas, como por exemplo os álcoois [1]. Um estudo mostra que a polaridade do líquido iônico [BMIM][PF6] é comparável à do etanol, embora este líquido não seja solúvel em água ou em solventes não polares [13].

A propriedade mais estudada dos líquidos iônicos é a sua capacidade em agir como solvente, uma vez que lhes confere características ideais para as aplicações pretendidas. A polaridade de um solvente e a sua solubilidade na água estão relacionados. É possível observar uma forte correlação entre a solubilidade na água dos líquidos iônicos e a constante dielétrica do solvente hospedeiro. A solubilidade dos líquidos iônicos na água depende fortemente da natureza do anião. Os líquidos iônicos que contenham íons de cloreto, brometo ou trifluoroacetato são altamente solúveis em água [1, 12, 13].

1.2.6 Janela eletroquímica

A eletroquímica é a parte da química que estuda a transferências de eletrões entre as substâncias. Os líquidos iônicos apresentam uma ampla janela eletroquímica, fazendo deles eletrólitos promissores para aplicações na área da eletroquímica. A janela eletroquímica é definida pela redução do catião orgânico, onde ocorre o ganho de eletrões e pela oxidação do anião, onde existe uma perda de eletrões. A maioria dos líquidos iônicos apresentam uma grande janela eletroquímica, superior a 4 V [10].

1.3 Aplicações industriais dos líquidos iônicos

As aplicações para os líquidos iônicos, tanto em termos científicos como na indústria, são muito variadas, nomeadamente, aplicações biológicas [15], síntese orgânica [16, 17, 18], cromatografia (técnica de identificação de substâncias e separação de misturas) [19]. Para além de serem considerados como “solventes verdes” são úteis como reagentes na produção de biodiesel [20], propelente ou explosivos [21, 22] e eletrólitos (substância condutora que contem íons móveis) em baterias, uma vez que estes

apresentam boa condutividade elétrica, ampla janela eletroquímica e não são voláteis [23]. Nos últimos anos, a procura de novas aplicações para os líquidos iônicos tem vindo a aumentar, especialmente nos campos da engenharia e da química [4, 5, 6]. Algumas das aplicações possíveis dos líquidos iônicos podem ser vistas na Figura 1.3.

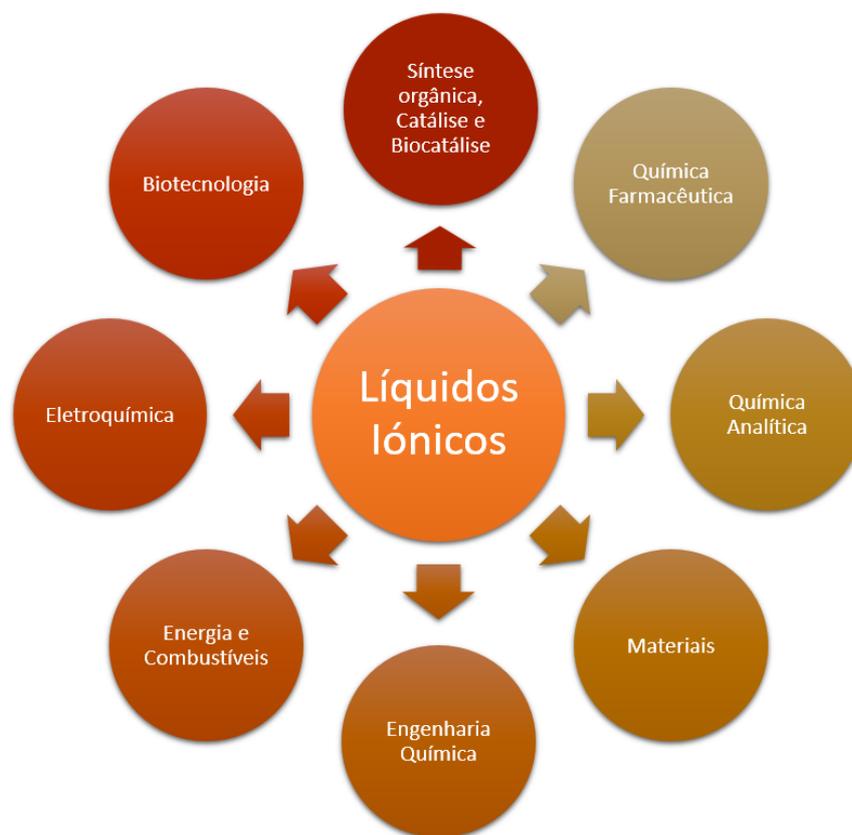


Figura 1.3: Aplicações industriais dos líquidos iônicos [4]

Química farmacêutica

São diversas as aplicações farmacêuticas para os líquidos iônicos. Estes podem ser utilizados como solventes alternativos na síntese de alguns fármacos, em processos de extração de compostos farmacêuticos de soluções aquosas e, recentemente, têm sido desenvolvidos líquidos iônicos farmacêuticos baseados em antibióticos utilizando processos sintéticos mais sustentáveis [4, 16, 17].

Química analítica

Na área da química analítica, os líquidos iônicos têm sido estudados essencialmente em técnicas de separação e extração de compostos orgânicos e íons metálicos. Os líquidos iônicos apresentam elevada solubilidade, o que lhes permite absorver luz laser, podendo desta forma ser utilizados como matrizes de MALDI (Ionização e desorção a laser assistida por matriz) trata-se de uma técnica de ionização que permite a análise de biomoléculas (DNA, proteínas) e grandes moléculas orgânicas (polímeros, dendrímeros) [4].

Materiais

Os líquidos iônicos, na área da ciência dos materiais, têm sido usados para: dissolver diferentes materiais incluindo polímeros, estabilizar nanopartículas metálicas, combinar-se de forma eficiente com nanotubos de carbono e outros nanomateriais. Permitem assim um estudo complementar das suas aplicações em nanotecnologia [4].

Engenharia química

Os líquidos iônicos, em engenharia química, têm sido estudados ao nível das suas propriedades físico-químicas assim como em processos de separação e extração de compostos orgânicos e misturas de gases [4, 19].

Energia e combustíveis

Têm sido desenvolvidos líquidos iônicos que podem funcionar como lubrificantes, apresentando-se assim como uma alternativa aos lubrificantes comerciais [4]. Investigadores da universidade Jaume I, em Espanha, descobriram um líquido iônico que permite produzir eletrólitos que melhoram a prestação, estabilidade e durabilidade de dispositivos eletroquímicos e eletrônicos. Estes líquidos podem ser utilizados em baterias e em células solares [22, 24].

Eletroquímica

O facto dos líquidos iônicos apresentarem uma larga janela eletroquímica levou a que muitos investigadores estudassem a sua utilização em diferentes campos da eletroquímica. Líquidos iônicos têm sido utilizados como eletrólitos em baterias, células de combustível, células solares e podem até ser usados em sensores gasosos [4, 23].

Biotecnologia

Na área da biotecnologia, estes líquidos têm sido usados para purificar proteínas assim como para o isolamento de ácidos nucleicos [4, 15].

1.4 Líquidos iônicos estudados

Os líquidos analisados neste trabalho, propionato de etanolamónio e propionato de etil-etanolamónio, fazem parte da família dos líquidos iônicos próticos e apresentam um catião tipo alcanolamónio com anião propionato. Estes líquidos têm tido um grande potencial de aplicações em várias áreas industriais. Os sabões de alcanolamónio são usados na formulação de detergentes, cremes cosméticos, aerossóis e espumas de barbear [25, 26, 27, 28]. Atualmente, dados relativos aos dois líquidos iônicos analisados neste trabalho, [2HEA][Pr] e [E-2HEA][Pr], são ainda praticamente inexistentes.

Propionato de etanolamónio [2HEA][Pr]

A sigla [2HEA][Pr] referente ao propionato de etanol amónio provém do inglês hydroxyethylammonium propionate. Este líquido pertence ao grupo dos amónios e é composto por um catião, o etanolamónio, e por um anião, o propionato.

Propionato de etil-etanolamónio [E-2HEA][Pr]

Tal como o líquido iónico anterior, a sigla [E-2HEA][Pr] referente ao etil-etanolamónio provém do inglês ethyl hydroxyethylammonium propionate. Este líquido pertence ao grupo dos amónios e é composto por um catião, o etil-etanolamónio, e por um anião, o propionato.

1.5 Objetivos gerais

Com este trabalho pretende-se fundamentalmente determinar a velocidade de propagação acústica em líquidos iónicos do tipo amónio, em função da pressão e da temperatura. Para isso foi necessário a:

- Configuração de uma placa de aquisição de sinal.
- Construção de uma interface em ambiente *Labview* que permitisse a visualização dos sinais em função do tempo, bem como o armazenamento dos sinais obtidos, para posterior análise.
- Criação de um programa em ambiente *Matlab* que permitisse a reconstrução dos sinais obtidos assim como o cálculo automático dos tempos de propagação dos sinais em estudo.
- Calibração da célula acústica recorrendo a líquidos de calibração comuns.
- Cálculo de parâmetros acústicos em função da pressão e temperatura.
- Comparação dos resultados experimentais obtidos, relativamente aos líquidos de calibração (água e tolueno), com os dados encontrados na literatura.
- Análise dos resultados obtidos relativamente à acetona, glicerol e líquidos iónicos.

Capítulo 2

Estado da arte

A determinação da velocidade de propagação do som é importante do ponto de vista da termodinâmica dos líquidos, uma vez que esta tem uma relação direta com a temperatura, pressão e volume do líquido em estudo. O conhecimento das propriedades termodinâmicas dos líquidos é necessário para projetar e implementar processos industriais em diversas áreas de pesquisa. O interesse pelo estudo das propriedades termodinâmicas dos líquidos, por parte da comunidade científica, tem vindo a crescer cada vez mais, uma vez que o poder computacional dos computadores modernos está em constante progresso. Este aumento de potência computacional veio permitir a análise e o desenvolvimento de novos e mais sofisticados algoritmos usados para construir equações de estados, que relacionam os diferentes parâmetros físicos do líquido: a temperatura, a pressão e o volume. Estas equações permitem deduzir uma aproximação teórica da velocidade acústica do líquido, em função dos seus parâmetros físicos. O desenvolvimento de uma equação de estado adequada fornece um melhor conhecimento das propriedades de um elevado número de componentes químicos usados nas áreas industriais e de pesquisa [34, 35, 38].

2.1 Velocidade do som em líquidos iónicos

Os métodos intrusivos, ou invasivos, têm sido o principal modo de obtenção da maioria dos dados disponíveis na literatura sobre a velocidade do som. Nestes métodos, o emissor e o recetor da onda acústica estão em contacto direto com os líquidos em estudo e recorrem a um transdutor piezoelétrico no meio da cavidade da célula [29, 30].

Contudo, mais recentemente, métodos não-invasivos têm vindo a ser cada vez mais utilizados de modo a não adulterar as medições da velocidade acústica [33, 35, 36, 37, 39, 40]

Investigadores do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Londres, conceberam e construíram uma célula acústica de alta pressão para realizar medições experimentais da velocidade acústica [29]. Esta célula foi baseada num método intrusivo e permitiu medir temperaturas e pressões nas gamas de [298.3 - 373.15] K e [0.1 - 100] MPa, com uma incerteza de 0.1 K e 0.2 MPa, respetivamente. O trabalho de S. J. Ball e J. P. M. Trusler [29] baseou-se num método de pulso-eco, com um único

transdutor colocado entre dois refletores planos e paralelos. A velocidade do som foi obtida através da diferença entre os tempos de ida e volta nos dois caminhos. Na Figura 2.1 encontra-se representado o esquemático da célula utilizada no trabalho de S. J. Ball e J. P. M. Trusler [29].

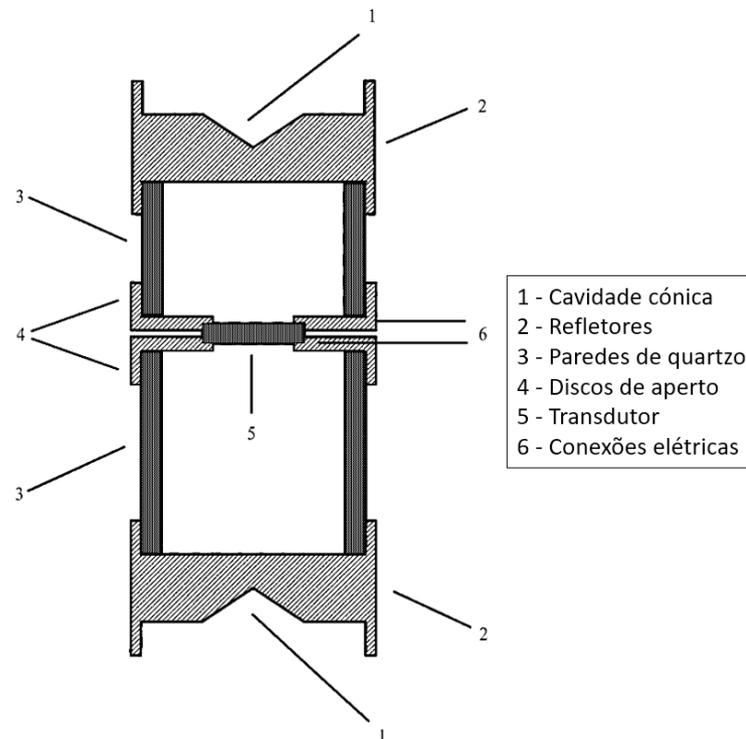


Figura 2.1: Representação esquemática da célula acústica utilizada no artigo [29]

De modo a determinar a velocidade acústica assim como a compressibilidade isentrópica, investigadores do Departamento de Química da Universidade Nova de Lisboa, desenvolveram uma célula acústica que permitiu medir temperaturas e pressões nas gamas de [248 - 343] K e [1.74 - 65] MPa, respetivamente, com uma incerteza de 0.01 K na temperatura e uma incerteza de 0.0025 MPa na pressão, até serem atingidos 35 MPa. Este método, assim como o anterior, baseou-se num método intrusivo. Na Figura 2.2 encontra-se representado o esquemático da célula utilizada no trabalho de P.F.Pires e H.J.R.Guedes [30] assim como o esquema da câmara de pressão.

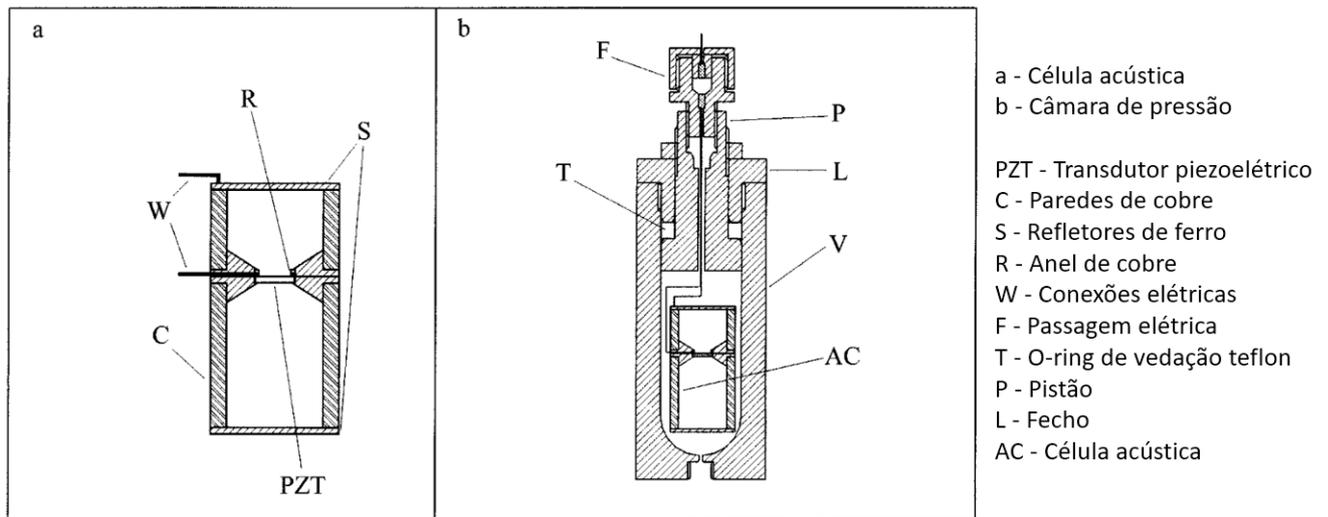


Figura 2.2: Representação esquemática da célula acústica e da câmara de pressão utilizadas no artigo [30]

Investigadores do departamento especializado em Física e Química da Universidade de Vigo e do laboratório de Galiza, ambos em Espanha, projetaram e construíram uma célula acústica, capaz de suportar altas pressões, que permitiu realizar medições experimentais de velocidade acústica recorrendo a uma metodologia não-invasiva onde os transdutores e o líquido em estudo não se encontravam em contacto direto [35]. Esta célula permitiu medir a velocidade do som, usando temperaturas e pressões na gama de [283.15 - 343.15] K e [0.1 - 95] MPa, respetivamente. As incertezas de temperatura e pressão eram de 20 mK e 0.1MPa e o erro estimado da velocidade do som era aproximadamente 0.1%. No artigo supracitado, poderá ser encontrada informação mais detalhada relativamente à constituição da célula representada na Figura 2.3.

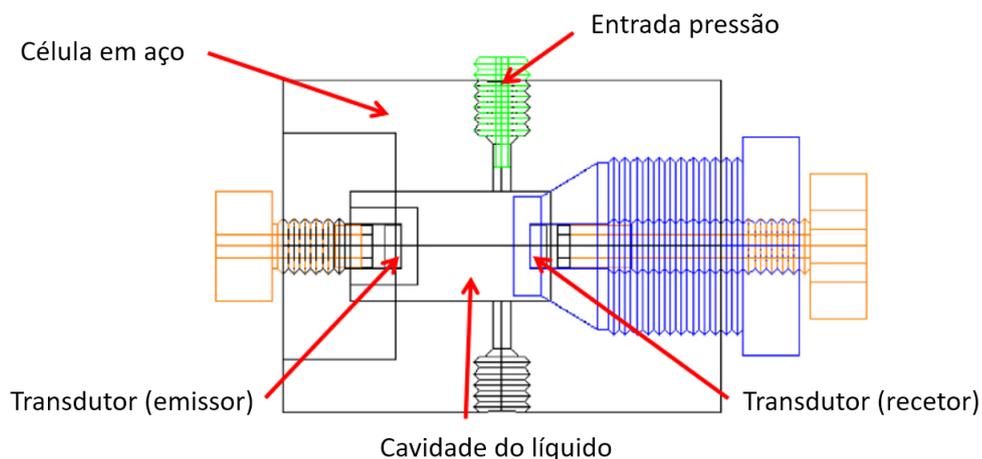


Figura 2.3: Representação esquemática da célula acústica utilizada no artigo [35]

Um estudo realizado por J. P. Petit et al. [37] permitiu definir as propriedades termodinâmicas da água com base na sua velocidade do som, para uma gama de temperaturas de [251.15 - 293.15] K, ou seja, determinaram a velocidade em redor da transição líquido-sólido da água. As pressões utilizadas no trabalho de J. P. Petit et al. variaram de 0.1 até 350 MPa. O erro estimado da velocidade do som foi de aproximadamente 0.5%. Um método de cálculo iterativo foi usado para o cálculo das propriedades termodinâmicas da água.

Mais recentemente, em 2014, um grupo de investigadores do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro e a Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro [36], conseguiu determinar a velocidade do som dos hidrocarbonetos puros decalina+N-hexadecano, para uma gama de temperaturas entre [313.2 - 333.2] K e uma gama de pressões de 0.1 a 25 MPa. As velocidades do som foram determinadas recorrendo a uma célula com paredes planas de distância fixa e conhecida. O conhecimento da distância exata entre as paredes da célula foi importante, para esse trabalho, uma vez que para ser determinada a velocidade acústica dos líquidos foi dividida a distância entre as paredes da célula pelo tempo de voo. As incertezas de temperatura e pressão foram, respetivamente, de 0.1 K e 0.1 MPa enquanto que para a velocidade do som o desvio médio foi de 10 m/s.

Um método não-invasivo para calcular a velocidade do som e as propriedades térmicas da acetona e da 2-propanona foi descrito no trabalho de R. G. Azevedo et al [39]. A célula utilizada nesse trabalho tinha dimensões internas extremamente reduzidas, aproximadamente $0.8 \times 10^{-6} m^3$. Nesse trabalho, o líquido em estudo não esteve em contacto direto com os transdutores. A velocidade do som na acetona foi determinada para temperaturas entre [298 - 322] K e pressões entre [0.1 - 60] MPa. Para a 2-propanona a velocidade foi determinada para temperaturas entre [265 - 340] K e pressões entre [0.1 - 160] MPa. O método de pressão utilizado no trabalho de R. G. Azevedo et al. recorreu a um gerador de alta pressão, como o que pode ser visto na Figura 3.15.

No trabalho desenvolvido por Y. Li et al. [40], foi medida a velocidade do som no líquido iónico [m2HEA][Pr] (propionato de 2 metil-hidroxietilamónio) para uma gama de temperaturas de [298.15 - 343.15] K à pressão atmosférica. A velocidade do som e a densidade foram também medidas para misturas aquosas do líquido iónico numa gama de temperaturas de [298.15 - 333.15] K. O desvio estimado relativo ao cálculo da velocidade do som foi de aproximadamente 2%. A metodologia utilizada nesse trabalho, para calcular a velocidade do som, foi não-invasiva.

Um grupo de investigadores da Universidade de Gujarat, na Índia, utilizou um interferómetro de ultrassons (aparelho utilizado para efetuar medidas de ângulos e distâncias) com multi-frequência, de cristal único, para medir a velocidade do som a temperaturas compreendidas entre [298.15 - 333.15] K. Teve como principal objetivo calcular propriedades importantes, tais como o volume molar, as compressibilidades isentrópica e isotérmica e o coeficiente de expansão térmico [33]. A metodologia utilizada nesse trabalho foi não-invasiva, uma vez que a utilização de interferómetros, para medir velocidades do som, faz com que o líquido de teste não tenha de estar em contacto direto com a fonte da onda acústica.

Dzida *et al.* [31] realizou um trabalho no qual apresentou uma compilação dos dados da literatura que calculam a velocidade do som em líquidos iónicos, em função da pressão e temperatura. Nesse trabalho foram analisados 142 artigos, de modo a determinar quais os métodos mais utilizados na medição da velocidade acústica nos líquidos iónicos. Na Figura 2.4 apresenta-se um resumo geral da popularidade de todos os métodos utilizados para medir a velocidade do som.

