

# Estudo da Solvatação de Álcoois em Líquidos Iônicos

Inês Catarina Moreira Vaz

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

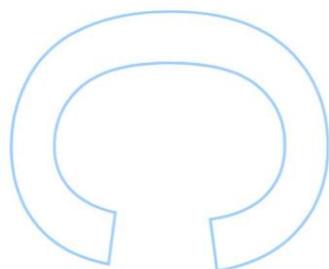
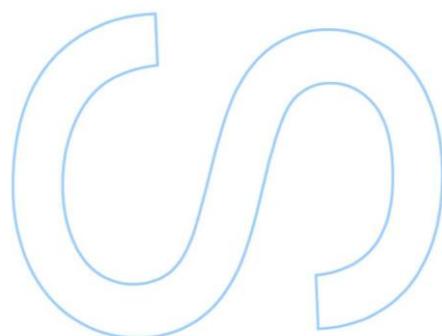
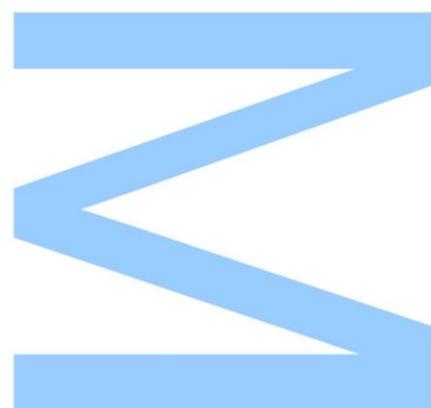
2015

**Orientador**

Luís Manuel das Neves Belchior Faia dos Santos,  
Professor Associado,  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**Coorientador**

Ana Isabel Moreira da Cruz Lobo Ferreira,  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto





Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**N**

S

R



## Agradecimentos

O trabalho apresentado nesta dissertação teve a contribuição direta ou indireta de várias pessoas. Por esse motivo, aqui fica o meu agradecimento...

Ao Professor Luís Belchior Santos, meu orientador, por todos os ensinamentos de termodinâmica, calorimetria e líquidos iónicos; por me desafiar e incentivar todos os dias; por todos os “*brain stormings*”...

À Professora Margarida por me ter acompanhado ao longo deste trabalho, pelos conhecimentos e experiência em ITC, pela simpatia e disponibilidade, pela orientação e pelas várias oportunidades que me proporcionou ao longo deste tempo.

À Ana Lobo pela partilha de experiências, pelos ensinamentos e pela visão que partilhou comigo todos os dias.

Ao Sr. Carlos Torres, ao Eng. Francisco Carpinteiro e ao Fernando Silva pela ajuda e disponibilidade na resolução de muitos problemas técnicos.

À Ana Rodrigues, ao Filipe Ribeiro, ao Ricardo Taveira, ao Carlos Lima, ao José Carlos e à Francisca agradeço o carinho e a amizade com que me brindam todos os dias, a permanente boa disposição e a partilha de opiniões. À Marisa Rocha que apesar de estar geograficamente mais distante continuou sempre presente.

À professora Ana Reis pela simpatia e boa disposição de todos os dias e por ser uma fonte de motivação desde o meu primeiro ano nesta faculdade, desde a primeira aula teórico-prática de Introdução à Química.

À Professora Cristina Freire por ter sido sempre mais exigente, por me desafiar a fazer coisas novas, tendo contribuído enormemente para a minha formação pessoal e científica e por ter sido a primeira pessoa a dar-me a oportunidade de ver o que era um laboratório de investigação. Não tendo tido nenhuma intervenção direta nesta dissertação, é uma das grandes responsáveis, ainda que de forma bastante indireta, pelo trabalho que aqui está.

A todo o grupo de Química-Física pela simpatia demonstrada.

Aos meus colegas, Sara Costa, Ana Filipa Sousa, Daniela Sousa, Tânia Ribeiro, Ricardo Carvalho, Teresa Oliveira e Viviana, pelos momentos de estudo, por todo o companheirismo e amizade, um grande obrigada.

Aos meus amigos, Rui Moreira e Rafael Pinheiro; à minha família; ao meu namorado, Hugo Carvalho; aos meus Pais e Irmã... pessoas a quem devo tudo o que

sou e tenho, que me apoiaram e incentivaram todos os dias... o maior Obrigada que tenho a dar...

## Resumo

Este trabalho teve como principal objetivo estudar a solvatação de sondas moleculares – álcoois de cadeia curta – em líquidos iônicos (LIs) com vista a explorar e perceber a diferenciação nas interações intermoleculares entre os álcoois e os LIs. Para tal, foi estudada a solvatação a diluição infinita de três álcoois (1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol) em líquidos iônicos por Calorimetria de Titulação Isotérmica (ITC). A estratégia de trabalho consistiu no estudo de três efeitos principais: o efeito do aumento da cadeia alquílica do catião, o efeito da natureza do catião e o efeito da natureza do anião.

No estudo do efeito do aumento da cadeia alquílica do catião foram medidas as entalpias de solução a diluição infinita em duas famílias de líquidos iônicos:  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$  e  $[C_{N-1}C_1im][PF_6]$ . Os resultados obtidos indicam que na família  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$  o álcool se localiza preferencialmente na zona de carga, onde existe interação por ponte de hidrogénio entre o álcool e o anião  $[NTf_2]^-$ . A análise dos resultados da solvatação do 1-propanol na série  $[C_{N-1}C_1im][PF_6]$  evidencia uma diminuição da interação do álcool com o LI, como consequência da menor basicidade do anião  $[PF_6]^-$ .

No estudo do efeito da natureza do catião verificou-se a não existência de uma diferenciação significativa na solvatação do 1-propanol na série [Catião] $[NTf_2]$ , entre os catiões ( $[C_4C_1im]^+$ ,  $[C_4C_1pirr]^+$ ,  $[C_4py]^+$  e  $[C_4C_1pip]^+$ ), indicando que a interação intermolecular predominante é estabelecida entre o álcool e o anião  $[NTf_2]^-$ . Esta conclusão foi reforçada pelos resultados relativos ao estudo do efeito da natureza do anião ( $[NTf_2]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[FAP]^-$ ,  $[DCA]^-$ ,  $[TFA]^-$ ), onde foi verificado que as interações, por ponte de hidrogénio, localizadas entre o álcool e o anião, estão relacionadas com a basicidade do anião.

Incluiu-se ainda neste projeto a modernização do Calorímetro de Titulação Isotérmico (ITC), a calibração química e elétrica do instrumento e testes ao seu funcionamento. A calibração química foi feita com base na metodologia proposta na literatura referente à diluição de uma solução aquosa de 10% 1-propanol em água. A calibração elétrica foi efetuada usando diferentes níveis de potência e energia. O teste ao funcionamento e desempenho do instrumento / metodologia foi feito por comparação dos resultados obtidos com resultados existentes na literatura para a diluição de 1-propanol em água na região com fração molar até 0.1.



## Abstract

The aim of this work was to study the solvation of molecular probes – short-chain alcohols – in ILs in order to explore and understand the differentiation of the molecular interactions established between alcohols and ILs. Using Isothermal Titration Calorimetry (ITC), molar enthalpies of solution at infinite dilution of three alcohols (1-propanol, 1-butanol and 1-pentanol) in ionic liquids were measured. The work strategy consisted in studying three main effects: the cation alkyl chain length, the cation nature and the anion nature.

Concerning the effect of the cation alkyl chain length, it was measured the molar enthalpies of solution at infinite dilution in two ionic liquid families:  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$  and  $[C_{N-1}C_1im][PF_6]$ . The obtained results have demonstrated that in  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$  IL family the alcohol is preferentially located in the polar domain. The analysis of the results concerning the  $[C_{N-1}C_1im][PF_6]$  series, indicates a decrease in the interaction between the alcohol and the IL, as a consequence of a decrease in the  $[PF_6]^-$  anion basicity.

Regarding the effect of the cation nature, no differentiation was verified in the solvation of 1-propanol in  $[Cation][NTf_2]$  series with the cations:  $[C_4C_1im]^+$ ,  $[C_4C_1pirr]^+$ ,  $[C_4py]^+$  and  $[C_4C_1pip]^+$ . This fact is an indication that the main interaction is established between the alcohol and the anion  $[NTf_2]^-$ . This conclusion was reinforced by the study of the anion nature effect ( $[NTf_2]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[FAP]^-$ ,  $[DCA]^-$ ,  $[TFA]^-$ ), where it was observed the existence of interactions, by hydrogen bonding, between the alcohol and the anion that were governed by the basicity of the anion.

The Isothermal Titration Calorimeter (ITC) was modernized, calibrated (chemically and electrically) and tested as part of this work. The chemical calibration was done following the methodology proposed in the literature (dilution of an aqueous solution of 10% 1-propanol) and the electrical calibration was done using different levels of power and energy. The working performance of the instrument / methodology was checked by comparing some results concerning the solution of 1-propanol (until 0.1 molar fraction) with literature values.



# Índice

Agradecimentos .....	I
Resumo.....	III
Abstract .....	V
Índice.....	VII
Lista de Tabelas.....	IX
Lista de Figuras .....	XIII
Lista de Abreviaturas e Símbolos .....	XXI
1. Introdução .....	1
1.1. Líquidos Iónicos .....	1
1.2. Solução e Solvatação em Líquidos Iónicos .....	6
2. Amostras: Purificação e Caracterização .....	12
2.1. Líquidos Iónicos Estudados .....	12
2.2. Sondas Moleculares .....	16
2.3. Purificação.....	17
2.4. Caracterização .....	18
2.4.1. RMN .....	18
2.4.2. Determinação do Teor em Água .....	19
3. Calorimetria de Titulação Isotérmica (ITC).....	22
3.1. Descrição do Sistema .....	24
3.1.1. Canal Calorimétrico .....	25
3.1.2. Célula.....	27
3.1.3. Sistema de Injeção.....	29
3.1.4. Sistema de Aquisição e Controlo de Dados .....	30
3.2. Tratamento de Dados .....	31
3.3. Metodologia Experimental.....	33
3.4. Estabilidade da Linha de Base.....	34
4. Calibração do ITC.....	35
4.1. Calibração Química .....	36
4.1.1. Calibração Química do Canal 1 .....	39

4.1.2. Calibração Química do Canal 2.....	41
4.1.3. Discussão dos Resultados da Calibração Química .....	43
4.2. Calibração Elétrica .....	44
4.2.1. Resistência de Inserção e Agitador.....	46
4.2.2. Montagem Experimental .....	47
4.2.3. Experiências de Calibração Elétrica do Canal 1 .....	48
4.2.3.1 Variação do Nível de Potência.....	50
4.2.3.2. Variação da Duração do Pulso Elétrico.....	53
4.2.4. Experiências de Calibração Elétrica do Canal 2 .....	56
4.2.4.1. Variação do Nível de Potência.....	58
4.2.4.2. Variação da Duração do Pulso Elétrico.....	61
4.2.5. Resultados Finais da Calibração Elétrica.....	64
4.2.6. Comentário aos Resultados da Calibração Elétrica.....	65
4.3. Ensaio Teste.....	66
4.3.1. Resultados do Ensaio Teste no Canal 1 .....	68
4.3.2. Resultados do Ensaio Teste no Canal 2 .....	71
4.3.3. Comentário aos Resultados do Ensaio Teste .....	74
5. Resultados e Discussão.....	75
5.1. Metodologia Utilizada.....	75
5.2. Resultados Experimentais.....	76
5.3. Efeito do Tamanho da Cadeia Alquímica do Catião.....	80
5.3.1. Série $[C_{N-1}C_{1im}][NTf_2]$ .....	80
5.3.2. Série $[C_{N-1}C_{1im}][NTf_2]$ e $[C_{N-1}C_{1im}][PF_6]$ .....	88
5.4. Efeito do Tamanho da Cadeia Alquímica do Álcool.....	90
5.5. Efeito da Variação do Catião e do Anião .....	91
6. Conclusão .....	95
7. Referências Bibliográficas .....	97

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.1</b> – Quadro resumo dos valores estimados para a entalpia parcial molar de excesso a diluição infinita a 298.15 K.	8
<b>Tabela 2.1</b> – Quadro resumo da estrutura e do nome abreviado dos líquidos iónicos estudados neste trabalho.	13
<b>Tabela 2.2</b> – Nomes abreviados, número CAS, pureza (informação do fornecedor) e massa molar de cada líquido iónico estudado.	15
<b>Tabela 2.3</b> – Nomes abreviados, número CAS, pureza (informação do fornecedor) e massa molar de cada sonda molecular estudada.	16
<b>Tabela 2.4</b> – Quadro resumo dos dados referentes à determinação do teor em água nos líquidos iónicos após purificação.	21
<b>Tabela 2.5</b> – Quadro resumo dos dados referentes à determinação do teor em água nas sondas moleculares utilizadas.	21
<b>Tabela 4.1</b> – Quadro resumo da concentração de cada uma das soluções aquosas (S1 a S5), dos valores de entalpia molar de diluição padrão e dos códigos das experiências de calibração química realizadas no Canal 1 e 2.	38
<b>Tabela 4.2</b> – Valores relativos aos resultados da integração dos picos obtidos nas experiências de calibração química do canal 1 (1.A a 1.J), aos dados necessários ao cálculo da constante de calibração e ao resultado da mesma.	40
<b>Tabela 4.3</b> – Valores relativos aos resultados da integração dos picos obtidos nas experiências de calibração química do canal 2 (2.A a 2.H), aos dados necessários ao cálculo da constante de calibração e ao resultado da mesma.	42
<b>Tabela 4.4</b> – Quadro resumo dos parâmetros e nomenclatura associados às várias experiências de calibração elétrica realizadas no canal 1.	48

<b>Tabela 4.5</b> – Valores relativos à experiência de calibração do canal 1 que testa o efeito da utilização de vários níveis de potência: parâmetros associados ao pulso elétrico fornecido, resultados da integração, resultados da constante de calibração em cada pulso e respetiva média e incerteza, representada por $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$ ( $R_{ins} = 50.72 \Omega$ – resultados em ordem inversa à ordem cronológica).	51
<b>Tabela 4.6</b> – Valores relativos à experiência de calibração do canal 1 que testa o efeito da duração do pulso elétrico: parâmetros associados ao pulso elétrico fornecido, resultados da integração, resultados da constante de calibração em cada pulso e respetiva média e incerteza, representada por $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$ ( $R_{ins} = 50.72 \Omega$ – resultados em ordem inversa à ordem cronológica).	53
<b>Tabela 4.7</b> – Quadro resumo dos parâmetros e nomenclatura associados às várias experiências de calibração elétrica realizadas no canal 2.	56
<b>Tabela 4.8</b> – Valores relativos à experiência de calibração do canal 2 que testa o efeito da utilização de vários níveis de potência: parâmetros associados ao pulso elétrico fornecido, resultados da integração, resultados da constante de calibração em cada pulso e respetiva média e incerteza, representada por $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$ ( $R_{ins} = 50.72 \Omega$ – resultados em ordem inversa à ordem cronológica).	59
<b>Tabela 4.9</b> – Valores relativos à experiência de calibração do canal 2 que testa o efeito da duração do pulso elétrico: parâmetros associados ao pulso elétrico fornecido, resultados da integração, resultados da constante de calibração em cada pulso e respetiva média e incerteza, representada por $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$ ( $R_{ins} = 50.64 \Omega$ – resultados em ordem inversa à ordem cronológica).	61
<b>Tabela 4.10</b> – Quadro resumo das constantes de calibração obtidas em cada experiência e da constante de calibração final para o canal 1 e 2.	64
<b>Tabela 4.11</b> – Quadro resumo dos resultados experimentais obtidos para a entalpia parcial molar de excesso de 1-propanol no canal 1.	69
<b>Tabela 4.12</b> – Quadro resumo do valor recomendado na literatura para a entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-propanol e resultados experimentais, relativos à entalpia parcial molar de excesso a diluição infinita, obtidos no canal 1 utilizando a calibração química e elétrica.	71
<b>Tabela 4.13</b> – Quadro resumo dos resultados experimentais obtidos para a entalpia parcial molar de excesso de 1-propanol no canal 2.	71

<b>Tabela 4.14</b> – Quadro resumo do valor recomendado na literatura para a entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-propanol e resultados experimentais, relativos à entalpia parcial molar de excesso a diluição infinita, obtidos no canal 2 utilizando a calibração química e elétrica.	74
<b>Tabela 5.1</b> – Quadro resumo dos resultados experimentais relativos à entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-propanol em líquidos iónicos à temperatura de 298.15 K.	77
<b>Tabela 5.2</b> – Quadro resumo dos resultados experimentais relativos à entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-butanol em líquidos iónicos à temperatura de 298.15 K.	79
<b>Tabela 5.3</b> – Quadro resumo dos resultados experimentais relativos à entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-pentanol em líquidos iónicos à temperatura de 298.15 K.	79
<b>Tabela 5.4</b> – Quadro resumo dos resultados experimentais relativos à entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de água no líquido iónico $[C_4C_1im][NTf_2]$ à temperatura de 298.15 K.	79
<b>Tabela 5.5</b> – Quadro resumo dos resultados relativos à entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita de 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol e água nos líquidos iónicos pertencentes à série homóloga $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$ à temperatura de 298.15 K.	81
<b>Tabela 5.6</b> – Quadro resumo dos resultados relativos à entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita de 1-propanol nos líquidos iónicos pertencentes à série homóloga $[C_{N-1}C_1im][PF_6]$ à temperatura de 298.15 K.	88
<b>Tabela 5.7</b> – Quadro resumo dos resultados relativos à entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita de 1-propanol à temperatura de 298.15 K em líquidos iónicos constituídos por diferentes catiões e aniões.	91



## Lista de Figuras

- Figura 1.1** – Estrutura química dos catiões mais frequentes em líquidos iônicos: imidazólio, [im]<sup>+</sup>, (1); pirrolidínio, [pirr]<sup>+</sup>, (2); piridínio, [py]<sup>+</sup>, (3); piperidínio, [pip]<sup>+</sup>, (4); guanidínio, [g]<sup>+</sup>, (5). 1
- Figura 1.2** – Estrutura química de aniões frequentes em líquidos iônicos: fluoreto, F<sup>-</sup>, (1); cloreto, Cl<sup>-</sup>, (2); hexafluorofosfato, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, (3); tetrafluoroborato, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, (4); bis(trifluorometanosulfonil)imida, [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, (5). 1
- Figura 1.3** – Caixa de simulação contendo 700 iões [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] que evidencia a existência de nano-segregação nos líquidos iônicos. 2
- Figura 1.4** – Representação esquemática das componentes do potencial de interação,  $U_{pot}$ , ao longo da cadeia alquílica. 3
- Figura 1.5** – Representação esquemática da igualdade de distâncias entre o centro do catião imidazólio e o carbono 6 da sua cadeia alquílica e entre iões da mesma carga. 4
- Figura 1.6** – Representação esquemática da estrutura do catião imidazólio e numeração dos respetivos carbonos. 5
- Figura 1.7** – Posições dos aniões I<sup>-</sup> e [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> em relação a [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]<sup>+</sup> propostas por Doseok Kim e seus colaboradores. 5
- Figura 1.8** – Representação esquemática do significado da entalpia molar de solução e solvatação a diluição infinita. 6
- Figura 1.9** – Representação da variação da entalpia parcial molar de excesso (entalpia molar de solução padrão) a diluição infinita dos álcoois ● metanol, ▲ etanol e ◆ 1-butanol em função do tamanho da cadeia alquílica dos líquidos iônicos da série [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>]. 7
- Figura 1.10** – Representação das funções radiais de distribuição dos solutos hexano (“a”), acetoneitrilo (“b”), metanol (“c”) e água (“d”) em relação aos vários locais de interação com o [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>]. 10

- Figura 1.11** – Representação das funções radiais de distribuição dos solutos metanol (“a”) e água (“b”) em relação aos vários locais de interação com a zona de carga. 10
- Figura 2.1** – Imagem real à esquerda e representação esquemática à direita (a, tubo de vidro; b, válvula de vácuo; c, junta macho; d, tampa de vidro). 17
- Figura 2.2** – Imagem do sistema de secagem de líquidos iónicos por vácuo. 18
- Figura 2.3** – Imagem do 737 KF Coulometer da marca Metrohm Ltd (a, célula de medição; b, placa de agitação; c, controlador). 19
- Figura 2.4** – Representação esquemática da célula de medição (a, local de introdução da amostra; b, eletrodo gerador; c, ânodo; d, cátodo; e, diafragma; f, eletrodo indicador de platina; g, “pinos” de platina do eletrodo indicador; h, barra de agitação). 20
- Figura 3.1** – Representação esquemática do sinal correspondente a um pico e da área integrada que corresponderá, por calibração conveniente, ao calor libertado ou absorvido. 23
- Figura 3.2** – Representação esquemática de todo o sistema calorimétrico ITC: a, banho termostaticado; b, canal calorimétrico; c, célula; d, controlador da agitação; e, seringa Hamilton modificada; f, suporte da seringa com um parafuso micrométrico incorporado; g, controlador do sistema de injeção; h, nanovoltímetro 7<sup>1/2</sup> dígitos da marca HP, modelo 34420A; i, computador PC para aquisição de dados e controlo do sistema. 24
- Figura 3.3** – (I) Representação esquemática a 3 dimensões do canal calorimétrico. (II) Corte horizontal do canal na zona da unidade calorimétrica. a, vaso de aço inoxidável; b, c, d, blocos de alumínio; e, tubos de alumínio de 14mm de diâmetro interno; f, termopar / placas de Peltier; g, unidade calorimétrica; A, amostra; R, referência. 25
- Figura 3.4** – Corte vertical do canal com a célula inserida. a, cilindro de aço inoxidável; b, c, blocos de alumínio; d, cilindro recetor de alumínio de 14 mm de diâmetro interno; e, cilindro invertido de alumínio; f, célula maciça; g, vaso calorimétrico; h, célula; A, amostra; R, referência. 26

- Figura 3.5** – Imagem real da célula de 1mL da Thermometric à esquerda e representação esquemática à direita. a, motor de agitação; b, tubo de injeção; c, permutadores de calor (cortes térmicos); d, tubo de agitação; e, vaso calorimétrico; f, agulha de injeção; g, eixo de agitação; h, agitador de ouro. 28
- Figura 3.6** – Imagem do suporte da seringa (a, parafuso micrométrico; b, seringa; c, agulha). 29
- Figura 3.7** – Imagem do ecrã com o programa LABTERMO no decorrer de uma experiência. 30
- Figura 4.1** – Resultados típicos obtidos para uma experiência de calibração química: (I), Canal 1; (II), Canal 2; linha a preto, resultados experimentais; linha a cinzento, resultados corrigidos (constantes de tempo: canal 1,  $\tau = 120$  s; canal 2,  $\tau = 200$  s). 37
- Figura 4.2** – Representação das constantes de calibração por ordem cronológica. ●, calibração química do canal 1 e da média cumulativa (linha tracejada e ●). As barras de erro representam o desvio padrão amostral cumulativo ( $2 \cdot \sigma$ ) e a linha pontuada representada acima e abaixo da média cumulativa assinala o intervalo de incerteza do valor médio final ( $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$ ). 39
- Figura 4.3** – Representação por ordem cronológica da constante de calibração obtida em cada uma das experiências ● de calibração química do canal 2 e da média cumulativa (linha tracejada e ●). As barras de erro representam o dobro do desvio padrão amostral cumulativo ( $2 \cdot \sigma$ ) e a linha pontuada acima e abaixo da média cumulativa assinalam o intervalo de incerteza associado à média final ( $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$ ). 41
- Figura 4.4** – Representação do circuito elétrico utilizado nas experiências de calibração. 45
- Figura 4.5** – Representação do sinal de fluxo de calor (à esquerda no modo original e à direita no modo corrigido) em função do tempo, obtido no sistema ITC pela passagem de 3 pulsos elétricos, de duração 20 s (a azul), 50 s (a vermelho) e 100 s (a verde) na resistência de inserção. As caixas a tracejado assinalam os períodos de calibração (20, 50 e 100 s). 46

- Figura 4.6** – Representação do sinal de fluxo de calor (à esquerda no modo original e à direita no modo corrigido) em função do tempo, obtidos no sistema ITC pela passagem de 3 pulsos elétricos, de intensidade 2 mA (a azul), 4 mA (a vermelho) e 6 mA (a verde) na resistência de inserção. A caixa a tracejado assinala o período de calibração (20 s). 46
- Figura 4.7** – Imagem parcial do interior do vaso calorimétrico (resistência de inserção para calibração elétrica e o agitador de teflon). 47
- Figura 4.8** – Representação dos resultados obtidos para as duas experiências de calibração elétrica do canal 1: (I) variação do nível de potência e (II) variação da duração do pulso elétrico. Resultados corrigidos com a equação de Tian ( $\tau = 120$  s). 49
- Figura 4.9** – Representação (I) das médias das constantes de calibração obtidas para cada nível de potência e (II) da constante de calibração obtida em cada um dos picos ● (outliers a ●) de calibração elétrica do canal 1 e da média cumulativa (linha tracejada e ●). As barras de erro representam o desvio padrão amostral cumulativo ( $2 \cdot \sigma$ ) e a linha pontuada representada acima e abaixo da média cumulativa assinala o intervalo de incerteza do valor médio final ( $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$ ). 52
- Figura 4.10** – Representação (I) das médias das constantes de calibração obtidas para durações de pulso diferentes e (II) da constante de calibração obtida em cada um dos picos ● (outliers a ●) de calibração elétrica do canal 1 e da média cumulativa (linha tracejada e ●). As barras de erro representam o desvio padrão amostral cumulativo ( $2 \cdot \sigma$ ) e a linha pontuada representada acima e abaixo da média cumulativa assinala o intervalo de incerteza do valor médio final ( $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$ ). 55
- Figura 4.11** – Representação dos resultados obtidos para as duas experiências de calibração elétrica do canal 2: (I) variação do nível de potência e (II) variação da duração do pulso elétrico. Resultados corrigidos com a equação de Tian ( $\tau = 210$  s). 57
- Figura 4.12** – Representação (I) das médias das constantes de calibração obtidas para cada nível de potência e (II) da constante de calibração obtida em cada um dos picos ● (outliers a ●) de calibração elétrica do canal 2 e da média cumulativa (linha tracejada e ●). As barras de erro representam o desvio padrão amostral cumulativo ( $2 \cdot \sigma$ ) e a linha pontuada representada acima e abaixo da média cumulativa assinala o intervalo de incerteza do valor médio final ( $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$ ). 60

- Figura 4.13** – Representação (I) das médias das constantes de calibração obtidas para durações de pulso diferentes e (II) da constante de calibração obtida em cada um dos picos ● (outliers a ●) de calibração elétrica do canal 2 e da média cumulativa (linha tracejada e ●). As barras de erro representam o desvio padrão amostral cumulativo ( $2\cdot\sigma$ ) e a linha pontuada representada acima e abaixo da média cumulativa assinala o intervalo de incerteza do valor médio final ( $2\cdot\sigma\cdot n^{-1/2}$ ). 63
- Figura 4.14** – Resultados corrigidos de uma das experiências efetuadas no ensaio teste ao calorímetro. 67
- Figura 4.15** – Representação da entalpia parcial molar de excesso de 1-propanol obtida experimentalmente ▲ no canal 1 (I – utilizando a constante de calibração obtida a partir da calibração química; II – a partir da calibração elétrica) e resultados existentes na literatura<sup>[2]</sup> ▼ em função da fração molar de 1-propanol. Dados de ajuste: literatura a = 276386; b = - 84502; c = 7196.8; d = - 48.514; e = - 9.8113; experimental (I) a = - 173315; b = - 6016.2; c = 2641.9; d = 40.688; e = - 9.6674; experimental (II) a = - 182462; b = - 6333.8; c = 2781.3; d = 42.835; e = - 10.178; (valores em kJ·mol<sup>-1</sup>). 70
- Figura 4.16** – Representação da entalpia parcial molar de excesso de 1-propanol obtida experimentalmente ▲ no canal 2 (I – utilizando a constante de calibração obtida a partir da calibração química; II – a partir da calibração elétrica) e resultados existentes na literatura<sup>[2]</sup> ▼ em função da fração molar de 1-propanol. Dados de ajuste: literatura a = 276386; b = - 84502; c = 7196.8; d = - 48.514; e = - 9.8113; experimental (I) a = - 232076; b = 6106.5; c = 1830.9; d = 60.494; e = - 9.843; experimental (II) a = - 237556; b = 6151.2; c = 1885.3; d = 62.425; e = - 10.132; (valores em kJ·mol<sup>-1</sup>). 73
- Figura 5.1** – Representação gráfica da entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de ● 1-propanol, ■ 1-butanol e ▲ 1-pentanol em líquidos iônicos da série homóloga [C<sub>N-1</sub>C<sub>1im</sub>][NTf<sub>2</sub>] à temperatura de 298.15 K em função do número de carbonos da cadeia alquílica do catião, *N*. 84

**Figura 5.2** – Representação gráfica da entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol em líquidos iônicos da série homóloga  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$  à temperatura de 298.15 K em função do número de carbonos da cadeia alquílica do álcool,  $N$  ( $OH$ ): ●  $[C_2C_1im][NTf_2]$ ; ●  $[C_3C_1im][NTf_2]$ ; ●  $[C_4C_1im][NTf_2]$ ; ●  $[C_5C_1im][NTf_2]$ ; ●  $[C_6C_1im][NTf_2]$ ; ●  $[C_7C_1im][NTf_2]$ ; ●  $[C_8C_1im][NTf_2]$ ; ●  $[C_9C_1im][NTf_2]$ ; ●  $[C_{10}C_1im][NTf_2]$ ; ●  $[C_{11}C_1im][NTf_2]$ .