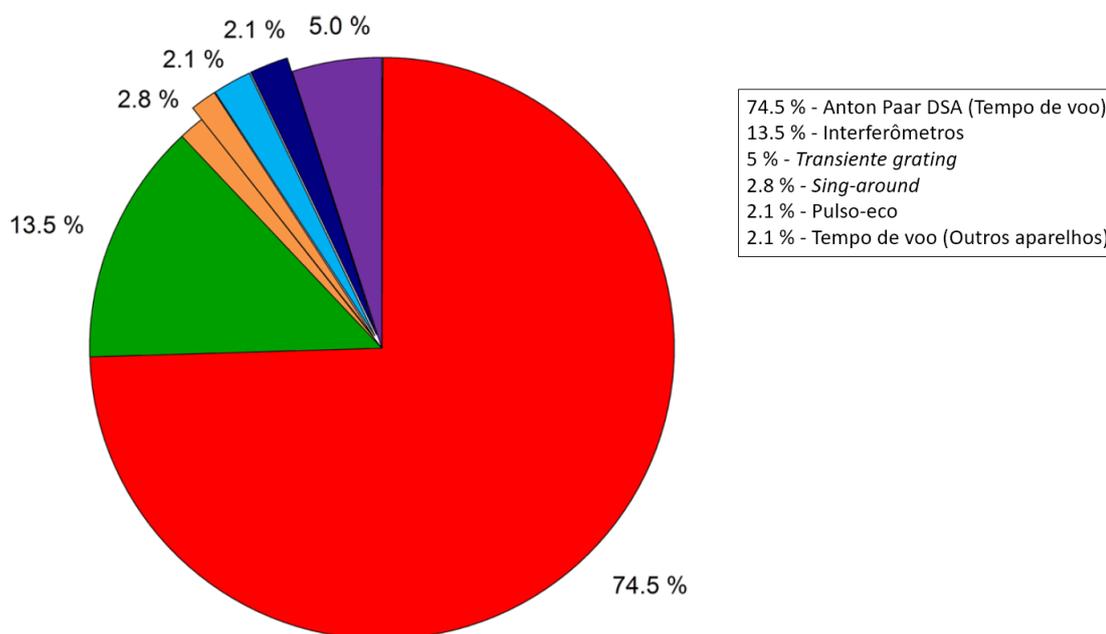


Figura 2.4: Métodos descritos na literatura para medição da velocidade acústica [31]

Todos estes métodos podem ser divididos em duas categorias: métodos acústicos e métodos ópticos. Os métodos acústicos são: tempo de voo, pulso-eco, *sing-around* e interferômetros. O *transient grating*, por sua vez, é classificado como um método óptico [31].

Como é possível verificar pela análise da Figura 2.4, o método mais utilizado para medir a velocidade acústica é o tempo de voo, com 76.6% dos dados (74.5%+2.1%), devido, principalmente, ao elevado número de pesquisas que são realizadas com o Anton Paar DSA. Tornou-se frequente a utilização deste analisador de velocidade do som (Anton Paar DSA) devido à sua alta precisão e fiabilidade [31]. Recorrendo a este dispositivo, investigadores do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Valência, em Espanha, calcularam a velocidade acústica do líquido iónico 1-etil-3-metilimidazólio trifluorometanosulfonato ([emim][triflate]) misturado com metanol, etanol, 1-propanol e água [32].

O presente trabalho tem por objetivo, como mais valia daquilo que tem sido desenvolvido mais frequentemente noutros trabalhos experimentais, avaliar o comportamento dos líquidos iónicos não só em função da temperatura mas também da pressão. A célula desenvolvida pelo Departamento de Engenharia Eletrotécnica e Computadores e pelo Departamento de Engenharia Química (Figura 3.17), que foi utilizada para realizar as medições deste trabalho tem muitas semelhanças com aquela representada na Figura 2.3. Esta célula permite o cálculo do tempo de voo da onda ultrassónica que atravessa os líquidos estudados, para que seja posteriormente determinada a velocidade do som nesses líquidos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo é explicada a configuração da placa de aquisição PCIE-9852, usada para adquirir os sinais nos diferentes líquidos estudados.

Aborda-se a construção da interface de visualização, projetada em *Labview*, que permite a visualização da amplitude dos sinais em função do tempo e, conseqüentemente, possibilita o cálculo dos parâmetros necessários para realizar a calibração da célula acústica.

Será, também, explicado o funcionamento do programa criado em *Matlab* que permite a análise automática do sinal visualizado em ambiente *Labview*.

A constituição da célula acústica utilizada para realizar as medições assim como a instrumentação utilizada, será exposta.

Serão, também, caracterizados os líquidos utilizados para realizar a calibração da célula acústica assim como os líquidos que foram estudados.

3.1 Calibrantes e líquidos iônicos

Os líquidos utilizados para realizar a calibração da célula acústica foram a água (Milli-Q) e o tolueno (99.9%), tendo sido previamente degaseificados por ultrassons. Para cada um destes líquidos foram realizadas diversas medições, inicialmente a 298.15 K, fazendo-se variar a pressão entre os 0.1 MPa e os 20 MPa. De seguida foram efetuadas novas medições, com a mesma variação de pressão, para temperaturas de 303.15 K até 373.15 K, fazendo uma nova aquisição para cada incremento de 5 K. A razão pela qual foram escolhidos estes líquidos deve-se ao facto de apresentarem comportamentos diferentes com o aumento da temperatura. Assim, enquanto que a velocidade acústica da água aumenta com a temperatura, o tolueno exhibe um comportamento oposto, isto é, a velocidade acústica diminui com a temperatura. A água é considerada como um líquido padrão quando se fala na calibração de aparelhos porque dispõe de valores precisos de velocidades do som.

A escolha destes dois líquidos como calibrantes deve-se também ao facto de abrangerem uma larga gama de velocidades acústicas, [1219.10-1593.10] $m.s^{-1}$, velocidade mínima da literatura para o tolueno a uma temperatura de 318.15 K, pressão de 0.1 MPa e velocidade máxima da literatura para a água (Milli-Q) a uma temperatura de 348.15 K, pressão de 20 MPa respetivamente. A velocidade máxima

calculada para o tolueno foi de 1398.43 m.s^{-1} , para uma temperatura de 298.15 K e pressão de 20 MPa, encontra-se, portanto, dentro da gama de velocidades anteriormente mencionada. Este intervalo de valores permite que sejam avaliados com elevada precisão muitos líquidos que apresentem velocidades compreendidas nesta gama de valores.

Foi, também, estudada a velocidade do som na acetona, entre os 298.15 K e os 323.15 K, com o intuito de inserir mais um líquido na equação de calibração. No entanto, os resultados foram descartados uma vez que se verificou não contribuírem de modo positivo para o aumento da precisão da equação de calibração, discutida mais à frente neste trabalho (equação 3.2). O intervalo de temperaturas medidas para a acetona é curto, isto deve-se ao facto deste líquido apresentar um ponto de ebulição muito baixo, 329.15 K.

Neste trabalho foram estudadas as propriedades de dois líquidos iónicos assim como do glicerol. Os dois líquidos iónicos usados foram o propionato de etanolamónio ([2HEA][Pr]) e o propionato de etil-etanolamónio ([E-2HEA][Pr]). Existem poucos dados na literatura relativos ao glicerol, no entanto será relativamente a estes dados que se irão comparar os resultados obtidos neste trabalho. A Tabela 3.1 ilustra os líquidos de calibração utilizados, assim como os diferentes líquidos medidos.

Tabela 3.1: Dados relativos aos líquidos de calibração e líquidos iónicos estudados

Parâmetro	Fornecedor	CAS No	Pureza
Água	-	-	Milli-Q
Tolueno	Fisher Scientific	108-88-3	99.9%
Acetona	Carlo Erba Reagents	67-64-1	99.8%
Glicerol	Sigma-Aldrich	56-81-5	99.5%
[2HEA][Pr]	CICECO (U.A.)	-	-
[E-2HEA][Pr]	CICECO (U.A.)	-	-

3.2 Configuração da placa de aquisição

A placa de aquisição ADLINK PCIe-9852 é um digitalizador para altas frequências de faixa dinâmica ampla e com uma frequência de entrada de até 90 MHz, com dois canais de 14 bits 200 MS/s (Million Samples per Second). Com conversores analógico/digital de 14 bits de alta velocidade e alta linearidade, a PCIe-9852 oferece alta precisão e alto desempenho dinâmico, tornando-a ideal para aplicações que exigem alta velocidade de aquisição de dados, como fibra óptica, LIDAR (técnica de medição remota baseada na análise das propriedades de um feixe de luz refletido), e análise de sinal de vídeo.

De modo a poder ser utilizada a placa de aquisição de sinal PCIe-9852 foi necessário instalar os respetivos drivers assim como a biblioteca DAQ-LVIEW+ para que fosse possível a comunicação entre a placa e o programa do *Labview* [43]. A Figura 3.1 ilustra a placa PCIe-9852 que foi utilizada neste trabalho.

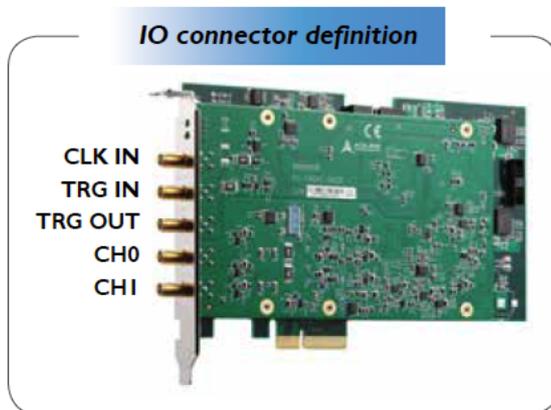


Figura 3.1: Placa de aquisição de sinal PCIe-9852 [43]

Um gerador de sinal (Panametrics 5072PR) é ligado no canal 0 (CH0), o *trigger* é ligado ao canal 1 (CH1). A placa dispõe de vários modos de *trigger*, no entanto aquele que mais interessa é o “Post Trigger Mode”, este modo faz com que a recolha dos dados do sinal comece logo após a chegada do primeiro *trigger* e, conseqüentemente, faz com que o sinal apresentado ao utilizador na interface *Labview* comece sempre no mesmo instante, o que é ideal para se conseguir extrair o ΔT_1 de cada sinal (tempo que o sinal acústico demora a percorrer a distância entre os dois transdutores). As amostras são geradas a partir do conversor analógico-digital e transferidos para a memória do sistema continuamente. A aquisição de sinal pára quando o número total de amostras chega ao valor definido pelo utilizador no *Labview* [44]. No anexo 1 pode ser consultado o *datasheet* da placa PCIe-9852. A Figura 3.2 esquematiza o modo de aquisição *Post Trigger* da placa.

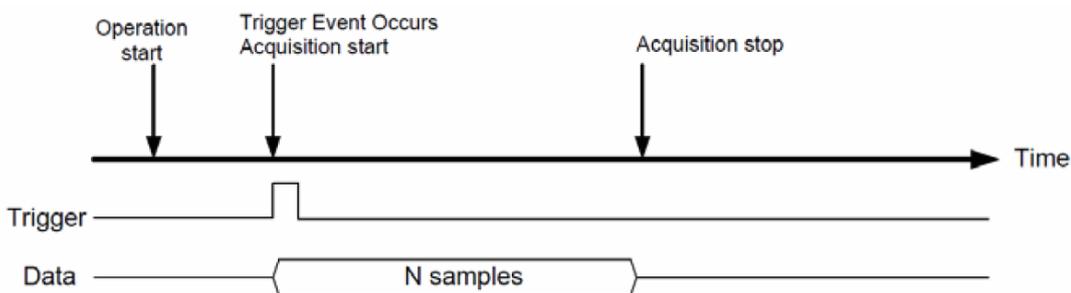


Figura 3.2: Modo de aquisição *Post Trigger* [44]

3.3 Construção da interface de visualização

Para a construção da interface de visualização dos sinais (Figura 3.4) foi utilizada a ferramenta *Labview*. O interface pretende imitar o funcionamento de um osciloscópio e permitir o cálculo do ΔT_1 assim como do ΔT_2 (diferença entre dois ecos recebidos no lado do transdutor recetor), os quais são necessários para o cálculo da velocidade dos diferentes líquidos em estudo.

A interface disponibiliza ao utilizador o valor do ΔT que corresponde à diferença entre o ΔT_1 e o ΔT_2 (Figura 3.3). O valor do ΔT_2 pode ser ajustado de modo a tornar-se possível a realização do cálculo anteriormente referido. Uma vez determinado o ΔT_2 , o seu valor irá manter-se inalterado ao longo das aquisições de sinal, uma vez que este corresponde ao tempo que o sinal demora a percorrer as duas paredes de aço (*buffers*) que separam o líquido em estudo dos transdutores.

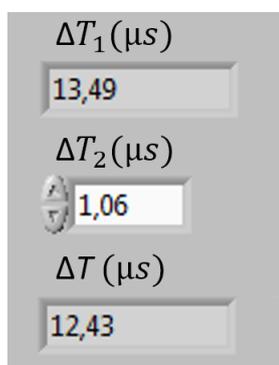


Figura 3.3: Resultados calculados com a interface de visualização

A principal vantagem em utilizar uma interface em *Labview* para aquisição e análise dos sinais em vez de se utilizar um osciloscópio reside numa maior facilidade de leitura assim como numa maior fiabilidade na extração dos tempos de propagação das ondas, correspondentes aos líquidos em estudo. Permite também que os sinais possam ser guardados para serem posteriormente analisados, caso seja necessário. De modo a que os sinais tenham início em zero, tem que ser escolhida a opção “Post Trigger Mode” assim como o modo de amostra “Finite Samples”. Pode, ainda, ser selecionado o tipo da fonte relativo ao sinal do *trigger*: “digital”, “analógico” ou por “software”. É possível escolher a quantidade de amostras desejadas do sinal, para isso basta definir o valor pretendido na opção “Nº amostras por canal” que, por defeito, é de 50000. A interface vai adquirir um sinal até aos 500 microssegundos, isto deve-se à calibração da escala temporal da interface de visualização (1 / 100). A opção “Taxa amostragem (Hz)” permite ajustar o número médio de amostras por segundo, faz com que se obtenha uma melhor resolução do sinal em estudo, permitindo que este seja constituído por uma maior quantidade de pontos. O programa permite o deslocamento dos cursores livremente com a ajuda do rato do computador e para uma maior precisão podem ainda ser ajustados mediante a utilização das setas disponíveis para esse efeito. É também possível escrever diretamente o valor do respetivo cursor, uma vez conhecida a posição desejada, na caixa referente aos cursores situada no canto inferior esquerdo do interface (Figura 3.4).

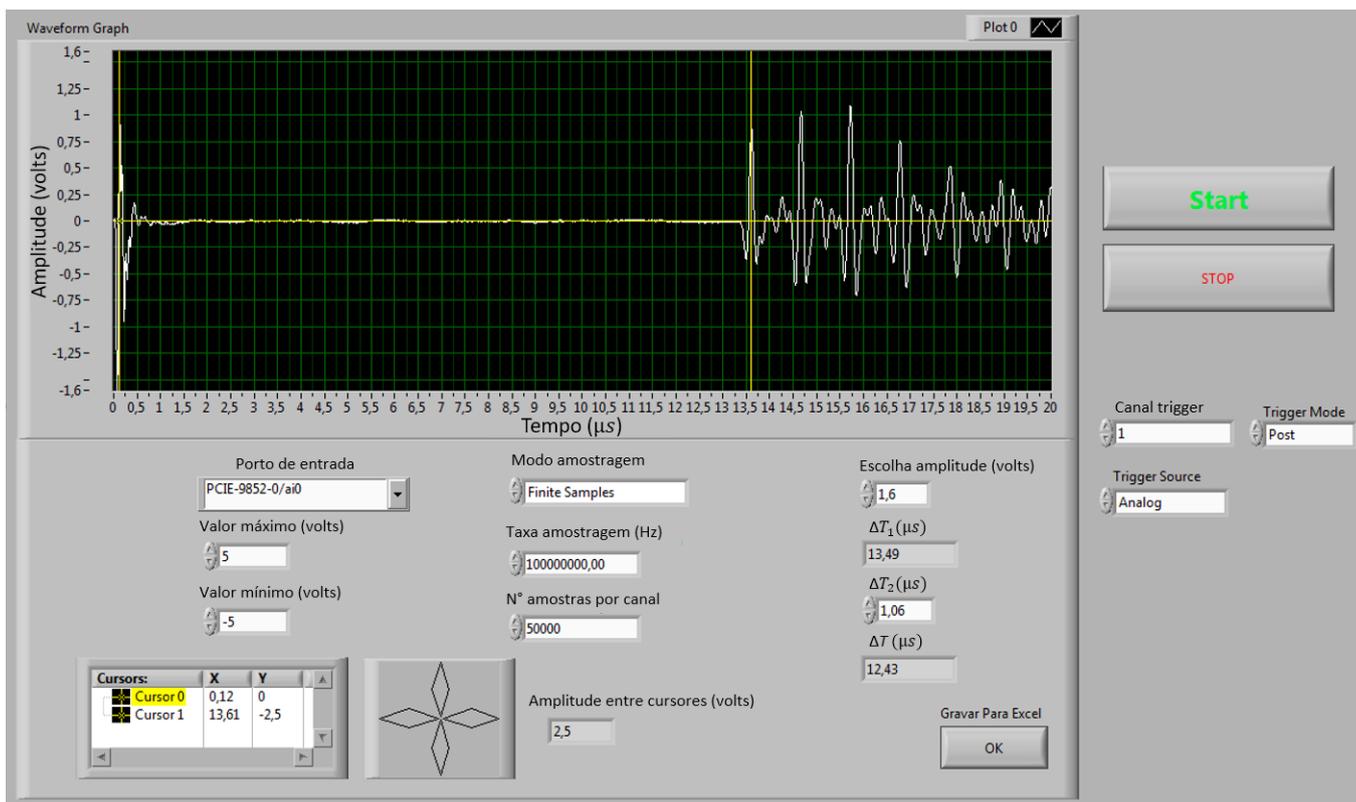


Figura 3.4: Interface gráfica criada em *Labview*

Antes de ser iniciada a aquisição do sinal em estudo, o operador tem opção de inserir informações relativas ao líquido em estudo, se assim o desejar (Figura 3.5). Um ficheiro de texto vai ser criado contendo a informação introduzida.

Figura 3.5: Dados que podem ser inseridos pelo operador

A interface com o utilizador, permite o ajuste da amplitude do sinal em qualquer momento de modo a tornar o sinal mais claro. Permite também que sejam guardados para uma folha de *Excel* todos os pontos que constituem o sinal de modo a poder ser posteriormente analisado e reconstruído, recorrendo ao *Matlab*.

O programa dispõe de um botão *Start* que permite ao utilizador começar a realizar a aquisição do sinal acústico, assim como um botão *Stop* que permite desligar a placa de aquisição. Sempre que for pressionado o botão *Start*, o sinal anteriormente adquirido vai ser apagado para deixar lugar ao novo sinal.

3.3.1 Teste da interface de visualização

De modo a testar as funcionalidades da interface construída, foi utilizado um osciloscópio para servir como referência e calibração. Inicialmente, observou-se, numa pequena placa de aço, a emissão e a receção do sinal no osciloscópio colocando o transdutor emissor num dos lados da placa e o recetor no lado oposto da placa, tendo o cuidado de permanecerem ambos ao mesmo nível e perfeitamente alinhados. Em seguida o mesmo sinal foi aplicado no conector da placa PCIe-9852, nas mesmas condições, de modo a que o que fosse observado também surgisse com a mesma representação no interface utilizador. Fez-se então a correspondência das escalas temporais.

3.4 Reconstrução em ambiente *Matlab* do sinal

Foi criado um programa em *Matlab* com vista à reconstrução dos sinais adquiridos através da interface em *Labview*. O programa permite detetar automaticamente os três sinais necessários para o cálculo do ΔT e apresenta diretamente ao utilizador o resultado obtido no canto superior direito da janela onde se encontra o gráfico representado. De modo a facilitar a utilização do programa em *Matlab*, foi implementada uma função que permite ler diretamente os dados a partir dos ficheiros *Excel*, bastando para isso alterar no código o nome do ficheiro que se pretende avaliar. Um exemplo do que o programa devolve ao utilizador pode ser visto na Figura 3.6, nesta imagem podemos ver o sinal reconstruído e são visíveis, a vermelho, os máximos encontrados. Os números 1,2 e 3, representados na Figura 3.6, correspondem ao sinal de emissor, sinal de recetor e sinal de eco recebido pelo recetor, respetivamente. No anexo 2 pode ser consultado o código desenvolvido em *Matlab* para reconstrução do sinal.

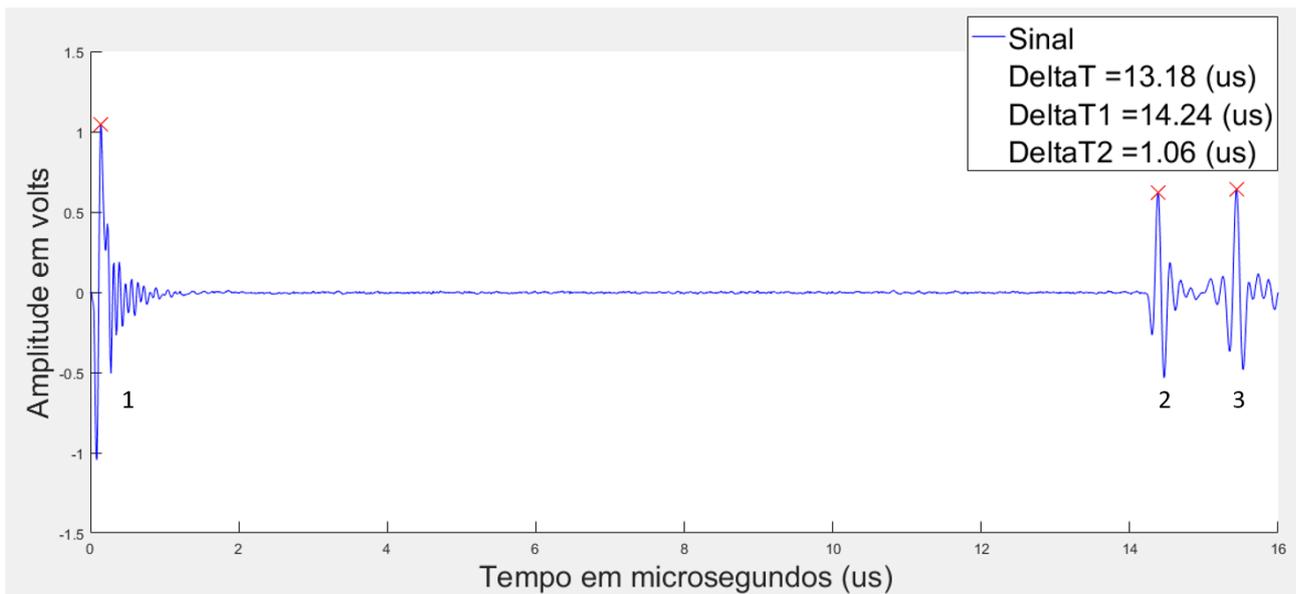


Figura 3.6: Reconstrução dos sinais obtidos recorrendo ao *Matlab*

3.5 Instrumentação e análise experimental

3.5.1 Instrumentação

A) Velocidade do som

Para que possa ser efetuada a medição da velocidade de propagação é fundamental a utilização de instrumentação com ótima qualidade e estabilidade, de modo a que daí possam resultar dados que sejam rigorosos e fiáveis. Para tal, procedeu-se à utilização do seguinte equipamento para emissão e receção, ilustrado na Figura 3.7, em termos de diagrama de blocos: um emissor-recetor Panametrics 5072PR (Figura 3.8), dois transdutores Olympus V543 5MHz (Figura 3.9) e uma placa de aquisição de sinal PCIe-9852 (Figura 3.1). O diagrama esquemático do sistema utilizado na medição da velocidade do som para os diferentes líquidos estudados, pode ser visto na Figura 3.10.



Figura 3.7: Esquema ilustrativo da instrumentação utilizada na extração do tempo de propagação



Figura 3.8: Gerador de pulsos emissor-recetor



Figura 3.9: Transdutor

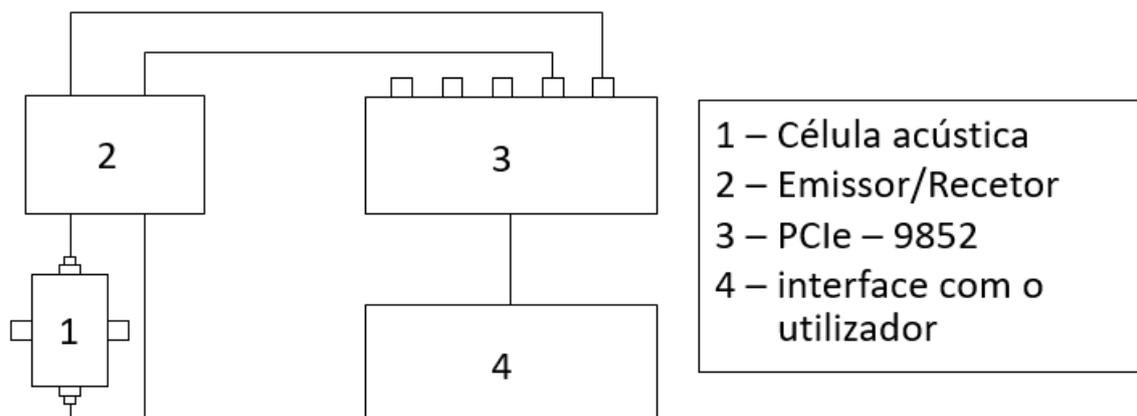


Figura 3.10: Diagrama esquemático da instalação utilizada

B) Variação da temperatura

De maneira a poder-se realizar a variação da temperatura dos líquidos contidos na célula, foi utilizado um termostato eletrónico, *Red Line Series, RD31* (Figura 3.11) cuja função era controlar uma resistência flexível de silicone enrolada em torno da célula (Figura 3.12). O termostato dispõe de um sensor de temperatura, inserido na resistência, permitindo, assim, a abertura e fecho do *relay*. A resistência foi envolvida por uma luva de isolamento térmico cujo objetivo era evitar perdas de calor para o meio exterior e assim manter a temperatura da célula estável no valor desejado (Figura 3.13). Para conduzir a medições precisas de temperatura, foi utilizado um termómetro digital, com uma precisão de 0.01°C , *Isothermal Technology, ISOTECH TTI-10* (Figura 3.14). A célula dispõe de um pequeno orifício, perto da cavidade do líquido, no qual a sonda do termómetro foi inserida, para assim determinar com precisão a temperatura do líquido em qualquer instante.



Figura 3.11: Termostato Eletrónico

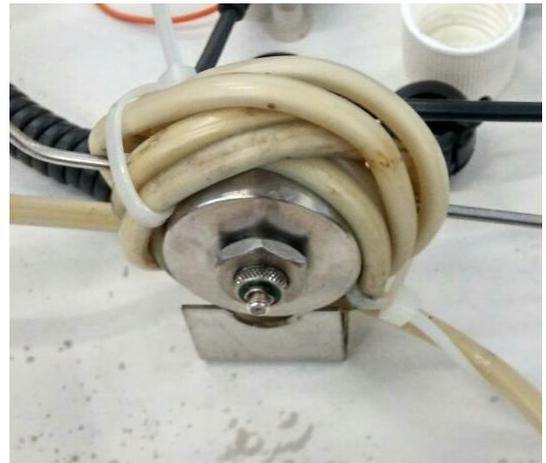


Figura 3.12: Resistência flexível de silicone em torno da célula



Figura 3.13: Luva de isolamento térmico



Figura 3.14: Termómetro Digital

C) Variação da pressão

O aumento da pressão dentro da célula foi realizado com recurso a um gerador de alta pressão, *High Pressure Equipment Company* (Figura 3.15). A variação da pressão é efectuada manualmente e, portanto, de modo a poder verificar-se com precisão qual a pressão que estava a ser inserida dentro da célula foi utilizado um manómetro, com uma precisão de 0.02 MPa, *Keller; mano 2000 LEO 2* (Figura 3.16).

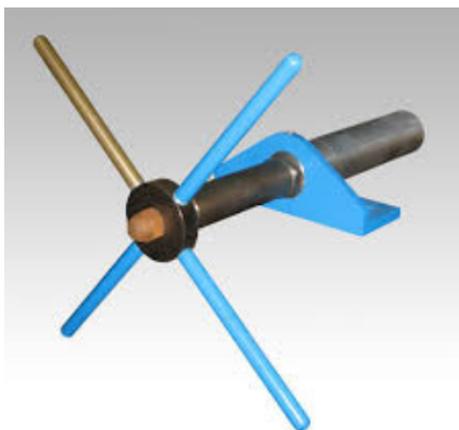


Figura 3.15: Gerador Alta Pressão



Figura 3.16: Manómetro

3.5.2 Célula acústica

Na Figura 3.17 encontra-se representada a célula acústica utilizada neste trabalho. Esta contém uma cavidade cilíndrica (3), totalmente preenchida pelo líquido em estudo, sem ar no seu interior. Os líquidos são introduzidos na célula através de uma entrada destinada a esse efeito (6), sendo o excesso de líquido expelido através de uma saída (7) criada para tal. Os transdutores emissor (1) e recetor (5) encontram-se alojados em compartimentos com paredes de aço (*buffers*) inoxidável (2) e (4), localizados nas faces exterior do cilindro, estando completamente isolados do líquido em estudo. Foi utilizado um gel para o acoplamento entre os transdutores e o aço (*buffers*).

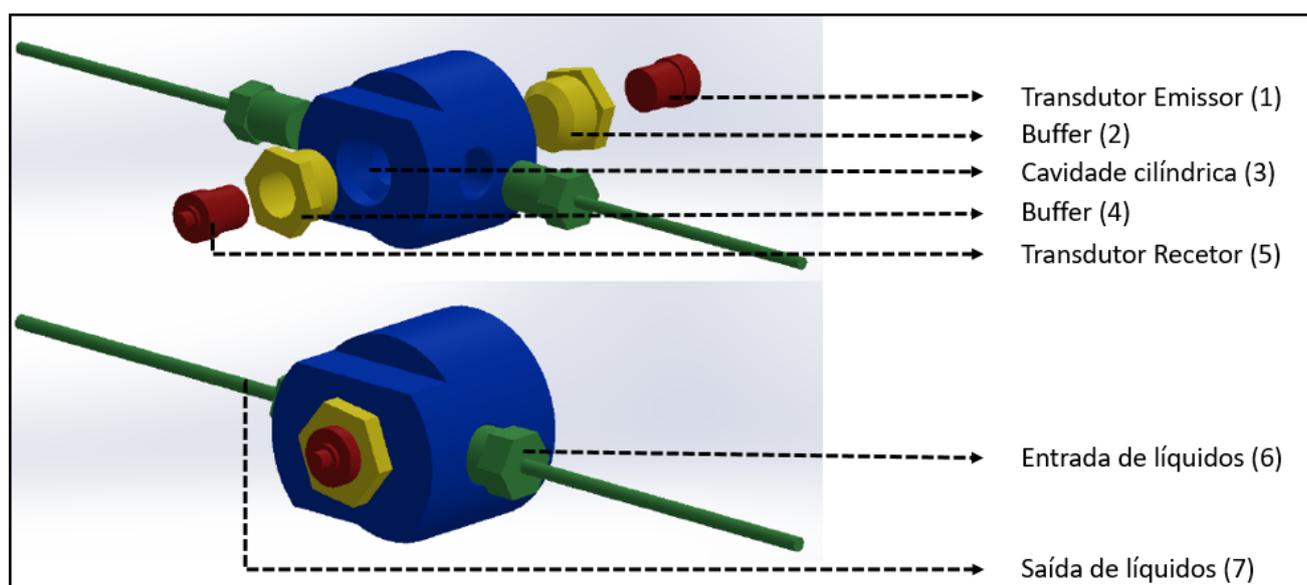


Figura 3.17: Esquema da célula utilizada

3.5.3 Montagem experimental

A instalação utilizada para realizar a medição da velocidade de propagação (Figura 3.18) é constituída por uma abertura prevista para a entrada dos líquidos (1), pela célula acústica (2), por uma linha de *buffer* (3) que impede a mistura entre o líquido presente na célula e o fluido hidráulico (acetona) contido no gerador de alta pressão (7), no momento em que se efetua o aumento da pressão no circuito. O sistema é ainda constituído por válvulas de alta pressão (4), por um conector de 4 vias (5), um manómetro (6) e uma abertura para a saída de líquidos (8) que serve também como entrada para o enchimento do gerador de alta pressão.

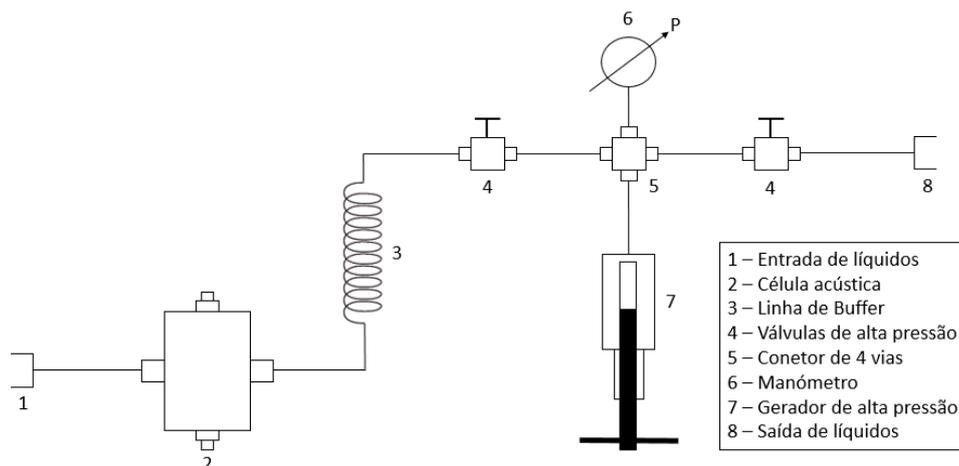


Figura 3.18: Diagrama esquemático da instalação utilizada

Importa referir que esta instalação se encontra montada no interior de uma *hotte* de química de modo a evitar qualquer tipo de exposição aos gases que possam emanar dos líquidos em estudo, especialmente quando se atingem altas temperaturas e altas pressões. O manuseamento dos líquidos deve ser sempre realizado com luvas de proteção, de modo a evitar danos na pele.

3.5.4 Líquidos iónicos

Os líquidos iónicos estudados ao longo deste trabalho foram fornecidos pelo CICECO (Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos), Departamento de Química, Universidade de Aveiro. Estes já se encontravam purificados, ou seja, desgaseificados e sem água, não sendo por isso necessário qualquer tipo de intervenção previa ao seu estudo. É de grande importância que os líquidos iónicos estejam purificados antes de se iniciar a sua análise, uma vez que é conhecido que as propriedades físicas destes líquidos podem ser influenciadas pelo teor de água. Um elevado teor em água pode resultar na diminuição da solubilidade dos gases no líquido, diminuir a sua viscosidade, influenciar a densidade e, mais importante, conduzir a velocidades do som inexatas. [46, 47].

Os líquidos encontravam-se selados em frascos esterilizados com tampas de silicone, tendo sido extraídos dos frascos com a ajuda de seringas, também esterilizadas, e inseridos na célula acústica imediatamente após a sua extração. As tampas de silicone dos frascos contendo os líquidos iónicos

foram, de seguida, cobertas por uma película flexível de *Parafilm* por forma a evitar qualquer tipo de contaminação dos líquidos.

3.5.5 Medição do tempo de propagação Δt

De modo a poder calcular-se o tempo de propagação das ondas acústicas (Δt) num determinado líquido, é necessário, em primeiro lugar, definir-se a temperatura e pressão desejadas, recorrendo-se para isso a um termostato e um gerador de alta pressão, respetivamente. Aguarda-se o tempo necessário para que fiquem estáveis a temperatura e a pressão e utiliza-se o programa de *Labview* para aquisição dos sinais (Figura 3.19).

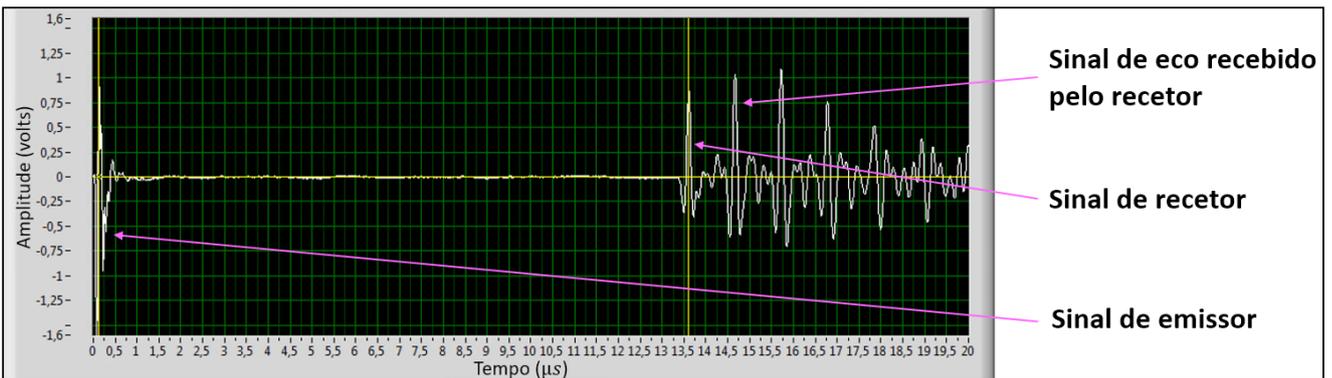


Figura 3.19: Sinal transmitido pelo emissor e sinal recebido pelo recetor

Na Figura 3.19 é visível o sinal emitido pelo transdutor emissor assim como os diferentes sinais recebidos pelo transdutor recetor. Uma vez adquirido o sinal, pode-se calcular diretamente o valor do Δt na interface *Labview*, ajustando os cursores disponíveis para esse efeito. É indispensável consultar os resultados gravados para *Excel*, relativos a todos os pontos que constituem o sinal, de modo a posicionar corretamente os cursores nos valores máximos (em amplitude) dos sinais. Uma vez colocados os cursores no local desejado, a interface *Labview* devolve automaticamente o valor do Δt . O valor Δt_1 corresponde à diferença entre os valores máximos, em amplitude, do sinal emissor e do sinal recetor. O valor Δt_2 corresponde, por sua vez, à diferença entre o valor máximo em amplitude do sinal recetor e o valor máximo em amplitude do primeiro eco recebido pelo recetor. De modo a confirmar os resultados obtidos, pode-se recorrer ao programa criado em ambiente *Matlab*. Este analisa automaticamente o sinal *Excel* e devolve os valores de Δt , Δt_1 e Δt_2 como ilustrado na Figura 3.6. Qualquer sinal extraído é gravado para o caso de ser preciso, posteriormente, uma reconstrução ou uma nova análise desses sinais. Este procedimento repete-se para a gama de temperaturas e pressões consideradas na secção 3.1.

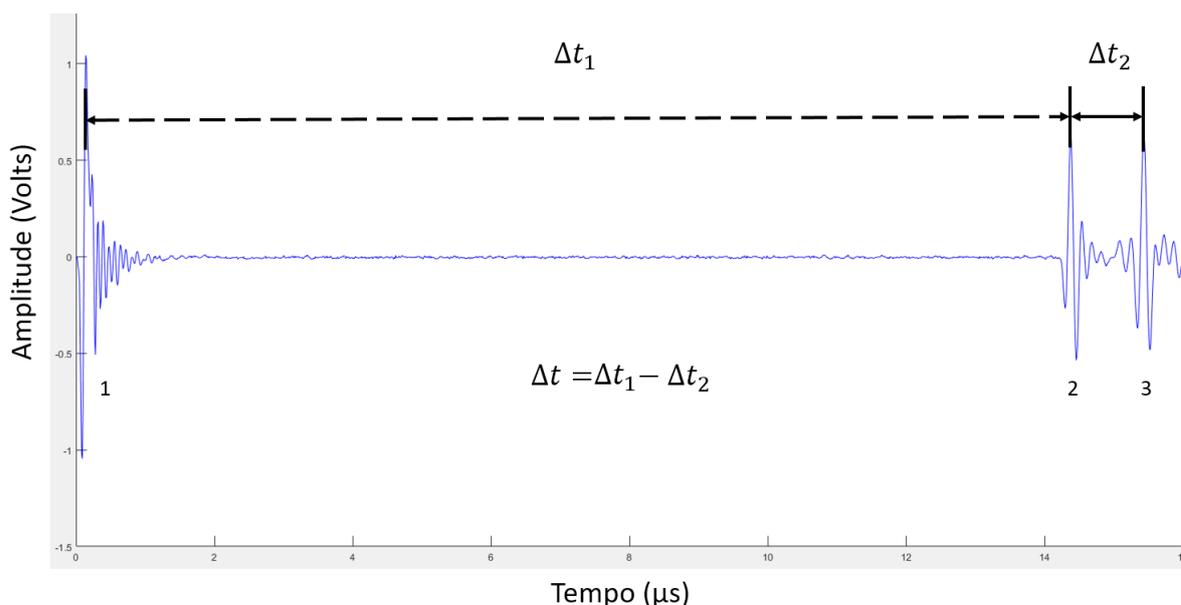


Figura 3.20: Representação do sinal visualizado no *Matlab*

A Figura 3.20, ilustra um sinal processado em *Matlab*. O pulso representado pelo número 1 corresponde à emissão. Por sua vez, os números 2 e 3 referem-se a todos os pulsos recebidos pelo transdutor recetor. O tempo de propagação (Δt_1) corresponde ao tempo que o sinal acústico demora a percorrer a distância entre os dois transdutores. Neste percurso, o sinal atravessa duas paredes de aço (*buffers*) assim como o líquido em estudo. O tempo de propagação (Δt_2) corresponde à propagação da onda nas paredes de aço (duas vezes a espessura de uma parede) no lado do transdutor recetor. Tendo em conta que as paredes de aço (*buffers*) são da mesma largura, o Δt_2 representa o tempo que leva a onda a propagar-se nas duas paredes de aço (*buffers*) que se encontram nas extremidades da cavidade da célula acústica. Deste modo, o tempo de propagação do sinal acústico no líquido em estudo é obtido subtraindo o tempo de propagação (Δt_2) ao tempo de propagação (Δt_1), obtendo-se assim a seguinte equação: $\Delta t = \Delta t_1 - \Delta t_2$. Estes cálculos são efetuados diretamente no programa *Labview* assim como no programa *Matlab*.

3.5.6 Limpeza da montagem experimental e da célula

Antes do preenchimento da cavidade com o líquido iónico a estudar, foi realizada a limpeza da célula, evitando-se assim que resíduos de líquidos anteriormente estudados pudessem colocar em causa os resultados. Para tal foi necessário desapertar a linha de *buffer*, situada depois da célula, de modo a esvaziar o máximo possível do líquido com recurso a uma seringa esterilizada. Em seguida encheu-se a célula, utilizando uma nova seringa com acetona de limpeza, e deixou-se repousar a acetona no interior da célula durante 30 a 40 minutos. Após este tempo, esvaziou-se novamente a célula e tornou-se a encher com acetona, repetindo-se este processo três a quatro vezes, consoante a necessidade. Para líquidos mais espessos é necessário repetir o processo um maior número de vezes. Uma vez terminado o processo de limpeza com acetona, apertou-se a linha de *buffer* na instalação prevista para a limpeza (Figura 3.21), com o objetivo de secar a célula, recorrendo-se para isso a azoto sob a forma de gás (Figura 3.22). O

azoto percorreu a cavidade durante 20 a 30 minutos, com a resistência flexível de silicone ligada a uma temperatura aproximada de 323.15 K, obtendo-se assim um elevado grau de secagem.

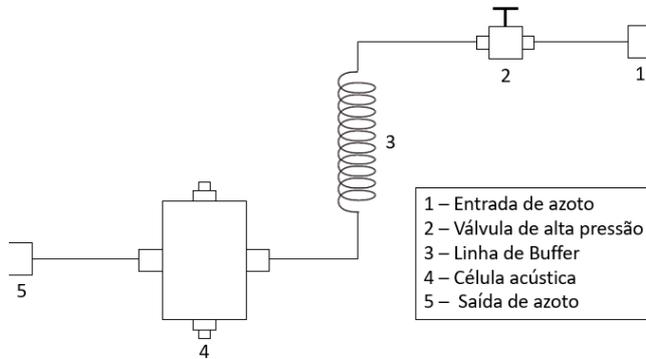


Figura 3.21: Esquema da instalação de limpeza



Figura 3.22: Azoto usado na limpeza da célula

3.6 Calibração da célula acústica

Para determinar o valor da velocidade acústica (u), utilizando o tempo de propagação (Δt) medido, pode recorrer-se a dois métodos distintos. O primeiro método passa por aplicar a seguinte expressão,

$$u = \frac{L}{\Delta t} \quad (3.1)$$

no entanto, para ser possível utilizar esta fórmula, é necessário que seja conhecida com elevada precisão a distância entre os dois transdutores (L).