85

**Figura 5.3** – Representação gráfica da entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita de 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol em líquidos iônicos da série homóloga  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$  à temperatura de 298.15 K em função do número de carbonos da cadeia alquílica do catião,  $N$ .

86

**Figura 5.4** – Representação gráfica da entalpia volúmica de solvatação padrão a diluição infinita de 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol em líquidos iônicos da série homóloga  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$  à temperatura de 298.15 K em função do número de carbonos da cadeia alquílica do catião,  $N$ .

87

**Figura 5.5** – Representação gráfica da entalpia molar de solução e solvatação padrão a diluição infinita de 1-propanol em líquidos iônicos das séries homólogas  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$  e  $[C_{N-1}C_1im][PF_6]$  à temperatura de 298.15 K em função do número de carbonos da cadeia alquílica do catião,  $N$ .

89

**Figura 5.6.** – Representação gráfica da entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita de álcoois com diferentes tamanhos de cadeia alquílica,  $N$  ( $OH$ ), em ●  $[C_4C_1im][NTf_2]$  e em ● água à temperatura de 298.15 K. Em  $N$  ( $OH$ ) = 0 representou-se a entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita da água em  $[C_4C_1im][NTf_2]$ . A entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita de metanol e etanol em água é representada por ● e de água em água é representada por ●.

90

**Figura 5.7** – Representação gráfica da entalpia molar de solução e solvatação padrão a diluição infinita do 1-propanol em líquidos iônicos constituídos por diferentes catiões e pelos aniões ●  $[NTf_2]^-$  e ●  $[FAP]^-$  à temperatura de 298.15 K. Representou-se também ●  $[C_3C_1im][NTf_2]$ .

93

**Figura 5.8** – Representação gráfica da entalpia molar de solução e solvatação padrão a diluição infinita do 1-propanol em líquidos iónicos constituídos por diferentes aniões: ●  $[\text{PF}_6]^-$  ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ ); ●  $[\text{FAP}]^-$  ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$  e  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pirr}][\text{FAP}]$ ); ●  $[\text{NTf}_2]^-$  ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pirr}][\text{NTf}_2]$  e  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ); ●  $[\text{DCA}]^-$  ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{DCA}]$ ); ●  $[\text{TFA}]^-$  ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{TFA}]$ ) à temperatura de 298.15 K.



# Lista de Abreviaturas e Símbolos

(Listado por ordem alfabética)

## Lista de Símbolos

$A$	Área
$\overline{H}_2^{E,\infty}$	Entalpia parcial molar de excesso a diluição infinita
$I$	Intensidade de corrente elétrica
$n$	Quantidade molar
$P$	Potência
$Q$	Calor
$R$	Resistência
$t$	Tempo
$U$	Diferença de potencial elétrico
$U_{\text{pot}}$	Potencial de interação
$\Delta_c^0 H$	Entalpia de diluição de uma concentração $c$ até 0
$\Delta H_m^E$	Entalpia parcial molar de excesso
$\Delta_i^0 H$	Entalpia de vaporização
$\Delta_{\text{soln}} H$	Entalpia de solução
$\Delta_{\text{solV}} H$	Entalpia de solvatação
$\varepsilon$	Constante de calibração
$\rho$	Densidade
$\tau$	Constante de tempo
$\chi$	Fração molar
$\emptyset$	Diâmetro

## Subscritos

B	Relativo à linha de base
corr	Corrigido por aplicação da equação de Tian
ext	Externo
ins	Inserção
int	Interno
m	Molar
T	Total
v	Volúmica

## Sobrescritos

E	Excesso
o	Padrão
$\infty$	Diluição infinita

## Abreviaturas

CAS	Tamanho Crítico de Cadeia Alquílica (do Inglês Critical Alkyl Size)
DC	Corrente Contínua
ITC	Calorimetria / Calorímetro de Titulação Isotérmica/o
LI	Líquido Iónico
LIs	Líquidos Iónicos
MM	Massa molar
ON	Sistema de calibração ligado / a transmitir pulso elétrico
OFF	Sistema de calibração desligado / não está ser transmitido pulso elétrico à resistência de inserção

RDF's	Funções radiais de distribuição
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	Rotações por minuto
% m/m	Fração mássica em percentagem
.txt	Extensão de nome de ficheiro de arquivo de texto

## Compostos Químicos (Líquidos Iónicos)

$[BF_4]^-$	Anião tetrafluoroborato
[Catião][NTf <sub>2</sub> ]	Série de líquidos iónicos constituídos por diferentes catiões e pelo anião bis(trifluorometanosulfonil)imida
$[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$	Série de líquidos iónicos constituídos por catiões do tipo 1-alkuil-3-metilimidazólio e pelo anião bis(trifluorometanosulfonil)imida
$[C_{N-1}C_1im][PF_6]$	Série de líquidos iónicos constituídos por catiões do tipo 1-alkuil-3-metilimidazólio e pelo anião hexafluorofosfato
$[C_{N-1}C_1pip][NTf_2]$	Série de líquidos iónicos constituídos por catiões do tipo 1-alkuil-1-metilpiperidínio e pelo anião bis(trifluorometanosulfonil)imida
$[C_1(CH_2C_6H_5)Im][NTf_2]$	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-metil-3-metilimidazólio
$[C_1(C_3H_5CH_2)Im][NTf_2]$	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-metil-3-benzilimidazólio
$[C_2C_1im][NTf_2]$	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio
$[C_3C_1im]^+$	Catião 1-metil-3-propilimidazólio
$[C_3C_1C_1im]^+$	Catião 1,2-dimetil-3-propilimidazólio

[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im] <sup>+</sup>	Catião 1-butil-3-metilimidazólio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pip] <sup>+</sup>	Catião 1-butil-1-metilpiperidínio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr] <sup>+</sup>	Catião 1-butil-1-metilpirrolidínio
[C <sub>4</sub> py] <sup>+</sup>	Catião 1-butilpiridínio
[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-metil-3-propilimidazólio
[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1,2-dimetil-3-propilimidazólio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][DCA]	Líquido iónico dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][FAP]	Líquido iónico tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][I]	Líquido iónico iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][BF <sub>4</sub> ]	Líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][OAc]	Líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazólio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	Líquido iónico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][TFA]	Líquido iónico trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazólio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pip][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-1-metilpiperidínio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-1-metilpirrolidínio
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr][FAP]	Líquido iónico tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-butil-1-metilpirrolidínio

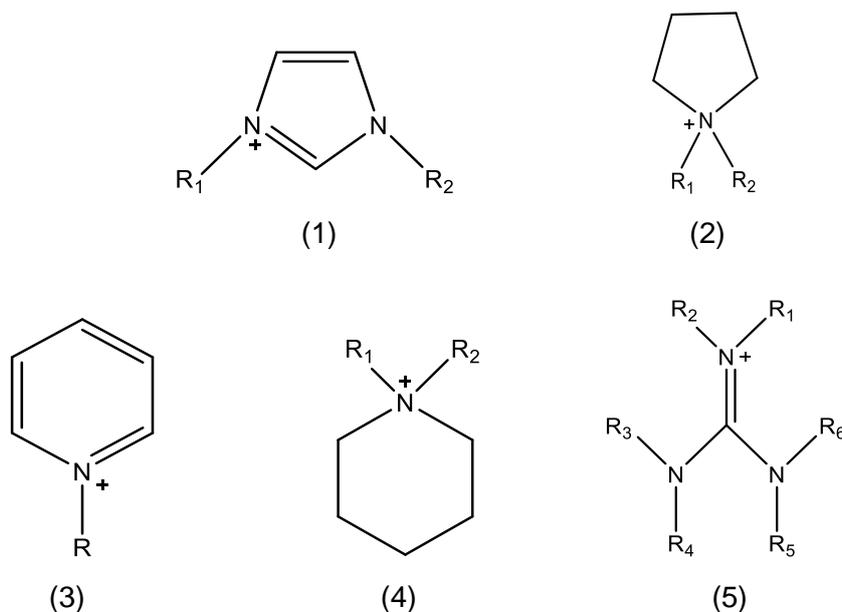
[C <sub>4</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butilpiridínio
[C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-metil-3-pentilimidazólio
[C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	Líquido iónico hexafluorofosfato de 1-metil-3-pentilimidazólio
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	Líquido iónico hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> pip][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-hexil-1-metilpiperidínio
[C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-heptil-3-metilimidazólio
[C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	Líquido iónico hexafluorofosfato de 1-heptil-3-metilimidazólio
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-metil-3-octilimidazólio
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	Líquido iónico hexafluorofosfato de 1-metil-3-octilimidazólio
[C <sub>9</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-metil-3-nonilimidazólio
[C <sub>9</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	Líquido iónico hexafluorofosfato de 1-metil-3-nonilimidazólio
[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-metil-3-decilimidazólio
[C <sub>11</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	Líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-metil-3-undecilimidazólio
[DCA] <sup>-</sup>	Anião dicianamida

[FAP] <sup>-</sup>	Anião tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato
[g] <sup>+</sup>	Catião guanidínio
[im] <sup>+</sup>	Catião imidazólio
[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Anião bis(trifluorometanosulfonil)imida
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	Anião hexafluorofosfato
[pip] <sup>+</sup>	Catião piperidínio
[pirr] <sup>+</sup>	Catião pirrolidínio
[py] <sup>+</sup>	Catião piridínio
[TFA] <sup>-</sup>	Anião trifluoroacetato

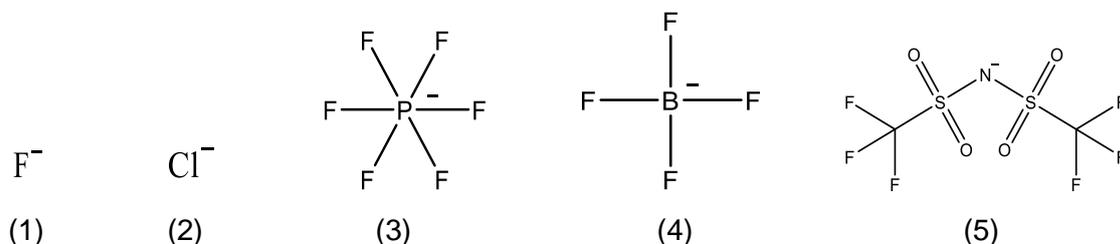
# 1. Introdução

## 1.1. Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos são sais constituídos por um catião orgânico e por um anião orgânico ou inorgânico cuja temperatura de fusão é baixa, tipicamente inferior a 100 °C. O catião apresenta, em geral, alguma assimetria e é normalmente constituído por uma parte polar, onde se localiza a carga e, tipicamente, por uma região alquílica apolar que condiciona a assimetria do catião. Esta parte apolar pode ser constituída por grupos R (figura 1.1 e 1.2) como cadeias alquílicas, fluoradas ou semi-fluoradas, ou ainda, por grupos substituintes como grupos hidroxilo, éster, etc.<sup>1,2</sup>

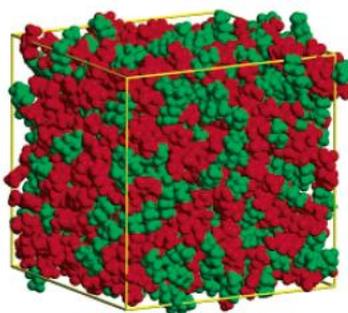


**Figura 1.1** – Estrutura química dos catiões mais frequentes em líquidos iônicos: imidazólio, [im]<sup>+</sup>, (1); pirrolidínio, [pirr]<sup>+</sup>, (2); piridínio, [py]<sup>+</sup>, (3); piperidínio, [pip]<sup>+</sup>, (4); guanidínio, [g]<sup>+</sup>, (5).



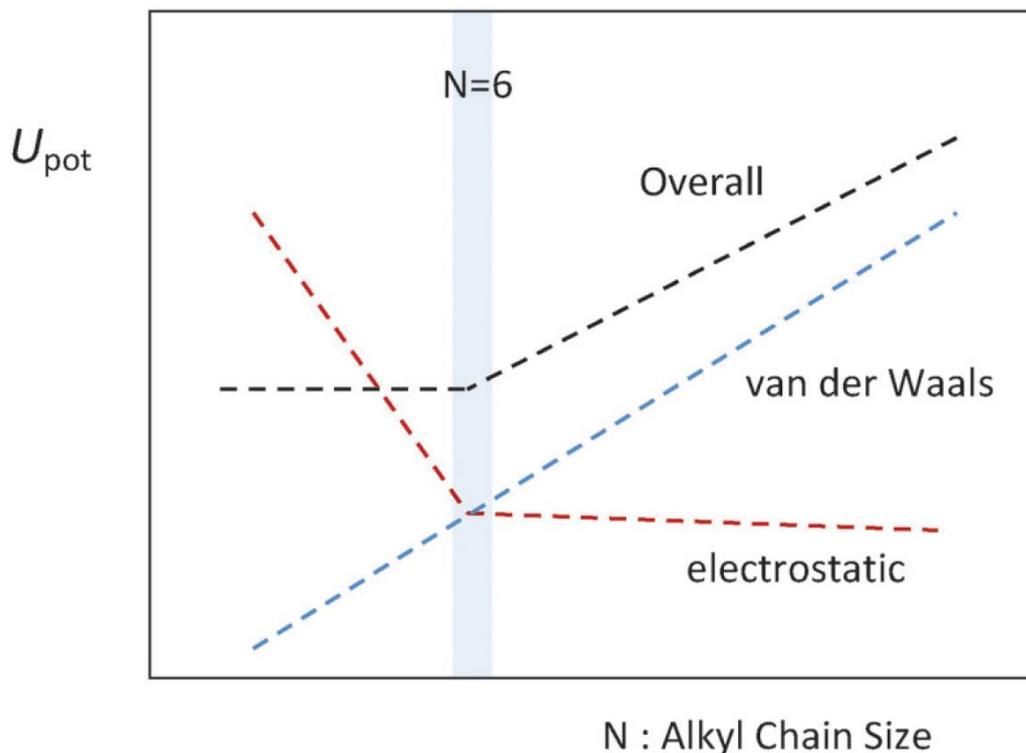
**Figura 1.2** – Estrutura química de aniões frequentes em líquidos iônicos: fluoreto, F<sup>-</sup>, (1); cloreto, Cl<sup>-</sup>, (2); hexafluorofosfato, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, (3); tetrafluoroborato, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, (4); bis(trifluorometanosulfonil)imida, [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, (5).

Entre o catião e o anião predominam interações iónicas e por ponte de hidrogénio<sup>3</sup> e entre as cadeias alquílicas predominam interações do tipo van der Waals. As forças iónicas presentes nos líquidos iónicos são mais fracas do que as dos sólidos iónicos, uma vez que nos líquidos iónicos o catião é normalmente maior que os catiões inorgânicos (como  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ), resultando numa maior dispersão de carga e distância catião-anião. Para esta dispersão e diminuição da interação electrostática contribui, também, a assimetria do catião e tamanho da cadeia alquílica. A complexidade estrutural dos líquidos iónicos promove, assim, a nano-segregação (figura 1.3)<sup>4, 5</sup>, existindo uma rede polar contínua (“*polar network*” – representada a vermelho) e, nos interstícios dessa rede, domínios apolares (representados a verde)<sup>6</sup>. Esta estruturação justifica, por exemplo, a elevada condutividade iónica dos LIs e a sua capacidade de dissolverem tanto compostos hidrofóbicos como hidrofílicos.



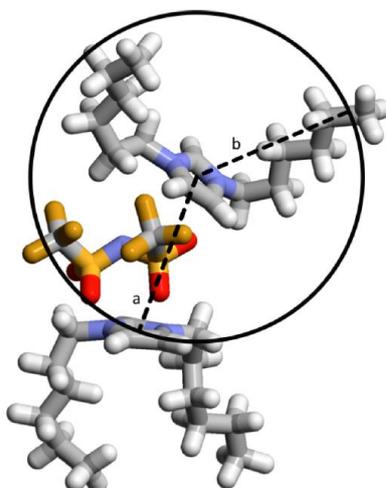
**Figura 1.3** – Caixa de simulação contendo 700 iões  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$  que evidencia a existência de nano-segregação nos líquidos iónicos – imagem adaptada de trabalho apresentado por José N. Canongia Lopes e Agílio Pádua.<sup>5</sup>

Diversos estudos têm sido feitos no sentido de estudar esta nano-estruturação / nano-segregação<sup>7, 8</sup> dos LIs, tanto a nível de estudos teóricos como a nível de propriedades físico-químicas. Ao nível das propriedades físico-químicas foram encontradas evidências de nano-estruturação (figura 1.4) em medições de pressão de vapor<sup>9</sup>, capacidade calorífica<sup>10</sup>, viscosidade<sup>11</sup>, etc. pela existência de uma mudança na tendência dos resultados (“*trendshift*”) que ocorre em  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  e em  $[\text{C}_6\text{C}_6\text{im}][\text{NTf}_2]$  para as séries simétrica e assimétrica, respetivamente. Assim, na literatura considera-se  $N = 6$  como o tamanho crítico de cadeia alquílica, CAS (“*Critical Alkyl Size*”), que foi interpretado de forma simples como resultado da sobreposição do potencial de interação de van der Waals e electrostático<sup>12</sup>, de acordo com o que está esquematizado na figura 1.4.



**Figura 1.4** – Representação esquemática das componentes do potencial de interação,  $U_{pot}$ , ao longo da cadeia alquílica. Adaptado da Referência<sup>12</sup>.

A nível teórico esta nano-estruturação tem sido também estudada por dinâmica molecular, entre outras técnicas. Entre estes estudos destacam-se, os trabalhos de José N. Canongia Lopes e Agílio Pádua e colaboradores<sup>5, 6, 13</sup>, em que foi demonstrado que a rede polar dos líquidos iónicos é deformada (esticada) pelo aumento do tamanho e coalescência dos domínios apolares com o aumento do tamanho da cadeia alquílica do catião. Este estiramento da rede polar atinge um limite no tamanho de cadeia alquílica  $N = 6$  (CAS), o que significa que no carbono 6, atinge-se um valor crítico de alongamento da rede polar em que deixam de existir contactos entre as linhas da rede sendo, no entanto, mantida a continuidade da rede catião-anião. Neste estudo é ainda mostrado que a distância entre o centro do catião de imidazólio e o carbono 6 da cadeia alquílica do catião (0.8 nm – “b” na figura 1.5) é aproximadamente igual ao espaçamento característico de uma rede polar no seu limite de estiramento (0.77 nm de distância entre iões da mesma carga, “a” na figura 1.5).



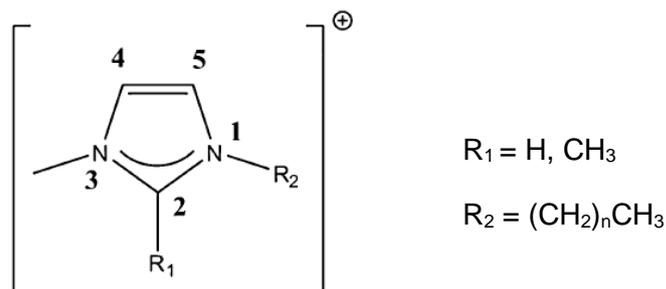
**Figura 1.5** – Representação esquemática da igualdade de distâncias entre o centro do catião imidazólio e o carbono 6 da sua cadeia alquílica e entre íões da mesma carga – imagem adaptada da referência. <sup>6</sup>

Para além das propriedades já referidas, os líquidos iónicos apresentam outras propriedades interessantes, como: serem pouco inflamáveis, recicláveis, destiláveis (em alguns casos), terem baixa pressão de vapor... No entanto, os líquidos iónicos não reúnem todo este conjunto de propriedades. As propriedades de cada líquido iónico estão intimamente relacionadas com a sua estrutura, isto é, com a identidade do anião, do catião e dos respetivos grupos substituintes.

Assim, pela escolha escrutinosa do anião e do catião podem-se modelar as propriedades de um líquido iónico, no sentido de este ter as características que se deseja para uma determinada aplicação. Por outro lado, se um leque tão grande de combinações podem ser feitas, torna-se um desafio escolher a melhor combinação. Assim, é cada vez mais importante conhecer as propriedades de cada família de líquidos iónicos e racionalizar como variam estas propriedades quando se variam as características estruturais e, conseqüentemente, os tipos de interação dos mesmos.

A capacidade que alguns catiões e aniões apresentam ou não para estabelecerem pontes de hidrogénio parece estar relacionada com as propriedades apresentadas pelos líquidos iónicos por eles formados.

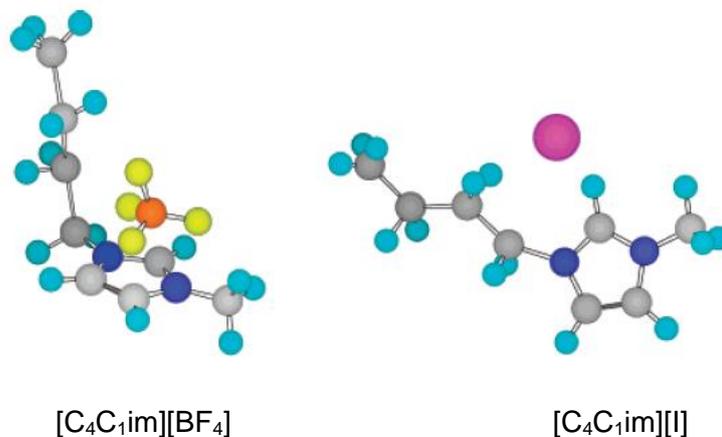
A metilação do catião imidazólio no carbono 2 (figura 1.6), por exemplo, altera as características ácido-base deste catião, uma vez que no lugar de um hidrogénio ácido passa a estar localizado um grupo metilo. Esta alteração estrutural no catião imidazólio leva a uma alteração da posição relativa dos íões e das forças intermoleculares existentes, havendo um aumento das interações de Coulomb e uma atenuação e realocação das interações por ponte de hidrogénio<sup>14</sup>.



**Figura 1.6** – Representação esquemática da estrutura do catião imidazólio e numeração dos respetivos carbonos – adaptado da referência.<sup>14</sup>

Modificações nos LIs, como a introdução deste substituinte<sup>14,15</sup>, originam mudanças nas suas propriedades. Neste caso, existe um empacotamento mais regular do líquido iónico, o que se traduz macroscopicamente num aumento da viscosidade.

Os aniões  $\text{I}^-$  ou  $[\text{BF}_4]^-$  conferem também estruturas diferentes aos líquidos iónicos por eles formados e, em consequência, propriedades diferentes. Nos líquidos iónicos  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{I}]$  e  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ , o anião  $\text{I}^-$  e o anião  $[\text{BF}_4]^-$  têm características ácido-base diferentes, que se traduzem na sua maior ou menor capacidade de interatuar com o catião. No caso do anião  $[\text{BF}_4]^-$ , interações específicas por ponte de hidrogénio com o catião são improváveis e, portanto, o anião posiciona-se preferencialmente de forma paralela ao imidazólio, fora do plano do anel. No caso do anião  $\text{I}^-$ , existem interações por ponte de hidrogénio com o catião, havendo, portanto, uma localização preferencial diferente. Evidências acerca da localização preferencial (figura 1.7) destes dois iões relativamente ao catião  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$  foram encontradas por Doseok Kim e seus colaboradores<sup>16</sup> utilizando espectroscopia vibracional de infravermelho.



**Figura 1.7** – Posições dos aniões  $\text{I}^-$  e  $[\text{BF}_4]^-$  em relação a  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$  propostas por Doseok Kim e seus colaboradores.<sup>16</sup>

## 1.2. Solução e Solvatação em Líquidos Iónicos

A entalpia molar de solução a diluição infinita ( $\Delta_{\text{soln}}H_m^\infty$ ) é o calor molar envolvido na mistura de um soluto a um solvente, numa proporção próxima da concentração nula, a pressão constante. Contudo, nesta propriedade estão envolvidas as interações soluto-soluto (iniciais), solvente-solvente (iniciais) e as interações soluto-solvente. Então, quando se pretende estudar as interações soluto-solvente analisa-se, em alternativa, a entalpia molar de solvatação a diluição infinita ( $\Delta_{\text{solv}}H_m^\infty$ ). A entalpia molar de solvatação a diluição infinita é o calor molar envolvido na adição de um soluto na fase gasosa a um solvente, a pressão constante (figura 1.8). Normalmente, estes valores são estudados próximo da diluição infinita, de forma a não existirem interações soluto-soluto nem alteração da atividade do solvente na solução.

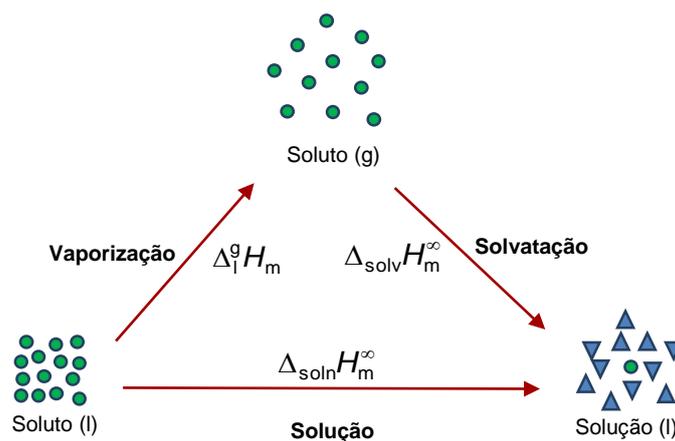
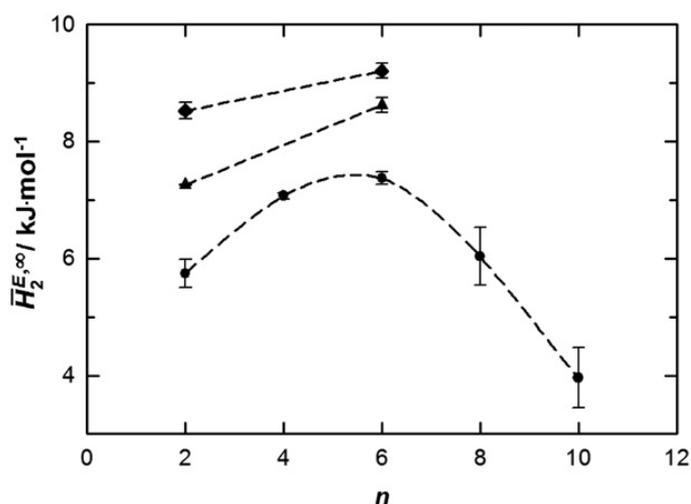


Figura 1.8 – Representação esquemática do significado da entalpia molar de solução e solvatação a diluição infinita.