O segundo método, baseia-se na calibração da célula acústica. Tal, envolveu a realização de uma pesquisa bibliográfica com o objetivo de encontrar líquidos padrão. Estes líquidos são caracterizados por apresentarem velocidades acústicas com incertezas muito baixas. Este método consiste em determinar de forma experimental os tempos de propagação nos líquidos padrão escolhidos, para várias temperaturas e várias pressões. Posteriormente, procede-se à correlação entre as velocidades acústicas mencionadas na literatura para esses líquidos e os tempos de propagação (ΔT) determinados experimentalmente, para as temperaturas e pressões usadas.

A geometria da célula assim como a sua constituição, impedem a medição exata da distância entre os dois transdutores. Para além disso, também é necessário ter em conta a precisão do instrumento de medida utilizado nessa medição. Tendo em conta estas restrições, a segunda abordagem, recorrendo ao uso de líquidos padrão para realizar a calibração, é a mais fiável, tendo sido essa a opção selecionada para a realização deste estudo, pois não necessita do conhecimento prévio da distância (L).

Os líquidos escolhidos para a calibração da célula devem abranger uma larga gama de valores de velocidade acústica (u), permitindo assim que sejam avaliados outros líquidos com valores de velocidades

dentro do intervalo de velocidades dos líquidos padrão, dando uma maior credibilidade aos resultados obtidos.

A equação 3.2, é uma adaptação da expressão utilizada no trabalho realizado por Azevedo *et al* [39], onde se recorreu a uma célula acústica semelhante à usada no presente trabalho. A pressão usada no trabalho de Azevedo *et al*, foi superior (160MPa) àquela que foi possível obter em laboratório (20 MPa). Por este motivo, o parâmetro pressão (p) foi alterado, eliminando-se o termo quadrático, de modo a conduzir a melhores resultados para a gama de pressões em estudo, uma vez que para baixas pressões os líquidos em estudo apresentavam um aumento de velocidade quase constante. Esta equação foi utilizada para a realização de correlação entre os tempos de propagação (Δt) e os valores das velocidades retiradas da literatura (u_{lit}) [39, 45]. Na tabela 3.2 são caracterizados os diferentes parâmetros da equação 3.2.

$$\frac{1}{u_{lit}} = (C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2) + (C_4 + C_5 \cdot T + C_6 \cdot T^2) \cdot p + \{(C_7 + C_8 \cdot T + C_9 \cdot T^2) + (C_{10} + C_{11} \cdot T + C_{12} \cdot T^2) \cdot p\} \cdot \Delta t \quad (3.2)$$

Tabela 3.2: Designação das constantes da equação 3.2

Parâmetro	Símbolo
Velocidade acústica selecionada da literatura	u_{lit}
Temperatura dentro da célula	T
Pressão no circuito	p
Tempo de propagação no líquido de calibração	Δt
Parâmetros constantes de calibração	$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ $C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}, C_{12}$

Os líquidos utilizados para realizar a calibração da célula tinham elevada pureza e eram bem conhecidas as suas propriedades físicas, existindo considerável informação na literatura a seu respeito. Foram escolhidos a água (Milli-Q) [45] e o tolueno (99,9%) [41, 42, 45] como líquidos de calibração, onde a maior incerteza verificada nas medidas de velocidade foi de $1.6177 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Embora tenham sido efetuadas várias medições com temperaturas diferentes, tanto para a água como para o tolueno, só algumas delas é que foram inseridas na equação de calibração, tendo as restantes medições servido como forma de verificação da mesma. Foram também medidos os valores para a acetona (99.8%), com o objetivo de tornar mais abrangente a equação de calibração. No entanto os resultados foram descartados pelos motivos já expostos anteriormente. Os resultados obtidos na calibração, nomeadamente, temperatura (T), pressão (p) e tempo de propagação (Δt), assim como as velocidades retiradas da literatura disponível (u_{lit}), podem ser consultados no anexo 3. Foi utilizado o programa *SigmaPlot* para realizar os cálculos de todos os parâmetros relativos à curva de calibração. Na Figura 3.23 pode-se ver a velocidade dos líquidos de calibração em função da pressão, para diferentes temperaturas.

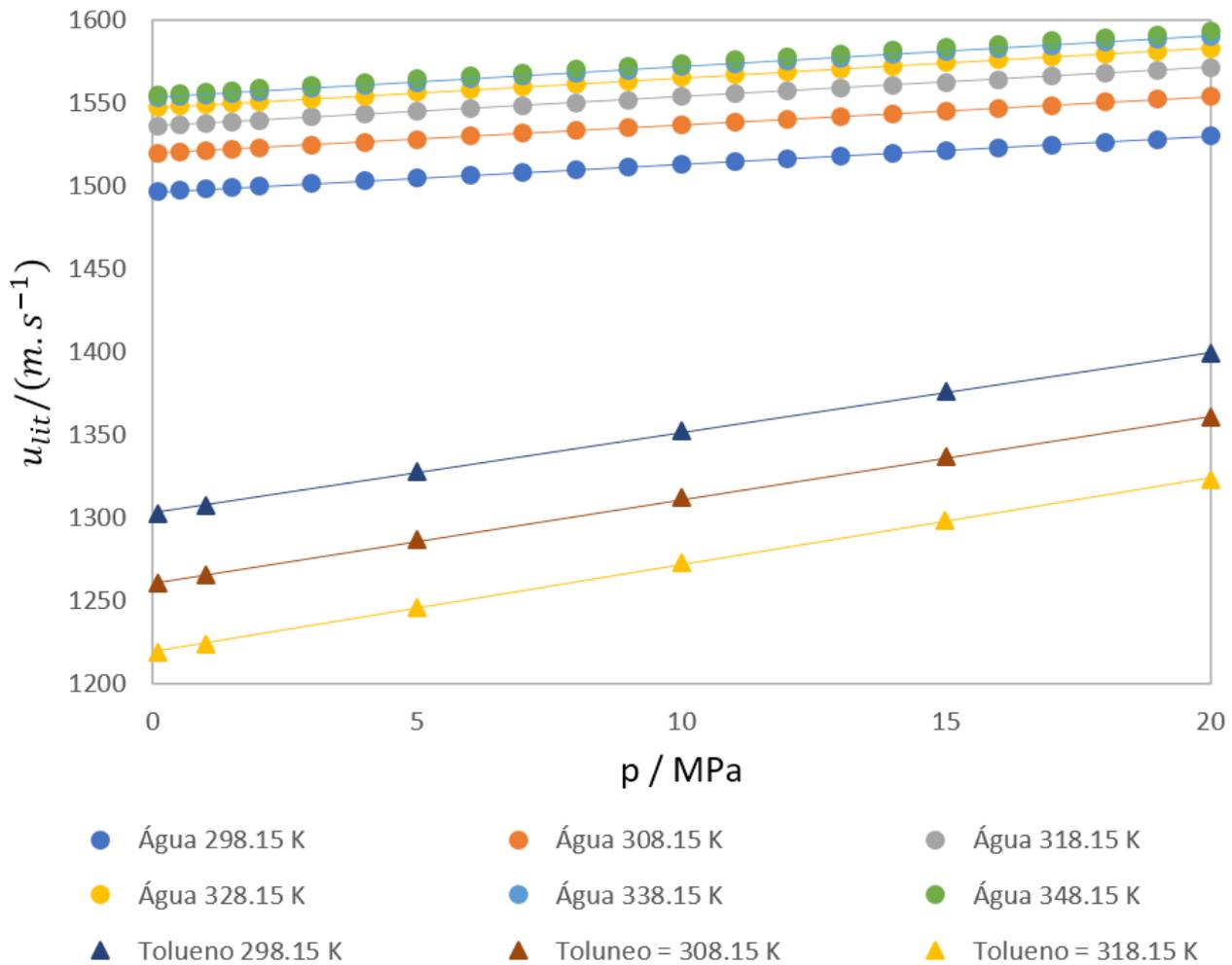


Figura 3.23: Velocidade dos líquidos de calibração em função da pressão, para diferentes temperaturas

Pode-se observar pelo gráfico da Figura 3.24 que na água existe um aumento de velocidade ultrassónica com o aumento da temperatura, enquanto que no tolueno há uma diminuição da sua velocidade. No entanto, em ambos os líquidos se comprova um aumento de velocidade, quando estes são sujeitos a um aumento de pressão (Figura 3.23). Para o comportamento da água, em função do aumento da temperatura, foi criada uma guia de tendência logarítmica de grau 2. A razão pela qual o tolueno apresenta menos dados do que a água deve-se ao facto de, inicialmente, não ter sido previsto usar estes valores para calcular a equação de calibração. O tolueno ia ser utilizado como teste para verificar o bom funcionamento da equação de calibração mas acabou por ser um dos líquidos da calibração. De modo a não sobrecarregar a Figura 3.24, não foram utilizados todos os valores de pressão que foram medidos. Os valores de pressão utilizados para realizar o gráfico podem ser vistos na legenda da Figura 3.24

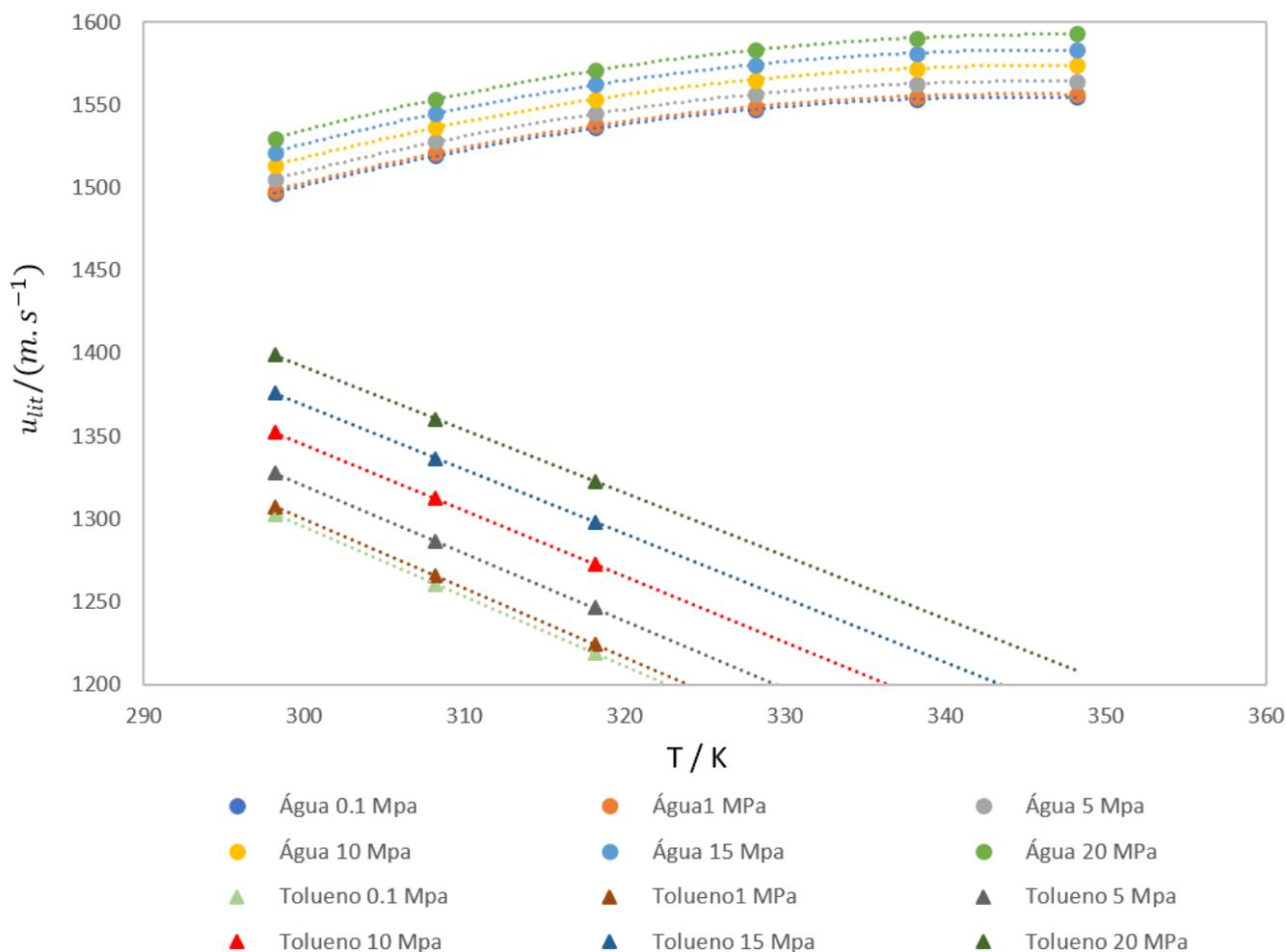


Figura 3.24: Velocidade dos líquidos de calibração em função da temperatura, para diferentes pressões

Juntando os dados da literatura com os resultados experimentais obtidos, relativamente aos tempos de propagação dentro da célula acústica (Δt), foram calculados os valores dos parâmetros da equação de calibração. Os valores das constantes estão representados na tabela 3.3 bem como o desvio padrão das constantes de calibração (σ_{param}) e coeficiente de correlação (R).

Tabela 3.3: Parâmetros da equação de calibração 3.2, respetivo desvio padrão (σ_{param}) e coeficiente de correlação (R)

Parâmetro	Valor numérico	Parâmetro	Valor numérico
C1	-0,00324269	C8	-1,55832
C2	$2,02098 \times 10^{-5}$	C9	0,00245322
C3	$-3,19176 \times 10^{-8}$	C10	-11,6543
C4	0,000148993	C11	0,0744899
C5	$-9,52215 \times 10^{-7}$	C12	-0,000119134
C6	$1,52256 \times 10^{-9}$	σ_{param}	$\pm 2,7165 \times 10^{-7}$
C7	300,9724	R	1

Uma vez determinados os valores dos parâmetros da equação de calibração, foi possível avaliar a fiabilidade da equação calculando, para isso, o desvio médio absoluto (3.3), e o desvio padrão (3.4).

$$DMA(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=0}^N \left| \frac{u_{calc} - u_{lit}}{u_{lit}} \right| \quad (3.3)$$

$$\sigma_u = \sqrt{\sum_{i=0}^N \frac{(u_{lit} - u_{calc})^2}{N - C}} \quad (3.4)$$

O desvio médio absoluto faz a média da soma de todas as incertezas (em módulo) das medições calculadas. Relativamente ao desvio padrão, o seu baixo valor indica que os pontos dos dados tendem a estar próximos do valor esperado, existindo uma indiferença média de $0.6260 \text{ (} m.s^{-1} \text{)}$. Os valores das constantes das equações 3.3 e 3.4 estão representados na tabela 3.4, bem como o desvio padrão e o desvio médio absoluto.

Tabela 3.4: Parâmetros correspondentes às equações 3.3 e 3.4

Parâmetro	Símbolo	Valor numérico
Número de pontos usados	N	156
Número de parâmetros da equação de calibração	C	12
Velocidade extraída da literatura	u_{lit}	-
Velocidade calculada com a equação de calibração	u_{calc}	-
Desvio médio absoluto	DMA	0.0318 (%)
Desvio padrão	σ_u	0.6260 ($m.s^{-1}$)

A Figura 3.25 ilustra a diferença percentual (ΔR), entre a velocidade do som calculada através da equação 3.2 e a velocidade do som da literatura. Pode-se constatar pelo gráfico que o desvio máximo observado, em relação aos dados da literatura, é de 0.1073% para a água, para uma pressão de 7 MPa e uma temperatura de 298.15 K, o que corresponde a uma incerteza na medida da velocidade do som de 1.6177 m.s^{-1} .

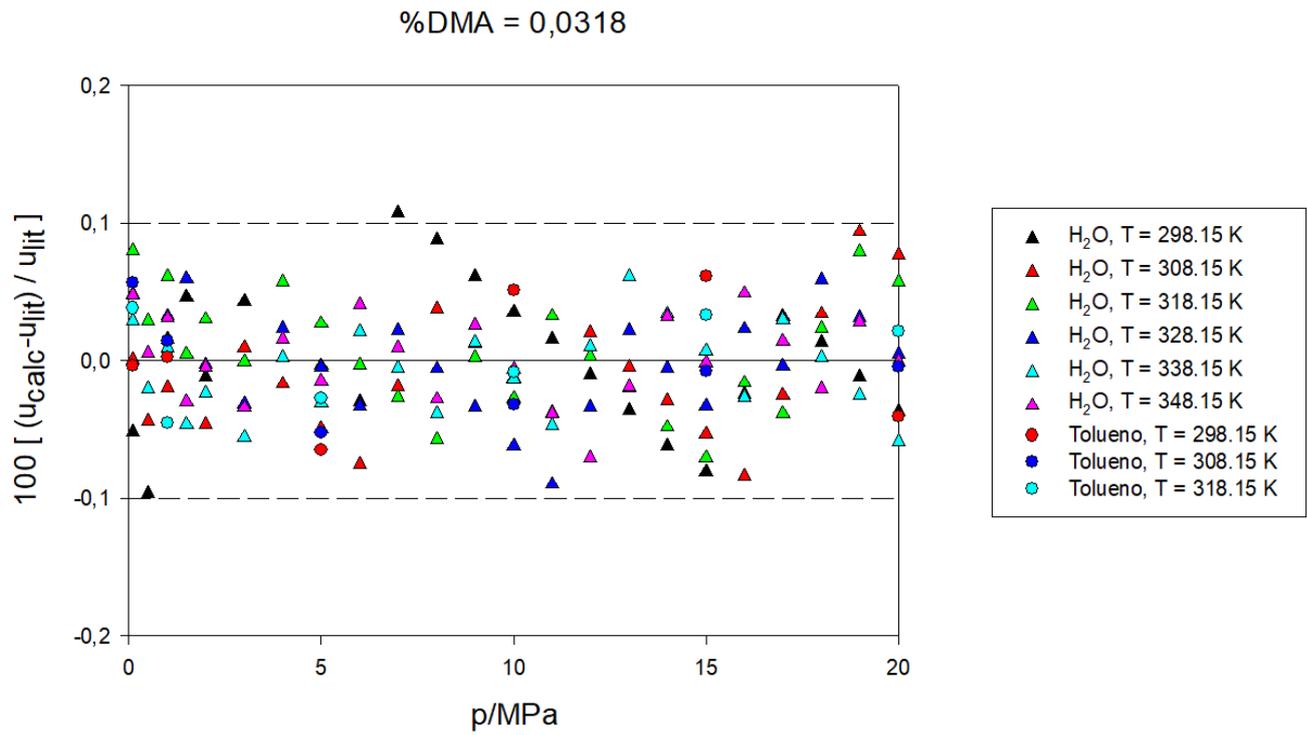


Figura 3.25: Desvios em porcentagem entre a velocidade calculada e a velocidade da literatura

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Teste da equação de calibração

Os resultados que não foram utilizados diretamente na equação de calibração serviram para confirmar a sua aplicabilidade ao estudo levado a efeito. Estes resultados são apresentados no anexo 4. Os valores intermédios que não foram utilizados na equação 3.2 (313.15 K, 323.15 K, etc.) serviram como teste de interpolação, enquanto que os valores superiores àqueles inseridos na equação (353.15 K) serviram como teste de extrapolação. Relativamente aos dados interpolados, o maior desvio verificado foi de 0.1077%, de acordo com a equação 3.2, que corresponde a 1.3918 m.s^{-1} , para o tolueno a uma temperatura de 313.15 K e uma pressão de 10 MPa. Quanto aos dados extrapolados, o maior desvio verificado foi de 0.2463%, correspondendo a 3.2129 m.s^{-1} , para o tolueno a uma temperatura de 323.15 e uma pressão de 20 MPa. Com os resultados obtidos (anexo 4) foi possível confirmar a adequação da equação de calibração ao estudo, sendo deste modo possível afirmar que os valores calculado neste trabalho são confiáveis.

4.2 Acetona

Como referido anteriormente, embora tenha sido medido o tempo de propagação na acetona, com o objetivo de utilizar esses resultados na equação de calibração, estes foram descartados por não contribuírem de forma positiva para a equação. No entanto, estes dados serviram como teste de extrapolação para verificar a praticabilidade da expressão de calibração, uma vez que a acetona apresenta velocidades muito inferiores às dos líquidos que serviram como calibrantes. Não existe, ainda, na literatura dados relativos à acetona para todas as pressões usadas neste trabalho, no entanto, com os resultados encontrados [48] foram calculados os valores que estavam em falta, recorrendo para isso ao *SigmaPlot*. Tendo em conta que os resultados apresentados na Tabela 4.1 e 4.2 provêm de uma extrapolação e que a diferença entre a velocidade da acetona e do tolueno, quando comparados para a mesma pressão e temperatura, é aproximadamente de 150 m.s^{-1} (para 308.15 K e 0.1 MPa: o tolueno = 1260.6 m.s^{-1} ; a acetona = 1107.88 m.s^{-1} , ver anexo 3) os resultados obtidos foram notáveis, como se pode verificar pelo desvio percentual (ΔR) da Tabela 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1: Velocidade da acetona a 308.22 K e diferença com os resultados da literatura, com desvio percentual ($\Delta R(\%)$)

T / K	p / MPa	Δt / s	$u_{calc}/m.s^{-1}$	$u_{lit}/m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
308.2200	0.1	1.7420e-5	1123.5409	1107.8804	1.4136
308.2200	0.5	1.7380e-5	1126.2991	1110.5941	1.4141
308.2200	1.0	1.7340e-5	1129.0800	1113.9681	1.3566
308.2200	1.5	1.7300e-5	1131.8741	1117.3219	1.3024
308.2200	2.0	1.7250e-5	1135.3731	1120.6555	1.3133
308.2200	3.0	1.7170e-5	1141.0344	1127.2621	1.2217
308.2200	4.0	1.7080e-5	1147.4560	1133.7881	1.2055
308.2200	5.0	1.6980e-5	1154.6622	1140.2333	1.2654
308.2200	6.0	1.6890e-5	1161.2322	1146.5979	1.2763
308.2200	7.0	1.6810e-5	1167.1432	1152.8817	1.2370
308.2200	8.0	1.6730e-5	1173.1119	1159.0848	1.2102
308.2200	9.0	1.6660e-5	1178.3943	1165.2072	1.1317
308.2200	10.0	1.6570e-5	1185.2258	1171.2489	1.1933
308.2200	11.0	1.6500e-5	1190.6127	1177.2099	1.1385
308.2200	12.0	1.6420e-5	1196.8130	1183.0902	1.1599
308.2200	13.0	1.6340e-5	1203.0753	1188.8898	1.1932
308.2200	14.0	1.6280e-5	1207.8362	1194.6086	1.1073
308.2200	15.0	1.6190e-5	1214.9989	1200.2468	1.2291
308.2200	16.0	1.6130e-5	1219.8497	1205.8042	1.1648
308.2200	17.0	1.6060e-5	1225.5403	1211.2809	1.1772
308.2200	18.0	1.6000e-5	1230.4710	1216.6770	1.1337
308.2200	19.0	1.5930e-5	1236.2561	1221.9923	1.1673
308.2200	20.0	1.5860e-5	1242.0931	1227.2269	1.2114

Tabela 4.2: Velocidade da acetona a 318.22 K e diferença com os resultados da literatura, com desvio percentual ($\Delta R(\%)$)

T / K	p / MPa	Δt / s	u_{calc} / m.s⁻¹	u_{lit} / m.s⁻¹	$\Delta R(\%)$
318.2200	0.1	1.8110e-5	1080.6550	1062.6786	1.6916
318.2200	0.5	1.8060e-5	1083.8330	1065.5448	1.7163
318.2200	1.0	1.8000e-5	1087.6727	1069.1087	1.7364
318.2200	1.5	1.7960e-5	1090.2656	1072.6516	1.6421
318.2200	2.0	1.7900e-5	1094.1492	1076.1736	1.6703
318.2200	3.0	1.7800e-5	1100.6999	1083.1549	1.6198
318.2200	4.0	1.7700e-5	1107.3261	1090.0524	1.5847
318.2200	5.0	1.7600e-5	1114.0290	1096.8662	1.5647
318.2200	6.0	1.7490e-5	1121.4816	1103.5964	1.6206
318.2200	7.0	1.7400e-5	1127.6706	1110.2428	1.5697
318.2200	8.0	1.7310e-5	1133.9250	1116.8055	1.5329
318.2200	9.0	1.7220e-5	1140.2459	1123.2846	1.5100
318.2200	10.0	1.7130e-5	1146.6343	1129.6799	1.5008
318.2200	11.0	1.7050e-5	1152.3824	1135.9915	1.4429
318.2200	12.0	1.6960e-5	1158.9013	1142.2194	1.4605
318.2200	13.0	1.6880e-5	1164.7671	1148.3636	1.4284
318.2200	14.0	1.6780e-5	1172.1524	1154.4241	1.5357
318.2200	15.0	1.6710e-5	1177.4075	1160.4009	1.4656
318.2200	16.0	1.6640e-5	1182.7071	1166.2940	1.4073
318.2200	17.0	1.6560e-5	1188.8042	1172.1034	1.4249
318.2200	18.0	1.6480e-5	1194.9613	1177.8291	1.4546
318.2200	19.0	1.6400e-5	1201.1792	1183.4711	1.4963
318.2200	20.0	1.6340e-5	1205.9088	1189.0294	1.4196

4.3 Glicerol

Os dados existentes na literatura, relativamente à velocidade do som no glicerol, que relacionem pressão e temperatura são muito escassos, tendo sido localizado um resultado apenas [50], que relaciona a velocidade com os referidos parâmetros. Extraíndo do trabalho realizado por Khelladi *et al.* [50] os valores relativos à velocidade em função da pressão, foi possível compara-los com os resultados que foram obtidos experimentalmente. Pode ser visto, na Figura 4.1, os resultados obtidos experimentalmente (a vermelho) e os resultados da literatura [50] (a preto).

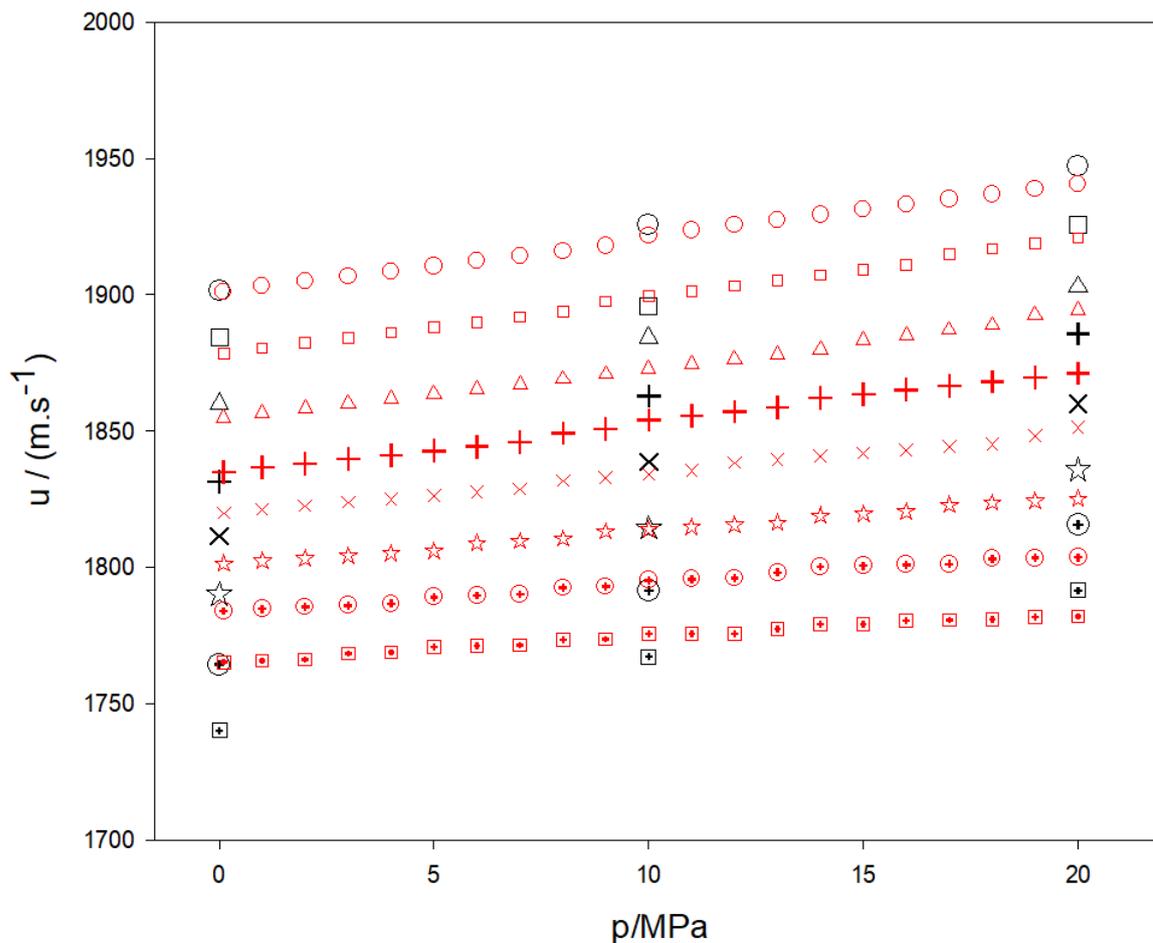


Figura 4.1: Velocidade em função da pressão do glicerol: (○)=303.15K; (□)=313.15K; (△)=323.15K; (+)=333.15K; (×)=343.15K; (☆)=353.15K; (⊕)=363.15K (⊞)=373.15K

Observou-se que os resultados obtidos experimentalmente (a vermelho) são consistentes com os dados da literatura até aos 343.15 K, depois desse valor começam a apresentar um desvio. A razões pela qual isto acontece devem-se às temperaturas e aos líquidos utilizados na calibração da célula, algo que vai ser explicado mais à frente nesta secção.

É no entanto possível encontrar mais alguns dados relativos à velocidade do som do glicerol em função da temperatura [49, 50, 51]. Com base nos valores encontrados na literatura foi criado o gráfico da Figura 4.2, que relaciona a velocidade de propagação do som no glicerol com a temperatura, à pressão atmosférica (0.1 MPa).

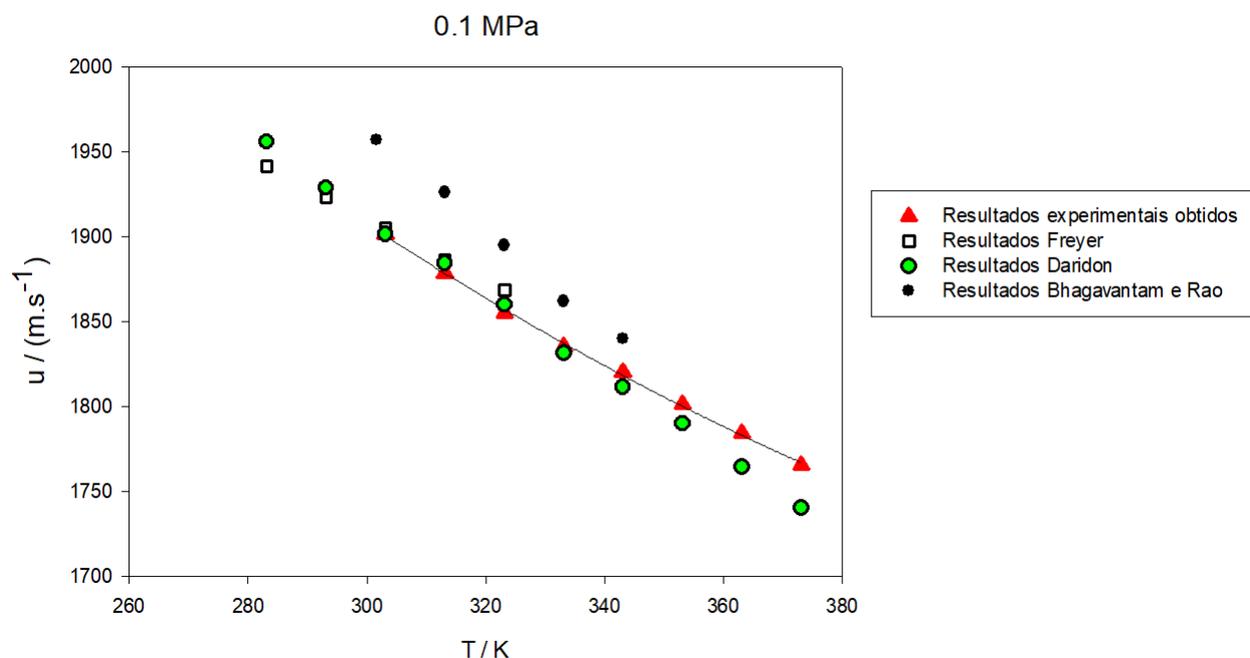


Figura 4.2: Velocidade em função da temperatura do glicerol à pressão atmosférica 0.1 MPa

Na Tabela 4.3 pode ser vista a diferença percentual (ΔR), entre a velocidade do som calculada através da equação 3.2 e a velocidade do som da literatura (Daridon *et al.* [50]) para o glicerol, à pressão atmosférica (0.1 MPa).

Tabela 4.3: Comparação dos resultados obtidos

T / K	$u_{calc} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$u_{lit} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta R(\%)$
303.1500	1901.1955	1901.4300	-0.0123
313.1500	1878.5644	1884.2900	-0.3048
323.1500	1854.8822	1860.0000	-0.2759
333.1500	1835.0017	1831.4300	0.1946
343.1500	1819.8428	1811.4300	0.4623
353.1500	1801.2836	1790.0000	0.6264
363.1500	1783.9455	1764.2900	1.1018
373.1500	1765.1336	1740.0000	1.4239

O glicerol, devido à sua composição viscosa, apresenta uma maior velocidade de propagação do que aquela verificada na água (milli-Q), que foi um dos calibrantes da equação 3.2 e por essa razão os resultados obtidos derivaram todos de uma extrapolação [50, 52].

Os resultados da Figura 4.2, obtidos experimentalmente (a vermelho), estão consistentes com os dados de Daridon *et al.* [50] até aos 343.15 K, depois disso os resultados podem ser descartados por começarem a apresentar uma incerteza mais elevada. Este fenómeno deve-se ao facto de terem sido inseridos menos dados relativos ao tolueno na equação de calibração em comparação com a água. Mais concretamente, para o estabelecimento da expressão de calibração da célula, os dados relativos à água (milli-Q) que foram inseridos abrangeram temperaturas até os 348.15 K, enquanto que para o tolueno, foram inseridos dados para uma temperatura limite de 318.15 K. Isto faz com que a equação de

calibração apresente um comportamento mais parecido com o da água depois dos 318.15 K, em que a velocidade aumenta com a temperatura, em vez de apresentar o comportamento mais habitual dos líquidos existentes, cuja velocidade do som diminui com o aumento da temperatura. Foi criada uma guia de tendências ($f = y_0 + a \times x + b \times x^2$) para os resultados experimentais apresentados na Figura 4.2 .

São apresentados na Tabela 4.4 e 4.5 alguns dos resultados mais credíveis obtidos acerca da velocidade do som no glicerol. Os restantes dados, que apresentam uma menor credibilidade, encontram-se no anexo 5. É possível observar-se que a velocidade do som no glicerol diminui com o aumento da temperatura em condições isobáricas e aumenta com a pressão em condições isotérmicas.

Tabela 4.4: Resultados do glicerol calculados pela equação de calibração (303.15 K, 313.15 K)

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m.s^{-1}$	T / K	p / MPa	$u_{calc}/m.s^{-1}$
303.1500	0.1	1901.1955	313.1500	0.1	1878.5644
303.1500	1.0	1903.0595	313.1500	1.0	1880.4512
303.1500	2.0	1904.9157	313.1500	2.0	1882.3405
303.1500	3.0	1906.7739	313.1500	3.0	1884.2328
303.1500	4.0	1908.6342	313.1500	4.0	1886.1282
303.1500	5.0	1910.4966	313.1500	5.0	1888.0267
303.1500	6.0	1912.3611	313.1500	6.0	1889.9283
303.1500	7.0	1914.2277	313.1500	7.0	1891.8330
303.1500	8.0	1916.0964	313.1500	8.0	1893.7407
303.1500	9.0	1917.9673	313.1500	9.0	1897.5747
303.1500	10.0	1921.8254	313.1500	10.0	1899.4922
303.1500	11.0	1923.7036	313.1500	11.0	1901.4128
303.1500	12.0	1925.5838	313.1500	12.0	1903.3365
303.1500	13.0	1927.4661	313.1500	13.0	1905.2634
303.1500	14.0	1929.3506	313.1500	14.0	1907.1934
303.1500	15.0	1931.2371	313.1500	15.0	1909.1266
303.1500	16.0	1933.1258	313.1500	16.0	1911.0630
303.1500	17.0	1935.0166	313.1500	17.0	1914.9579
303.1500	18.0	1936.9095	313.1500	18.0	1916.9042
303.1500	19.0	1938.8046	313.1500	19.0	1918.8537
303.1500	20.0	1940.7017	313.1500	20.0	1920.8063

Tabela 4.5: Resultados do glicerol calculados pela equação de calibração (323.15 K, 333.15 K)

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m.s^{-1}$	T / K	p / MPa	$u_{calc}/m.s^{-1}$
323.1500	0.1	1854.8822	333.1500	0.1	1835.0017
323.1500	1.0	1856.6567	333.1500	1.0	1836.5758
323.1500	2.0	1858.4251	333.1500	2.0	1838.1209
323.1500	3.0	1860.1953	333.1500	3.0	1839.6646
323.1500	4.0	1861.9673	333.1500	4.0	1841.2067
323.1500	5.0	1863.7409	333.1500	5.0	1842.7474
323.1500	6.0	1865.5163	333.1500	6.0	1844.2864
323.1500	7.0	1867.2935	333.1500	7.0	1845.8240
323.1500	8.0	1869.0724	333.1500	8.0	1849.1914
323.1500	9.0	1870.8530	333.1500	9.0	1850.7268
323.1500	10.0	1872.6354	333.1500	10.0	1854.0976
323.1500	11.0	1874.4195	333.1500	11.0	1855.6307
323.1500	12.0	1876.2054	333.1500	12.0	1857.1622
323.1500	13.0	1877.9930	333.1500	13.0	1858.6920
323.1500	14.0	1879.7824	333.1500	14.0	1862.0646
323.1500	15.0	1883.4598	333.1500	15.0	1863.5920
323.1500	16.0	1885.2554	333.1500	16.0	1865.1177
323.1500	17.0	1887.0528	333.1500	17.0	1866.6416
323.1500	18.0	1888.8519	333.1500	18.0	1868.1639
323.1500	19.0	1892.5539	333.1500	19.0	1869.6843
323.1500	20.0	1894.3593	333.1500	20.0	1871.2030

4.4 Líquidos iônicos estudados

Finalmente, neste trabalho foram usados dois líquidos iônicos, o propionato de etanolamônio [2HEA][Pr] e o propionato de etil-etanolamônio [E-2HEA][Pr]. Calculando para o efeito a velocidade do som, de modo a aferir a praticabilidade da equação 3.2 na sua caracterização. Importa referir que não existem dados na literatura para nenhum destes líquidos relativos à sua velocidade ultrassónica, não sendo portanto possível comparar os resultados experimentais obtidos. No entanto, tendo em conta que a velocidade destes dois líquidos iônicos está compreendida no intervalo de valores abrangidos pelos líquidos de calibração, analisando os dados relativos à incerteza (secção 3.6 e anexo 3) na equação de calibração, pode-se concluir que os valores calculados têm alta credibilidade. Foi importante a medição destes líquidos em termos bibliográficos uma vez que, como referido anteriormente, não existem dados na literatura relativos à velocidade acústica destes líquidos.

4.4.1 Propionato de etanolamônio [2HEA][Pr]

Devido ao elevado número de medições, no que diz respeito à pressão, apenas foram selecionadas metade dos valores para uma representação mais clara. No anexo 6, podem ser consultadas todas as medições relativas ao propionato de etanolamônio. Tanto para a pressão (Figura 4.3) como para a temperatura (Figura 4.4), as linhas a cheio são guias de tendências para condições isotérmicas e isobáricas, respetivamente. Os resultados mostram que a velocidade aumenta com a pressão para condições isotérmicas e diminui com o aumento de temperatura em condições isobáricas.

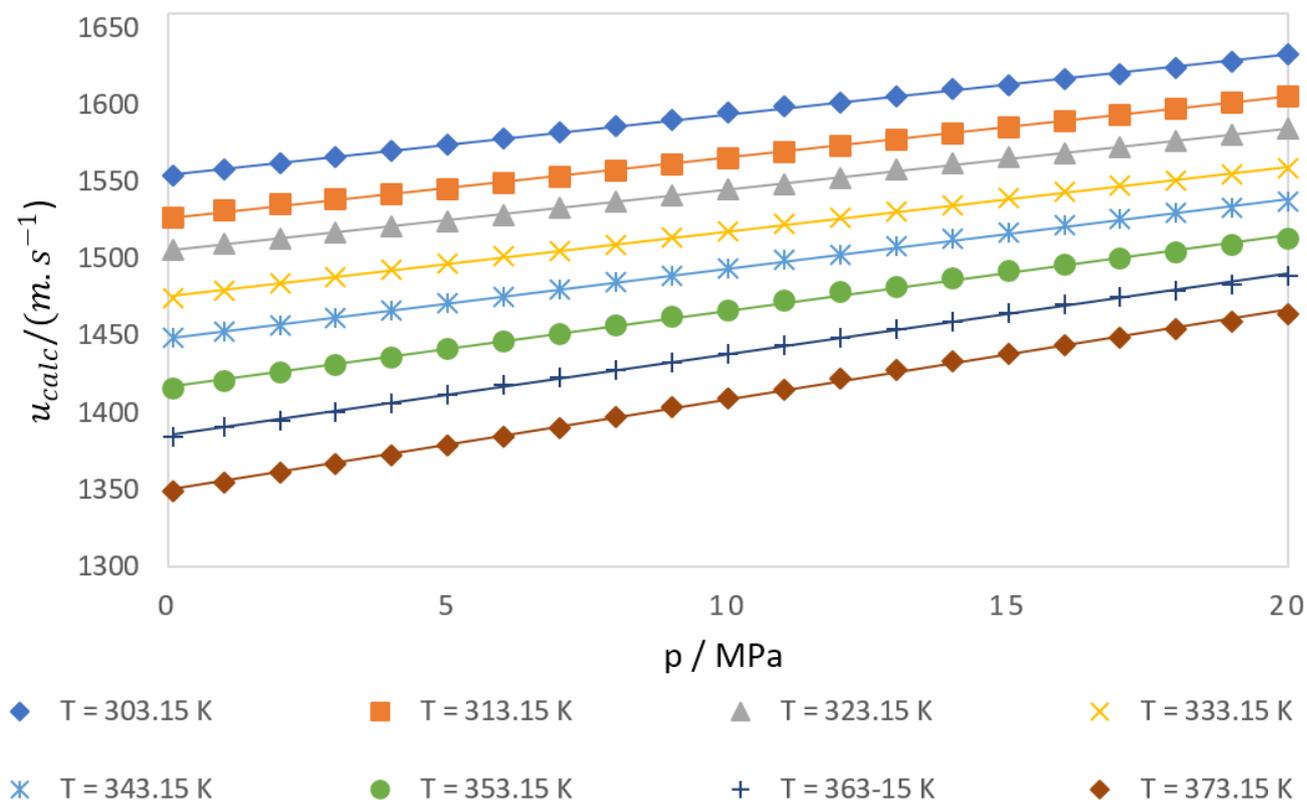


Figura 4.3: Velocidade do [2HEA][Pr] em função da pressão, para diferentes temperaturas