A entalpia parcial molar de excesso é a entalpia molar de solução, sendo calculada pela razão entre o calor associado (à mistura) e a quantidade molar de soluto injetado. A entalpia molar de excesso é a razão entre o somatório do calor libertado e a quantidade molar total de soluto na mistura.

Do ponto de vista deste trabalho, importa analisar os resultados existentes na literatura para a entalpia parcial molar de excesso dos álcoois nos líquidos iónicos e, em particular, os resultados da sua extrapolação para a diluição infinita, uma vez que são diretamente comparáveis com a entalpia molar de solução a diluição infinita.

Recentemente, Costa Gomes e colaboradores<sup>17</sup> estudaram propriedades de mistura de álcoois em líquidos iônicos, volumes de excesso e entalpia (entalpia molar de excesso e entalpia parcial molar de excesso), estudando o efeito do tamanho da cadeia alquílica do catião. Os dados da entalpia parcial molar de excesso do metanol em LIs revelaram uma alteração da tendência em  $[C_6C_{1im}][NTf_2]$  (figura 1.9). Os outros dois álcoois estudados, etanol e 1-butanol, apresentam uma tendência de aumento dos valores da entalpia de excesso parcial molar de  $[C_2C_{1im}][NTf_2]$  para  $[C_6C_{1im}][NTf_2]$ , à semelhança do metanol. Contudo, neste trabalho e para estes dois últimos álcoois, não foram medidos os líquidos iônicos  $[C_8C_{1im}][NTf_2]$  nem  $[C_{10}C_{1im}][NTf_2]$ , pelo que não se pode verificar se os três álcoois apresentam a mesma tendência com o aumento da cadeia alquílica do catião.



**Figura 1.9** – Representação da variação da entalpia parcial molar de excesso (entalpia molar de solução padrão) a diluição infinita dos álcoois ● metanol, ▲ etanol e ◆ 1-butanol em função do tamanho da cadeia alquílica dos líquidos iônicos da série  $[C_nC_{1im}][NTf_2]$  – figura adaptada da referência.<sup>17</sup>

De uma forma geral, a partir desta e das outras propriedades estudadas no trabalho em discussão<sup>17</sup>, os autores concluíram que a variação da tendência dos valores da entalpia parcial molar de excesso se explicam por uma interação mais favorável do metanol com a parte polar do catião, que é claramente evidenciada em catiões com mais de 8 carbonos nas suas cadeias alquílicas. É ainda conclusão dos autores<sup>17</sup>, pela diminuição da entalpia de mistura dos álcoois com o aumento do tamanho da cadeia alquílica do álcool, que a mistura de álcoois mais pequenos é menos favorável.

Um outro estudo relativo às entalpias de excesso de álcoois de baixo peso molecular em líquidos iônicos foi efetuado, desta vez em LIs da família

$[C_{N-1}C_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$ <sup>18</sup> e as suas entalpias parciais molares de excesso a diluição infinita foram estimadas (tabela 1.1). A partir dos resultados obtidos (endotérmicos), os autores deste estudo concluíram que as interações LI-LI e álcool-álcool são, em média, mais fortes do que as interações álcool-LI (nos LIs estudados) e que a entalpia molar de excesso da mistura de 1-propanol nestes líquidos iônicos é maior do que a entalpia molar de excesso da mistura de etanol.

**Tabela 1.1** – Quadro resumo dos valores estimados para a entalpia parcial molar de excesso a diluição infinita a 298.15 K – com base nos resultados existentes na literatura <sup>18</sup>

Álcool	Líquido Iônico	$\frac{\bar{H}_2^{E,\infty}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
etanol	$[C_4C_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$	7.20
1-propanol		8.11
etanol	$[C_6C_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$	7.21
1-propanol		7.79

A solvatação de outras moléculas em LIs foi também estudada, procurando-se analisar o efeito da insaturação<sup>19</sup> e o efeito da fluoração<sup>20</sup>.

No primeiro caso, foi medida a solubilidade de etano e etileno em três líquidos iônicos, tendo os autores verificado que a solubilidade de ambos os gases diminuía com a funcionalização da cadeia alquílica do catião com uma insaturação ( $[C_1(C_3H_5CH_2)\text{Im}][\text{NTf}_2]$ ), ou com a introdução de um grupo benzil ( $[C_1(CH_2C_6H_5)\text{-Im}][\text{NTf}_2]$ ), o que eles explicam como sendo consequência da entalpia de solvatação. A seletividade de absorção dos dois gases (etileno é mais solúvel) nos LIs  $[C_4C_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  e  $[C_1(CH_2C_6H_5)\text{-Im}][\text{NTf}_2]$  é regulada pela entropia de solução. No caso do LI  $[C_1(C_3H_5CH_2)\text{Im}][\text{NTf}_2]$ , são os fatores entálpicos que explicam / definem a maior solubilidade do etileno. Relacionado com este estudo, está a solubilidade do etano e butano em LIs da família  $[C_{N-1}C_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ <sup>21</sup>, verificando-se que a solubilidade de ambos os gases é maior em líquidos iônicos de cadeia mais longa, pelo facto de apresentar uma entropia de solvatação mais favorável, o que pode ser associado ao aumento do número de locais de interação alcano – alcano.

Voltando ao efeito da fluoração, foi estudada a solvatação da glicina em 2 líquidos iônicos: acetato de 1-butil-3-metilimidazólio,  $[C_4C_1\text{im}][\text{OAc}]$ , e trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazólio,  $[C_4C_1\text{im}][\text{TFA}]$ , tendo sido também estudada a seletividade de

interação do LI com a água e a glicina. Os resultados da solubilidade da glicina nos dois líquidos iónicos revelaram que  $[C_4C_1im][OAc]$  tem maior capacidade para dissolver a glicina do que  $[C_4C_1im][TFA]$ , facto atribuído à interação da glicina com o anião não fluorado ser mais forte. A presença de água diminui a solubilidade da glicina e, para concentrações elevadas de água, a glicina precipita no LI. Os resultados<sup>20</sup> mostram que a água e a glicina competem pelos mesmos lugares de interação com o anião e que a interação da água com o anião forma pontes de hidrogénio mais fortes do que a glicina. Assim, com o aumento da concentração da água, a solubilidade da glicina diminui.

Existe ainda um estudo<sup>22</sup>, que data de 2006, acerca de uma análise estrutural à solvatação de diferentes tipos de solutos (água, hexano, acetonitrilo e metanol) no solvente  $[C_4C_1im][PF_6]$ . Os diferentes locais de interação com o líquido iónico são denominados da seguinte forma:  $C_{4C}$ , o último carbono da cadeia alquílica do catião;  $H_2$ , hidrogénio ácido pertencente ao anel de imidazólio, localizado entre os dois átomos de azoto;  $H_{4,5}$ , hidrogénios pertencentes aos outros carbonos do anel do catião imidazólio; P é o átomo central do anião. Na figura 1.10 são apresentadas as funções radiais de distribuição (RDF's) dos 4 solutos em relação aos vários locais de interação com o LI e na figura 1.11 as RDF's da água e do metanol em relação à interação com o catião ( $H_2$  e  $H_{4,5}$ ) e em relação à interação com o anião (P). A análise dos resultados indica que a água se localiza claramente na zona de carga do LI, assim como o hexano no domínio apolar. As outras duas moléculas representam situações intermédias em que existem interações com ambas as regiões do líquido iónico, variando apenas a proporção destas interações. Em relação à interação do metanol e da água com a zona de carga, verifica-se que as duas moléculas interagem de forma similar e por ponte de hidrogénio, sendo a maior diferença entre as duas a proporção de interação com o  $H_2$  e com  $H_{4,5}$ .

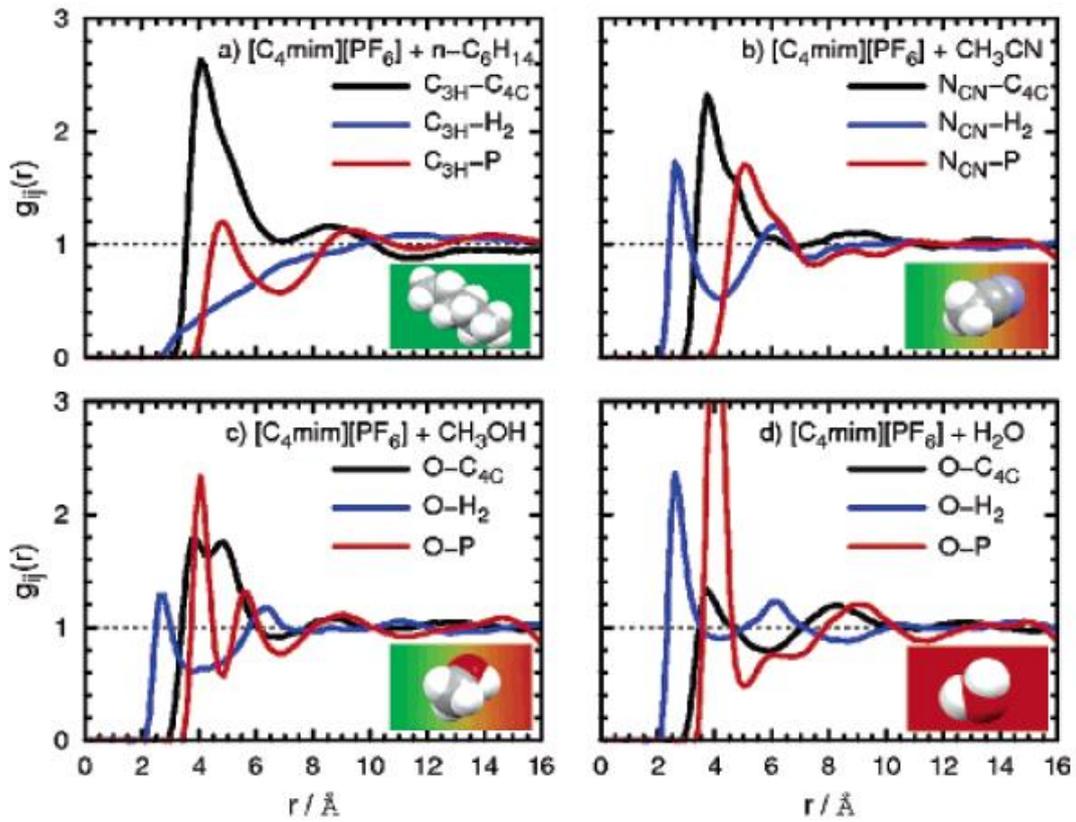


Figura 1.10 – Representação das funções radiais de distribuição dos solutos hexano (“a”), acetonitrilo (“b”), metanol (“c”) e água (“d”) em relação aos vários locais de interação com o  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  – figura adaptada da literatura.<sup>22</sup>

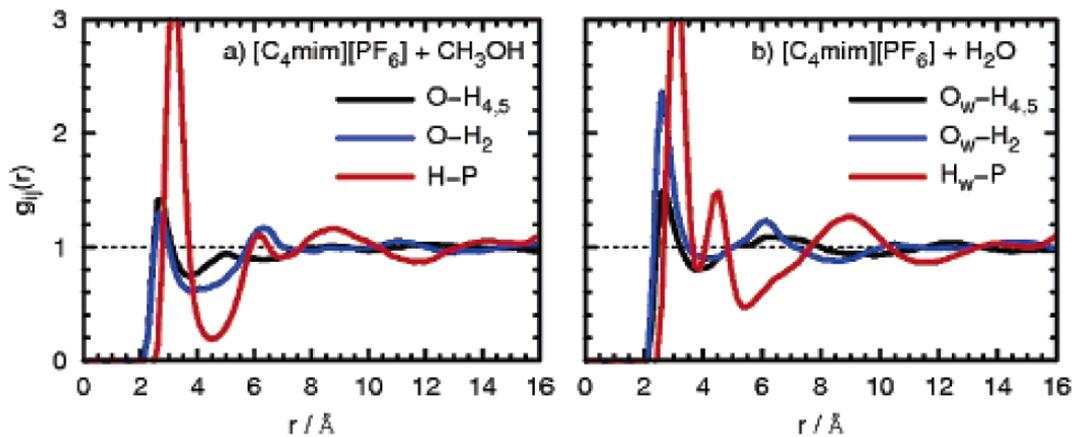


Figura 1.11 – Representação das funções radiais de distribuição dos solutos metanol (“a”) e água (“b”) em relação aos vários locais de interação com a zona de carga – figura adaptada da literatura.<sup>22</sup>

Todos os estudos de solução e solvatação em LIs, e em particular, este último, são interessantes e relevantes para o conhecimento da estruturação dos líquidos iônicos. As diferenças encontradas para os vários solutos na sua posição relativa, orientação e interação específica com os LIs, e as diferenças e semelhanças encontradas entre LIs, fornecem informação específica e valiosa no sentido de se perceber as diferenças entre as várias famílias de líquidos iônicos e o tipo de estruturação e interações existentes em cada uma delas. Assim, esta abordagem de investigação é um passo no sentido de se obterem novas informações sobre os LIs, necessárias à racionalização das propriedades macroscópicas das várias famílias em função dos seus componentes, estrutura e interações.

Contudo, a quantidade e qualidade do trabalho até agora realizado nesta área é, ainda, muito limitada e apresenta uma enorme discrepância de resultados. Relativamente à entalpia molar de solução padrão a diluição infinita, existem resultados com diferenças na ordem dos 40%. É de referir ainda que a maior parte destes resultados são obtidos de forma indireta a partir da dependência com a temperatura dos coeficientes de atividade a diluição infinita e a partir de extrapolação para concentração nula das derivadas das entalpias de excesso. Deste modo, as conclusões e análise do tipo de interações entre solutos e LIs existentes na literatura podem em alguns casos incorrer em imprecisões resultantes da elevada incerteza e variabilidade associada aos resultados experimentais.

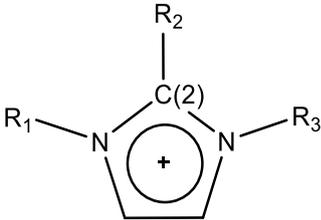
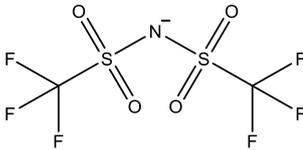
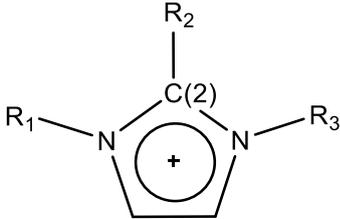
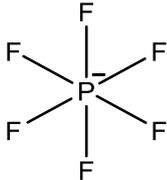
## 2. Amostras: Purificação e Caracterização

### 2.1. Líquidos Iônicos Estudados

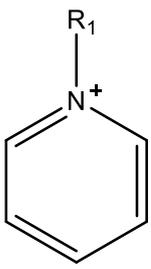
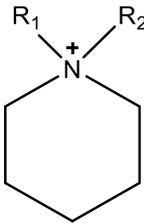
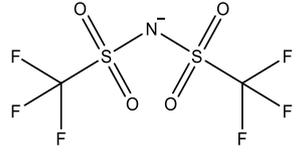
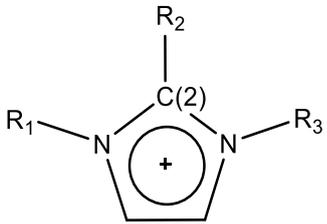
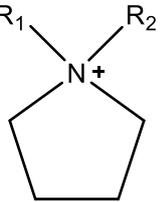
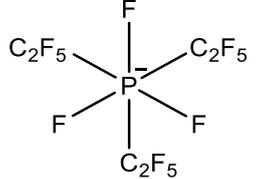
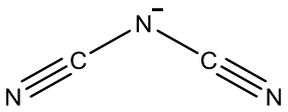
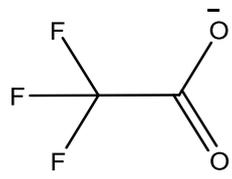
No estudo de solvatação de álcoois em líquidos iônicos foi explorado o efeito do tamanho da cadeia alquílica do catião, o efeito da natureza do catião e o efeito da basicidade do anião. Na tabela 2.1 estão sumariados os líquidos iônicos usados neste trabalho, a sua estrutura e a nomenclatura utilizada.

A maior parte destes líquidos iônicos foram adquiridos comercialmente à firma IoLiTec GmbH com uma pureza superior a 98% (informação fornecida pelo fabricante). Duas das amostras foram adquiridas à firma Merck KGaA com uma pureza superior a 99%. Detalhes acerca do número CAS, do fornecedor, da pureza e da massa molar de cada líquido iónico estudado estão sumariados na tabela 2.2.

Tabela 2.1 – Quadro resumo da estrutura e do nome abreviado dos líquidos iônicos estudados neste trabalho

Catião			Anião	Abreviaturas
 <p>Alquil-imidazólio (im)</p>			 <p>Bis(trifluorometano- -sulfonil)imida (NTf<sub>2</sub>)</p>	
R <sub>1</sub> : -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>9</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>11</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]
 <p>Alquil-imidazólio (im)</p>			 <p>Hexafluorofosfato(PF<sub>6</sub>)</p>	
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>9</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]

**Tabela 2.1 (continuação)** – Quadro resumo da estrutura e do nome abreviado dos líquidos iônicos estudados neste trabalho

Catião		Anião	Abreviaturas
			
Alquil-piridínio (py)	Alquil-piperidínio (pip)	Bis(trifluorometano-sulfonil)imida (NTf <sub>2</sub> )	
			
Alquil-imidazólio (im)	Alquil-pirrolidínio (pirr)	Tris(pentafluoroetil)-trifluorofosfato (FAP)	
			
		Dicianamida (DCA)	
			
		Trifluoroacetato (TFA)	
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>			[C <sub>4</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pip][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr][NTf <sub>2</sub> ]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -CH <sub>3</sub>		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr][FAP]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][FAP]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][DCA]
R <sub>1</sub> : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> : -H	R <sub>3</sub> : -CH <sub>3</sub>	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][TFA]

**Tabela 2.2** – Nomes abreviados, número CAS, pureza (informação do fornecedor) e massa molar de cada líquido iónico estudado

Líquido Iónico	Número CAS	Fornecedor	Pureza % m/m	MM g·mol <sup>-1</sup>
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	174899-83-3	IoLiTec	99	419.37
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	382150-50-7	IoLiTec	99	447.42
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	174501-64 -5	IoLiTec	99	284.18
[C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	280779-52-4	IoLiTec	>99	298.21
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	304680-35-1	IoLiTec	99	312.24
[C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	–	IoLiTec	>99	326.26
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	304680-36-2	IoLiTec	99	340.29
[C <sub>9</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	–	IoLiTec	>99	354.32
[C <sub>4</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]	187863-42-9	IoLiTec	99	416.36
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pip][NTf <sub>2</sub> ]	623580-02-9	IoLiTec	99	436.44
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr][NTf <sub>2</sub> ]	223437-11-4	IoLiTec	99	422.41
[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	169051-76-7	IoLiTec	99	419.36
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][DCA]	448245-52-1	IoLiTec	>98	205.26
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][TFA]	174899-94-6	IoLiTec	99	252.23
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr][FAP]	–	Merck	>99	587.27
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][FAP]	917762-91-5	Merck	>99	584.23

## 2.2. Sondas Moleculares

Neste trabalho foram utilizadas quatro (3+1) sondas moleculares: 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol e água. A escolha dos álcoois como sondas moleculares está relacionada com o facto de estas moléculas possuírem simultaneamente um grupo polar, “o grupo hidroxilo”, e um grupo apolar, “grupo alquílico”, de forma a explorar a localização preferencial destas sondas moleculares no líquido iónico e, assim, inferir acerca das interações intermoleculares e da nano-estruturação existente nos líquidos iónicos. A escolha de três tamanhos de cadeia alquílica para o álcool relaciona-se com a capacidade de explorar o efeito do tamanho da cadeia alquílica, da mesma forma que, a utilização da água como uma sonda molecular (“extra”) se relaciona com o facto de a água apresentar uma estrutura “limite / fronteira” na série dos álcoois, mimetizando o efeito do grupo hidroxilo.

Os álcoois estudados foram adquiridos à Sigma-Aldrich Corporation com uma pureza superior a 99% e a água utilizada foi água ultra pura *Milli-Q gradient ultrapure water* (Millipore, Billerica, MA, USA). Detalhes acerca do número CAS, do fornecedor, da pureza e da massa molar estão sumariados na tabela 2.3.

**Tabela 2.3** – Nomes abreviados, número CAS, pureza (informação do fornecedor) e massa molar de cada sonda molecular estudada

Sonda Molecular	CAS	Fornecedor	Pureza % m/m	MM g·mol <sup>-1</sup>
Água <sup>(a)</sup>	7732-18-5	–	–	18.02
1-propanol	71-23-8	Sigma-Aldrich	99.9	60.10
1-butanol	71-36-3	Sigma-Aldrich	99.8	74.12
1-pentanol	71-41-0	Sigma-Aldrich	99	88.15

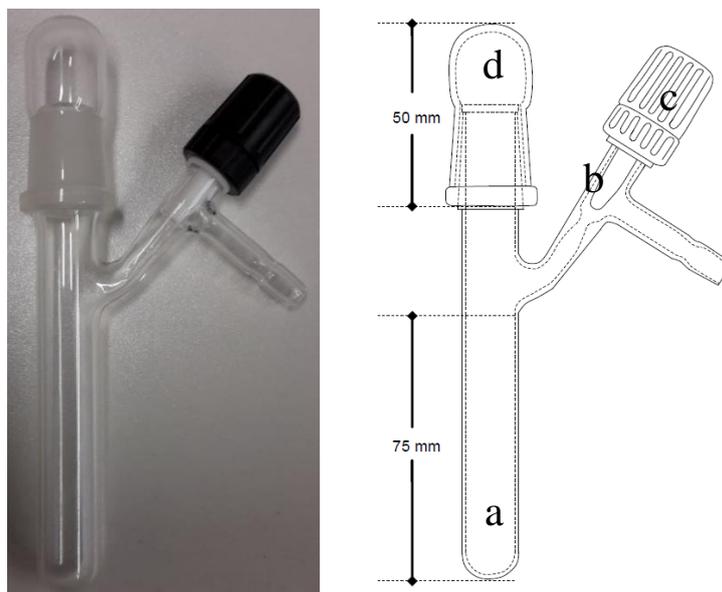
<sup>(a)</sup> água *milli-Q*

## 2.3. Purificação

A purificação dos líquidos iónicos foi efetuada seguindo a metodologia e instalações de purificação/secagem existentes no laboratório. As amostras de líquidos iónicos (aproximadamente 2 mL) foram colocadas em tubos *Schlenks* (descritos recentemente<sup>23</sup>) que foram desenhados e dimensionados para secar amostras de líquidos iónicos de 1 a 3 mL e de forma a evitar a contaminação das amostras com gordura e a prevenir a perda de LI aquando dos fenómenos de “*bumping*”.

Estes tubos apresentam o formato de um tubo de vidro com um diâmetro externo de  $\varnothing_{\text{ext}} = 17$  mm e interno de  $\varnothing_{\text{int}} = 13$  mm equipado com uma válvula de vácuo “*grease less*” (J. Young) e uma junta macho e tampa B19/26 com um comprimento total de 150 mm.

Os *Schlenks* são termostatizados num bloco de alumínio (comprimento = 21.7 cm, largura = 13.7 cm, altura = 6.0 cm), que permite a termostatização simultânea de 15 *Schlenks*, e evacuados a partir de uma linha de vácuo (figura 2.2) que é bombeada por uma bomba rotativa da marca Alcatel, modelo 2010SD e que pode atingir pressões inferiores a 1 mbar. Na figura 2.1 é apresentada uma imagem e representação esquemática destes *Schlenks*.



**Figura 2.1** – Imagem real à esquerda e representação esquemática<sup>23</sup> à direita (a, tubo de vidro; b, válvula de vácuo; c, junta macho; d, tampa de vidro).



Figura 2.2 – Imagem do sistema de secagem de líquidos iônicos por vácuo.

Todos os líquidos iônicos utilizados neste trabalho foram previamente purificados no sistema aqui descrito (figura 2.2) à temperatura de 75 °C durante, pelo menos, 48 horas, a fim de diminuir a presença de água, gases e compostos voláteis dissolvidos nas amostras.

## 2.4. Caracterização

A caracterização dos líquidos iônicos foi realizada de modo a confirmar-se a sua identidade, conhecer-se o seu teor em água e a sua pureza.

O teor dos líquidos iônicos em água foi avaliado por titulação coulométrica usando um aparelho de *Karl Fischer* e a identidade e pureza foi avaliada por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Estas metodologias de caracterização estão descritas de forma breve nas secções seguintes.

### 2.4.1. RMN

A pureza e identidade de todos os líquidos iônicos estudados foi avaliada por ressonância magnética nuclear.

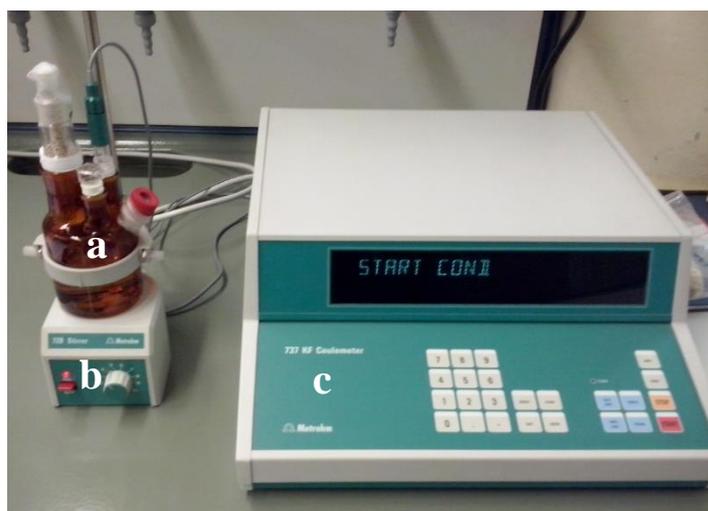
Para a realização dos espetros, as amostras de LI foram dissolvidas em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) ou dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ), conforme a

sua solubilidade. Os espectros foram obtidos no espectrómetro Bruker Avance 300 ( $^1\text{H}$  300.13 MHz,  $^{13}\text{C}$  75.47 MHz) usando tetrametilsilano (TMS) como referência à temperatura  $T = 295$  K.

A análise dos espectros permitiu a confirmação da identidade dos LIs estudados e a verificação de que a pureza de todos os líquidos iónicos era superior a 98%, não tendo sido encontrada nenhuma impureza significativa.

### 2.4.2. Determinação do Teor em Água

O conteúdo em água dos reagentes utilizados foi determinado utilizando-se a Titulação Coulométrica de Karl Fischer no Coulómetro da marca Metrohm Ltd, modelo 737 KF (figura 2.3).



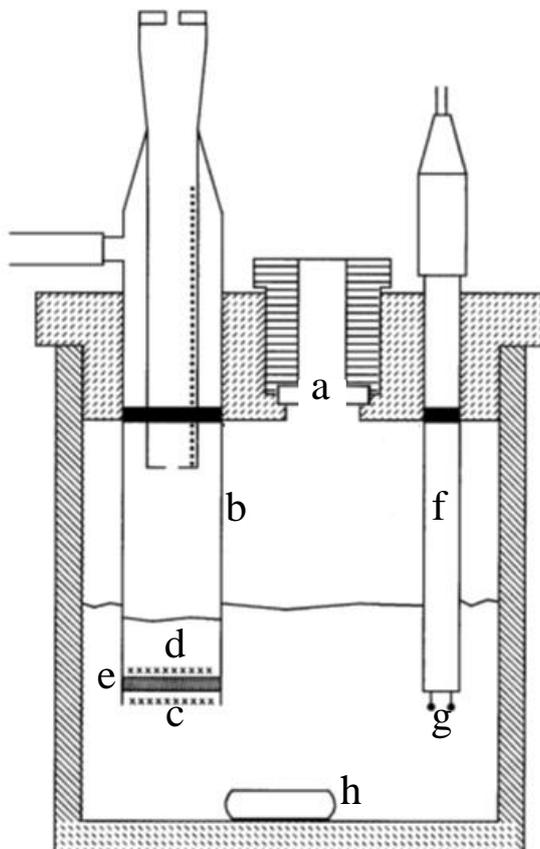
**Figura 2.3** – Imagem do 737 KF Coulometer da marca Metrohm Ltd (a, célula de medição; b, placa de agitação; c, controlador).