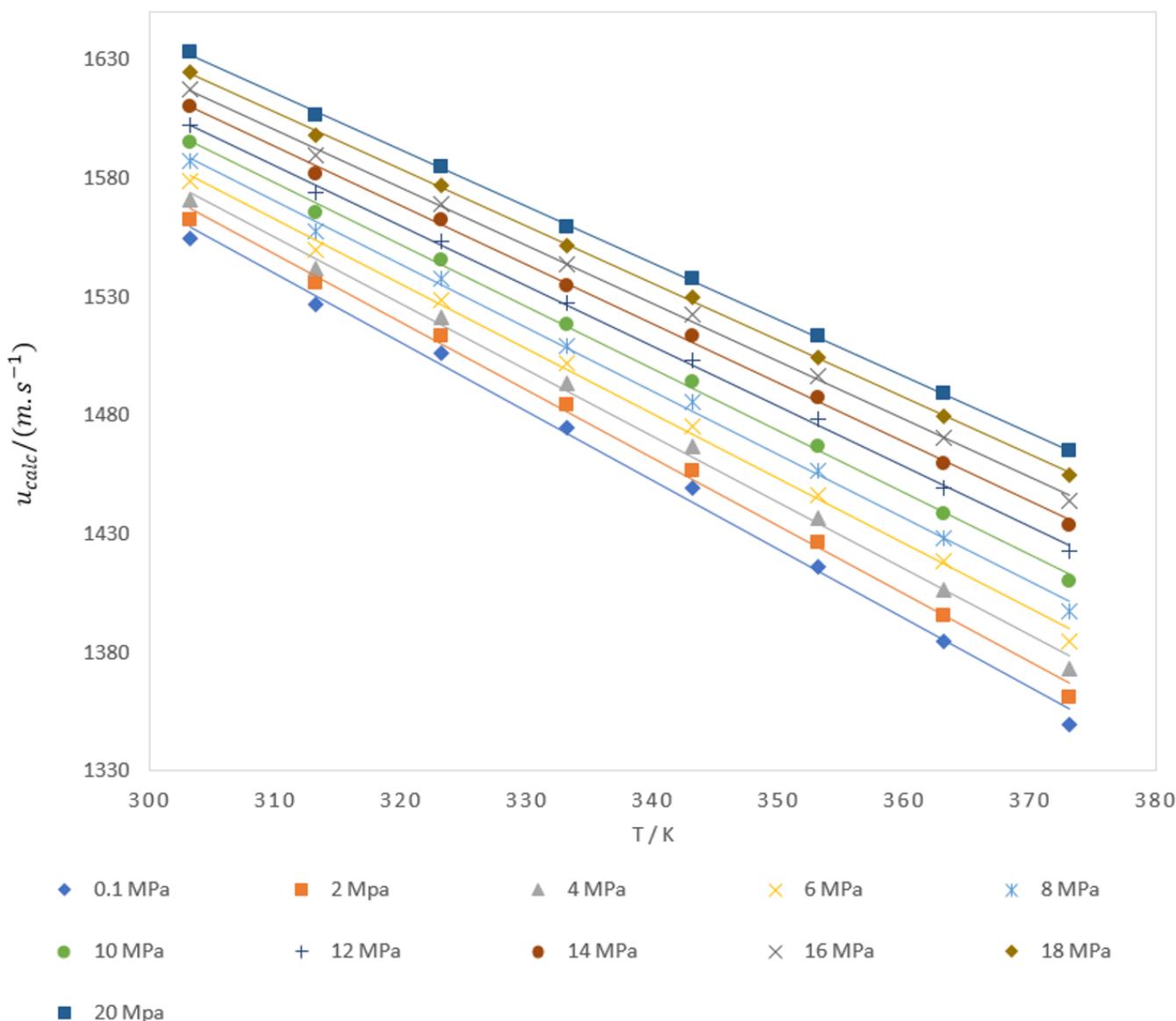


Figura 4.4: Velocidade do [2HEA][Pr] em função da temperatura, para diferentes pressões

Na Figura 4.5 compara-se a velocidade do som, em função da temperatura, à pressão atmosférica (0.1 MPa) para vários líquidos iônicos de catião [2HEA] com aniões de ácidos carboxílicos de tamanho variável, formato [F], acetato [Ac], propionato [Pr], pentanoato [Pe]. Apresentam-se os valores medidos por Cota *et al.* [53] para o [2HEA][F], por Alvarez *et al.* [54] para o [2HEA][Ac] e por Iglesias *et al.* [55] para o [2HEA][Pe]. Verifica-se que os valores determinados neste trabalho para o [2HEA][Pr] estão localizados na região (u, T) correspondente às medidas de Iglesias *et al.* [55] para o pentanoato. Será à partida de concluir que as medidas efetuadas para o propionato estariam “fora de lugar” observando a tendência de aniões carboxilato, isto é, acetato e pentanoato. No entanto, é de estranhar que no conjunto de medidas atrás referidas relativas ao formato, que é o anão mais pequeno, estejam situadas entre as do acetato e pentanoato, quebrando-se assim a tendência do aumento da cadeia do anião. Isto quer dizer que nada está decidido quanto à validade das presentes medidas se o critério a utilizar para tal forem as medidas realizadas por outros autores.

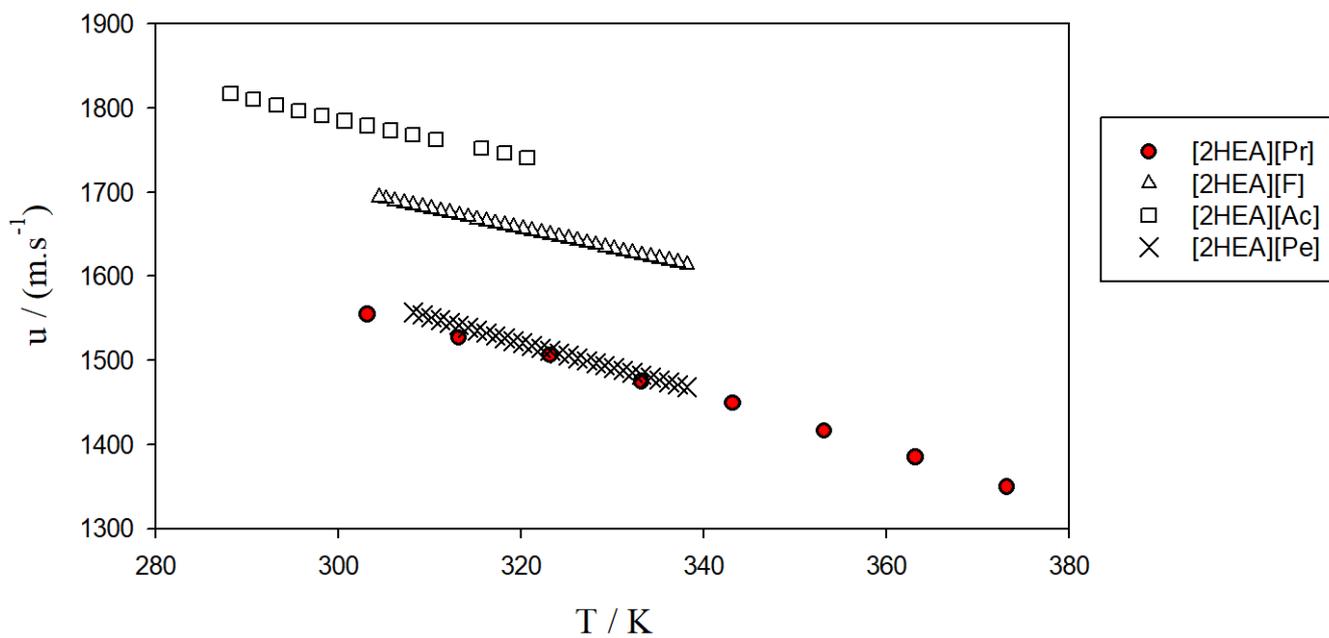


Figura 4.5: Comparação da velocidade do [2HEA][Pr] com outros líquidos iônicos em função da temperatura, à pressão atmosférica 0.1 MPa.

4.4.2 Propionato de etil-etanolamónio [E-2HEA][Pr]

Os resultados obtidos relativos ao propionato de etil-etanolamónio apresentam grandes semelhanças em termos de comportamento da velocidade do som com a temperatura e pressão com o líquido iónico [2HEA][Pr]. Tal deve-se ao facto de apresentarem praticamente a mesma estrutura molecular. A única diferença que existe entre os dois líquidos é o etilo.

Uma vez mais, foram seleccionadas metade dos resultados calculados relativos à pressão, por questão de clareza na representação gráfica, sendo possível consultar as restantes no anexo 7.

Podemos verificar pelos resultados que a velocidade aumenta com a pressão para condições isotérmicas (Figura 4.6) e diminui com o aumento de temperatura em condições isobáricas (Figura 4.7).

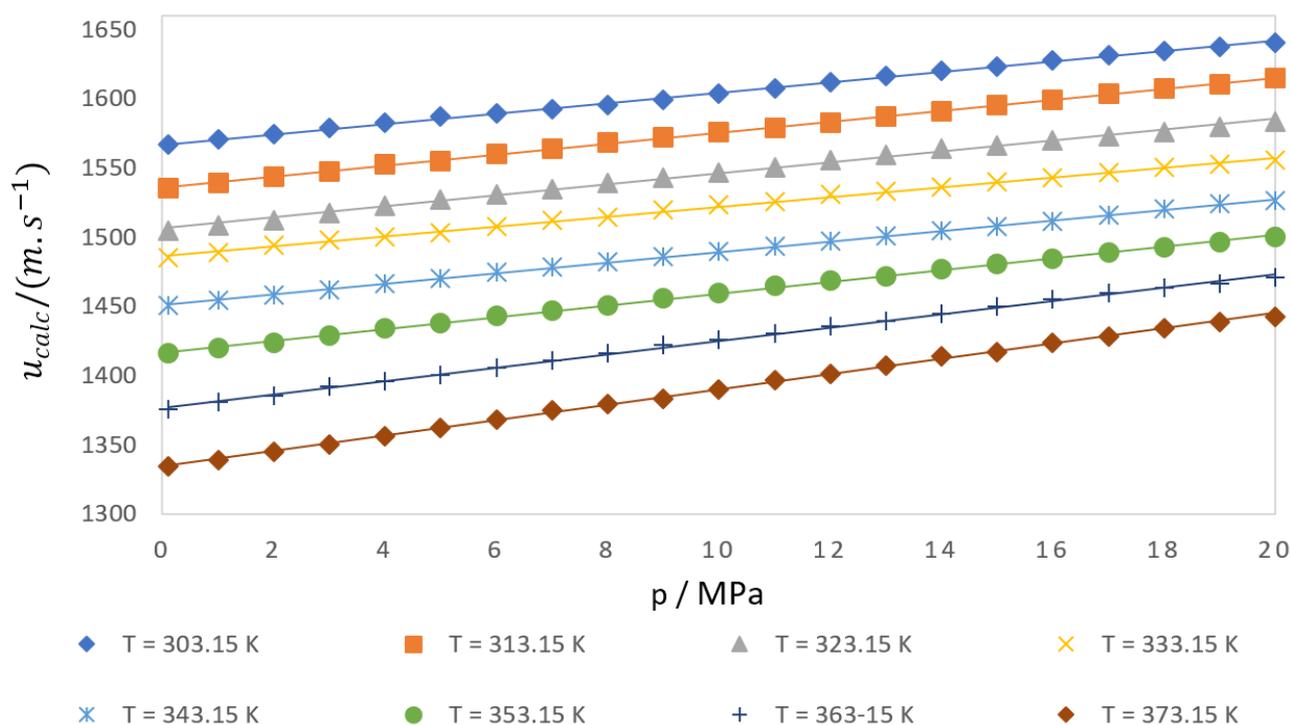


Figura 4.6: Velocidade do [E-2HEA][Pr] em função da pressão, para diferentes temperaturas

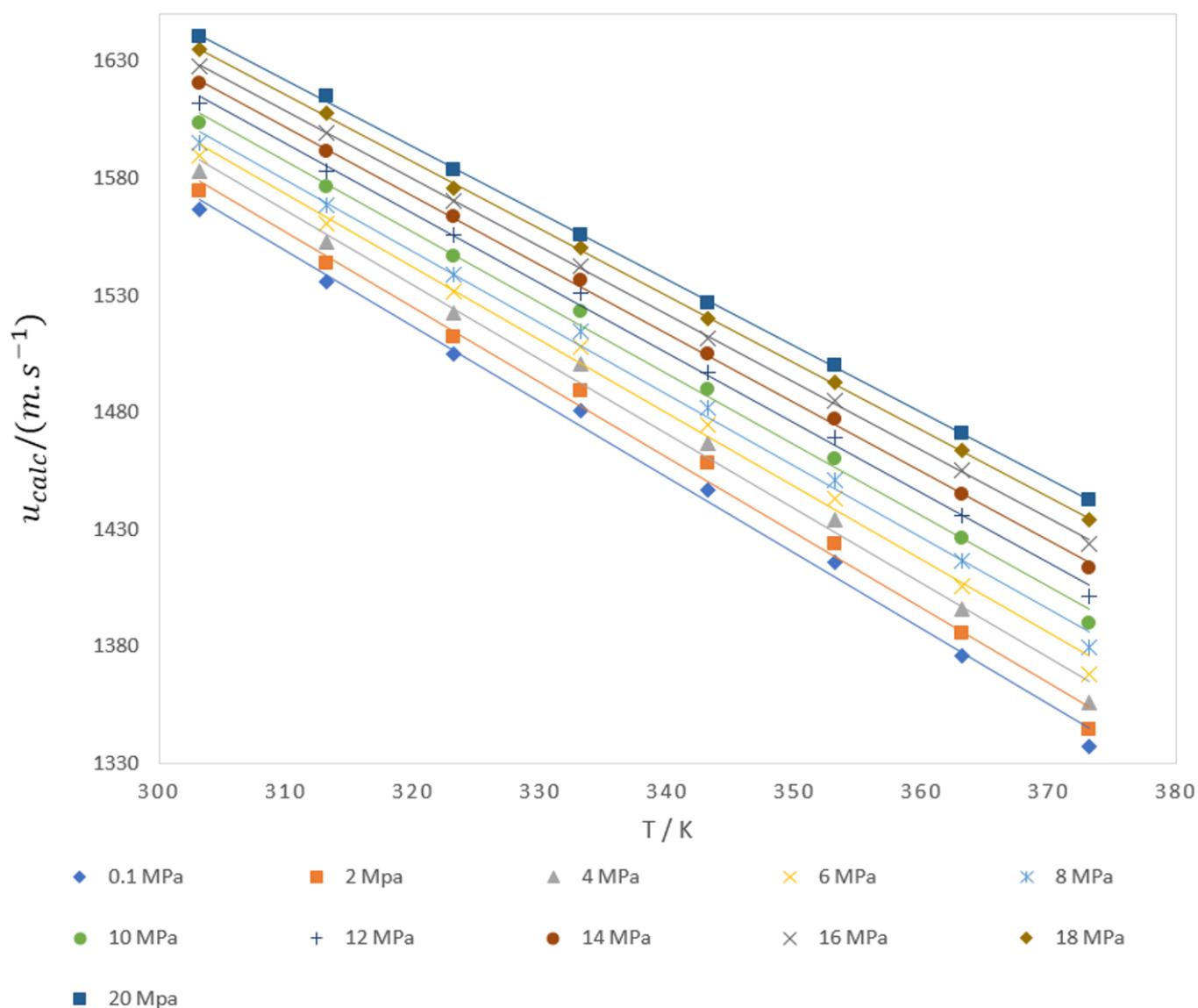


Figura 4.7: Velocidade do [E-2HEA][Pr] em função da temperatura, para diferentes pressões

Uma vez que os resultados obtidos são semelhantes para os dois líquidos iónicos pode-se concluir que velocidades do som calculadas têm elevada credibilidade. Assinale-se, como diferença entre os líquidos, o facto da velocidade no [E-2HEA][Pr], aumentar de modo mais moderada com a pressão quando comparado com o verificado no [2HEA][Pr].

Para o [E-2HEA][Pr] não existem medidas realizadas com variação do comprimento da cadeia do anião, não sendo desta forma possível comparar estes dados com outros da literatura.

Capítulo 5

Conclusões

Depois de se analisarem os dados obtidos referente aos líquidos estudados (água, tolueno, acetona e glicerol) com os dados da literatura, foi possível confirmar o bom funcionamento do programa desenvolvido em ambiente *Labview*, que possibilitava a aquisição do sinal acústico do líquido em estudo, assim como do código de *Matlab*, que permite a reconstrução e análise automática do sinal extraído, nomeadamente o cálculo dos tempos de propagação nos meios constituintes da célula acústica e, em particular no líquido em estudo.

A célula foi calibrada com líquidos de elevada pureza, com propriedades bem conhecidas, considerados como líquidos padrão quando se trata de calibração de aparelhos, uma vez que existem valores precisos de velocidade do som relativamente à pressão e temperatura na literatura. Após a análise do desvio médio absoluto (0.0318%) assim como do desvio padrão (0.626 m.s^{-1}), da equação de calibração que foi utilizada, é possível afirmar que existe uma elevada confiança nos dados obtidos relativos à velocidade ultrassónica nos líquidos estudados no âmbito deste trabalho. Os líquidos escolhidos abrangem uma larga gama de velocidades acústicas [$1219.10 - 1593.10 \text{ m.s}^{-1}$], o que permitiu a avaliação com elevada precisão dos líquidos estudados uma vez que apresentaram uma velocidade do som dentro deste intervalo de valores.

Este estudo revelou que a célula acústica pode ser utilizada para a realização de medições precisas da velocidade de propagação (u) em função da temperatura (T) e da pressão (p). O intervalo de valores de temperatura e pressão que foi possível medir com a montagem experimental foram [$293.15 - 373.15$] K e [$0.1 - 20$] MPa, respetivamente. As incertezas nas medições de temperatura foram de 0.1 K e na pressão foram de 0.02 MPa. A razão pela qual a pressão máxima medida neste trabalho foi de 20 MPa, deve-se ao facto de o circuito apresentar fugas de pressão quando eram aplicadas pressões superiores.

Os dois líquidos iónicos estudados, [2HEA][Pr] e [E-2HEA][Pr], apresentaram comportamentos semelhantes, em termos de evolução da velocidade do som, em função da pressão (p) e temperatura (T). A não existência de dados na literatura relativos a estes dois líquidos, inviabilizou estudos comparativos com vista à avaliação dos resultados obtidos. Contudo, é possível afirmar que estes valores têm uma elevada credibilidade tendo em conta os resultados obtidos para a equação de calibração da célula assim como os resultados extrapolados dos diferentes líquidos. Seria, no entanto, necessário efetuar mais medidas para estes líquidos iónicos após cuidada purificação dos mesmos.

Atendendo aos objetivos definidos, bem como aos resultados atingidos, pode-se concluir que foi cumprido o plano delineado. Assim, para além de terem sido desenvolvidos programas capazes de proporcionar a aquisição de sinais acústicos, processamento dos mesmos com uma elevada precisão, os resultados proporcionados apresentam-se como uma grande contribuição para a investigação da velocidade do som em líquidos iónicos, em função da temperatura e pressão.

Como um exemplo de trabalho futuro, poderá pensar-se na criação de uma célula que permitia maiores valores de pressão assim como um método de aquecimento da célula mais sofisticado que possibilitasse a medição de líquidos iónicos a temperaturas inferiores aos 298.15 K. Seria também interessante realizar mais medições para o tolueno de modo a melhorar a equação de calibração.

Bibliografia

- [1] Singh, Kumar, “Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes”.
- [2] P. Wasserscheid and T. Welton, Wiley-VCH, “Ionic Liquids in Synthesis”,2007.
- [3] J. Park, Y. Jung, P. Kusumah, J. Lee, K. Kwon, C. K. Lee, “Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy”, International Journal of Molecular Sciences, 2014, 15, 15320-15343; doi:10.3390/ijms150915320.
- [4] L.C. Branco, “Líquidos iónicos: aplicações e perspectivas futuras”.
- [5] K.E. Johnson, “What’s an Ionic Liquid?”, Electrochem. Soc. Interface (2007) 38–41.
- [6] A Kokorin, “Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches”, Intech, 2011.
- [7] J.E. Martyn and R.S. Kenneth, “Ionic Liquids: Green Solvents for the Future”, Clean Solvents. vol. 819, ed: American Chemical Society, 2002, pp. 10-25.
- [8] M. Kambic, R. Kalb, T. Tasner, D. Lovrec, “High Bulk Modulus of Ionic Liquid and Effects on Performance of Hydraulic System”, PubMed, January 2014, DOI: 10.1155/2014/504762.
- [9] P. Atri, Pankaj, Reddy, P.M., Venkatesu, “Density and ultrasonic sound speed measurements for N,N-dimethylformamide with ionic liquids”, Indian Journal of Chemistry.
- [10] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X.Zhang, “Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation”, Group for Green Chemistry and Technology, 10 October 2006.
- [11] H. Shirota, H. Fukazawa, “Atom Substitution Effects in Ionic Liquids: A Microscopic View by Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy”, Department of Nanomaterial Science Department of Chemistry, Chiba University, Japan.
- [12] P. Wasserscheid, W. Keim, “Ionic Liquids-New “Solutions”for Transition Metal Catalysis”.
- [13] A. Berthod, S. Carda-Broch, “Utilisation des liquides ioniques en analyse”.
- [14] J. P. M. Ferreira, “Tensão superficial - sua natureza e efeitos”, Sociedade Portuguesa de Química, artigo 43.

- [15] J. Pernak, I. Goc, I. Mirska, *Green Chem.* 6 (2004) 323–329.
- [16] E.K. Goharshadi, A. Morsali, M. Abbaspour, *Fluid Phase Equilib.* 230 (2005) 170–175.
- [17] K.K. Laali, V.J. Gettwert, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 35–40.
- [18] Y. Hu, J. Chen, Z.G. Le, Q.G. Zheng, *Synth. Commun.* 35 (2005) 739–744.
- [19] C.F. Poole, *J. Chromatogr. A* 1037 (2004) 49–82.
- [20] M.J. Earle, N.V. Plechkova, K.R. Seddon, “Green synthesis of biodiesel using ionic liquids”, *Pure Appl. Chem.* 81 (2009) 2045–2057.
- [21] J.C. Galvez-Ruiz, G. Holl, K. Karaghiosoff, T.M. Klapotke, K. Lohnwitz, P. Mayer, H. Noth, K. Polborn, C.J. Rohbogner, M. Suter, J.J. Weigand, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4237–4253.
- [22] M. Picquet, I. Tkatchenko, I. Tommasi, P. Wasserscheid, J. Zimmermann, *J. Adv. Synth. Catal.* 345 (2003) 959–962.
- [23] M.A.B.H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe, *Chem. Commun.* 8 (2003) 938–939.
- [24] “Nuevos electrolitos basados en líquidos iónicos prolongan la vida útil de las células solares y las baterías”, Universitat Jaume I, Agencia Sinc.
- [25] Bremecker KD1, Natonski JL, Eachus AC, “The role of primary alkanolamines in cosmetic formulation”, *Int J Cosmet Sci.* 1991 Oct;13(5):235-47.
- [26] R.B. Trusler, “Ethanolamine Soaps” *Ind. Eng. Chem.* 21 (1929) 685–687.
- [27] S. Zhu, M. Heppenstall-Butler, M.F. Butler, P.D.A. Pudney, D. Ferdinando, K.J. Mutch, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11753–11761.
- [28] S. Zhu, P.D.A. Pudney, M. Heppenstall-Butler, M.F. Butler, D. Ferdinando, M. Kirkland, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 1016–1024.
- [29] S.J. Ball, J.P.M. Trusler, “Speed of Sound of n-Hexane and n-Hexadecane at Temperatures Between 298 and 373 K and Pressures up to 100 MPa”, *Int. J. Thermophys.*, 22 (2001), pp. 427–443.
- [30] P.F. Pires, H.J.R. Guedes, “The speed of sound and isentropic compressibility of liquid difluoromethane”, *J.Chem. Thermodynamics* 1999, 31,55-69.
- [31] Marzena Dzidia *et al*, “Speed of Sound and Ultrasound Absorption in Ionic Liquids”, *Chemical reviews*.
- [32] E. Vercher, A. V. Orchillés, P. J. Miguel, A. Martinez-Andreu, “Volumetric and Ultrasonic Studies of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid with Methanol, Ethanol, 1-Propanol, and Water at Several Temperatures”, *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 1468-1482.

- [33] S. Oswal, P. Oswal, P. Modi, J. Dave and R. Gardas, "Acoustic, volumetric, compressibility and refractivity properties and Flory's reduction parameters of some homologous series of alkylalkanotes from 298.15 to 333.15 K," *Thermochimica Acta*, no. 410, pp. 1-14, 2004.
- [34] E.W. Lemmon, R. Span, "Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids", *J. Chem. Eng.* 51 (2006) 785.
- [35] F. Yebra, J. Troncoso, L. Romani, "Fully automatized apparatus for determining speed of sound for liquids in the temperature and pressure interval (283.15–343.15) K and (0.1–95) MPa", *J. Chem. Thermodynamics*, 104 (2017) 102–109.
- [36] F.P. Nascimento, A.L.H. Costa, M.L.L. Paredes, A. Mehl, R.S. Lucena, F.L.P. Pessoa, "Medida experimental e modelagem termodinâmica da massa específica e da velocidade do som em altas pressões para o sistema decalina+N-hexadecano", February 2015.
- [37] J.P. Petitet, R. Tufeu, B. Le Neindre, "Determination of the thermodynamic properties of water from measurements of the speed of sound in the temperature range 251.15–293.15 K and the pressure range 0.1–350 MPa", *Journal of Thermophysics*, March 1983, Volume 4, Issue 1, pp 35–50.
- [38] S. Lago, P.A. Giuliano Albo, "Thermodynamic properties of acetone calculated from accurate experimental speed of sound measurements at low temperatures and high pressures", *J. Chem. Thermodynamics*, 41 (2009) 506-512.
- [39] R. Gomes de Azevedo, J. Szydlowski, P. Pires, J. Esperanca, H. Guedes and L. Rebelo, "A novel non-intrusive microcell for sound-speed measurements in liquids. Speed of sound and thermodynamic properties of 2-propanone at pressures up to 160 Mpa", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, no. 36, pp. 211-222, 2004.
- [40] 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. Thermodynamics* 88 (2015) 44–60.
- [41] K. Meier, S. Kabelac, "Measurements of the Speed of Sound in Liquid Toluene", *Journal of Chemical & Engineering Data*, pp. 1398-1406.
- [42] Fortin T, Laesecke A, Freund M, et al. "Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer", *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2013; 53:276-285.
- [43] DAQ-LVIEW Plus Manual.
- [44] PCIe-9852_50-11041-1000_200_en.

- [45] Base de dados online de propriedades físicas dos materiais disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [46] S.R.K.S.A.T.M., “Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, pp. 2275–2287, 2000.
- [47] M.G. Freire, P.J. Carvalho, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, A.J. Queimada, and J.A.P. Coutinho, “Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 314, pp. 621-630, 2007.
- [48] R. G. Azevedo, J. Szydlowski, P.F. Pires, J.M.S.S. Esperança, H.J.R. Guedes, L.P.N. Rebelo, “A novel non-intrusive microcell for sound-speed measurements in liquids. Speed of sound and thermodynamic properties of 2-propanone at pressures up to 160 MPa”, *J. Chem. Thermodynamics* 36 (2004) 211-222.
- [49] Physical Properties of Glycerine and Its Solutinos.
- [50] H. Khelladi, F. Plantier, J. L. Daridon, H. Djelouah, “Measurements under High Pressure of Ultrasonic Wave Velocity in Glycerol”, 10.1109/ULTSYM.2009.0382.
- [51] S. Bhagavantam, V. J. Rao, “Ultrasonic velocity and the adiabatic compressibility of some liquids”, March 13, 1939.
- [52] C. A. N. Viana, L. M. P. C. Albuquerque, “Propriedades físicas e estruturais do etilenoglicol e do glicérol e sua relação com propriedades químicas”, 24 225 (1982).
- [53] Cota I, Gonzalez-Olmos R, Iglesias M, Medina F, “New short aliphatic chain ionic liquids: synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations”, *J Phys Chem B*. 2007;111: 12468–12477.
- [54] Alvarez VH, Mattedi S, Martin-Pastor M, Aznar M, Iglesias M, “Thermophysical properties of binary mixtures of ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate1(water, methanol, or ethanol)”, *J Chem Thermodyn*. 2011;43:997–1010.
- [55] Iglesias M, Gonzalez-Olmos R, Cota I, Medina F, “Bronsted ionic liquids: study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations”, *Chem Eng J*. 2010;162:802–808.

Anexo 1 - Datasheet Placa de aquisição PCIe-9852

PCIe/PXIe-9852

2-CH 14-Bit 200 MS/s High-Speed PCI Express/PXI Express Digitizers



Introduction

The ADLINK PCIe/PXIe-9852 is a 2-CH 14-bit 200 MS/s digitizer for high frequency and wide dynamic range signals with an input frequency up to 90 MHz. The 90 MHz bandwidth analog input with 50Ω impedance is designed to receive ± 0.2 V, ± 2 V, or ± 10 V high speed signals. With a PCI Express bus interface and ample onboard acquisition memory up to 1 GB, the PCIe/PXIe-9852 easily manages simultaneous 2-CH data streaming. With high speed and high linearity 14-bit A/D converters and high stable onboard reference, the PCIe/PXIe-9852 provides both high accuracy and high dynamic performance, making it ideal for applications requiring high-speed data acquisition, such as optical fiber and LIDAR testing, and video signal analysis.

Highlights

Data Streaming Up to 800MB/s

Based on PCI Express Gen2 technology, the PCIe/PXIe-9852 can stream data on both channels at its maximum data rate (200 MS/s), and continuously stream data to the host PC at rates up to 800 MB/s. An 8 x 500 GB driver RAID system (4TB) extends capture sessions to more than one hour.

Onboard Signal Averaging Technology

Every PCIe/PXIe-9852 provides onboard Signal Averaging, allowing detection of small repetitive signals in noisy environments with no CPU loading, suitable for applications requiring extraction of small signals from background noise such as optical fiber testing.

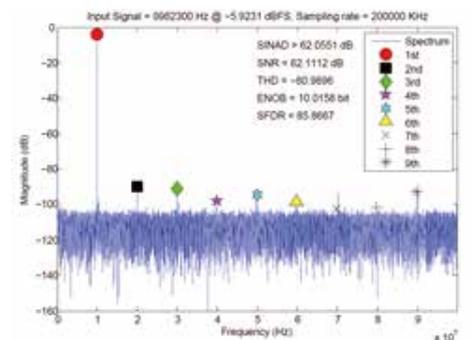
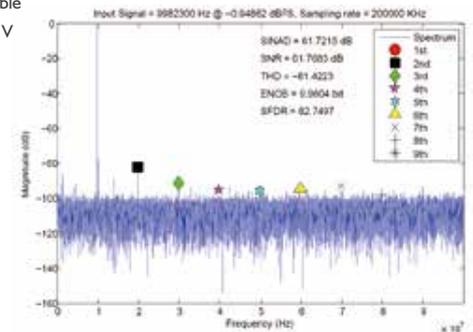
Features

- PCI Express specification Rev. 2.0 compliant (PCIe-9852)
- PXI Express specification Rev. 1.0 compliant (PXIe-9852)
- Up to 200 MS/s sampling rate
- 2 simultaneous analog inputs
- High resolution 14-bit ADC
- Up to 90 MHz bandwidth for analog input
- 1 GB onboard storage memory
- Programmable input voltage range of ± 0.2 V, ± 2 V, or ± 10 V
- Scatter-gather DMA data transfer for high speed data streaming
- One external digital trigger input and one external trigger output
- One external clock input
- Full auto-calibration
- Supports signal averaging
- Supported Operating System
 - Windows 7/8 x64/x86, Linux
- Driver and SDK
 - LabVIEW, MATLAB, C/C++, Visual Basic, Visual Studio.NET

Specifications

Analog Input

- Number of Channels: 2 single-ended
- Input Coupling: AC or DC, software selectable
- AC coupling cutoff frequency: 11 Hz
- -3 dB Bandwidth: 90MHz
- Input Impedance: 50Ω or 1MΩ, software selectable
- Input Signal Range: Range: ± 0.2 V, ± 2 V, or ± 10 V
- Overvoltage Protection:
 - with 50Ω : ± 10 V sine wave, 7Vrms
 - with 1MΩ : ± 10 V
- ADC Resolution: 14 bits, 1 in 16384
- Gain Error: $\pm 0.65\%$ of input
- Offset error: ± 1 mV
- Crosstalk: < -80 dB
- Spectral Characteristics
 - Input Range: ± 0.2 V
 - Sampling Rate: 200 MS/s
 - SINAD: 61.72 dBc
 - SNR: 61.77 dBc
 - THD: -81.42 dBc
 - ENOB: 9.96 bit
 - SFDR: 82.75 dBc
- Spectral Characteristics
 - Input Range: ± 2 V
 - Sampling Rate: 200 MS/s
 - SINAD: 62.06 dBc
 - SNR: 62.11 dBc
 - THD: -80.97 dBc
 - ENOB: 10.02 bit
 - SFDR: 85.87 dBc



Trigger

- Trigger Source
 - Software
 - External digital
 - Analog inputs
 - SSI (PCIe-9852)
 - PXI_STAR (PXIe-9852)
 - PXI_trigger bus [0..7] (PXIe-9852)
 - PXIe_DSTARB (PXIe-9852)
- Trigger Modes
 - Post-trigger
 - Pre-trigger
 - Middle trigger
 - Delay trigger
- External Digital Trigger Input
 - Source: Front panel SMA connector
 - Compatibility: 3.3V TTL, 5V tolerance
 - Input high threshold: 2.0 V
 - Input low threshold: 0.8V
 - Maximum input overload: -0.5V ~ +5.5V
 - Trigger polarity: Rising or falling edge, software programmable
 - Pulse width: 20 ns minimum
- External Digital Trigger Output
 - Compatibility: 5V TTL
 - Output high threshold: 2.4V
 - Output low threshold: 0.2V
 - Trigger polarity: Positive or negative
 - Pulse width: 50 ns, 100 ns, 150 ns, 200 ns, 500 ns, 1 μ s, 2 μ s, 7.5 μ s, and 10 μ s
 - Driving capacity: Capable of driving 50 Ω load

Timebase

- Timebase options
 - Internal: onboard synthesizer
 - External: CLK IN (front panel)
- Sampling clock frequency
 - Internal: 200M Hz
 - External: 40M Hz ~ 200M Hz (CLK IN)
 - Timebase accuracy: $< \pm 25$ ppm
- External reference clock source: Front panel, SSI (PCIe-9852), PXI_CLK10 or PXIe_CLK100 (PXIe-9852)
- External reference clock: 10M Hz or 100M Hz
- External reference clock input range: 500mVpp ~ 5Vpp (AC/DC compliant)
- External sampling clock input range: 1Vpp ~ 5Vpp (AC/DC compliant)

Data Storage and Transfer

- 1 GB onboard memory, shared among the two analog inputs
- Scatter-Gather DMA data transfer

Onboard Reference

- +5V and +2.5V onboard reference voltage
- < 3.0 ppm/ $^{\circ}$ C reference temperature drift
- 15 minutes recommended warmup

Ordering Information

- **PCIe-9852**
2-CH 14-Bit 200 MS/s High-Speed PCI Express Digitizer

- **PXIe-9852**
2-CH 14-Bit 200 MS/s High-Speed PXI Express Digitizer

General Specifications

- I/O Connector
 - SMA x 2 for analog inputs
 - SMA x 1 for external trigger input
 - SMA x 1 for external trigger output
 - SMA x 1 for external clock input
- Dimensions (not including connectors):
 - PCIe-9852 : 167.64 (W) x 106.68 (H) mm (6.53" x 4.16")
 - PXIe-9852 : 160 (W) x 100 (H) mm (6.24" x 3.9")
- Bus Interface: PCI Express Gen 2 x4
- Ambient Temperature (Operating):
 - PCIe-9852 : 0 $^{\circ}$ C to 50 $^{\circ}$ C (32 $^{\circ}$ F to 122 $^{\circ}$ F)
 - PXIe-9852 : 0 $^{\circ}$ C to 55 $^{\circ}$ C (32 $^{\circ}$ F to 131 $^{\circ}$ F)
- Ambient Temperature (Storage): -20 $^{\circ}$ C to 80 $^{\circ}$ C (-4 $^{\circ}$ F to 176 $^{\circ}$ F)
- Relative Humidity: 10% to 90%, non-condensing
- Power consumption:

Power Rail	Standby current (mA)	Full load (mA)
+3.3 V	102	102.2
+12 V	20	20
+5 V	1920	2010

Certifications

- EMC/EMI: CE, FCC Class A

IO connector definition

CLK IN
TRG IN
TRG OUT
CH0
CH1



SSI Bus Cables (for multiple card synchronization)

- ACL-eSSI-2/3/4

SSI bus cable for two, three, and four devices



Anexo 2 - Código desenvolvido em Matlab para reconstrução do sinal adquirido

Contents

- Valores 1 bar

```
clear all
close all
clc
```

Valores 1 bar

```
% Ler valores a partir do nome do ficheiro.xlsx
filename = '1bar.xlsx'; % Alterar o nome do ficheiro que se pretende ler
x = xlsread(filename,'A:A'); % Lê toda a coluna A
y = xlsread(filename,'B:B'); % Lê toda a coluna B

% Procurar picos de sinais
[Peak, PeakIdx] = findpeaks(y, 'MinPeakHeight', 0.2, ...
                            'MinPeakDistance', 90);
% Exclui picos de sinais com amplitude inferior a 0.2 e só procura um novo
% pico de sinal depois de 0.90 microsegundos

PeakIdx=PeakIdx-1; % Isto porque o matlab não começa a contar em 0 mas em 1

figure(1) % Cria a figura
hold on;
plot(x, y, '-b') % Desenha sobre a figura
% plot(x1,y1,'*g')
% plot(x2,y2,'*r')

for i = 1:3 % Ciclo criado para detetar os 3 picos máximos do sinal
    text(x(PeakIdx(i)), Peak(i), sprintf(' Max=%6.3f', PeakIdx(i)/100))
    plot(PeakIdx(i)/100, Peak(i), 'xr', 'MarkerSize', 12)
end

T1 = (PeakIdx(2)-PeakIdx(1))/100; % Cálculo do T1
T2 = (PeakIdx(3)-PeakIdx(2))/100; % Cálculo do T2
% Cálculo do Delta T
deltaT = (PeakIdx(2)-PeakIdx(1))/100 - (PeakIdx(3)-PeakIdx(2))/100;

% Definir legendas, eixos e título do grafico
legend('Sinal',strcat('DeltaT = ',num2str(deltaT)),strcat('DeltaT1 = '...
    ,num2str(T1)),strcat('DeltaT2 = ', num2str(T2)))
title(strcat('Milli-Q __ 30°C/ 303.15k __', filename))
xlabel('Tempo em microsegundos')
ylabel('Amplitude em volts')
```

Anexo 3 – Dados de calibração da célula acústica.

1 – Água (Milli-Q)

T / K	p / MPa	$u_{lit}/m.s^{-1}$	$u_{calc}/m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
298.15	0.1	1496.7	1495.925	-0.0518
298.15	0.5	1497.4	1495.955	-0.0965
298.15	1	1498.2	1498.432	0.0155
298.15	1.5	1499	1499.692	0.0461
298.15	2	1499.9	1499.729	-0.0114
298.15	3	1501.6	1502.251	0.0433
298.15	4	1503.2	1503.55	0.0233
298.15	5	1504.9	1504.85	-3.35E-03
298.15	6	1506.6	1506.15	-0.0299
298.15	7	1508.3	1509.918	0.1073
298.15	8	1509.9	1511.222	0.0876
298.15	9	1511.6	1512.527	0.0613
298.15	10	1513.3	1513.833	0.0352
298.15	11	1514.9	1515.139	0.0158
298.15	12	1516.6	1516.446	-0.0102
298.15	13	1518.3	1517.753	-0.036
298.15	14	1520	1519.061	-0.0618
298.15	15	1521.6	1520.37	-0.0808
298.15	16	1523.3	1522.928	-0.0244
298.15	17	1525	1525.491	0.0322
298.15	18	1526.6	1526.804	0.0134
298.15	19	1528.3	1528.118	-0.0119
298.15	20	1530	1529.432	-0.0371

T / K	p / MPa	$u_{lit}/m.s^{-1}$	$u_{calc}/m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
318.15	0.1	1536.4	1537.628	0.0799
318.15	0.5	1537.2	1537.65	0.0292
318.15	1	1538	1538.943	0.0613
318.15	1.5	1538.9	1538.97	4.58E-03
318.15	2	1539.8	1540.266	0.0302
318.15	3	1541.6	1541.59	-6.68E-04
318.15	4	1543.3	1544.189	0.0576
318.15	5	1545.1	1545.518	0.0271
318.15	6	1546.9	1546.849	-3.29E-03
318.15	7	1548.6	1548.182	-0.027
318.15	8	1550.4	1549.516	-0.057
318.15	9	1552.1	1552.136	2.34E-03
318.15	10	1553.9	1553.476	-0.0273
318.15	11	1555.6	1556.107	0.0326
318.15	12	1557.4	1557.452	3.32E-03
318.15	13	1559.1	1558.798	-0.0194
318.15	14	1560.9	1560.146	-0.0483
318.15	15	1562.6	1561.495	-0.0707
318.15	16	1564.4	1564.148	-0.0161
318.15	17	1566.1	1565.503	-0.0381
318.15	18	1567.8	1568.168	0.0235
318.15	19	1569.6	1570.84	0.079
318.15	20	1571.3	1572.204	0.0575

T / K	p / MPa	$u_{lit}/m.s^{-1}$	$u_{calc}/m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
308.15	0.1	1519.8	1519.814	9.38E-04
308.15	0.5	1520.5	1519.835	-0.0437
308.15	1	1521.4	1521.103	-0.0195
308.15	1.5	1522.3	1522.373	4.77E-03
308.15	2	1523.1	1522.398	-0.0461
308.15	3	1524.8	1524.943	9.38E-03
308.15	4	1526.5	1526.244	-0.0168
308.15	5	1528.3	1527.546	-0.0494
308.15	6	1530	1528.85	-0.0752
308.15	7	1531.7	1531.412	-0.0188
308.15	8	1533.4	1533.981	0.0379
308.15	9	1535.1	1535.294	0.0126
308.15	10	1536.8	1536.608	-0.0125
308.15	11	1538.5	1537.924	-0.0375
308.15	12	1540.2	1540.511	0.0202
308.15	13	1541.9	1541.832	-4.40E-03
308.15	14	1543.6	1543.155	-0.0288
308.15	15	1545.3	1544.479	-0.0531
308.15	16	1547.1	1545.805	-0.0837
308.15	17	1548.8	1548.414	-0.0249
308.15	18	1550.5	1551.031	0.0343
308.15	19	1552.2	1553.656	0.0938
308.15	20	1553.8	1554.994	0.0768

T / K	p / MPa	$u_{lit}/m.s^{-1}$	$u_{calc}/m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
328.15	0.1	1547.4	1548.157	0.0489
328.15	0.5	1548.1	1548.183	5.35E-03
328.15	1	1549	1549.505	0.0326
328.15	1.5	1549.9	1550.829	0.0599
328.15	2	1550.9	1550.861	-2.54E-03
328.15	3	1552.7	1552.217	-0.0311
328.15	4	1554.5	1554.869	0.0237
328.15	5	1556.3	1556.227	-4.70E-03
328.15	6	1558.1	1557.586	-0.033
328.15	7	1559.9	1560.247	0.0222
328.15	8	1561.7	1561.608	-5.92E-03
328.15	9	1563.5	1562.969	-0.034
328.15	10	1565.3	1564.331	-0.0619
328.15	11	1567.1	1565.694	-0.0897
328.15	12	1568.9	1568.367	-0.034
328.15	13	1570.7	1571.045	0.022
328.15	14	1572.5	1572.412	-5.61E-03
328.15	15	1574.3	1573.779	-0.0331
328.15	16	1576.1	1576.466	0.0232
328.15	17	1577.9	1577.835	-4.11E-03
328.15	18	1579.6	1580.53	0.0588
328.15	19	1581.4	1581.901	0.0317
328.15	20	1583.2	1583.273	4.59E-03

T / K	p / MPa	$u_{lit}/m.s^{-1}$	$u_{calc}/m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
338.15	0.1	1553.4	1553.853	0.0292
338.15	0.5	1554.2	1553.885	-0.0203
338.15	1	1555.1	1555.241	9.05E-03
338.15	1.5	1556	1555.279	-0.0463
338.15	2	1557	1556.634	-0.0235
338.15	3	1558.9	1558.026	-0.0561
338.15	4	1560.7	1560.735	2.25E-03
338.15	5	1562.6	1562.124	-0.0305
338.15	6	1564.5	1564.832	0.0212
338.15	7	1566.3	1566.217	-5.32E-03
338.15	8	1568.2	1567.6	-0.0383
338.15	9	1570.1	1570.305	0.0131
338.15	10	1571.9	1571.685	-0.0137
338.15	11	1573.8	1573.062	-0.0469
338.15	12	1575.6	1575.765	0.0105
338.15	13	1577.5	1578.468	0.0614
338.15	14	1579.3	1579.84	0.0342
338.15	15	1581.1	1581.21	6.94E-03
338.15	16	1583	1582.578	-0.0267
338.15	17	1584.8	1585.275	0.03
338.15	18	1586.6	1586.639	2.47E-03
338.15	19	1588.4	1588.001	-0.0251
338.15	20	1590.3	1589.361	-0.0591

T / K	p / MPa	$u_{lit}/m.s^{-1}$	$u_{calc}/m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
348.15	0.1	1555.1	1555.846	0.0479
348.15	0.5	1555.8	1555.886	5.51E-03
348.15	1	1556.8	1557.284	0.0311
348.15	1.5	1557.8	1557.333	-0.03
348.15	2	1558.8	1558.728	-4.64E-03
348.15	3	1560.7	1560.166	-0.0342
348.15	4	1562.7	1562.945	0.0157
348.15	5	1564.6	1564.372	-0.0146
348.15	6	1566.5	1567.139	0.0408
348.15	7	1568.4	1568.553	9.76E-03
348.15	8	1570.4	1569.962	-0.0279
348.15	9	1572.3	1572.709	0.026
348.15	10	1574.2	1574.106	-5.99E-03
348.15	11	1576.1	1575.497	-0.0383
348.15	12	1578	1576.883	-0.0708
348.15	13	1579.9	1579.602	-0.0189
348.15	14	1581.8	1582.314	0.0325
348.15	15	1583.7	1583.679	-1.32E-03
348.15	16	1585.6	1586.377	0.049
348.15	17	1587.5	1587.729	0.0144
348.15	18	1589.4	1589.076	-0.0204
348.15	19	1591.3	1591.751	0.0284
348.15	20	1593.1	1593.084	-9.89E-04

2 – Tolueno

T / K	p / MPa	$u_{lit}/m.s^{-1}$	$u_{calc}/m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
298.15	0.1	1302.9	1302.852	-3.70E-03
298.15	1	1307.6	1307.637	2.79E-03
298.15	5	1328	1327.139	-0.0648
298.15	10	1352.5	1353.194	0.0513
298.15	15	1376.2	1377.045	0.0614
298.15	20	1399	1398.433	-0.0406

T / K	p / MPa	$u_{lit}/m.s^{-1}$	$u_{calc}/m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
308.15	0.1	1260.6	1261.317	0.0569
308.15	1	1265.5	1265.683	0.0145
308.15	5	1286.8	1286.126	-0.0524
308.15	10	1312.3	1311.877	-0.0322
308.15	15	1336.8	1336.701	-7.41E-03
308.15	20	1360.5	1360.439	-4.50E-03

T / K	p / MPa	$u_{lit}/m.s^{-1}$	$u_{calc}/m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
318.15	0.1	1219.1	1219.567	0.0383
318.15	1	1224.2	1223.649	-0.045
318.15	5	1246.4	1246.056	-0.0276
318.15	10	1272.9	1272.796	-8.21E-03
318.15	15	1298.4	1298.833	0.0334
318.15	20	1322.8	1323.086	0.0216

Anexo 4 – Dados que serviram para confirmar a calibração da célula acústica.