A amostra cujo conteúdo em água está a ser medido é inserida na célula através do local “a” indicado na figura 2.4. O iodo molecular é gerado no ânodo (“b”, figura 2.4) através da seguinte reação:



e reage com a água de forma quantitativa segundo a reação:





**Figura 2.4** – Representação esquemática da célula de medição (a, local de introdução da amostra; b, eletrodo gerador; c, ânodo; d, cátodo; e, diafragma; f, eletrodo indicador de platina; g, “pinos” de platina do eletrodo indicador; h, barra de agitação).

Neste aparelho, o  $I_2$  não é adicionado através de uma bureta mas é gerado no seio da solução por electrólise. Não se trata, por isso, de uma volumetria mas de uma coulometria.

O ponto final da titulação é determinado através da aplicação de uma corrente num eletrodo de platina (eletrodo indicador – “c”, figura 2.4). A aplicação desta corrente resulta numa diferença de potencial entre os “pinos” do eletrodo indicador. A presença de iodo reduz significativamente esta diferença de potencial, facto que permite a determinação do ponto final da titulação.

Nas tabelas 2.4 e 2.5 sumarizam-se, respetivamente, os resultados de teor em água obtidos por este método nas amostras de líquidos iónicos e das sondas moleculares utilizadas.

**Tabela 2.4** – Quadro resumo dos dados referentes à determinação do teor em água nos líquidos iónicos após purificação

Amostra	$\frac{m_A^{(a)}}{g}$	$\frac{m_{H_2O}^{(b)}}{\mu g}$	Teor em H <sub>2</sub> O ppm
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	0.09215	8.0	87
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	0.13964	4.4	32
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	0.07396	2.5	34
[C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	0.13715	3.0	22
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	0.14442	(n. q.) <sup>(c)</sup>	–
[C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	0.09569	2.0	21
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	0.15965	3.0	19
[C <sub>9</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	0.07082	1.4	20
[C <sub>4</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]	0.15011	9.0	60
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pip][NTf <sub>2</sub> ]	0.15850	6.4	40
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr][NTf <sub>2</sub> ]	0.09209	4.4	48
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr][FAP]	0.05750	6.2	108
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][FAP]	0.08235	8.4	102
[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	0.10659	3.5	33
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][TFA]	0.12351	39.3	318
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][DCA]	0.08838	8.3	94

(a) – massa da amostra / g

(b) – massa de água determinada por Karl Fischer /  $\mu g$

(c) – não quantificável. Abaixo do limite de deteção.

**Tabela 2.5** – Quadro resumo dos dados referentes à determinação do teor em água nas sondas moleculares utilizadas

Amostra	$\frac{m_A^{(a)}}{g}$	$\frac{m_{H_2O}^{(b)}}{\mu g}$	Teor em H <sub>2</sub> O ppm
1-propanol	0.16040	8.3	52
1-butanol	0.16163	15.0	93
1-pentanol	0.16264	15.9	98

(a) – massa da amostra / g

(b) – massa de água determinada por Karl Fischer /  $\mu g$

### 3. Calorimetria de Titulação Isotérmica (ITC)

O calor de solução das sondas moleculares em líquidos iônicos foi medido utilizando-se um microcalorímetro de titulação isotérmico (ITC). O termo microcalorímetro isotérmico é empregue por se tratar de um calorímetro especialmente desenhado para medições na gama do microwatt em condições em que não se considera haver variação significativa de temperatura. A designação “de titulação” advém da metodologia de funcionamento: são adicionadas à amostra pequenas quantidades de um líquido ou solução e o calor libertado ou absorvido em cada injeção é medido.

No calorímetro utilizado, calorímetro de condução de calor, o calor libertado ou absorvido flui para (ou de) um bloco de alumínio (“*heat sink*”). Este fluxo de calor – cuja força motriz é a diferença de temperatura entre o bloco externo de alumínio, mantido a temperatura constante, e o bloco de alumínio com o vaso calorimétrico – origina uma diferença de potencial numa termopilha / *placa de Peltier* que está localizada na interface entre os dois blocos.

As placas de *Peltier* têm uma condutividade térmica relativamente elevada e a diferença de temperatura entre o bloco de alumínio e o compartimento da amostra depende do calor gerado ou absorvido no processo em estudo, e situa-se na ordem das milésimas de Kelvin (mK), considerando-se, por isso, um calorímetro isotérmico. Este tipo de calorímetro é construído tipicamente na forma de células gémeas, ligadas de modo diferencial, de maneira a cancelar, dentro do possível, o efeito do ruído termoelétrico resultante do efeito das flutuações de temperatura no sinal calorimétrico.

Considerando que não existem gradientes térmicos significativos no compartimento da amostra nem no seu bloco de alumínio, a potência térmica ( $P = dQ / dt$ ) desenvolvida no vaso calorimétrico pode ser descrita pela equação de Tian<sup>24</sup> (equação 3.1),

$$P = \varepsilon(U + \tau dU / dt) \quad 3.1$$

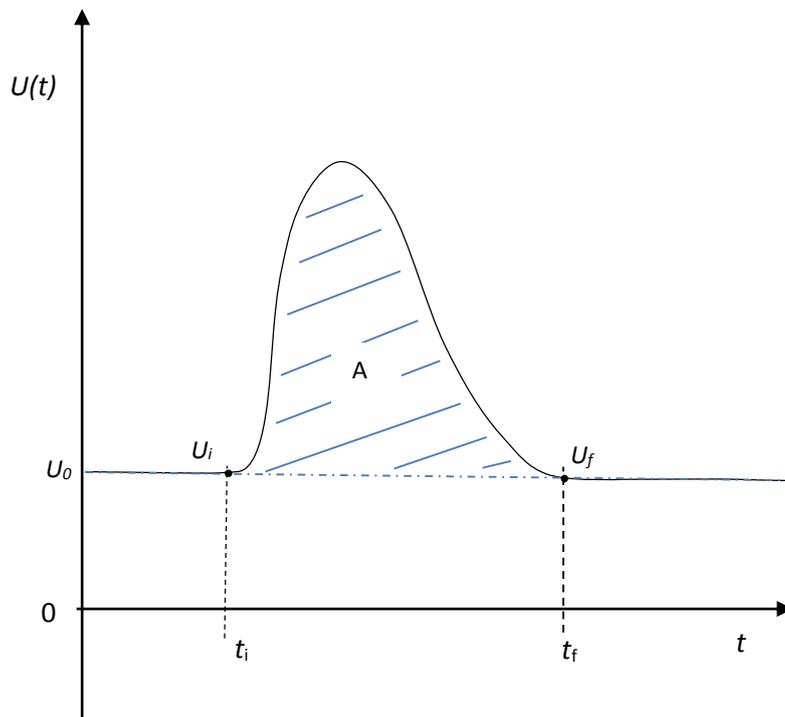
sendo que  $\varepsilon$  é a constante de calibração,  $\tau$  a constante de tempo do instrumento e  $U$  a diferença de potencial gerada nas termopilhas, lida em modo diferencial.

O calor libertado ou absorvido num processo que decorre num determinado intervalo de tempo pode ser calculado pela integração da equação 3.1.

$$\int_{t_i}^{t_f} P = \int_{t_i}^{t_f} \varepsilon (U + \tau dU/dt) dt \quad 3.2$$

Para um caso típico em que o potencial inicial e final da termopilha são iguais ( $U_i$  e  $U_f$ ), e em que é feita a correção do potencial da linha de base, o calor envolvido num processo é dado pela equação 3.3 e está representado como a área “A” na figura 3.1.

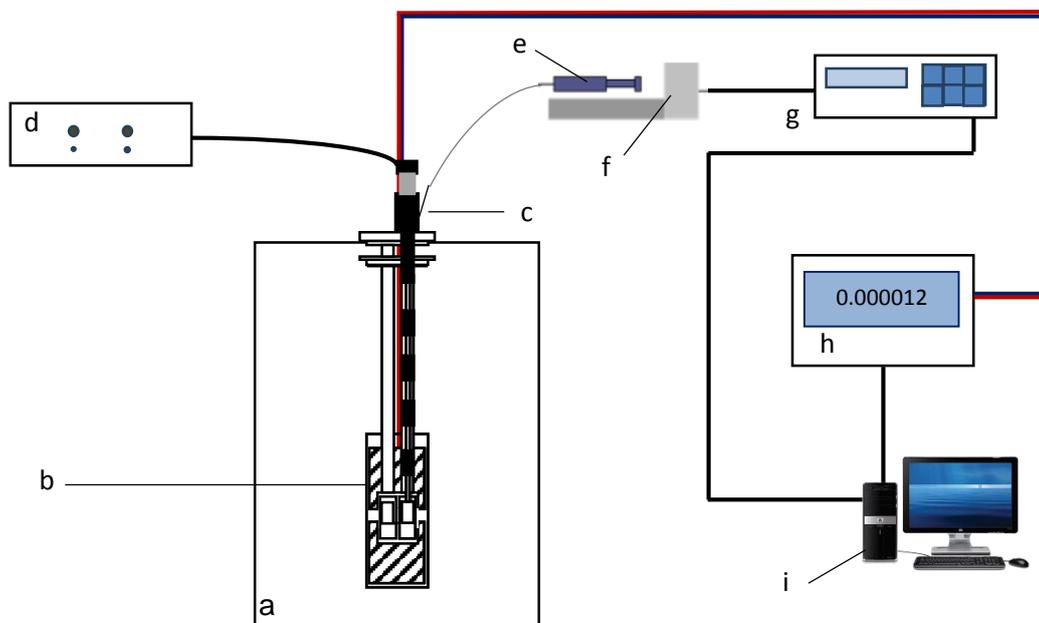
$$Q = \varepsilon \int_{t_i}^{t_f} U dt \quad 3.3$$



**Figura 3.1** – Representação esquemática do sinal correspondente a um pico e da área integrada que corresponderá, por calibração conveniente, ao calor libertado ou absorvido.

### 3.1. Descrição do Sistema

A montagem associada ao microcalorímetro de titulação isotérmico está esquematizada na figura 3.2. Foi usado um banho de água de 100 litros termostatzado a 25.00 °C (“a”, figura 3.2) e a respetiva unidade de controlo de temperatura (de elevada estabilidade,  $\pm 10^{-5}$  °C) construídos na Universidade de Lund, Suécia. Nesta unidade podem ser instalados/inseridos até 4 canais calorimétricos. Neste trabalho foram usados 2 canais calorimétricos que foram identificados como Canal 1 e Canal 2. A descrição dos canais e dos vários componentes deste sistema calorimétrico é feita nas secções 3.1.1 a 3.1.4.



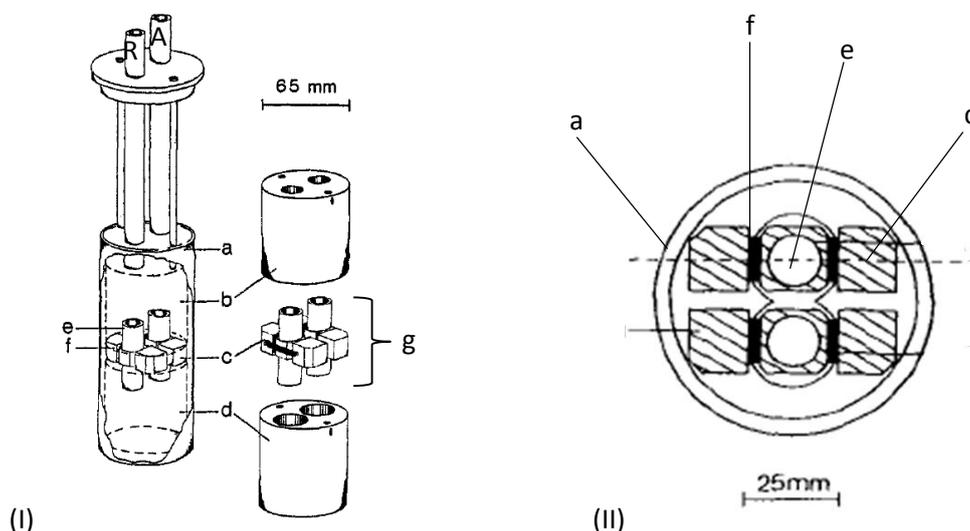
**Figura 3.2** – Representação esquemática de todo o sistema calorimétrico ITC: a, banho termostatzado; b, canal calorimétrico; c, célula; d, controlador da agitação; e, seringa Hamilton modificada; f, suporte da seringa com um parafuso micrométrico incorporado; g, controlador do sistema de injeção; h, nanovoltímetro 7<sup>1/2</sup> dígitos da marca HP, modelo 34420A; i, computador PC para aquisição de dados e controlo do sistema.

### 3.1.1. Canal Calorimétrico

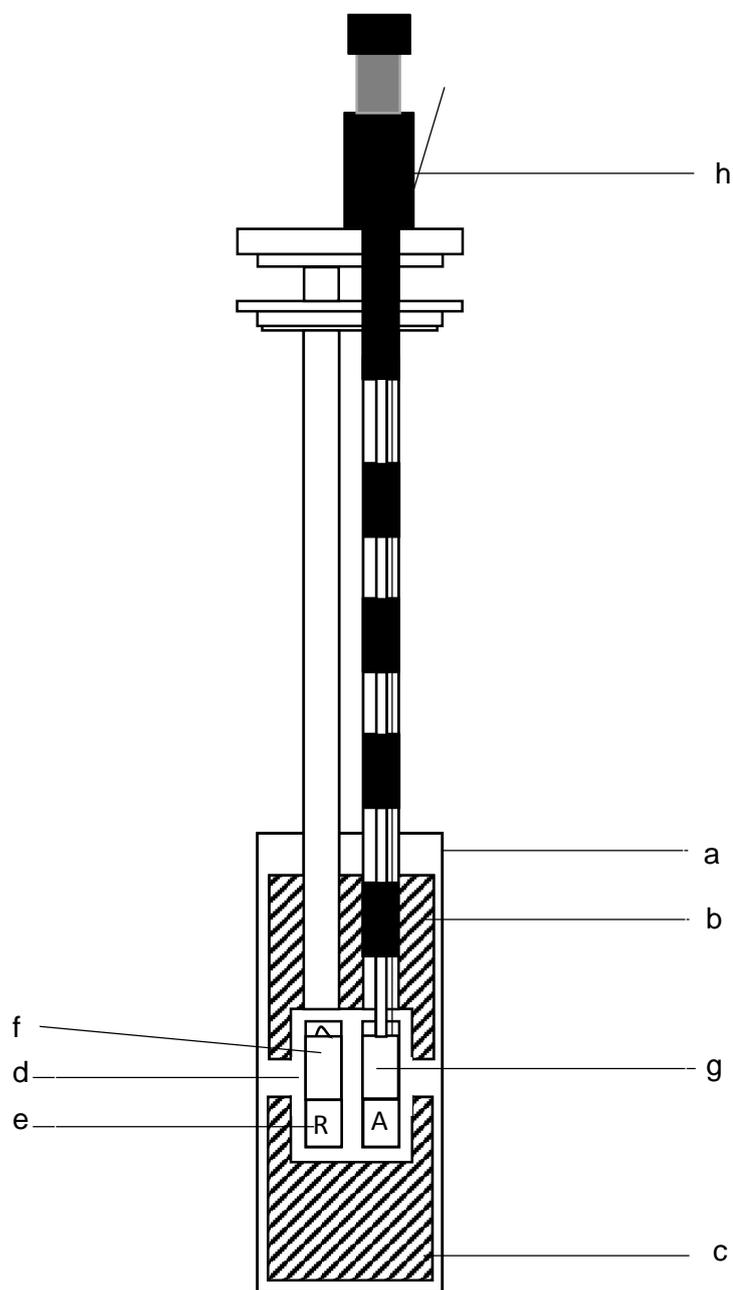
Neste trabalho foram usados dois canais calorimétricos do tipo gémeo da Thermometrics AB / TA (versões comerciais). Estes canais são constituídos por dois blocos cilíndricos de alumínio (“*heat sinks*”) que possuem 2 orifícios. Entre estes cilindros encontra-se a unidade calorimétrica (“*g*”, figura 3.3). Esta unidade é constituída por 2 cilindros recetores de alumínio de 14 mm de diâmetro interno, que na parte exterior da sua secção média possuem pequenos blocos cúbicos de alumínio, entre os quais se situam as termopilhas (placas de *Peltier*) usadas como sensores de fluxo de calor. Imagens esquemáticas destes canais podem ser encontradas nas figuras 3.3 e 3.4.

A célula, descrita na secção 3.1.2, entra dentro do canal de forma a que o vaso calorimétrico fique localizado na secção média do cilindro recetor de alumínio, à altura dos termopares. A altura da célula é garantida pela colocação de um cilindro invertido de alumínio no interior do cilindro recetor acima referido.

No cilindro recetor do lado da referência é colocado um cilindro invertido de alumínio, igual ao que se coloca no cilindro recetor do lado da amostra, e uma célula maciça com as dimensões do vaso calorimétrico (figura 3.4).



**Figura 3.3** – (I) Representação esquemática a 3 dimensões do canal calorimétrico. (II) Corte horizontal do canal na zona da unidade calorimétrica. a, vaso de aço inoxidável; b, c, d, blocos de alumínio; e, tubos de alumínio de 14mm de diâmetro interno; f, termopar / placas de Peltier; g, unidade calorimétrica; A, amostra; R, referência. – (I) e (II) adaptadas de <sup>25</sup> e <sup>26</sup>, respetivamente.



**Figura 3.4** – Corte vertical do canal com a célula inserida. a, cilindro de aço inoxidável; b, c, blocos de alumínio; d, cilindro recetor de alumínio de 14 mm de diâmetro interno; e, cilindro invertido de alumínio; f, célula maciça; g, vaso calorimétrico; h, célula; A, amostra; R, referência.

### 3.1.2. Célula

A célula (figura 3.5), fabricada pela *Thermometric AB / TA*, foi especialmente desenhada e construída de forma a permitir medir o calor envolvido em processos de solução-reação por uma metodologia de titulação (adições sucessivas) em vasos calorimétricos de 1 mL ou 3 mL. Neste trabalho apenas foram utilizados vasos calorimétricos de 1 mL.

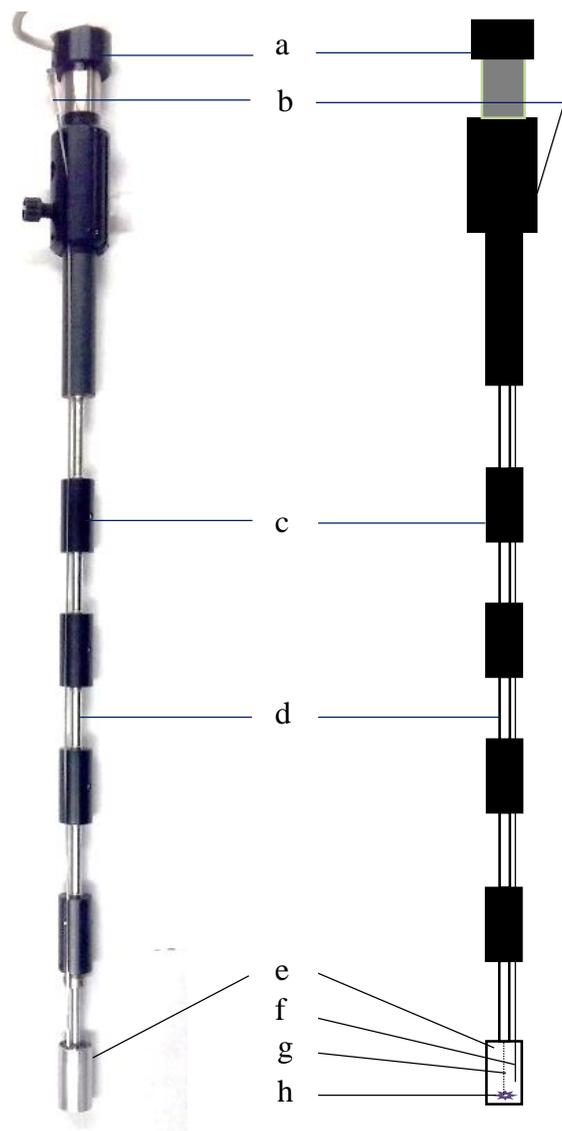
O vaso calorimétrico (“d”, figura 3.5) é construído em aço inoxidável – material condutor (térmico) resistente à corrosão. É neste compartimento que é colocada (depois de purificada) a amostra de 900  $\mu\text{L}$  de líquido iónico.

A agulha de aço ( $\varnothing_{\text{ext}} = 0.40 \text{ mm}$  e  $\varnothing_{\text{int}} = 0.15 \text{ mm}$ ) que está acoplada a uma seringa Hamilton *gas tight* modificada é inserida no tubo de injeção (“b”, figura 3.5) ( $\varnothing_{\text{ext}} = 1.0 \text{ mm}$ ). Esta seringa é usada para fazer injeções de forma controlada (velocidade de injeção e volume injetado) no vaso calorimétrico.

A mistura do líquido / solução injetada e a homogeneização térmica do conteúdo da célula calorimétrica é promovida pela agitação constante (geralmente 80 rpm a 100 rpm), efetuada por um agitador de ouro (material inerte) em forma de hélice colocado próximo do fundo da célula para garantir uma agitação eficiente.

Dado o reduzido volume do compartimento da amostra, a posição dos vários componentes no seu interior é de extrema importância: a ponta da agulha de injeção é posicionada logo acima do agitador e mergulhada no solvente, de forma a melhorar a eficiência da dispersão do líquido / solução injetada.

A célula de medida possui também vários cortes térmicos localizados e espaçados ao longo do eixo axial, que se destinam a termostatar o eixo de agitação, tubos de agitação e de injeção, por forma a minimizar as trocas de calor com a parte superior e exterior do sistema calorimétrico.



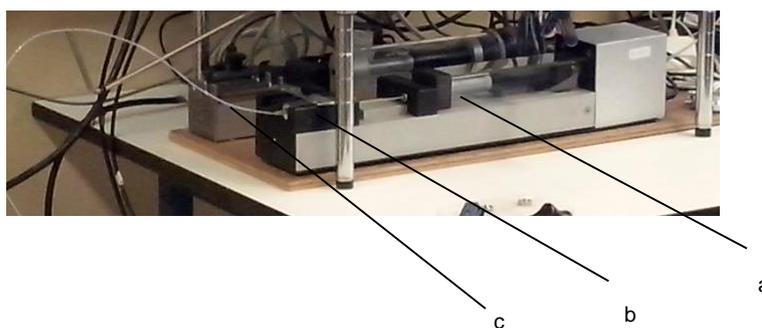
**Figura 3.5** – Imagem real da célula de 1mL da Thermometric à esquerda e representação esquemática à direita. a, motor de agitação; b, tubo de injeção; c, permutadores de calor (cortes térmicos); d, tubo de agitação; e, vaso calorimétrico; f, agulha de injeção; g, eixo de agitação; h, agitador de ouro.

### 3.1.3. Sistema de Injeção

O sistema de injeção é constituído por três componentes principais que existem para cada canal utilizado:

- uma seringa da marca Hamilton (tipo *gas tight*, modelo 1700) modificada na extremidade com um prolongamento da agulha feito com um fino tubo capilar de aço inox ( $\varnothing_{\text{ext}} = 0.40 \text{ mm}$ ;  $\varnothing_{\text{int}} = 0.15 \text{ mm}$ );
- um suporte para a seringa com um motor de passo-a-passo e parafuso micrométrico que faz avançar o êmbolo da seringa (figura 3.6);
- um controlador do motor passo-a-passo em que é feita a programação da velocidade e tempo de injeção.

Neste trabalho foram utilizadas seringas de  $100 \mu\text{L}$  e  $500 \mu\text{L}$ . O volume injetado é definido pelo número de voltas do parafuso micrométrico e a velocidade de injeção pela velocidade de rotação. Cada uma das seringas foi calibrada por medição do volume debitado num certo número de voltas a uma dada velocidade, ficando-se a conhecer o volume debitado por segundo. Foi usada água como fluido calibrante, e o volume foi medido indiretamente por gravimetria.



**Figura 3.6** – Imagem do suporte da seringa (a, parafuso micrométrico; b, seringa; c, agulha).

### 3.1.4. Sistema de Aquisição e Controlo de Dados

Conforme referido anteriormente, o fluxo de calor entre o cilindro recetor e o bloco exterior gera um sinal termoelétrico nas placas de *Peltier* que é medido em modo diferencial (em oposição) relativamente ao sinal gerado no sistema gémeo de referência. Tal significa que a diferença de potencial medida é a diferença entre a diferença de potencial do lado da amostra e do lado da referência.

O sinal calorimétrico (diferença de potencial,  $\Delta U$ ) é medido por um nanovoltímetro a cada 5 segundos com uma resolução de  $7\frac{1}{2}$  dígitos. Conforme está esquematizado na figura 3.2, o nanovoltímetro está ligado, *via* RS232C, a um computador que faz a aquisição de dados e registo num ficheiro de saída em formato “.txt” usando uma versão do programa LABTERMO<sup>27</sup> para o ITC. A monitorização do sinal é feita em tempo real (figura 3.7), permitindo fazer a monitorização do sinal calorimétrico e do processo em estudo, embora neste último caso com um atraso devido à constante de tempo.

O programa permite também o controlo do sistema de injeção, sendo definido o número de injeções, o volume, a velocidade e o tempo entre injeções. A programação das injeções pode ser alterada a qualquer momento, sendo ainda possível efetuar injeções em modo “manual”. Por injeções “manuais” designam-se injeções não programadas.

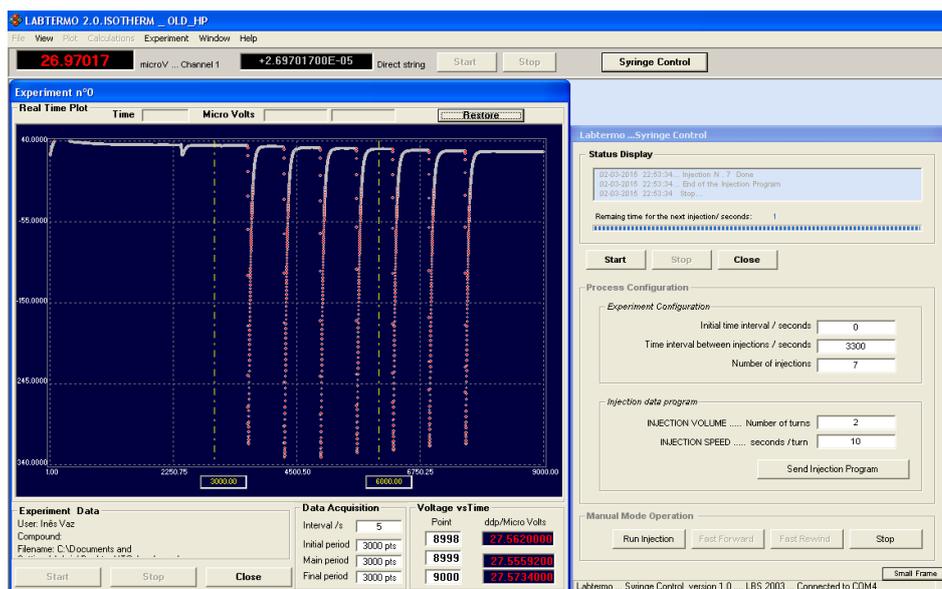


Figura 3.7 – Imagem do ecrã com o programa LABTERMO no decorrer de uma experiência.