1 – Água (Milli-Q) – Dados de interpolação em azul e dados de extrapolação a verde

T / K	p / MPa	$u_{lit} / m.s^{-1}$	$u_{calc} / m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$	T / K	p / MPa	$u_{lit} / m.s^{-1}$	$u_{calc} / m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
313.15	0.1	1528.9	1529.315	0.0271	323.15	0.1	1542.6	1543.49	0.0577
313.15	0.5	1529.6	1529.336	-0.0173	323.15	0.5	1543.3	1543.514	0.0138
313.15	1	1530.5	1530.615	7.51E-03	323.15	1	1544.2	1544.821	0.0402
313.15	1.5	1531.3	1531.896	0.0389	323.15	1.5	1545.1	1546.13	0.0666
313.15	2	1532.2	1531.922	-0.0181	323.15	2	1546	1546.159	0.0103
313.15	3	1534	1533.231	-0.0502	323.15	3	1547.8	1547.499	-0.0194
313.15	4	1535.7	1535.802	6.66E-03	323.15	4	1549.6	1550.124	0.0338
313.15	5	1537.4	1537.117	-0.0184	323.15	5	1551.4	1551.468	4.36E-03
313.15	6	1539.2	1538.432	-0.0499	323.15	6	1553.1	1552.813	-0.0185
313.15	7	1540.9	1541.019	7.72E-03	323.15	7	1554.9	1555.45	0.0354
313.15	8	1542.6	1542.34	-0.0168	323.15	8	1556.7	1556.799	6.35E-03
313.15	9	1544.4	1544.938	0.0349	323.15	9	1558.5	1558.149	-0.0225
313.15	10	1546.1	1546.265	0.0107	323.15	10	1560.3	1559.5	-0.0512
313.15	11	1547.8	1547.594	-0.0133	323.15	11	1562	1562.153	9.80E-03
313.15	12	1549.6	1548.924	-0.0436	323.15	12	1563.8	1563.509	-0.0186
313.15	13	1551.3	1551.541	0.0156	323.15	13	1565.6	1564.865	-0.0469
313.15	14	1553	1552.877	-7.90E-03	323.15	14	1567.3	1566.223	-0.0687
313.15	15	1554.7	1554.215	-0.0312	323.15	15	1569.1	1568.891	-0.0133
313.15	16	1556.4	1556.847	0.0287	323.15	16	1570.9	1570.253	-0.0412
313.15	17	1558.2	1558.191	-5.92E-04	323.15	17	1572.6	1571.616	-0.0626
313.15	18	1559.9	1559.536	-0.0233	323.15	18	1574.4	1574.297	-6.56E-03
313.15	19	1561.6	1560.883	-0.0459	323.15	19	1576.1	1575.664	-0.0277
313.15	20	1563.3	1563.535	0.015	323.15	20	1577.9	1577.032	-0.055

T / K	p / MPa	$u_{lit} / m.s^{-1}$	$u_{calc} / m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
333.15	0.1	1551	1551.618	0.0399
333.15	0.5	1551.7	1551.647	-3.41E-03
333.15	1	1552.6	1552.985	0.0248
333.15	1.5	1553.6	1553.021	-0.0373
333.15	2	1554.5	1554.359	-9.06E-03
333.15	3	1556.3	1555.732	-0.0365
333.15	4	1558.2	1557.105	-0.0703
333.15	5	1560	1559.785	-0.0138
333.15	6	1561.9	1561.158	-0.0475
333.15	7	1563.7	1563.841	9.03E-03
333.15	8	1565.5	1565.214	-0.0183
333.15	9	1567.4	1567.901	0.0319
333.15	10	1569.2	1569.273	4.63E-03
333.15	11	1571	1570.644	-0.0227
333.15	12	1572.8	1573.335	0.034
333.15	13	1574.7	1574.706	3.68E-04
333.15	14	1576.5	1576.076	-0.0269
333.15	15	1578.3	1578.771	0.0298
333.15	16	1580.1	1580.141	2.56E-03
333.15	17	1581.9	1581.51	-0.0247
333.15	18	1583.7	1582.878	-0.0519
333.15	19	1585.5	1585.576	4.81E-03
333.15	20	1587.3	1586.944	-0.0224

T / K	p / MPa	$u_{lit} / m.s^{-1}$	$u_{calc} / m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
353.15	0.1	1554.4	1554.168	-0.0149
353.15	0.5	1555.2	1555.583	0.0246
353.15	1	1556.2	1557.008	0.0519
353.15	1.5	1557.2	1558.431	0.0791
353.15	2	1558.2	1558.485	0.0183
353.15	3	1560.2	1561.319	0.0717
353.15	4	1562.2	1562.779	0.037
353.15	5	1564.1	1564.231	8.39E-03
353.15	6	1566.1	1567.035	0.0597
353.15	7	1568	1568.47	0.03
353.15	8	1570	1571.254	0.0798
353.15	9	1572	1572.671	0.0427
353.15	10	1573.9	1574.081	0.0115
353.15	11	1575.8	1576.833	0.0656
353.15	12	1577.8	1578.225	0.0269
353.15	13	1579.7	1580.955	0.0795
353.15	14	1581.6	1582.328	0.0461
353.15	15	1583.6	1583.694	5.91E-03
353.15	16	1585.5	1586.391	0.0562
353.15	17	1587.4	1587.738	0.0213
353.15	18	1589.3	1590.413	0.07
353.15	19	1591.2	1593.076	0.1179
353.15	20	1593.1	1594.392	0.0811

2 – Tolueno – Dados de interpolação em azul e dados de extrapolação a verde

T / K	p / MPa	$u_{lit} / m.s^{-1}$	$u_{calc} / m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
303.15	0.1	1281.6	1282.279	0.053
303.15	1	1286.4	1286.84	0.0342
303.15	5	1307.2	1307.268	5.19E-03
303.15	10	1332.3	1331.252	-0.0787
303.15	15	1356.4	1357.023	0.0459
303.15	20	1379.6	1379.615	1.05E-03

T / K	P / Mpa	$u_{lit} / m.s^{-1}$	$u_{calc} / m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
313.15	0.1	1239.7	1239.903	0.0164
313.15	1	1244.7	1245.765	0.0855
313.15	5	1266.5	1267.203	0.0555
313.15	10	1292.5	1293.892	0.1077
313.15	15	1317.5	1317.954	0.0345
313.15	20	1341.5	1342.88	0.1029

T / K	p / MPa	$u_{lit} / m.s^{-1}$	$u_{calc} / m.s^{-1}$	$\Delta R(\%)$
323.15	0.1	1198.5	1199.328	0.069
323.15	1	1203.8	1204.884	0.0901
323.15	5	1226.4	1227.651	0.102
323.15	10	1253.6	1255.546	0.1553
323.15	15	1279.5	1281.981	0.1939
323.15	20	1304.4	1307.613	0.2463

Anexo 5 – Resultados glicerol.

1 – Glicerol

T / K	p/MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
343.1500	0.1000	1819.8428
343.1500	1.0000	1821.1601
343.1500	2.0000	1822.4149
343.1500	3.0000	1823.6635
343.1500	4.0000	1824.9056
343.1500	5.0000	1826.1413
343.1500	6.0000	1827.3707
343.1500	7.0000	1828.5935
343.1500	8.0000	1831.6243
343.1500	9.0000	1832.8324
343.1500	10.0000	1834.0340
343.1500	11.0000	1835.2290
343.1500	12.0000	1838.2285
343.1500	13.0000	1839.4085
343.1500	14.0000	1840.5817
343.1500	15.0000	1841.7482
343.1500	16.0000	1842.9080
343.1500	17.0000	1844.0610
343.1500	18.0000	1845.2071
343.1500	19.0000	1848.1481
343.1500	20.0000	1851.0819

T / K	p/MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
353.1500	0.1000	1801.2836
353.1500	1.0000	1802.3242
353.1500	2.0000	1803.2648
353.1500	3.0000	1804.1929
353.1500	4.0000	1805.1085
353.1500	5.0000	1806.0117
353.1500	6.0000	1808.7118
353.1500	7.0000	1809.5848
353.1500	8.0000	1810.4452
353.1500	9.0000	1813.0909
353.1500	10.0000	1813.9207
353.1500	11.0000	1814.7377
353.1500	12.0000	1815.5419
353.1500	13.0000	1816.3332
353.1500	14.0000	1818.8871
353.1500	15.0000	1819.6472
353.1500	16.0000	1820.3943
353.1500	17.0000	1822.8912
353.1500	18.0000	1823.6067
353.1500	19.0000	1824.3090
353.1500	20.0000	1824.9982

T / K	p/MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
363.1500	0.1000	1783.9455
363.1500	1.0000	1784.7257
363.1500	2.0000	1785.3668
363.1500	3.0000	1785.9884
363.1500	4.0000	1786.5903
363.1500	5.0000	1788.9957
363.1500	6.0000	1789.5493
363.1500	7.0000	1790.0831
363.1500	8.0000	1792.3968
363.1500	9.0000	1792.8818
363.1500	10.0000	1795.1319
363.1500	11.0000	1795.5676
363.1500	12.0000	1795.9833
363.1500	13.0000	1798.1395
363.1500	14.0000	1800.2601
363.1500	15.0000	1800.5964
363.1500	16.0000	1800.9124
363.1500	17.0000	1801.2081
363.1500	18.0000	1803.2031
363.1500	19.0000	1803.4484
363.1500	20.0000	1803.6734

T / K	p/MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
373.1500	0.1000	1765.1336
373.1500	1.0000	1765.7108
373.1500	2.0000	1766.1146
373.1500	3.0000	1768.3567
373.1500	4.0000	1768.6918
373.1500	5.0000	1770.8423
373.1500	6.0000	1771.1083
373.1500	7.0000	1771.3463
373.1500	8.0000	1773.3628
373.1500	9.0000	1773.5312
373.1500	10.0000	1775.4541
373.1500	11.0000	1775.5525
373.1500	12.0000	1775.6227
373.1500	13.0000	1777.4090
373.1500	14.0000	1779.0997
373.1500	15.0000	1779.1423
373.1500	16.0000	1780.4818
373.1500	17.0000	1780.6237
373.1500	18.0000	1780.7372
373.1500	19.0000	1781.7670
373.1500	20.0000	1781.9800

Anexo 6 – Propionato de Etanol Amônio.

1 – Propionato de Etanol Amônio[2HEA][Pr]

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
303.15	0.1	1554.7258
303.15	1	1558.6912
303.15	2	1562.6782
303.15	3	1566.6826
303.15	4	1570.7044
303.15	5	1574.7438
303.15	6	1578.8008
303.15	7	1582.8757
303.15	8	1586.9684
303.15	9	1591.0792
303.15	10	1595.2081
303.15	11	1599.3552
303.15	12	1602.1395
303.15	13	1606.3168
303.15	14	1610.5127
303.15	15	1613.3282
303.15	16	1617.5548
303.15	17	1620.3901
303.15	18	1624.6476
303.15	19	1628.9243
303.15	20	1633.2201

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
313.15	0.1	1526.8140
313.15	1	1531.8705
313.15	2	1535.7002
313.15	3	1539.5477
313.15	4	1542.1394
313.15	5	1546.0165
313.15	6	1549.9117
313.15	7	1553.8250
313.15	8	1557.7566
313.15	9	1561.7067
313.15	10	1565.6753
313.15	11	1569.6626
313.15	12	1573.6687
313.15	13	1577.6937
313.15	14	1581.7378
313.15	15	1585.8012
313.15	16	1589.8839
313.15	17	1593.9861
313.15	18	1598.1079
313.15	19	1602.2494
313.15	20	1606.4109

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
323.15	0.1	1506.1236
323.15	1	1509.8434
323.15	2	1513.5859
323.15	3	1517.3437
323.15	4	1521.1170
323.15	5	1524.9057
323.15	6	1528.7101
323.15	7	1533.7858
323.15	8	1537.6274
323.15	9	1541.4850
323.15	10	1545.3586
323.15	11	1549.2483
323.15	12	1553.1543
323.15	13	1558.3692
323.15	14	1562.3139
323.15	15	1566.2751
323.15	16	1568.9422
323.15	17	1572.9307
323.15	18	1576.9360
323.15	19	1580.9582
323.15	20	1584.9975

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
333.15	0.1	1474.8705
333.15	1	1479.7203
333.15	2	1484.6063
333.15	3	1488.3187
333.15	4	1493.2415
333.15	5	1496.9796
333.15	6	1501.9395
333.15	7	1505.7035
333.15	8	1509.4781
333.15	9	1514.4907
333.15	10	1518.2914
333.15	11	1523.3418
333.15	12	1527.1688
333.15	13	1531.0065
333.15	14	1534.8550
333.15	15	1539.9747
333.15	16	1543.8498
333.15	17	1547.7356
333.15	18	1551.6324
333.15	19	1555.5400
333.15	20	1559.4585

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
343.15	0.1	1449.3005
343.15	1	1453.0398
343.15	2	1456.8128
343.15	3	1461.7586
343.15	4	1466.7172
343.15	5	1471.6886
343.15	6	1475.4878
343.15	7	1480.4790
343.15	8	1485.4827
343.15	9	1489.2997
343.15	10	1494.3226
343.15	11	1499.3577
343.15	12	1503.1916
343.15	13	1508.2453
343.15	14	1513.3109
343.15	15	1517.1607
343.15	16	1522.2443
343.15	17	1526.1031
343.15	18	1529.9644
343.15	19	1533.8281
343.15	20	1537.6942

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
353.15	0.1	1415.9501
353.15	1	1420.9953
353.15	2	1426.0999
353.15	3	1431.2076
353.15	4	1436.3180
353.15	5	1441.4308
353.15	6	1446.5456
353.15	7	1451.6622
353.15	8	1456.7801
353.15	9	1463.0700
353.15	10	1467.0185
353.15	11	1473.3169
353.15	12	1478.4403
353.15	13	1482.3772
353.15	14	1487.4956
353.15	15	1492.6127
353.15	16	1496.5333
353.15	17	1500.4468
353.15	18	1504.3527
353.15	19	1509.4506
353.15	20	1513.3423

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
363.15	0.1	1384.6809
363.15	1	1391.1481
363.15	2	1395.4495
363.15	3	1400.8711
363.15	4	1406.2853
363.15	5	1411.6914
363.15	6	1418.2283
363.15	7	1423.6184
363.15	8	1427.8541
363.15	9	1433.2208
363.15	10	1438.5760
363.15	11	1443.9190
363.15	12	1449.2489
363.15	13	1454.5651
363.15	14	1459.8668
363.15	15	1465.1533
363.15	16	1470.4239
363.15	17	1475.6777
363.15	18	1479.7541
363.15	19	1483.8114
363.15	20	1489.0082

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
373.15	0.1	1349.3948
373.15	1	1355.1621
373.15	2	1361.0628
373.15	3	1366.9483
373.15	4	1372.8175
373.15	5	1378.6694
373.15	6	1384.5030
373.15	7	1390.3170
373.15	8	1397.2320
373.15	9	1404.1281
373.15	10	1409.8776
373.15	11	1415.6027
373.15	12	1422.4287
373.15	13	1428.1015
373.15	14	1433.7463
373.15	15	1438.2362
373.15	16	1443.8218
373.15	17	1449.3760
373.15	18	1454.8973
373.15	19	1459.2640
373.15	20	1464.7174

Anexo 7 – Propionato de Etil-Etanol Amônio.

1 – Propionato de Etil-Etanol Amônio [E-2HEA][Pr]

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
303.15	0.1	1566.566
303.15	1	1570.588
303.15	2	1574.632
303.15	3	1578.693
303.15	4	1582.772
303.15	5	1586.869
303.15	6	1589.621
303.15	7	1592.381
303.15	8	1595.148
303.15	9	1599.298
303.15	10	1603.466
303.15	11	1607.653
303.15	12	1611.859
303.15	13	1616.083
303.15	14	1620.326
303.15	15	1623.172
303.15	16	1627.447
303.15	17	1631.74
303.15	18	1634.619
303.15	19	1637.505
303.15	20	1640.4

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
313.15	0.1	1535.603
313.15	1	1539.447
313.15	2	1543.313
313.15	3	1547.197
313.15	4	1552.388
313.15	5	1555.02
313.15	6	1560.26
313.15	7	1564.224
313.15	8	1568.207
313.15	9	1572.208
313.15	10	1576.228
313.15	11	1578.934
313.15	12	1582.986
313.15	13	1587.057
313.15	14	1591.147
313.15	15	1595.257
313.15	16	1599.387
313.15	17	1603.536
313.15	18	1607.706
313.15	19	1610.51
313.15	20	1614.713

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
323.15	0.1	1504.909
323.15	1	1508.624
323.15	2	1512.361
323.15	3	1517.344
323.15	4	1522.356
323.15	5	1527.396
323.15	6	1531.212
323.15	7	1535.043
323.15	8	1538.891
323.15	9	1542.754
323.15	10	1546.634
323.15	11	1550.529
323.15	12	1555.73
323.15	13	1559.664
323.15	14	1563.615
323.15	15	1566.275
323.15	16	1570.253
323.15	17	1572.931
323.15	18	1575.615
323.15	19	1579.631
323.15	20	1583.664

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
333.15	0.1	1480.537
333.15	1	1489.247
333.15	2	1489.185
333.15	3	1497.935
333.15	4	1500.482
333.15	5	1503.032
333.15	6	1508.025
333.15	7	1511.813
333.15	8	1514.38
333.15	9	1519.42
333.15	10	1523.24
333.15	11	1525.826
333.15	12	1530.912
333.15	13	1533.51
333.15	14	1536.111
333.15	15	1539.975
333.15	16	1542.585
333.15	17	1546.465
333.15	18	1550.357
333.15	19	1552.982
333.15	20	1555.61

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
343.15	0.1	1446.459
343.15	1	1454.202
343.15	2	1457.978
343.15	3	1461.759
343.15	4	1466.717
343.15	5	1470.509
343.15	6	1474.305
343.15	7	1478.104
343.15	8	1481.908
343.15	9	1485.714
343.15	10	1489.524
343.15	11	1493.338
343.15	12	1497.155
343.15	13	1500.975
343.15	14	1504.798
343.15	15	1507.412
343.15	16	1511.237
343.15	17	1516.284
343.15	18	1520.118
343.15	19	1523.955
343.15	20	1526.565

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
353.15	0.1	1415.95
353.15	1	1419.857
353.15	2	1423.818
353.15	3	1428.918
353.15	4	1434.02
353.15	5	1437.975
353.15	6	1443.078
353.15	7	1447.027
353.15	8	1450.972
353.15	9	1456.072
353.15	10	1460.009
353.15	11	1465.106
353.15	12	1469.035
353.15	13	1471.788
353.15	14	1476.874
353.15	15	1480.785
353.15	16	1484.689
353.15	17	1488.586
353.15	18	1492.476
353.15	19	1496.359
353.15	20	1500.235

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
363.15	0.1	1375.756
363.15	1	1381.071
363.15	2	1385.364
363.15	3	1391.878
363.15	4	1396.154
363.15	5	1400.418
363.15	6	1405.792
363.15	7	1411.157
363.15	8	1416.512
363.15	9	1421.857
363.15	10	1426.063
363.15	11	1430.255
363.15	12	1435.562
363.15	13	1439.726
363.15	14	1445.005
363.15	15	1450.271
363.15	16	1455.521
363.15	17	1459.621
363.15	18	1463.703
363.15	19	1466.635
363.15	20	1470.682

T / K	p / MPa	$u_{calc}/m. s^{-1}$
373.15	0.1	1337.015
373.15	1	1338.665
373.15	2	1344.543
373.15	3	1350.409
373.15	4	1356.26
373.15	5	1362.095
373.15	6	1367.914
373.15	7	1374.811
373.15	8	1379.499
373.15	9	1383.076
373.15	10	1389.911
373.15	11	1396.726
373.15	12	1401.329
373.15	13	1407.002
373.15	14	1413.745
373.15	15	1417.179
373.15	16	1423.867
373.15	17	1428.34
373.15	18	1433.877
373.15	19	1438.294
373.15	20	1442.682