### 3.2. Tratamento de Dados

O tratamento dos dados foi efetuado numa folha de Excel criada para o efeito, “ITC\_Tau\_Integration.xls”. Esta folha permite fazer a importação do ficheiro de dados “.txt” criado pelo programa LABTERMO, filtragem de dados, correção relativa à constante de tempo e integração dos picos com correção da linha de base, de acordo com a sequência:

- 1) Importação do ficheiro “.txt” referido (contém os dados do sinal de fluxo de calor em  $\mu\text{V}$  adquiridos a cada 5 segundos);
- 2) Filtragem do sinal do fluxo de calor por aplicação de uma janela móvel de 6 pontos;
- 3) Correção do sinal do fluxo de calor por aplicação da equação de Tian sendo  $U_{\text{corr}}(t)$  o sinal de fluxo de calor corrigido,  $U(t)$  o sinal de fluxo de calor filtrado e  $\tau$  a constante de tempo

$$U_{\text{corr}}(t) = U(t) + \tau \frac{dU(t)}{dt} \quad 3.4$$

*Nota: A constante de tempo de ambos os canais foi estimada através do ajuste de um decaimento exponencial de primeira ordem a 10 picos obtidos nas experiências de calibração realizadas em modo lento. Estimaram-se desta forma as seguintes constantes de tempo: Canal 1,  $\tau = (120 \pm 3)$  s; Canal 2,  $\tau = (200 \pm 2)$  s.*

- 4) Representação de  $U_{\text{corr}}(t)$  em função do tempo  $t$ ;
- 5) Definição dos limites de integração (de forma manual) que são também representados na representação de  $U_{\text{corr}}(t)$  em função do tempo  $t$ ;
- 6) Definição da linha de base (é também representada na representação de  $U_{\text{corr}}(t)$  em função do tempo  $t$ ) pode ser feita de duas formas distintas:
  - 6.1) Nos casos em que a linha de base não é alterada significativamente no decurso da experiência, é efetuado um ajuste linear que cria uma linha de base comum a todos os picos;
  - 6.2) Nos casos em que se verificam alterações significativas da linha de base, nomeadamente em sistemas de líquidos iónicos viscosos, em que a injeção leva a uma alteração da viscosidade, é ajustada uma equação polinomial com

o grau adequado (até ao 3º grau) ao sinal entre os picos (linha de base) e no intervalo de tempo adequado;

- 7) Cálculo da área sob cada um dos picos,  $A_T$  – efetuado pelo método dos trapézios:

$$A_T = \sum_a^b \frac{(t_i - t_{i-1}) \times [U_{corr}(t_i) + U_{corr}(t_{i-1})]}{2} \quad 3.5$$

sendo que “i” representa cada ponto experimental que esteja entre os limites de integração e “a” e “b” os limites de integração inicial e final, respetivamente;

- 8) Integração da linha de base,  $A_B$ :

É calculado o valor analítico do integral da função ajustada (como linha de base) entre os limites de integração  $a$  e  $b$  definidos anteriormente;

- 9) Cálculo da área final associada a cada um dos picos:

$$A = A_T - A_B \quad 3.6$$

- 10) Os valores das áreas obtidas ( $A / \mu V \cdot s$ ) são representados por ordem cronológica para análise de *ouliers* e efeito da concentração. A área média é calculada (no caso de não haver dependência na concentração) e é depois utilizada no cálculo da entalpia de solução, conforme exposto no capítulo 5.

O desenvolvimento desta folha de Excel foi uma melhoria metodológica no tratamento dos dados de ITC, relativamente às estratégias e procedimentos usados anteriormente no grupo (integração do sinal em programas comerciais tais como o ORIGIN). Esta melhoria metodológica de cálculo permite a visualização, análise, alteração e validação sistemática de procedimento/resultados, reduzindo os erros e a variância resultantes da integração de dados de forma não sistemática.

Esta folha de Excel pode ainda ser melhorada no sentido de uma maior automatização, visualização mais eficiente e útil dos resultados e, em especial, no sentido da diminuição da intervenção do utilizador que, nestes procedimentos de integração, constitui um fator de variabilidade nos resultados finais.

### 3.3. Metodologia Experimental

Numa experiência típica de ITC é colocado um dado volume de amostra, usualmente 0.9 mL (medidos rigorosamente) no vaso calorimétrico e a célula é fechada. Quando são usados solventes voláteis, são colocadas algumas gotas do solvente no tubo do veio de agitação para promover a saturação da fase gasosa nesse solvente e, assim, minimizar o tempo de estabilização.

A célula, depois de ser fechada, é introduzida, por passos, no canal de medida (três posições, em altura, espaçadas no tempo). Este procedimento permite que a célula seja termostatizada antes de entrar na unidade calorimétrica, diminuindo desta forma a perturbação e o tempo de estabilização do canal. O espaço de tempo entre uma posição e a seguinte é o necessário para que haja uma estabilização do sinal de fluxo de calor do canal. Geralmente, não são necessários mais do que 10 minutos entre cada posição.

Depois de terminada a descida da célula até à sua posição final – posição que irá manter até ao término da experiência – aguarda-se por nova estabilização do sinal de fluxo de calor, inicia-se a agitação (foram usados valores de 80 – 100 rpm), e aguarda-se novamente pela estabilização do sinal.

O enchimento da seringa é efetuado de forma a que não existam bolhas de ar. Antes da inserção da agulha na célula deve ainda ser feita uma injeção “manual” para verificar e garantir o enchimento completo da agulha e a inexistência de evaporação do líquido da extremidade da agulha.

Quando o sinal de fluxo de calor estiver estável procede-se à inserção da agulha no tubo de injeção para termostatização.

A experiência inicia-se logo que haja estabilização do sinal (já com agitação). Dado que a experiência decorre, usualmente, de forma automática, as injeções são programadas quanto ao volume, à velocidade da injeção e ao intervalo de tempo entre elas.

As experiências podem ser efetuadas em modo lento, permitindo que ocorra um regresso do sinal de fluxo de calor à linha de base no final de cada injeção, ou em modo rápido, em que não se espera o regresso do sinal à linha de base fazendo-se depois a sua correção em relação à constante de tempo.

Para além da metodologia descrita é de referir que é fundamental o controlo da temperatura do laboratório, que não deve variar mais de  $\pm 1$  °C.

### 3.4. Estabilidade da Linha de Base

A linha de base de ambos os canais foi testada colocando-se células maciças na amostra e na referência e fazendo aquisição de dados durante 12 horas. Verificou-se um nível de ruído com uma amplitude próxima de  $\pm 0.03 \mu\text{V}$ , em ambos os canais, e que o Canal 1 apresenta uma frequência de oscilação mais elevada. A frequência mais elevada de oscilação da linha de base verificada no canal 1 é atribuída ao facto de o canal 1 estar instalado mais próximo do ponto de controlo de temperatura do banho termostaticado e deste (canal 1) apresentar uma constante de tempo mais baixa.

## 4. Calibração do ITC

O calorímetro de titulação isotérmico, ITC, foi calibrado com base em duas metodologias independentes: i) uma calibração elétrica em que foi gerado, por efeito de Joule, uma quantidade conhecida de calor no interior da célula do ITC, usando uma resistência de inserção; e ii) uma calibração baseada num processo químico (diluição de uma solução aquosa de 1-propanol em água, uma reação sugerida para calibração de ITC<sup>28, 29</sup>) que será designada como “calibração química”. Os sistemas estudados neste trabalho (injeção de água e álcoois em LIs) foram em geral processos endotérmicos, contrariamente às calibrações efetuadas, e envolveram valores de energia e potência superiores aos envolvidos na calibração química e elétrica.

A calibração química permite avaliar (e incorpora a variabilidade associada) a resposta do sistema relativamente ao sistema de injeção e ao desempenho do calorímetro para níveis baixos de energia e potência (6 a 11 mJ). Adicionalmente, é o método ideal, pois, é o que mais se aproxima do calor trocado numa reação química (envolvendo injeções, mistura, reação química), sistema para o qual o calorímetro é usado. O facto de estarem envolvidas energias e potências relativamente baixas condiciona a precisão dos resultados e levanta problemas relacionados com o tratamento numérico dos resultados, em especial no que diz respeito ao intervalo de integração e à definição da linha de base. Este método é particularmente apropriado para a maioria das utilizações deste sistema calorimétrico, que foi desenvolvido para o estudo de processos que envolvem trocas de calor de pequena magnitude. Não é este o caso do presente trabalho, em que o calor envolvido nos sistemas estudados foi elevado. Este método de calibração foi utilizado numa primeira fase dos testes e calibrações do instrumento.

A calibração elétrica permite uma maior versatilidade na escolha dos níveis de energia e potência, simulando de forma aproximada a libertação e dissipação (agitação, célula, amostra) de calor que ocorre no interior da célula, dado que foi usada uma resistência de inserção. (É sabido que se for usada a resistência permanente do sistema calorimétrico o erro sistemático é significativo<sup>28</sup>.) Contudo, não envolve o sistema injeção / titulação.

Foi ainda realizado um teste ao instrumento que permitiu testar ambas as metodologias de calibração. Para tal, utilizou-se um processo simples e bem

documentado na literatura para que os valores obtidos na calibração do calorímetro pudessem ser comparados / avaliados quanto ao seu desempenho.

## 4.1. Calibração Química

A calibração química foi efetuada segundo o procedimento sugerido na literatura<sup>21, 22</sup> e que tem por base a determinação do calor envolvido no processo de diluição de alíquotas de solução aquosa de 1-propanol (aproximadamente 10% em massa) em água conforme é representado na equação seguinte:



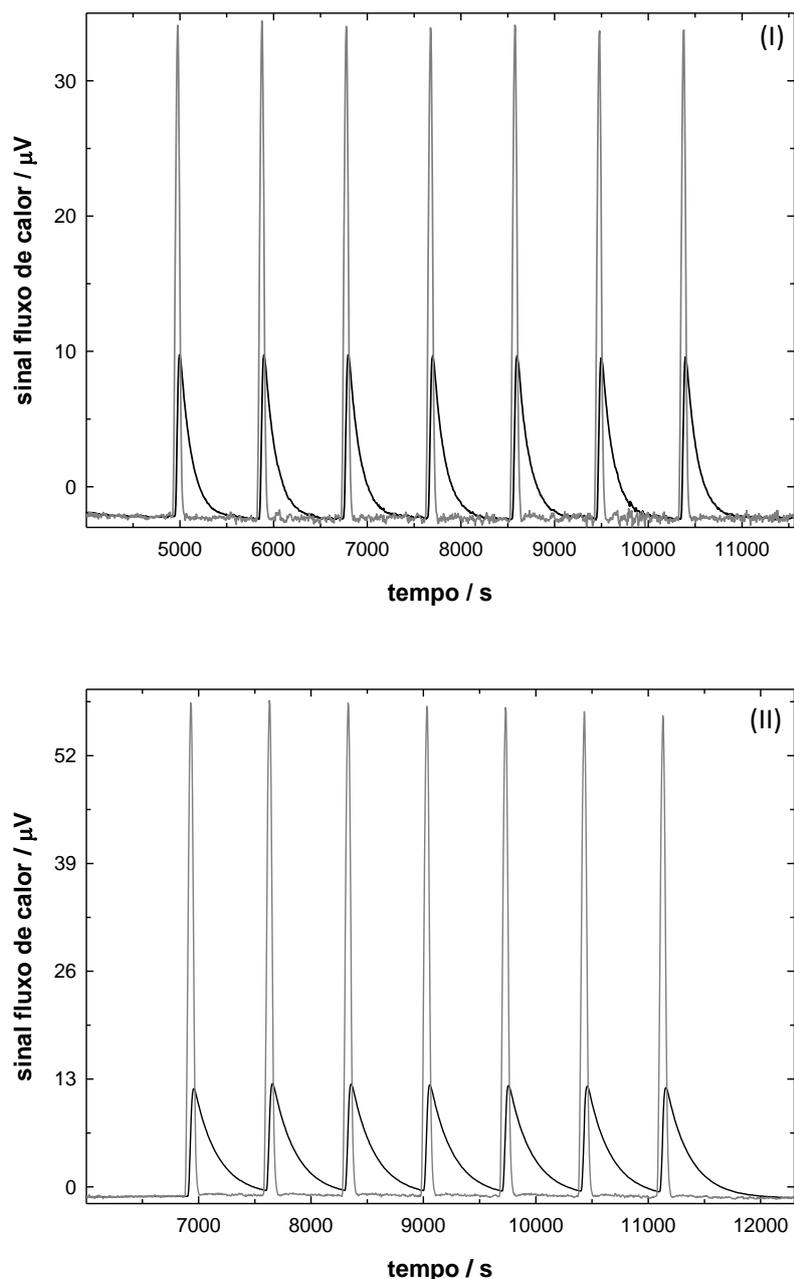
Nas condições usadas, a concentração de propanol na célula é muito baixa, estando próxima da diluição infinita. No entanto, se for detetada dependência na concentração pode encontrar-se o valor da entalpia molar de diluição padrão do propanol, a diluição infinita, por representação gráfica conveniente. Cada experiência consistiu numa série de 7 adições sucessivas de 2.5 a 4  $\mu\text{L}$  de soluções aquosas de 1-propanol (10 % m / m) a uma amostra de 901.5  $\mu\text{L}$  de água, com agitação constante de 80 rpm. Foram injetadas diferentes soluções aquosas, de preparação independente, com concentrações próximas a 10 % m / m (1-propanol / água) utilizando-se o sistema de injeção descrito em 3.1.3.

As experiências foram realizadas em dois modos, rápido e lento (ver ponto 3.3), não se tendo verificado diferenças significativas entre os resultados obtidos nos dois métodos<sup>30</sup>, como seria de esperar. Em ambos os modos, os resultados originais foram corrigidos pela equação de Tian<sup>24</sup> (equação 4.2)

$$U_{\text{corr}} = U + \tau \frac{dU}{dt} \quad 4.2$$

em que  $U_{\text{corr}}$  e  $U$  representam, respetivamente, o sinal de fluxo de calor corrigido e experimental e  $\tau$  a constante de tempo. No caso das experiências em modo lento, a correção quanto à constante de tempo não é necessária, dado que o sinal retorna à linha de base e, assim, a integração pode ser imediata. No entanto, como é efetuada a correção do sinal calorimétrico quando se trabalha em modo rápido e, esta correção

envolve filtragem do sinal, o que altera ligeiramente os integrais obtidos, a experiência com este sistema tem demonstrado que se obtém melhor precisão e exatidão quando esta correção é efetuada em ambos os casos. Exemplos típicos de resultados corrigidos e não corrigidos quanto à constante de tempo são apresentados na figura 4.1, para os canais 1 e 2.



**Figura 4.1** – Resultados típicos obtidos para uma experiência de calibração química: (I), Canal 1; (II), Canal 2; linha a preto, resultados experimentais; linha a cinzento, resultados corrigidos (constantes de tempo: canal 1,  $\tau = 120$  s; canal 2,  $\tau = 200$  s).

A área de cada pico ( $A / \mu\text{V}\cdot\text{s}$ ) é calculada pelo método descrito anteriormente no ponto 3.2 e o calor libertado ( $Q / \text{J}$ ) (equação 4.4) é calculado a partir da entalpia molar de diluição padrão descrita na equação 4.1 ( $\Delta_c^0 H_m^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e da quantidade molar ( $n / \text{mol}$ ).

$$Q = \Delta_c^0 H_m^0 \cdot 10^3 \cdot n \quad 4.3$$

As constantes de calibração ( $\varepsilon / \text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\mu\text{V}^{-1}$ ) são calculadas com base na razão entre o calor envolvido ( $Q / \text{J}$ ) em cada injeção, no processo de diluição, e a média das áreas ( $A_{\text{média}} / \mu\text{V}\cdot\text{s}$ ) dos picos obtidos em cada experiência (equação 4.4).

$$\varepsilon = \frac{Q}{A_{\text{média}}} \quad 4.4$$

Os valores de entalpia molar de diluição padrão (para cada uma das diferentes soluções) de 1-propanol em água (equação 4.1) foram calculados por interpolação quadrática dos valores recomendados na literatura para a entalpia molar de diluição padrão<sup>29</sup> em função da concentração de 1-propanol. As entalpias de diluição consideradas para cada uma das soluções usadas nas experiências de calibração são apresentadas na tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Quadro resumo da concentração de cada uma das soluções aquosas (S1 a S5), dos valores de entalpia molar de diluição padrão e dos códigos das experiências de calibração química realizadas no Canal 1 e 2

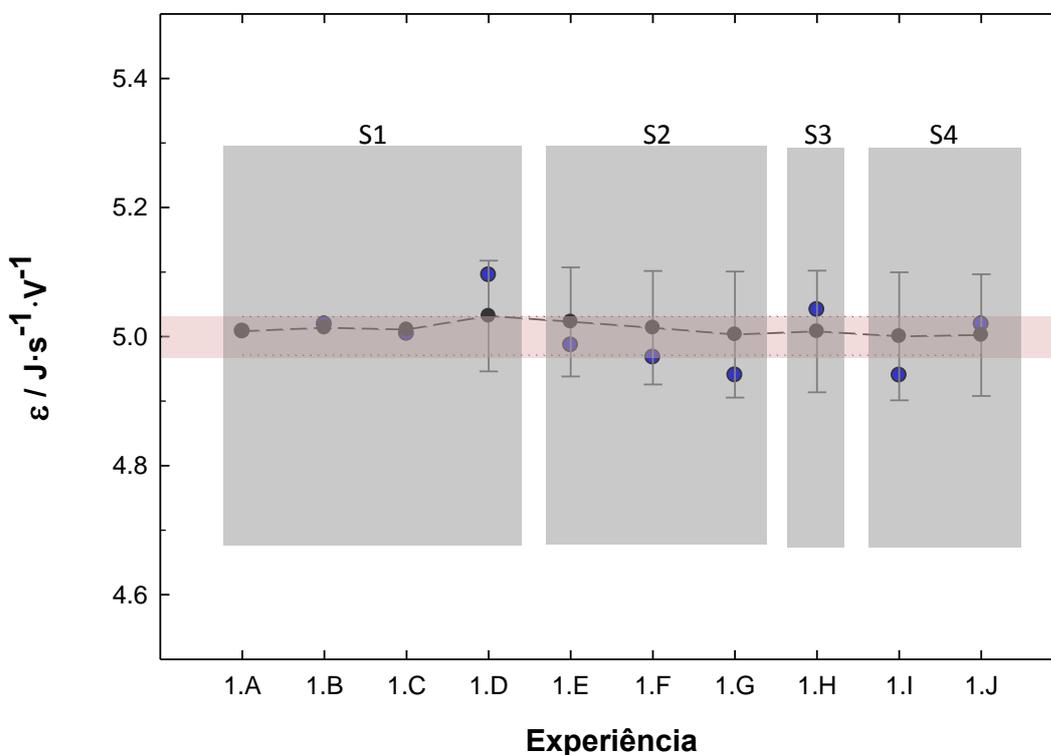
Soluções	% m / m	$\frac{\Delta_c^0 H_m^0}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	Código das experiências	
			Canal 1	Canal 2
<b>S1</b>	11.87	- 1.980	1.A; 1.B; 1.C; 1.D	-
<b>S2</b>	10.77	- 1.716	1.E; 1.F; 1.G	-
<b>S3</b>	10.23	- 1.592	1.H	2.A; 2.B; 2.C; 2.D; 2.E
<b>S4</b>	10.00	- 1.540	1.I; 1.J	2.G; 2.H
<b>S5</b>	9.85	- 1.508	-	2.F

### 4.1.1. Calibração Química do Canal 1

Na calibração química do canal 1 foram utilizadas 4 soluções aquosas de 1-propanol (S1 a S4) e realizadas 10 experiências independentes (1.A a 1.J). A correção quanto à contante de tempo foi feita, em todas as experiências, utilizando a equação de Tian (equação 4.2), considerando-se a constante de tempo determinada para este canal  $\tau = 120$  s.

No total das 10 experiências foram realizadas 70 injeções, tendo-se rejeitado 3 devido a anomalias no sistema de injeção. Os resultados da integração, constante de calibração e outros dados adicionais, relativos às experiências de calibração química efetuadas no canal 1, são apresentados na tabela 4.2. Na figura 4.2 estão representados os valores da constante de calibração obtida em cada experiência e a média cumulativa destas experiências por ordem cronológica.

A média relativa à constante de calibração obtida, por este método, para o canal 1 foi de  $(5.002 \pm 0.030)$   $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ .



**Figura 4.2** – Representação das constantes de calibração por ordem cronológica. ●, calibração química do canal 1 e da média cumulativa (linha tracejada e ●). As barras de erro representam o desvio padrão amostral cumulativo ( $2\cdot\sigma$ ) e a linha pontilhada representada acima e abaixo da média cumulativa assinala o intervalo de incerteza do valor médio final ( $2\cdot\sigma\cdot n^{-1/2}$ ).

**Tabela 4.2** – Valores relativos aos resultados da integração dos picos obtidos nas experiências de calibração química do canal 1 (1.A a 1.J), aos dados necessários ao cálculo da constante de calibração e ao resultado da mesma

		Experiências									
Picos		1.A	1.B	1.C	1.D	1.E	1.F	1.G	1.H	1.I	1.J
	1	1904	1904	1921	1874	1502	1527	1526	–	2149	2069
	2	1916	1927	1937	1893	1534	1529	1538	2135	2144	2101
	3	1917	1916	1929	1895	1557	1513	1537	2229	2149	2118
$\frac{A}{\mu V \cdot s}$	4	1936	1923	1940	1894	1511	1523	1541	2234	2128	2088
	5	1942	1910	1903	1885	1508	1525	1519	2206	2106	2096
	6	1913	1902	1900	1882	1489	1514	1516	2194	2102	2091
	7	1882	1897	1890	1858	1505	1515	–	–	2092	2070
$\frac{A_{\text{média}}}{\mu V \cdot s}$		1916	1911	1917	1883	1515	1521	1529	2200	2124	2091
$\frac{V_{\text{inj}}^{(a)}}{\mu L}$		2.5056						4.169			
$\frac{n^{(b)} \cdot 10^6}{\text{mol}}$		4.8443			4.4033			6.965	6.814		
$\frac{\Delta_c^0 H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$		– 1.980			– 1.716			– 1.592	– 1.540		
$\frac{\varepsilon_i}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$		5.008	5.019	5.004	5.096	4.987	4.968	4.940	5.041	4.940	5.019
$\frac{\varepsilon}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$		5.002 ± 0.030									

(a) – volume injetado (por injeção) /  $\mu\text{L}$

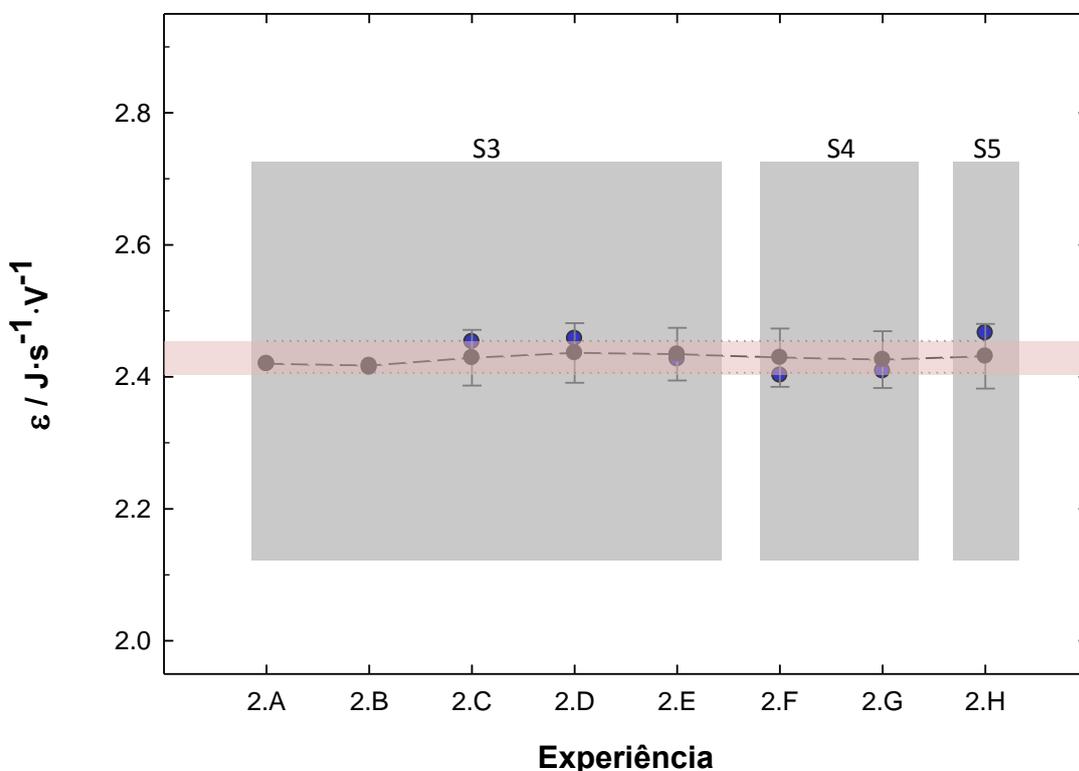
(b) – quantidade molar de 1-propanol / mol

### 4.1.2. Calibração Química do Canal 2

Na calibração química do canal 2 foram utilizadas 3 soluções aquosas de 1-propanol (S3 a S5) e realizadas 8 experiências independentes (2.A a 2.H). Foi também feita a correção da constante de tempo em todas as experiências, por utilização da equação de Tian (equação 4.2), considerando-se a constante de tempo determinada  $\tau = 200$  s.

No total das 8 experiências foram feitas 56 injeções, tendo-se rejeitado 4 por problemas de injeção. Os resultados da integração, constante de calibração e outros dados acessórios, relativos às experiências de calibração química efetuadas no canal 2, são apresentados na tabela 4.3. Na figura 4.3 estão representados os valores da constante de calibração obtida em cada experiência e a média cumulativa destas experiências por ordem cronológica.

A média relativa à constante de calibração obtida, por este método, para o canal 2 é de  $(2.431 \pm 0.024) \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ .



**Figura 4.3** – Representação por ordem cronológica da constante de calibração obtida em cada umas das experiências de calibração química do canal 2 e da média cumulativa (linha tracejada e ●). As barras de erro representam o dobro do desvio padrão amostral cumulativo ( $2\cdot\sigma$ ) e a linha pontilhada acima e abaixo da média cumulativa assinalam o intervalo de incerteza associado à média final ( $2\cdot\sigma\cdot n^{-1/2}$ ).

**Tabela 4.3** – Valores relativos aos resultados da integração dos picos obtidos nas experiências de calibração química do canal 2 (2.A a 2.H), aos dados necessários ao cálculo da constante de calibração e ao resultado da mesma

		Experiências							
Picos		2.A	2.B	2.C	2.D	2.E	2.F	2.G	2.H
	1	3116	3091	–	–	3121	2532	2615	–
	2	3138	3140	3089	3088	3122	2530	2594	2562
	3	3116	3132	3067	3081	3063	2530	2594	2539
$\frac{A}{\mu V \cdot s}$	4	3084	3091	3070	3039	3095	2522	2596	2531
	5	3101	3100	3050	3033	3098	2504	2587	2537
	6	3076	3068	3038	3031	3061	2494	2601	2539
	7	3058	3118	3023	3030	3067	2485	–	2516
$\frac{A_{\text{média}}}{\mu V \cdot s}$		3098	3106	3056	3050	3090	2514	2598	2537
$\frac{V_{\text{inj}}^{(a)}}{\mu L}$		2.486							
$\frac{n^{(b)} \cdot 10^6}{\text{mol}}$		4.370					4.004	4.064	
$\frac{\Delta_c^0 H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$		– 1.716					– 1.508	– 1.540	
$\frac{\varepsilon_i}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$		2.420	2.414	2.453	2.458	2.427	2.402	2.409	2.466
$\frac{\varepsilon}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$		2.431 ± 0.024							

(a) – volume injetado (por injeção) /  $\mu\text{L}$ 

(b) – quantidade molar de 1-propanol / mol

### 4.1.3. Discussão dos Resultados da Calibração Química

Nas figuras 4.2 e 4.3 são apresentados os resultados obtidos para a constante de calibração. Os resultados relativos à solução S2 indiciam um desvio sistemático que se encontra contido no intervalo de confiança (95 %) pelo que, este desvio foi atribuído à variabilidade amostral. As figuras 4.2 e 4.3 revelam ainda a inexistência de desvios sistemáticos associados à ordem cronológica das experiências.

A calibração química escolhida envolve valores de energia baixos (6 a 11 mJ) que não podem ser significativamente aumentados, dadas as limitações impostas para a razão entre o volume injetado e o volume da célula, de forma a minimizar o afastamento da concentração final relativamente à diluição infinita e respeitar a gama de concentrações aconselhada para que os valores conhecidos da literatura para a entalpia molar de diluição padrão do propanol, a diluição infinita, possam ser usados.<sup>28</sup> Como já foi referido, as baixas energias envolvidas levantam questões ao nível da influência da escolha do intervalo de integração, na variabilidade do cálculo associado ao cálculo numérico das áreas (razão sinal / ruído).

## 4.2. Calibração Elétrica

A calibração elétrica foi efetuada utilizando-se uma resistência elétrica de inserção (“*insertion heater*”) de manganina, de aproximadamente  $50 \Omega$  que foi colocada no vaso calorimétrico com água. O calor e a potência dissipada em cada série de experiências foram ajustados variando a intensidade (2, 4 e 6 mA) e o tempo (20, 50 e 100 s) de duração da passagem da corrente elétrica através da resistência de inserção.

Para controlo e monitorização dos pulsos de calibração usou-se um circuito que se encontra esquematizado na figura 4.4. O circuito foi desenhado de forma a manter permanentemente a fonte de tensão DC, Agilent, modelo E3631A (0 – 25 VDC), ligada a um circuito elétrico de elevada impedância. A resistência de inserção é intercalada neste circuito (no decorrer dos pulsos de calibração) sem que haja alteração significativa da corrente elétrica, conduzindo a uma elevada estabilidade do circuito elétrico.

A duração de cada pulso elétrico, fornecido ao sistema ITC, é monitorizada por um cronómetro ( $\pm 0.01$  s) construído pelo CFUP (Centro de Física da Universidade do Porto) que é acionado e interrompido pelo sistema de comutação (de dois canais) que faz a comutação em simultâneo do cronómetro e do circuito, para intercalar a resistência de inserção no circuito elétrico durante um intervalo de tempo estabelecido.

A energia libertada sob a forma de calor ( $Q / J$ ) é calculada a partir da potência dissipada por efeito de Joule (equação 4.5) na resistência de inserção, assumindo que a sua resistência elétrica é constante ao longo do tempo. Para tal, é necessário que se conheça a duração do pulso elétrico ( $\Delta t / s$ ), a que foi submetida a resistência de inserção, e a potência elétrica ( $P / W$ ) desse pulso. Para a determinação da potência ( $R_{ins} \cdot P$ ), mediram-se as grandezas físicas: tensão da corrente ( $U / V$ ) e resistência elétrica ( $R / \Omega$ ), utilizando-se um multímetro da marca *Agilent*, modelo 34405A, de  $5^{1/2}$  dígitos, e cronometrou-se a duração dos pulsos conforme descrito anteriormente.

$$Q = R_{ins} \cdot I^2 \cdot \Delta t \quad 4.5$$

A constante de calibração é calculada pelo quociente entre o calor libertado ( $Q / J$ ) e a área do pico obtido ( $A / \mu V \cdot s$ ), tal como no método de calibração química (equação 4.6).

$$\varepsilon = \frac{Q}{A} \quad 4.6$$

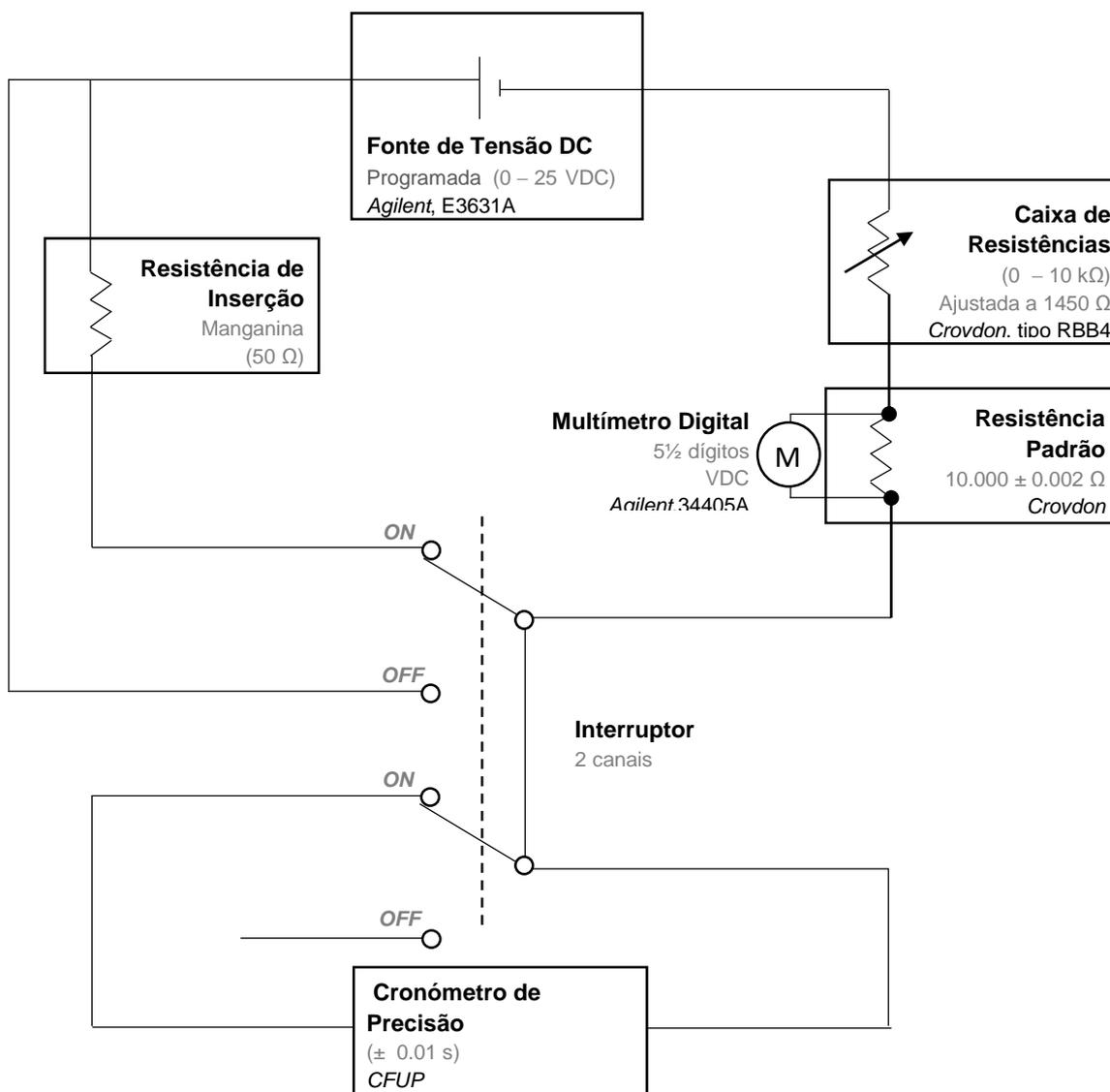
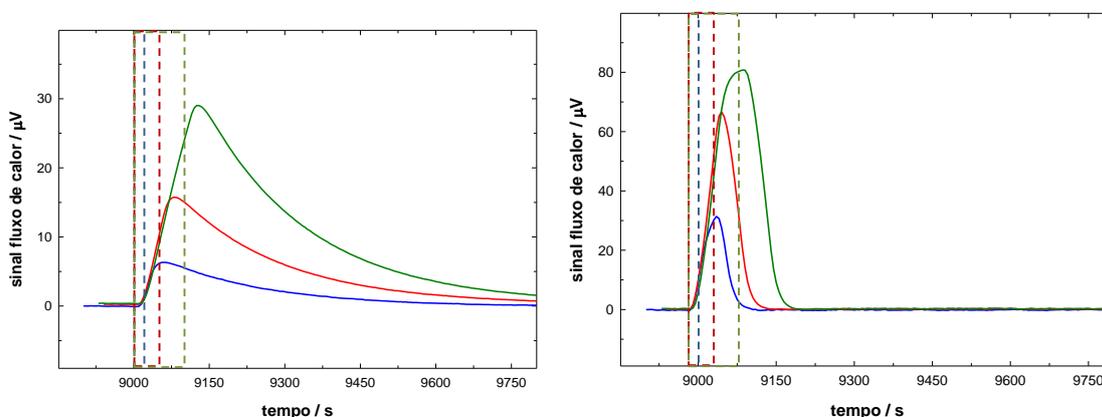


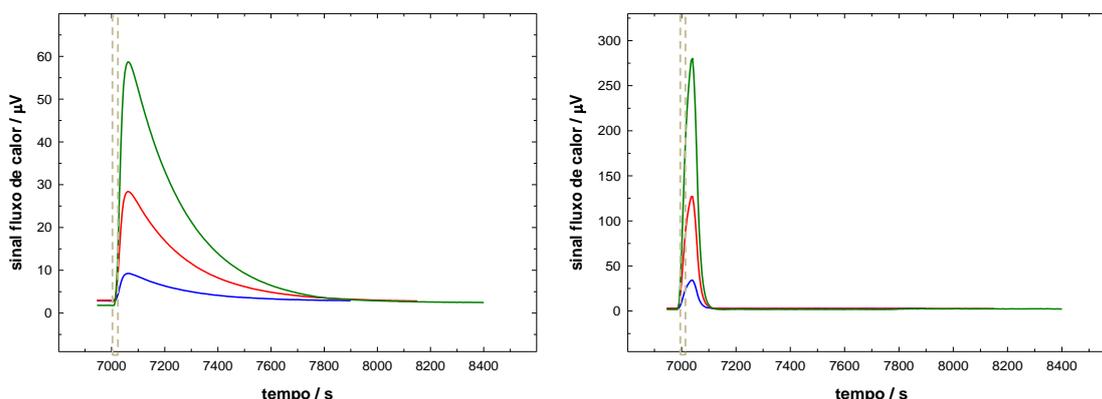
Figura 4.4 – Representação do circuito elétrico utilizado nas experiências de calibração.

A variação da magnitude do calor libertado no calorímetro, por variação da duração do impulso elétrico e da intensidade de corrente, permitiu testar a dependência da constante de calibração no nível de potência, de tempo e de energia.

Nas figuras 4.5 e 4.6 é representado o efeito destas duas estratégias experimentais nos picos obtidos. Para tal, é representado o sinal do fluxo de calor (no modo original e no modo corrigido) em função do tempo.



**Figura 4.5** – Representação do sinal de fluxo de calor (à esquerda no modo original e à direita no modo corrigido) em função do tempo, obtido no sistema ITC pela passagem de 3 pulsos elétricos, de duração 20 s (a azul), 50 s (a vermelho) e 100 s (a verde), na resistência de inserção. As caixas a tracejado assinalam os períodos de calibração (20, 50 e 100 s).



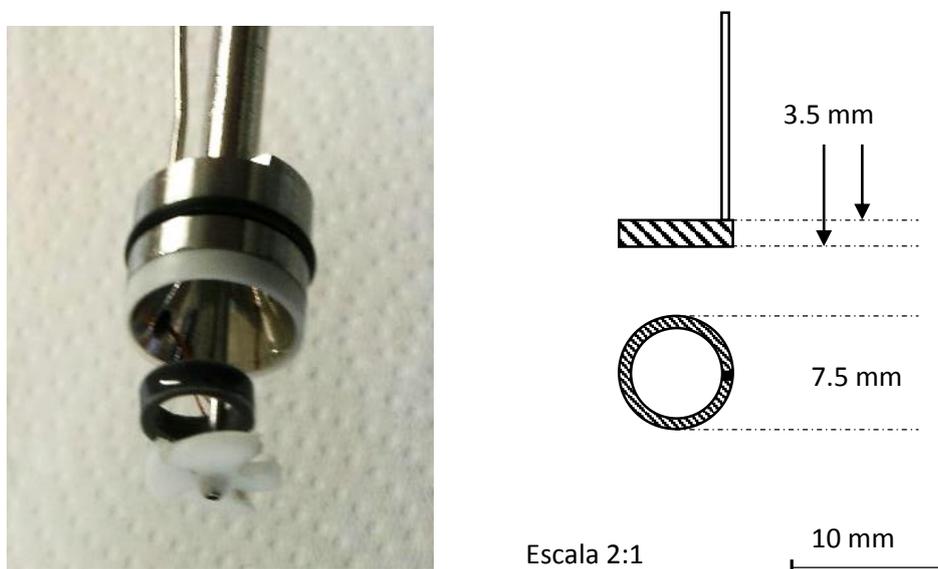
**Figura 4.6** – Representação do sinal de fluxo de calor (à esquerda no modo original e à direita no modo corrigido) em função do tempo, obtido no sistema ITC pela passagem de 3 pulsos elétricos, de intensidade 2 mA (a azul), 4 mA (a vermelho) e 6 mA (a verde), na resistência de inserção. A caixa a tracejado assinala o período de calibração (20 s).

### 4.2.1. Resistência de Inserção e Agitador

As resistências de inserção,  $R_{ins}$ , de 50  $\Omega$  usadas neste trabalho foram fabricadas nas nossas oficinas, dado não estarem disponíveis comercialmente. Anteriormente, foram usadas resistências de inserção feitas em Lund, Suécia, ou feitas pelos investigadores que usam este instrumento. Os terminais do fio de manganina de comprimento conhecido foram soldados (solda de prata) a duas pontas terminais (fios de cobre) de resistência conhecida. A resistência de manganina foi construída por enrolamento de um fio de manganina em volta de um molde de teflon, formando um

anel. Para fins de isolamento elétrico, a manganina foi envolvida com uma resina epóxi (Araldite<sup>®</sup>) que foi seca durante 48 horas. A resistência elétrica efetiva de cada uma das resistências de inserção produzidas foi medida (50.72  $\Omega$  e 50.64  $\Omega$ ) num multímetro de 5<sup>1/2</sup> dígitos da marca *Agilent*, modelo 34405.

Devido ao reduzido volume do vaso calorimétrico (1 mL), a posição dos vários componentes na célula (figura 4.7), assim como a sua dimensão, é muito importante. A resistência é colocada logo acima do agitador, de modo a que não ocorra contacto com este mas que esteja mergulhada na água. O agitador é colocado o mais próximo possível do fundo da célula.



**Figura 4.7** – Imagem parcial do interior do vaso calorimétrico (resistência de inserção para calibração elétrica e o agitador de teflon).

A presença da resistência de inserção no vaso calorimétrico não deixa espaço suficiente para que possa ser utilizado o agitador de ouro que normalmente se usa neste calorímetro, pelo que foi necessário desenhar e construir um agitador de teflon (apresentado em detalhe na figura 4.7) que respondesse a duas exigências: dimensão reduzida e agitação eficiente.

#### 4.2.2. Montagem Experimental

Uma experiência de calibração exige a montagem da resistência de inserção e do agitador, produzido para este efeito, conforme mostrado na figura 4.7. No vaso calorimétrico são colocados 0.9 mL de água e é feita a montagem da célula, que é

depois inserida no calorímetro utilizando-se o procedimento usual, anteriormente descrito. A resistência total do circuito, correspondente à resistência de inserção, é medida de forma a verificar e validar o valor da resistência de inserção feito antes da montagem.

As experiências iniciam-se depois da estabilização da linha de base, com agitação, e da estabilização da corrente elétrica que irá ser fornecida à resistência de inserção.

### 4.2.3. Experiências de Calibração Elétrica do Canal 1

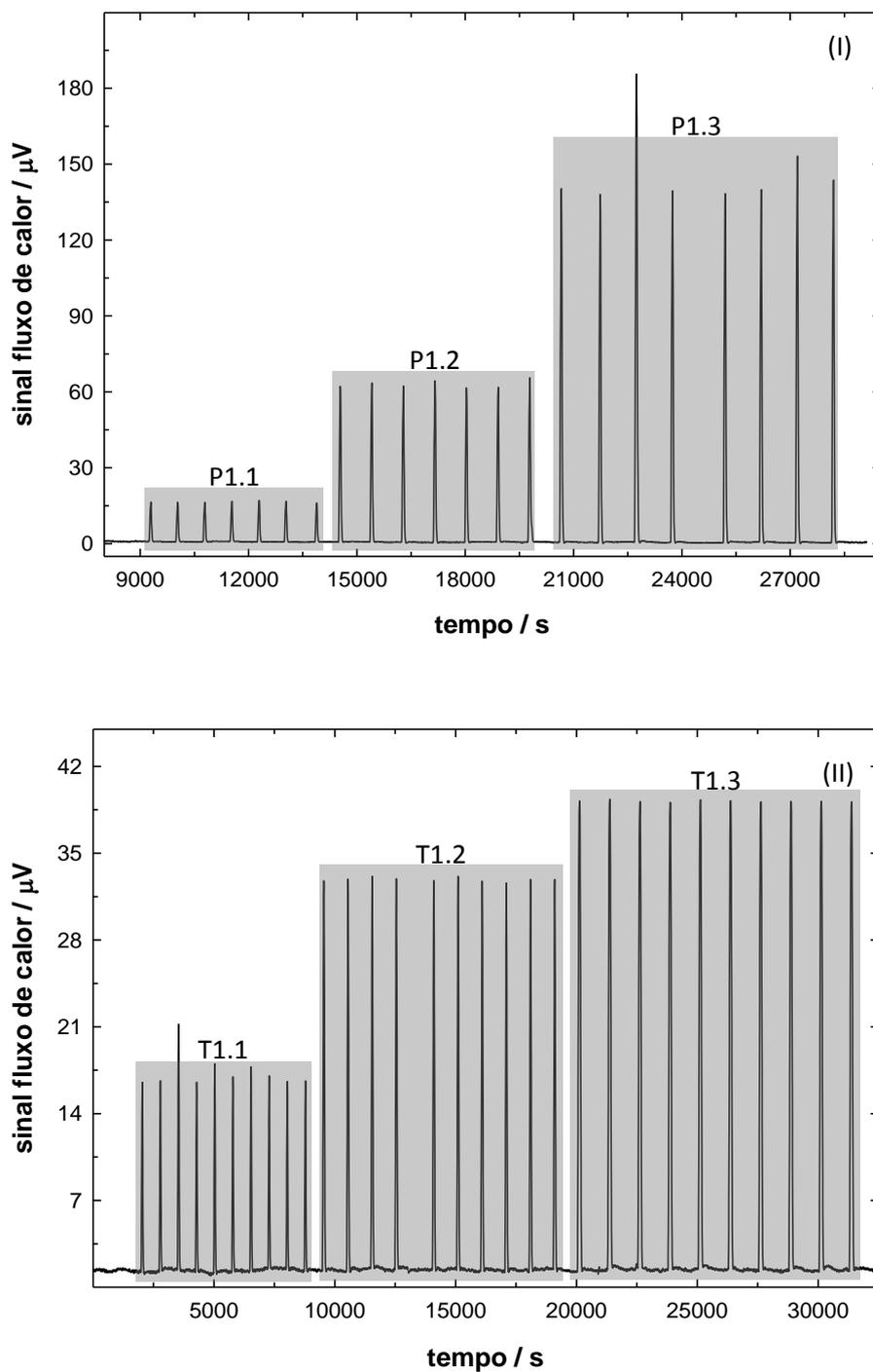
A calibração elétrica do canal 1 foi efetuada utilizando-se os procedimentos anteriormente descritos. Durante as experiências de calibração foram explorados dois efeitos: o efeito da variação da duração do pulso elétrico (20 s a 100 s) e da potência fornecida ( $0.20 \times 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $1.77 \times 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Os parâmetros e a nomenclatura associados às várias experiências realizadas estão sumariados na tabela 4.4. Na figura 4.8 são apresentados os resultados experimentais de calibração elétrica obtidos no estudo de cada um dos dois efeitos, com as curvas calorimétricas corrigidas pela equação de Tian.

**Tabela 4.4** – Quadro resumo dos parâmetros e nomenclatura associados às várias experiências de calibração elétrica realizadas no canal 1

Experiências	# EXP <sup>(a)</sup>	$\langle I \rangle$ mA	$\langle t \rangle$ s	$\langle P \rangle$ mJ · s <sup>-1</sup>	$\langle Q \rangle$ mJ
P1.1	7	1.990	20.74	0.2008	- 4.16
P1.2	7	3.946	21.01	0.7899	- 16.60
P1.3	7	5.900	21.01	1.7658	- 37.11
T1.1	10		20.93		- 4.17
T1.2	10	1.982	50.30	0.1993	- 10.03
T1.3	10		100.43		- 20.02

(a) – número de pulsos elétricos fornecidos.



**Figura 4.8** – Representação dos resultados obtidos para as duas experiências de calibração elétrica do canal 1: (I) variação do nível de potência e (II) variação da duração do pulso elétrico. Resultados corrigidos com a equação de Tian ( $\tau = 120$  s).

### 4.2.3.1 Variação do Nível de Potência

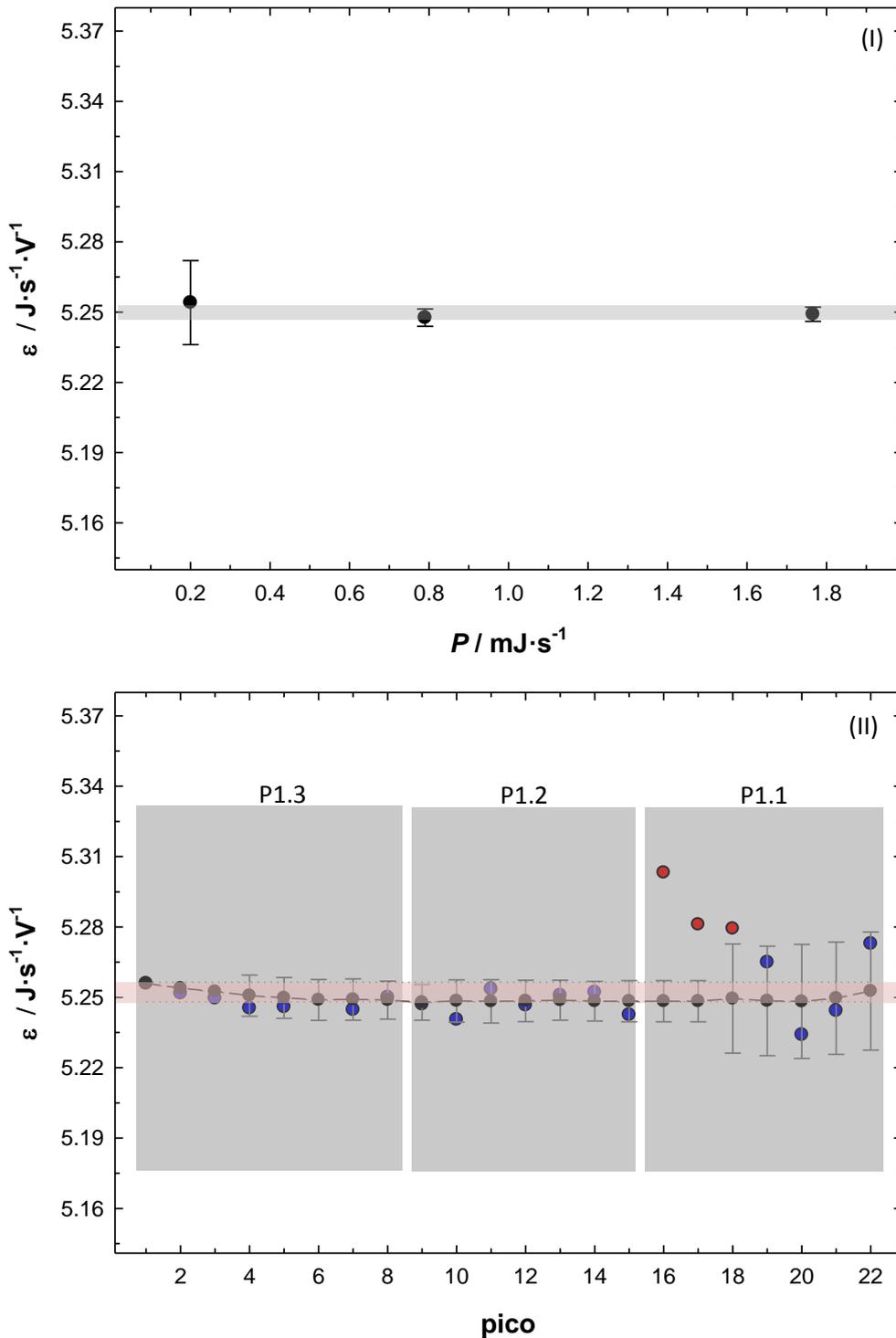
Os diferentes níveis de potência foram explorados usando pulsos com duração aproximada de 20 segundos e alteração da intensidade de corrente (2, 4 e 6 mA), tendo sido efetuados 21 pulsos (22 mas um foi desconsiderado).

Os dados relativos a estes pulsos (duração e intensidade de corrente), o calor originado no calorímetro, as áreas dos picos obtidos e o resultado do cálculo da constante de calibração são apresentados na tabela 4.5. São também apresentadas nesta tabela e representadas na figura 4.9 (I) as médias das constantes de calibração para cada nível de potência.

Ainda na figura 4.9, em (II), são representadas as constantes de calibração calculadas a partir de cada um dos 30 pulsos, assim como, a evolução da média cumulativa e o desvio padrão cumulativo ( $2 \cdot \sigma$ ). De referir que a média e o desvio padrão cumulativos foram calculados em ordem inversa à ordem cronológica.

**Tabela 4.5** – Valores relativos à experiência de calibração do canal 1 que testa o efeito da utilização de vários níveis de potência: parâmetros associados ao pulso elétrico fornecido, resultados da integração, resultados da constante de calibração em cada pulso e respetiva média e incerteza, representada por  $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$  ( $R_{ms} = 50.72 \Omega$  – resultados em ordem inversa à ordem cronológica)

Experiência	pico	$\frac{t}{s}$	$\frac{I}{mA}$	$\frac{Q}{mJ}$	$\frac{A}{\mu V \cdot s}$	$\frac{\varepsilon}{J \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}}$
P1.3	1	21.35	5.9095	- 37.82	7195.0	5.256
	2	22.80	5.9081	- 40.36	7686.0	5.252
	3	20.72	5.9079	- 36.68	6987.1	5.250
	4	20.35	5.9075	- 36.02	6867.0	5.245
	5	20.51	5.9066	- 36.29	6918.3	5.246
	6	-	-	-	-	-
	7	20.45	5.8795	- 35.855	6836.5	5.245
	8	20.91	5.8836	- 36.713	6992.9	5.250
$\varepsilon = (5.249 \pm 0.003) J \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$						
P1.2	9	23.41	3.9456	- 18.484	3522.82	5.247
	10	20.30	3.9460	- 16.032	3059.18	5.241
	11	20.29	3.9459	- 16.023	3050.00	5.254
	12	21.20	3.9460	- 16.743	3191.15	5.247
	13	20.59	3.9464	- 16.264	3097.40	5.251
	14	20.90	3.9472	- 16.516	3144.57	5.252
	15	20.39	3.9483	- 16.122	3075.20	5.243
$\varepsilon = (5.248 \pm 0.004) J \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$						
P1.1	16	20.31	1.9895	- 4.077	768.81	-
	17	21.10	1.9895	- 4.236	802.10	-
	18	21.59	1.9895	- 4.334	821.00	-
	19	20.71	1.9895	- 4.157	789.65	5.265
	20	20.39	1.9897	- 4.094	782.19	5.234
	21	20.37	1.9897	- 4.090	779.90	5.244
	22	20.25	1.9897	- 4.066	771.13	5.273
$\varepsilon = (5.254 \pm 0.018) J \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$						



**Figura 4.9** – Representação (I) das médias das constantes de calibração obtidas para cada nível de potência e (II) da constante de calibração obtida em cada um dos picos ● (outliers a ●) de calibração elétrica do canal 1 e da média cumulativa (linha tracejada e ●). As barras de erro representam o desvio padrão amostral cumulativo ( $2\cdot\sigma$ ) e a linha pontuada representada acima e abaixo da média cumulativa assinala o intervalo de incerteza do valor médio final ( $2\cdot\sigma\cdot n^{-1/2}$ ).

### 4.2.3.2. Variação da Duração do Pulso Elétrico

Para explorar o efeito da variação da duração do pulso elétrico fornecido na constante de calibração foram efetuados 30 pulsos. Estes pulsos foram efetuados com corrente elétrica de intensidade aproximadamente constante (2 mA) variando-se a duração do pulso (20, 50 e 100 s). Os dados relativos a estes pulsos (duração e intensidade de corrente), o calor originado no calorímetro, as áreas dos picos obtidos e o resultado do cálculo da constante de calibração são apresentados na tabela 4.6. São também apresentadas nesta tabela e representadas na figura 4.10 (I) as médias das constantes de calibração obtidas.

Ainda na figura 4.10, em (II), são representadas as constantes de calibração calculadas a partir de cada um dos 30 pulsos, assim como, a evolução da média cumulativa e um intervalo de confiança dado pelo dobro do desvio padrão cumulativo ( $2 \cdot \sigma$ ). (A média e o desvio padrão cumulativos foram calculados em ordem inversa ao obtido experimentalmente).

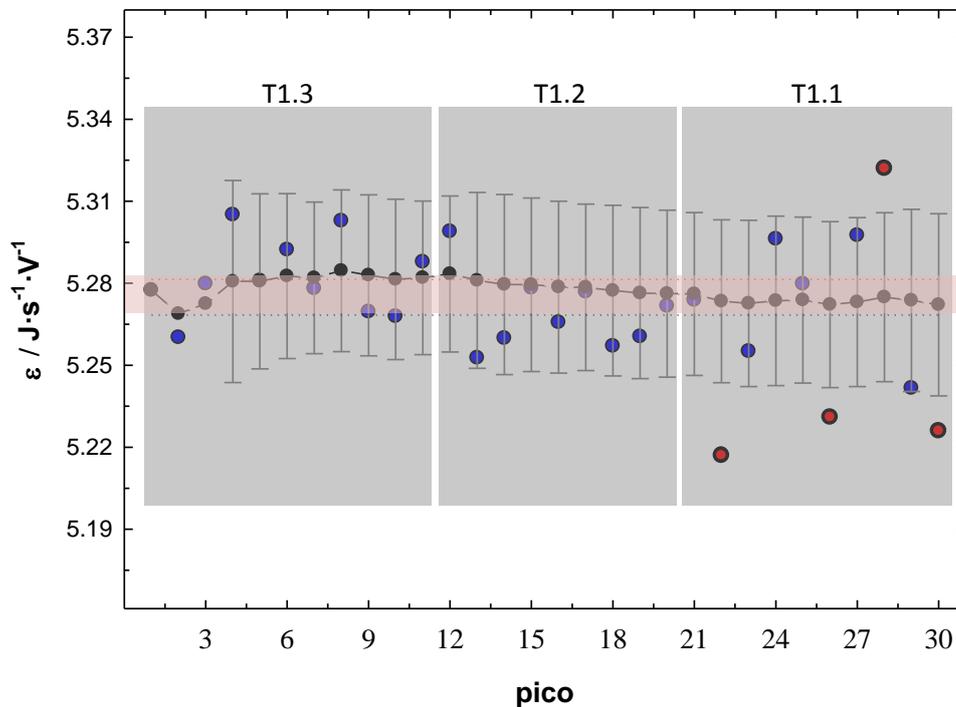
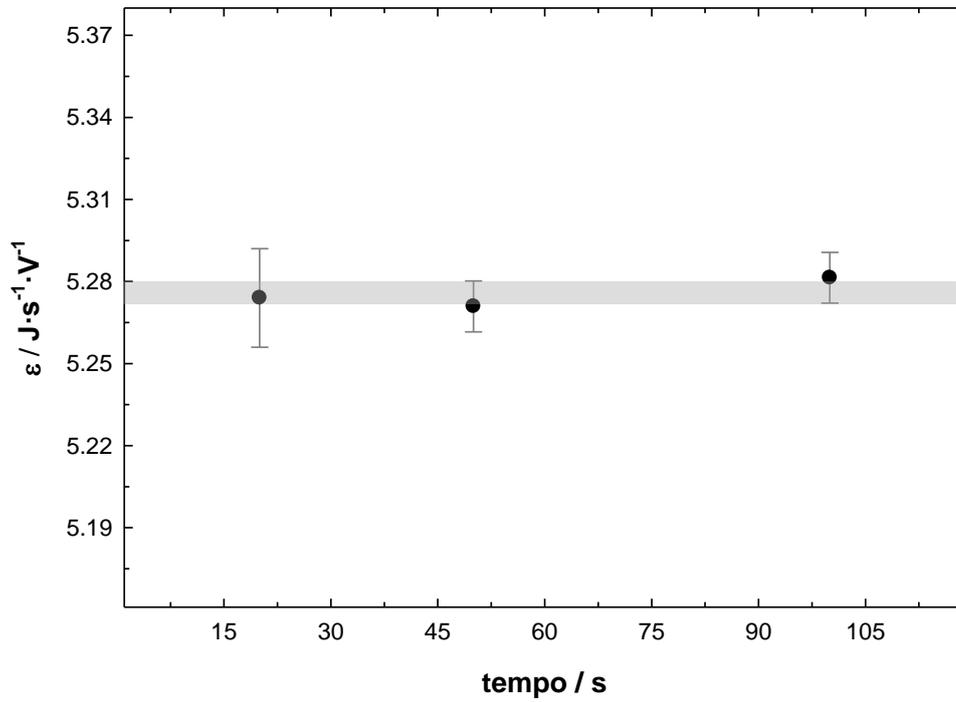
**Tabela 4.6** – Valores relativos à experiência de calibração do canal 1 que testa o efeito da duração do pulso elétrico: parâmetros associados ao pulso elétrico fornecido, resultados da integração, resultados da constante de calibração em cada pulso e respetiva média e incerteza, representada por  $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$  ( $R_{ms} = 50.72 \Omega$  – resultados em ordem inversa à ordem cronológica)

Experiência	pico	$\frac{t}{s}$	$\frac{I}{mA}$	$\frac{Q}{mJ}$	$\frac{A}{\mu V \cdot s}$	$\frac{\varepsilon}{J \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}}$
T1.3	1	101.23	1.9823	- 20.176	3823.0	5.277
	2	100.00	1.9823	- 19.930	3788.9	5.260
	3	101.21	1.9823	- 20.172	3820.5	5.280
	4	100.28	1.9823	- 19.986	3767.4	5.305
	5	100.30	1.9824	- 19.992	3785.7	5.281
	6	100.21	1.9823	- 19.972	3773.9	5.292
	7	100.29	1.9824	- 19.990	3787.4	5.278
	8	100.27	1.9824	- 19.986	3769.0	5.303
	9	100.25	1.9823	- 19.980	3791.6	5.270
	10	100.28	1.9824	- 19.988	3794.4	5.268

$$\varepsilon = (5.281 \pm 0.009) J \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$$

**Tabela 4.6 (continuação)** – Valores relativos à experiência de calibração do canal 1 que testa o efeito da duração do pulso elétrico: parâmetros associados ao pulso elétrico fornecido, resultados da integração, resultados da constante de calibração em cada pulso e respetiva média e incerteza, representada por  $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$  ( $R_{\text{ms}} = 50.72 \Omega$  – resultados em ordem inversa à ordem cronológica)

Experiência	pico	$\frac{t}{s}$	$\frac{I}{\text{mA}}$	$\frac{Q}{\text{mJ}}$	$\frac{A}{\mu\text{V} \cdot \text{s}}$	$\frac{\varepsilon}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$
T1.2	11	50.27	1.9823	- 10.019	1894.7	5.288
	12	50.51	1.9824	- 10.068	1900.0	5.299
	13	49.86	1.9824	- 9.938	1892.0	5.253
	14	50.21	1.9824	- 10.008	1902.7	5.260
	15	50.59	1.9824	- 10.084	1910.4	5.278
	16	50.26	1.9824	- 10.018	1902.5	5.266
	17	50.35	1.9824	- 10.036	1901.9	5.277
	18	50.24	1.9824	- 10.014	1904.9	5.257
	19	50.48	1.9824	- 10.062	1912.7	5.260
	20	50.26	1.9825	- 10.019	1900.5	5.272
$\varepsilon = (5.271 \pm 0.009) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$						
T1.1	21	20.33	1.9824	- 4.052	768.4	5.274
	22	19.94	1.9824	- 3.975	761.8	-
	23	20.51	1.9824	- 4.088	777.9	5.255
	24	21.96	1.9824	- 4.377	826.5	5.296
	25	20.95	1.9824	- 4.176	790.9	5.280
	26	22.59	1.9824	- 4.503	860.8	-
	27	20.30	1.9824	- 4.046	763.8	5.298
	28	26.98	1.9822	- 5.377	1010.2	-
	29	20.32	1.9822	- 4.049	772.6	5.242
	30	20.47	1.9823	- 4.080	780.7	-
$\varepsilon = (5.274 \pm 0.018) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$						



**Figura 4.10** – Representação (I) das médias das constantes de calibração obtidas para durações de pulso diferentes e (II) da constante de calibração obtida em cada um dos picos ● (outliers a ●) de calibração elétrica do canal 1 e da média cumulativa (linha tracejada e ●). As barras de erro representam o desvio padrão amostral cumulativo ( $2 \cdot \sigma$ ) e a linha pontuada representada acima e abaixo da média cumulativa assinala o intervalo de incerteza do valor médio final ( $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$ ).

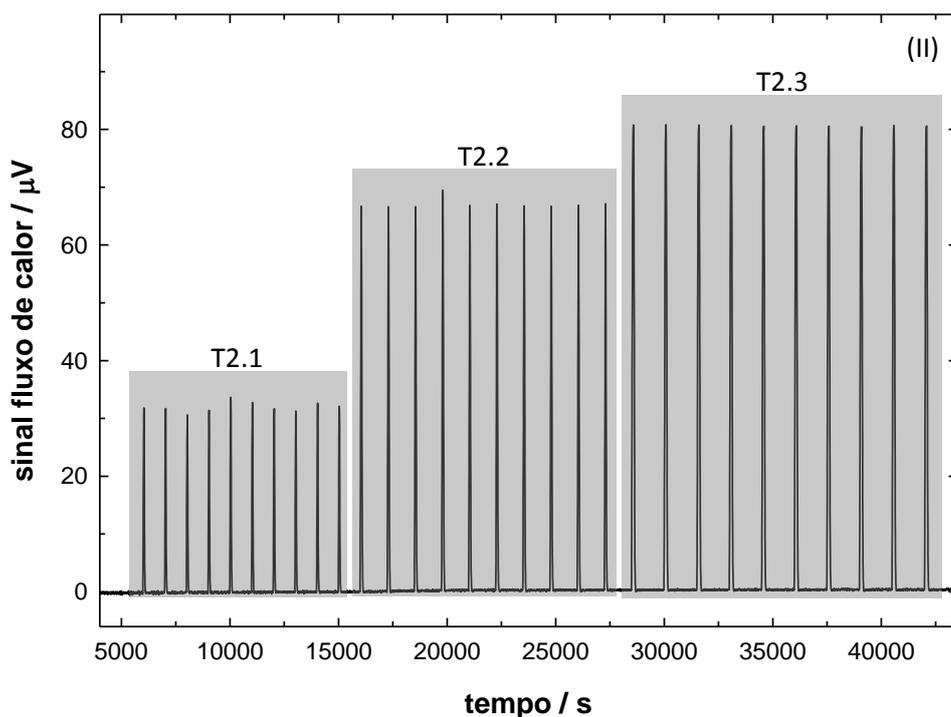
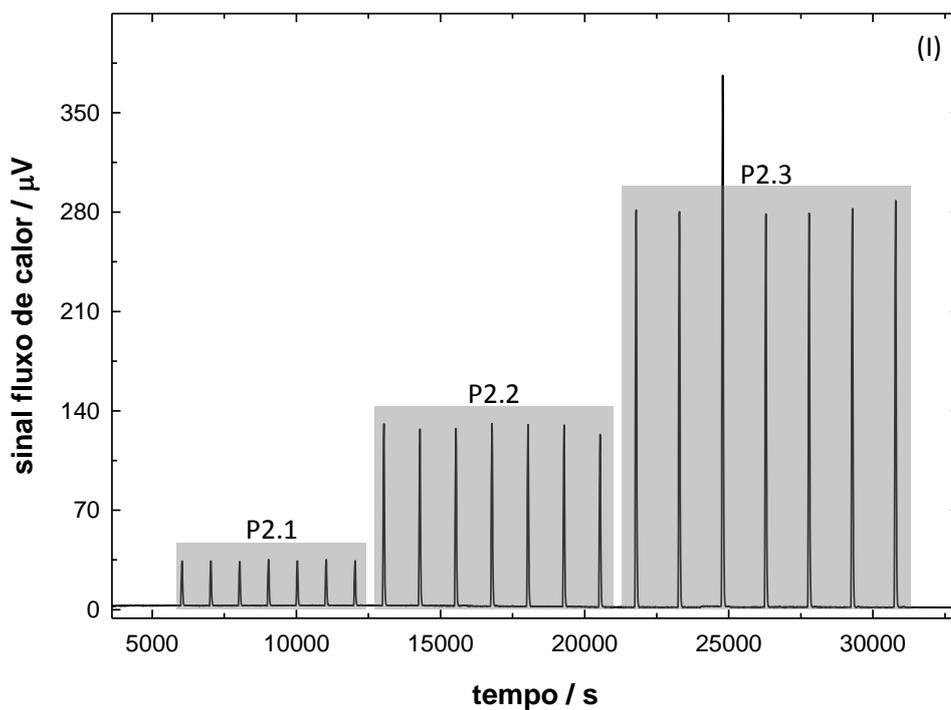
#### 4.2.4. Experiências de Calibração Elétrica do Canal 2

Os parâmetros e a nomenclatura associados às várias experiências de calibração elétrica realizadas no canal 2 estão sumariados na tabela 4.7. Na figura 4.11 são mostradas as curvas experimentais corrigidas pela equação de Tian obtidas na exploração dos dois efeitos, variação de tempo para intensidade constante e variação de intensidade para tempo constante, como feito também no canal 1.

**Tabela 4.7** – Quadro resumo dos parâmetros e nomenclatura associados às várias experiências de calibração elétrica realizadas no canal 2.

Experiências	# EXP <sup>(a)</sup>	$\frac{\langle I \rangle}{\text{mA}}$	$\frac{\langle t \rangle}{\text{s}}$	$\frac{\langle P \rangle}{\text{mJ} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\langle Q \rangle}{\text{mJ}}$
P2.1	7	1.996	20.40	0.2020	- 4.12
P2.2	7	3.961	20.68	0.7959	- 16.46
P2.3	7	5.925	21.56	1.7807	- 38.40
T2.1	10	1.996	20.34	0.2017	- 4.10
T2.2	10	1.994	50.57	0.2014	- 10.18
T2.3	10	1.991	100.41	0.2007	- 20.16

(a) – número de pulsos elétricos fornecidos.



**Figura 4.11** – Representação dos resultados obtidos para as duas experiências de calibração elétrica do canal 2: (I) variação do nível de potência e (II) variação da duração do pulso elétrico. Resultados corrigidos com a equação de Tian ( $\tau = 210$  s).

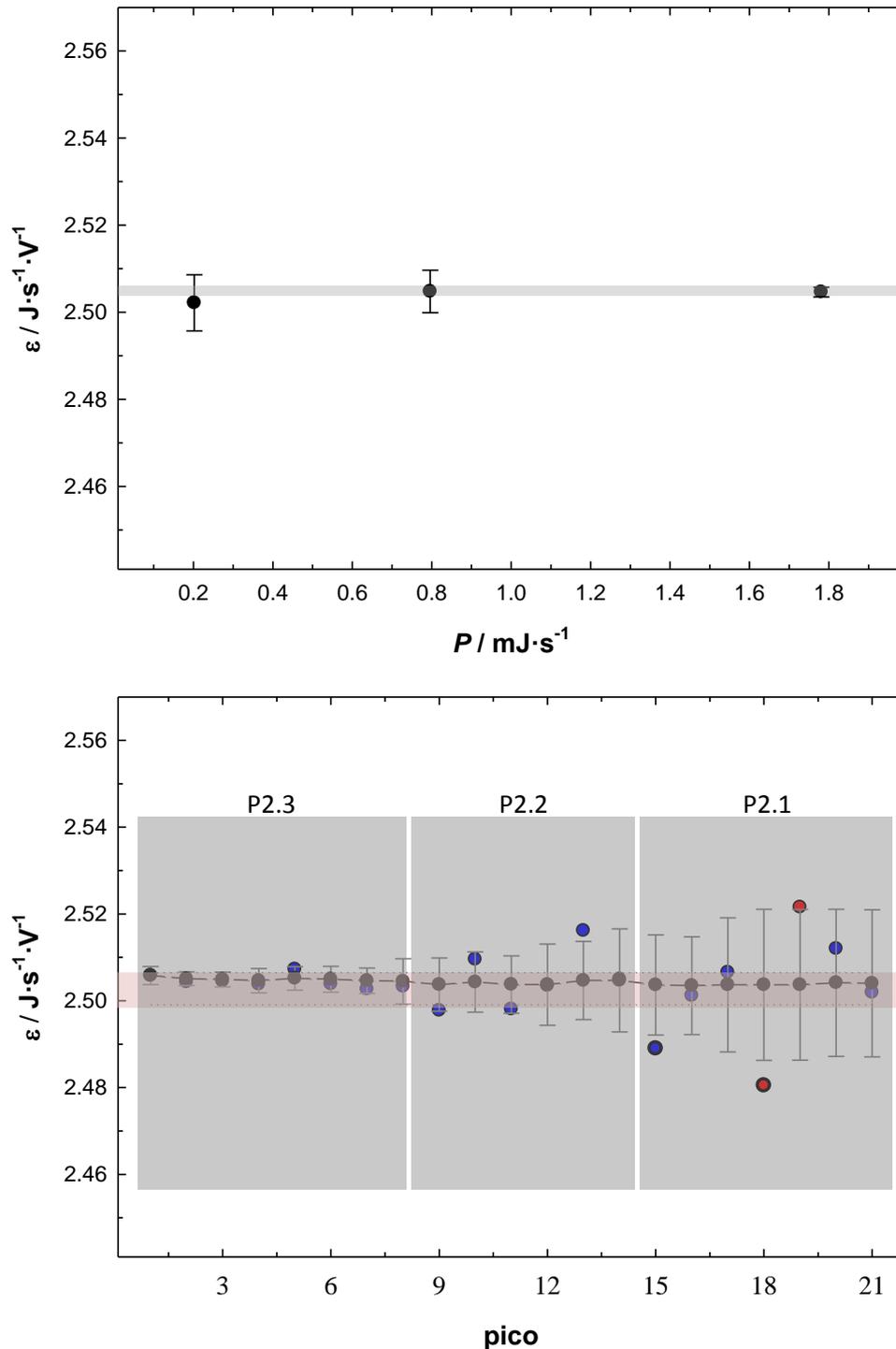
#### 4.2.4.1. Variação do Nível de Potência

O estudo do efeito do nível de potência foi conseguida com pulsos de duração aproximadamente constante (20 s) e variação da intensidade de corrente (2, 4 e 6 mA), tendo sido efetuados 21 pulsos. Os dados relativos a estes pulsos (duração e intensidade de corrente), o calor originado no calorímetro, as áreas dos picos obtidos e o resultado do cálculo da constante de calibração são apresentados na tabela 4.8. São também apresentadas nesta tabela e representadas na figura 4.12 (I) as médias das constantes de calibração para cada nível de potência testado.

Ainda, na figura 4.12, em (II), são representadas as constantes de calibração calculadas a partir de cada um dos 21 pulsos, assim como, a evolução da média cumulativa e o dobro do desvio padrão cumulativo ( $2 \cdot \sigma$ ). De referir que a média e o desvio padrão cumulativos foram calculados em ordem inversa ao obtido experimentalmente.

**Tabela 4.8** – Valores relativos à experiência de calibração do canal 2 que testa o efeito da utilização de vários níveis de potência: parâmetros associados ao pulso elétrico fornecido, resultados da integração, resultados da constante de calibração em cada pulso e respetiva média e incerteza, representada por  $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$  ( $R_{\text{ins}} = 50.72 \Omega$  – resultados em ordem inversa à ordem cronológica)

Experiência	pico	$\frac{t}{s}$	$\frac{I}{\text{mA}}$	$\frac{Q}{\text{mJ}}$	$\frac{A}{\mu\text{V} \cdot \text{s}}$	$\frac{\varepsilon}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$
P2.3	1	20.98	5.9259	- 37.367	14912.3	2.506
	2	20.57	5.9257	- 36.635	14628.5	2.504
	3	20.27	5.9255	- 36.098	14413.0	2.505
	4	20.26	5.9253	- 36.077	14408.8	2.504
	5	28.08	5.9250	- 49.998	19941.0	2.507
	6	20.33	5.9248	- 36.196	14455.7	2.504
	7	20.45	5.9244	- 36.405	14546.3	2.503
$\varepsilon = (2.505 \pm 0.001) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$						
P2.2	8	19.88	3.9612	- 15.822	6320.2	2.503
	9	20.99	3.9612	- 16.705	6687.9	2.498
	10	20.99	3.9612	- 16.705	6656.6	2.510
	11	21.00	3.9612	- 16.712	6690.2	2.498
	12	20.49	3.9612	- 16.307	6513.7	2.504
	13	20.37	3.9612	- 16.212	6443.0	2.516
	14	21.03	3.9613	- 16.737	6681.7	2.505
$\varepsilon = (2.505 \pm 0.005) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$						
P2.1	15	20.31	1.9955	- 4.102	1648.0	2.489
	16	20.82	1.9955	- 4.205	1681.2	2.501
	17	20.26	1.9956	- 4.092	1632.6	2.507
	18	20.67	1.9956	- 4.175	1683.2	-
	19	20.08	1.9956	- 4.056	1608.5	-
	20	20.31	1.9956	- 4.102	1633.1	2.512
	21	20.32	1.9956	- 4.104	1640.5	2.502
$\varepsilon = (2.502 \pm 0.006) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$						



**Figura 4.12** – Representação (I) das médias das constantes de calibração obtidas para cada nível de potência e (II) da constante de calibração obtida em cada um dos picos ● (outliers a ●) de calibração elétrica do canal 2 e da média cumulativa (linha tracejada e ●). As barras de erro representam o desvio padrão amostral cumulativo ( $2\cdot\sigma$ ) e a linha pontilhada representada acima e abaixo da média cumulativa assinala o intervalo de incerteza do valor médio final ( $2\cdot\sigma\cdot n^{-1/2}$ ).

### 4.2.4.2. Variação da Duração do Pulso Elétrico

Para estudar o efeito da duração do pulso elétrico na constante de calibração foram realizadas 30 experiências. Estes pulsos foram efetuados com corrente elétrica de intensidade aproximadamente constante (2 mA), tendo-se variado a duração do pulso (20, 50 e 100 s). Os dados relativos a estes pulsos (duração e intensidade de corrente), o calor gerado no calorímetro, as áreas dos picos obtidos e o resultado do cálculo da constante de calibração são apresentados na tabela 4.9. São também apresentadas nesta tabela e representadas na figura 4.13 (I) as médias das constantes de calibração obtidas para os pulsos de aproximadamente 20, 50 e 100s.

Ainda na figura 4.13, em (II), são representadas as constantes de calibração calculadas a partir de cada um dos 30 pulsos, assim como, a evolução da média cumulativa e o dobro do desvio padrão cumulativo ( $2 \cdot \sigma$ ). De referir que, tal como anteriormente, a média e o desvio padrão cumulativos foram calculados em ordem inversa ao obtido experimentalmente.

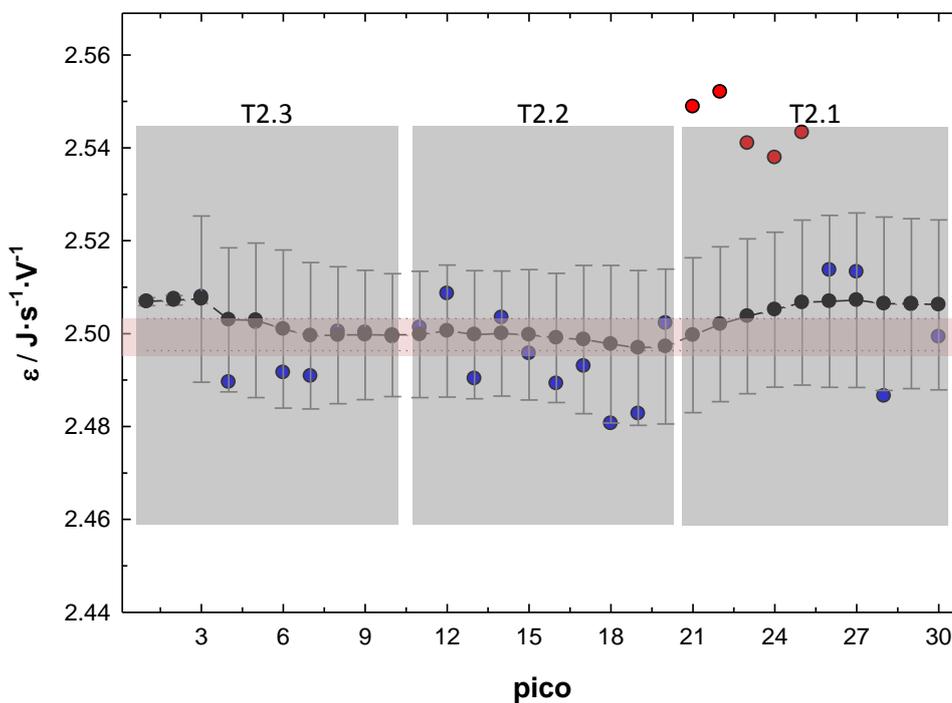
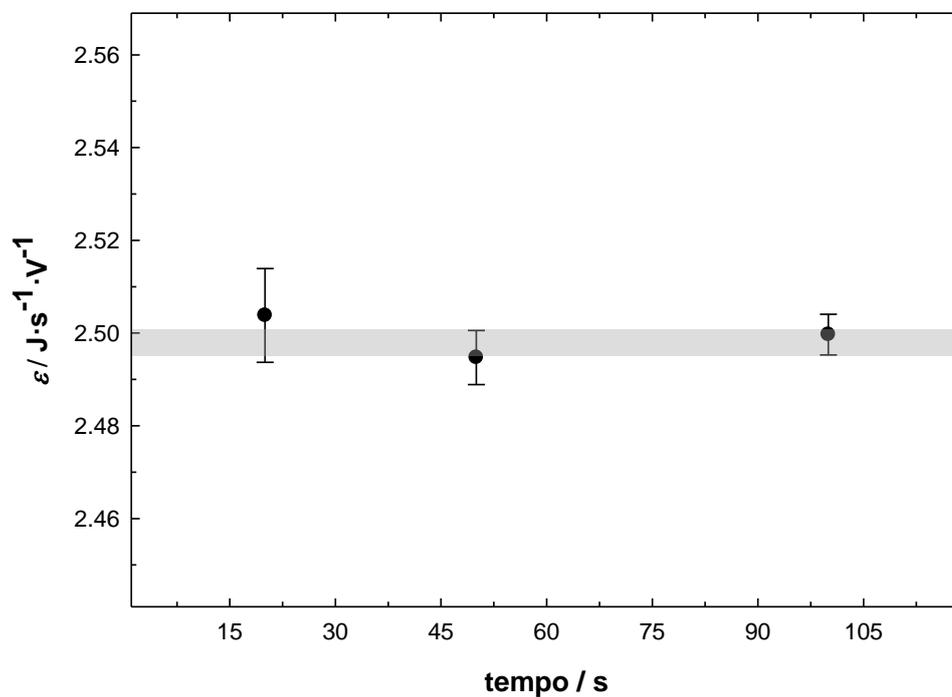
**Tabela 4.9** – Valores relativos à experiência de calibração do canal 2 que testa o efeito da duração do pulso elétrico: parâmetros associados ao pulso elétrico fornecido, resultados da integração, resultados da constante de calibração em cada pulso e respetiva média e incerteza, representada por  $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$  ( $R_{ms} = 50.64 \Omega$  – resultados em ordem inversa à ordem cronológica)

Experiência	pico	$\frac{t}{s}$	$\frac{I}{mA}$	$\frac{Q}{mJ}$	$\frac{A}{\mu V \cdot s}$	$\frac{\epsilon}{J \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}}$
T2.3	1	100.29	1.9901	- 20.114	8023.5	2.507
	2	100.23	1.9902	- 20.104	8017.6	2.507
	3	99.82	1.9903	- 20.024	7984.3	2.508
	4	100.15	1.9905	- 20.094	8071.4	2.490
	5	100.55	1.9906	- 20.176	8062.7	2.502
	6	100.26	1.9908	- 20.122	8076.0	2.492
	7	100.23	1.9912	- 20.124	8079.3	2.491
	8	102.64	1.9916	- 20.616	8245.0	2.500
	9	99.79	1.9921	- 20.054	8020.9	2.500
	10	100.12	1.9929	- 20.137	8056.8	2.499

$$\epsilon = (2.500 \pm 0.004) J \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$$

**Tabela 4.9 (continuação)** – Valores relativos à experiência de calibração do canal 2 que testa o efeito da duração do pulso elétrico: parâmetros associados ao pulso elétrico fornecido, resultados da integração, resultados da constante de calibração em cada pulso e respetiva média e incerteza, representada por  $2 \cdot \sigma \cdot n^{-1/2}$  ( $R_{\text{ins}} = 50.64 \Omega$  – resultados em ordem inversa à ordem cronológica)

Experiência	pico	$\frac{t}{s}$	$\frac{I}{\text{mA}}$	$\frac{Q}{\text{mJ}}$	$\frac{A}{\mu\text{V} \cdot \text{s}}$	$\frac{\varepsilon}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$
T2.2	11	50.41	1.9934	- 10.144	4055.4	2.501
	12	50.33	1.9936	- 10.130	4038.0	2.509
	13	50.27	1.9938	- 10.120	4063.7	2.490
	14	50.16	1.9939	- 10.099	4033.8	2.503
	15	50.25	1.9941	- 10.119	4054.4	2.496
	16	50.20	1.9942	- 10.110	4061.3	2.489
	17	53.76	1.9944	- 10.829	4343.6	2.493
	18	49.95	1.9945	- 10.062	4056.3	2.481
	19	50.20	1.9947	- 10.115	4074.0	2.483
	20	50.19	1.9949	- 10.115	4042.2	2.502
$\varepsilon = (2.495 \pm 0.006) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$						
T2.1	21	20.46	1.9950	- 4.124	1617.9	-
	22	20.85	1.9951	- 4.203	1646.8	-
	23	19.89	1.9952	- 4.010	1578.0	-
	24	20.21	1.9954	- 4.075	1605.6	-
	25	20.93	1.9956	- 4.221	1659.6	-
	26	21.60	1.9957	- 4.357	1733.1	2.514
	27	19.93	1.9959	- 4.020	1599.7	2.513
	28	19.61	1.9962	- 3.957	1591.4	2.487
	29	20.32	1.9967	- 4.102	1636.9	2.506
	30	20.23	1.9971	- 4.086	1634.8	2.499
$\varepsilon = (2.504 \pm 0.010) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$						



**Figura 4.13** – Representação (I) das médias das constantes de calibração obtidas para durações de pulso diferentes e (II) da constante de calibração obtida em cada um dos picos ● (outliers a ●) de calibração elétrica do canal 2 e da média cumulativa (linha tracejada e ●). As barras de erro representam o desvio padrão amostral cumulativo ( $2\cdot\sigma$ ) e a linha pontuada representada acima e abaixo da média cumulativa assinala o intervalo de incerteza do valor médio final ( $2\cdot\sigma\cdot n^{-1/2}$ ).

### 4.2.5. Resultados Finais da Calibração Elétrica

O resultado final da constante de calibração obtida para o Canal 1 e 2 (tabela 4.10) foi calculado a partir da média ponderada no inverso do intervalo de confiança das várias experiências realizadas para cada canal, visto que, conforme será discutido no ponto 4.2.6, os vários resultados obtidos demonstram não haver um efeito estatisticamente significativo dos níveis de potência ou da duração do pulso elétrico utilizados.

**Tabela 4.10** – Quadro resumo das constantes de calibração obtidas em cada experiência e da constante de calibração final para o canal 1 e 2

Canal	Experiência	$\frac{\mathcal{E}_{(i)}}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$	$\frac{\mathcal{E}_{\text{final}}}{\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$
1	P1.1	5.254 ± 0.018	5.266 ± 0.015
	P1.2	5.248 ± 0.004	
	P1.3	5.249 ± 0.003	
	T1.1	5.274 ± 0.018	
	T1.2	5.271 ± 0.009	
	T1.3	5.281 ± 0.009	
2	P2.1	2.502 ± 0.006	2.502 ± 0.007
	P2.2	2.505 ± 0.005	
	P2.3	2.505 ± 0.001	
	T2.1	2.504 ± 0.010	
	T2.2	2.495 ± 0.006	
	T2.3	2.500 ± 0.004	

#### 4.2.6. Comentário aos Resultados da Calibração Elétrica

Os resultados apresentados nos pontos anteriores mostram que as constantes de calibração obtidas, quer com diferentes níveis de potência, quer com pulsos de duração diferente, não apresentam diferenças estatisticamente significativas, num intervalo de confiança de 95%. Assim sendo, não é possível afirmar que exista um efeito da variação de energia na constante de calibração.

Contudo, é visível nas várias figuras apresentadas (4.9, 4.10, 4.12, 4.13) que o desvio padrão associado às energias mais baixas é maior do que no caso de energias mais altas. Esta maior dispersão de resultados salienta-se não só no desvio padrão, mas, particularmente, pelo aparecimento de *outliers* nas zonas de mais baixa energia. A verificação de uma relação direta entre energias mais baixas e a variância dos resultados vem fundamentar as questões levantadas no método da calibração química.

O teste da variação da duração do pulso elétrico foi importante, não só para testar a dependência / independência da constante de calibração com a energia utilizada mas, em particular, para testar também o efeito do tempo. O conhecimento do efeito da duração da libertação de calor no calorímetro na constante de calibração é importante porque, no caso da adição de álcoois aos líquidos iónicos, desconhece-se o tempo necessário à sua solubilização.

Visto que a variação de tempo utilizada neste teste vai dos 20 aos 100 s e que não se verificaram diferenças estatisticamente significativas nos resultados das constantes de calibração obtidas, considera-se que a duração da libertação de calor dentro do calorímetro não será crítica para a obtenção de resultados exatos, pelo menos, na gama testada. Assim, assume-se que o tempo da solubilização do álcool no líquido iónico também não será relevante para os resultados obtidos e discutidos mais à frente, nesta dissertação.

### 4.3. Ensaio Teste

Com o objetivo de avaliar o desempenho do sistema calorimétrico e a qualidade das calibrações realizadas, efetuou-se um ensaio teste que consistiu na medição da entalpia de mistura do 1-propanol em água a 298.15 K, explorando a variação da entalpia parcial molar de excesso de 1-propanol ( $\Delta H_m^E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) com a fração molar de álcool, fazendo medições em pequenos incrementos até um valor de fração molar de 0.1.

A curva da entalpia parcial molar de excesso de 1-propanol em água foi comparada com os resultados obtidos por Steven H. Tanaka e colaboradores<sup>31</sup>. Paralelamente, a partir da extrapolação para a diluição infinita, obtiveram-se os resultados da entalpia de solução molar a diluição infinita ( $\overline{H}_2^{E,\infty} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de 1-propanol em água, tendo os resultados sido comparados com o resultado proposto por Wadsö e seus colaboradores<sup>32</sup>.

A determinação dos valores de entalpia parcial molar de excesso do 1-propanol na região de fração molar de 1-propanol / água 0.0 a 0.1 permitiu o varrimento de vários níveis de energia, conforme se mostra na figura 4.14 (pela variação do sinal do fluxo de calor nos vários picos obtidos).

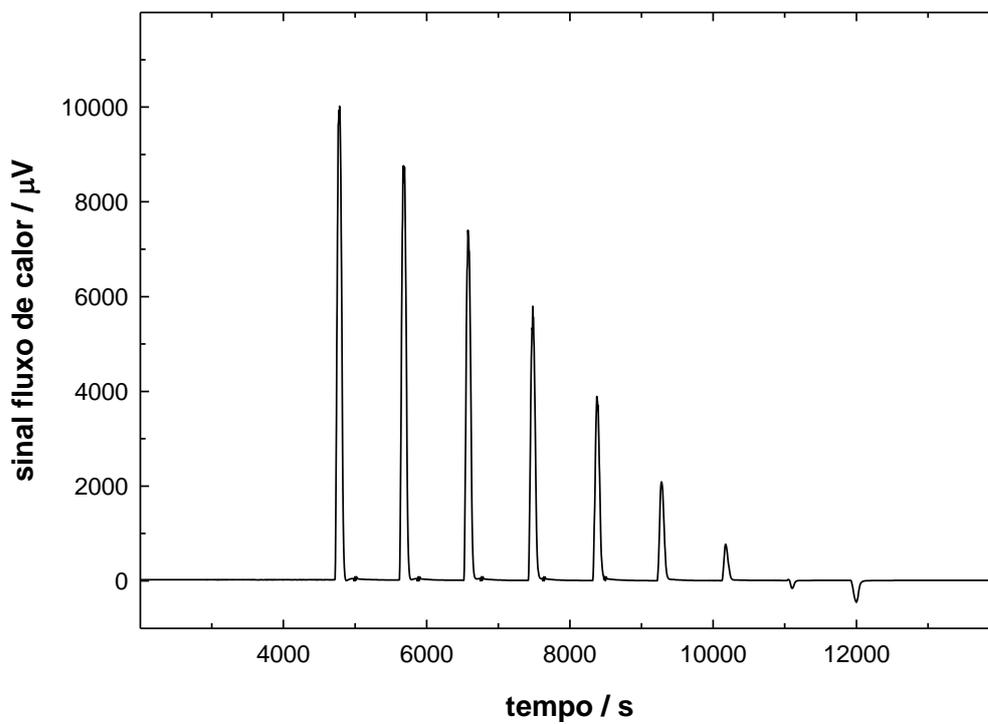


Figura 4.14 – Resultados corrigidos de uma das experiências efetuadas no ensaio teste ao calorímetro.

Com base nos resultados de experiências como a representada na figura 4.14, fez-se a integração dos vários picos obtidos conforme a metodologia explicada no ponto 3.2 – resultados nas tabelas 4.11 e 4.13. A partir das áreas ( $A / \mu V \cdot s$ ) obtidas foi calculado (equação 4.7) o calor associado a cada injeção utilizando-se as constantes de calibração ( $\varepsilon / J \cdot s^{-1} \cdot \mu V^{-1}$ ) obtidas pelos métodos químico e elétrico; e a partir destes resultados calculou-se a entalpia parcial molar de excesso ( $\Delta H_m^E / kJ \cdot mol^{-1}$ ) para uma dada fração molar (equação 4.8) (resultados nas tabelas 4.11 e 4.13).

$$Q = -A \cdot \varepsilon \quad 4.7$$

$$\Delta H_m^E = \frac{Q}{10^3 \cdot n_{\text{prop injetado}}} \quad 4.8$$

Os valores obtidos da entalpia parcial molar de excesso de 1-propanol são representados nas figuras 4.15 e 4.16 em função da fração molar média de 1-propanol e comparados com os valores existentes na literatura<sup>31</sup>. Os resultados obtidos foram ajustados a um polinómio de quarto grau (equação 4.9 – sendo que  $\chi$  representa a fração molar média de 1-propanol) com o objetivo de se obter, por extrapolação, a entalpia de solução molar de 1-propanol em água a diluição infinita (tabelas 4.12 e 4.14).

$$\Delta H_m^E = a \cdot \chi^4 + b \cdot \chi^3 + c \cdot \chi^2 + d \cdot \chi + e \quad 4.9$$

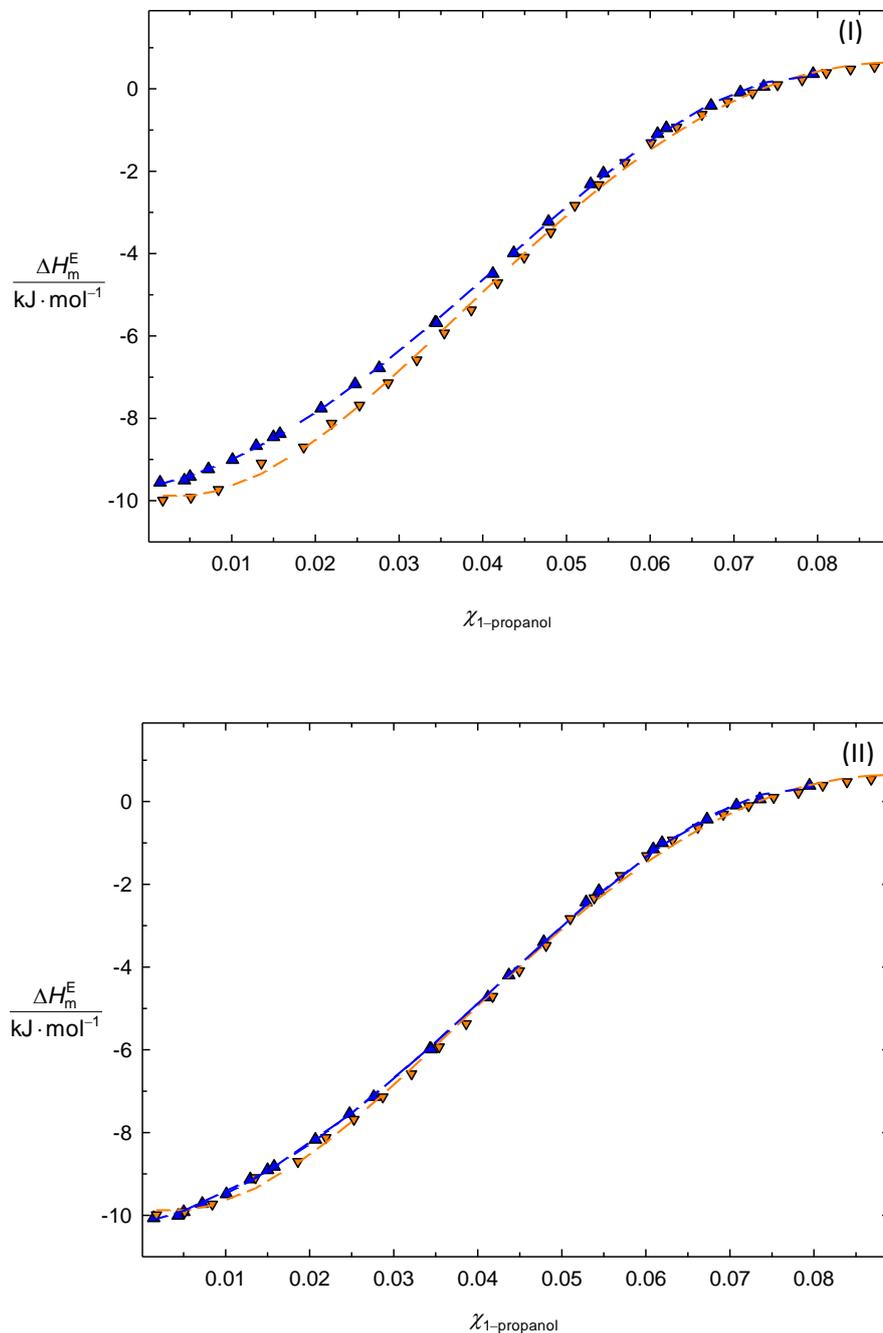
Nos pontos seguintes (4.3.1 e 4.3.2) serão apresentados os resultados relativos aos ensaios teste realizados para cada um dos canais calorimétricos.

### 4.3.1. Resultados do Ensaio Teste no Canal 1

Nas tabelas 4.11, 4.12 e figura 4.15 estão sumariados os resultados relativos ao ensaio teste realizado no canal 1. Na tabela 4.11 são apresentadas as áreas relativas aos picos calorimétricos obtidos, o calor associado a cada adição de 1-propanol e a respetiva entalpia parcial molar de excesso. Os valores relativos ao calor associado e à entalpia parcial molar de excesso foram calculados utilizando-se a constante de calibração obtida pelos métodos químico e elétrico. Na figura 4.15 são comparados os valores obtidos no canal 1 para a entalpia parcial molar de excesso com valores existentes na literatura<sup>31</sup>. Na tabela 4.12 são apresentados os resultados relativos à entalpia parcial molar de excesso a diluição infinita obtidos e o valor proposto na literatura<sup>32</sup> (entalpia molar de solução padrão a diluição infinita).

**Tabela 4.11** – Quadro resumo dos resultados experimentais obtidos para a entalpia parcial molar de excesso de 1-propanol no canal 1

$\frac{10^3 \cdot n_{injprop}}{\text{mol}}$	$\chi_{1\text{-propanol}}$	$\frac{A}{\mu V \cdot s}$	Calibração Química		Calibração Elétrica	
			$\varepsilon = (5.002 \pm 0.030) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$		$\varepsilon = (5.266 \pm 0.015) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	
			$\frac{Q}{\text{J}}$	$\frac{\Delta H_m^E}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{Q}{\text{J}}$	$\frac{\Delta H_m^E}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
0.3894	0.00503	733558	- 3.669	- 9.42	- 3.863	- 9.92
0.3894	0.01499	658522	- 3.294	- 8.46	- 3.468	- 8.90
0.3894	0.02475	558259	- 2.792	- 7.17	- 2.940	- 7.55
0.3894	0.03432	441632	- 2.209	- 5.67	- 2.326	- 5.97
0.3894	0.04370	310480	- 1.553	- 3.99	- 1.635	- 4.20
0.3894	0.05290	179892	- 0.900	- 2.31	- 0.947	- 2.43
0.3894	0.06193	73959	- 0.370	- 0.95	- 0.389	- 1.00
0.3894	0.07079	6564	- 0.033	- 0.08	- 0.035	- 0.09
0.3894	0.07948	- 28585	0.143	0.37	0.151	0.39
0.1113	0.00145	212698	- 1.064	- 9.56	- 1.120	- 10.07
0.1113	0.00435	211504	- 1.058	- 9.51	- 1.114	- 10.01
0.1113	0.00723	205429	- 1.028	- 9.23	- 1.082	- 9.72
0.1113	0.01010	200468	- 1.003	- 9.01	- 1.056	- 9.49
0.1113	0.01294	192870	- 0.965	- 8.67	- 1.016	- 9.13
0.2782	0.01578	186441	- 0.933	- 8.38	- 0.982	- 8.82
0.2782	0.02068	431528	- 2.159	- 7.76	- 2.272	- 8.17
0.2782	0.02762	377155	- 1.887	- 6.78	- 1.986	- 7.14
0.2782	0.03446	316142	- 1.581	- 5.68	- 1.665	- 5.98
0.2782	0.04121	249758	- 1.249	- 4.49	- 1.315	- 4.73
0.2782	0.04786	179304	- 0.897	- 3.22	- 0.944	- 3.39
0.2782	0.05442	113973	- 0.570	- 2.05	- 0.600	- 2.16
0.2782	0.06089	60689	- 0.304	- 1.09	- 0.320	- 1.15
0.2782	0.06727	22622	- 0.113	- 0.41	- 0.119	- 0.43
0.2782	0.07357	- 3051	0.015	0.05	0.016	0.06



**Figura 4.15** – Representação da entalpia parcial molar de excesso de 1-propanol obtida experimentalmente  $\blacktriangle$  no canal 1 (I – utilizando a constante de calibração obtida a partir da calibração química; II – a partir da calibração elétrica) e resultados existentes na literatura<sup>[2]</sup>  $\blacktriangledown$  em função da fração molar de 1-propanol. Dados de ajuste: literatura a = 276386; b = - 84502; c = 7196.8; d = - 48.514; e = - 9.8113; experimental (I) a = - 173315; b = - 6016.2; c = 2641.9; d = 40.688; e = - 9.6674; experimental (II) a = - 182462; b = - 6333.8; c = 2781.3; d = 42.835; e = - 10.178; (valores em  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

**Tabela 4.12** – Quadro resumo do valor recomendado na literatura para a entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-propanol e resultados experimentais, relativos à entalpia parcial molar de excesso a diluição infinita, obtidos no canal 1 utilizando a calibração química e elétrica

	$\frac{\overline{H}_2^{E,\infty}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Literatura <sup>32</sup>	$-10.16 \pm 0.02$
Experimental – calibração química	$-9.667 \pm 0.047$
Experimental – calibração elétrica	$-10.178 \pm 0.049$

### 4.3.2. Resultados do Ensaio Teste no Canal 2

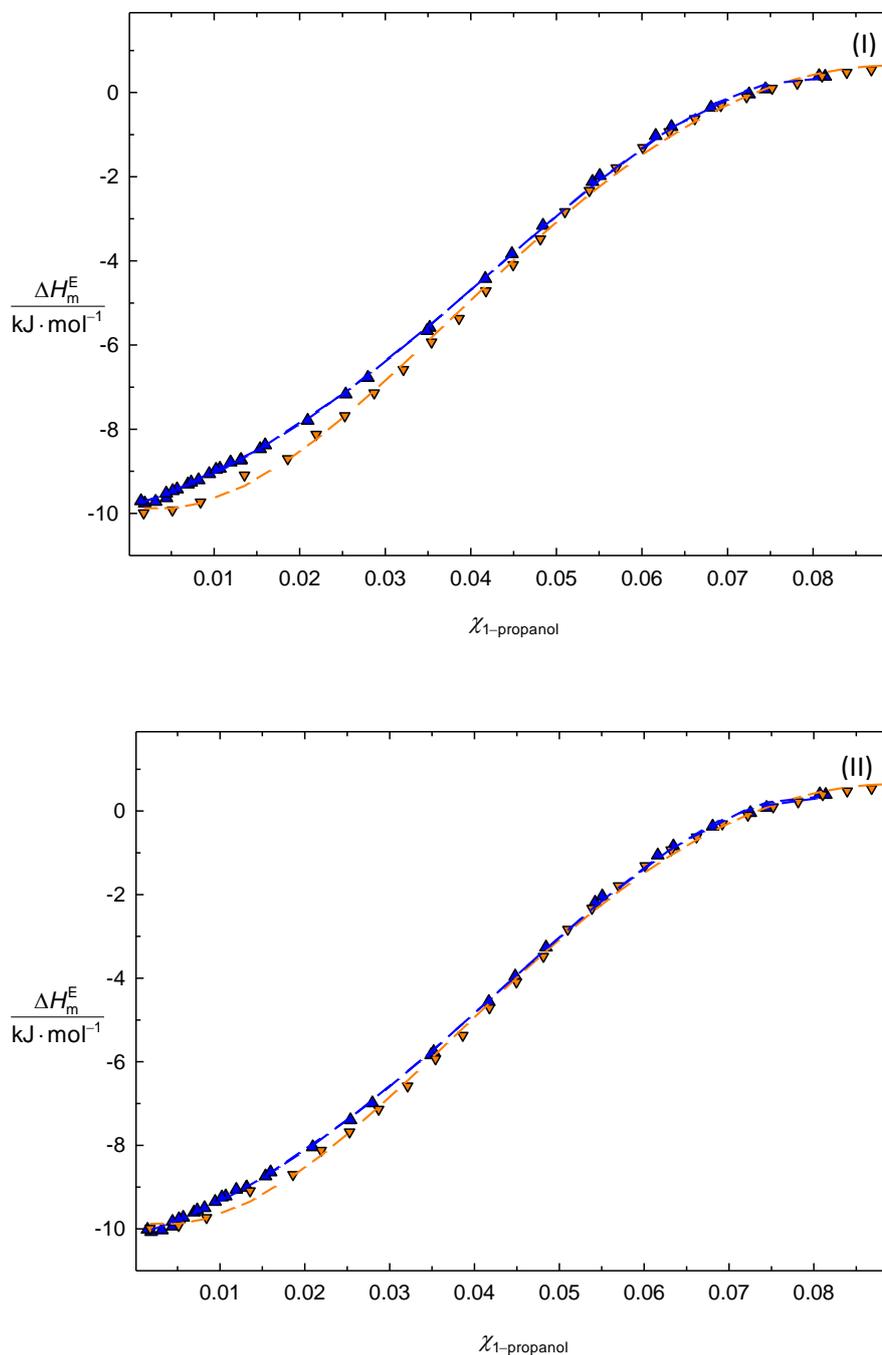
Nas tabela 4.13, 4.14 e figura 4.16 estão sumariados os resultados relativos ao ensaio teste realizado no canal 2, de forma análoga ao canal 1.

**Tabela 4.13** – Quadro resumo dos resultados experimentais obtidos para a entalpia parcial molar de excesso de 1-propanol no canal 2

$\frac{10^3 \cdot n_{\text{injprop}}}{\text{mol}}$	$\chi_{1\text{-propanol}}$	$\frac{A}{\mu\text{V} \cdot \text{s}}$	Calibração Química		Calibração Elétrica	
			$\mathcal{E} = (2.431 \pm 0.024) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	$\mathcal{E} = (2.502 \pm 0.007) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$		
			$\frac{Q}{\text{J}}$	$\frac{\Delta H_m^E}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{Q}{\text{J}}$	$\frac{\Delta H_m^E}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
0.0553	0.00190	222084	-0.553	-9.76	-0.556	-10.05
0.0553	0.00316	221228	-0.540	-9.73	-0.554	-10.01
0.0553	0.00442	219223	-0.538	-9.64	-0.548	-9.92
0.0553	0.00568	214536	-0.533	-9.43	-0.537	-9.71
0.0553	0.00694	211876	-0.522	-9.31	-0.530	-9.59
0.0553	0.00819	209547	-0.515	-9.21	-0.524	-9.48
0.0553	0.00943	206216	-0.509	-9.07	-0.516	-9.33
0.0553	0.01068	203303	-0.501	-8.94	-0.509	-9.20
0.0553	0.01192	199881	-0.494	-8.79	-0.500	-9.04
0.0553	0.01316	198588	-0.486	-8.73	-0.497	-8.98
0.3894	0.00516	1516835	-3.687	-9.47	-3.795	-9.75

**Tabela 4.13 (continuação)** – Quadro resumo dos resultados experimentais obtidos para a entalpia parcial molar de excesso de 1-propanol no canal 2

$\frac{10^3 \cdot n_{\text{injprop}}}{\text{mol}}$	$\chi_{1\text{-propanol}}$	$\frac{A}{\mu\text{V} \cdot \text{s}}$	Calibração Química		Calibração Elétrica	
			$\varepsilon = (2.431 \pm 0.024) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$		$\varepsilon = (2.502 \pm 0.007) \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	
			$\frac{Q}{\text{J}}$	$\frac{\Delta H_m^E}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{Q}{\text{J}}$	$\frac{\Delta H_m^E}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
0.3894	0.01537	1357251	- 3.299	- 8.47	- 3.396	- 8.72
0.3894	0.02538	1148693	- 2.792	- 7.17	- 2.874	- 7.38
0.3894	0.03519	895043	- 2.176	- 5.59	- 2.239	- 5.75
0.3894	0.04480	614219	- 1.493	- 3.83	- 1.537	- 3.95
0.3894	0.05422	339581	- 0.826	- 2.12	- 0.850	- 2.18
0.3894	0.06345	130268	- 0.317	- 0.81	- 0.326	- 0.84
0.3894	0.07251	6321	- 0.015	- 0.04	- 0.016	- 0.04
0.3894	0.08140	-60628	0.147	0.38	0.152	0.39
0.1113	0.00147	444424	- 1.080	- 9.71	- 1.112	- 9.99
0.1113	0.00441	436139	- 1.060	- 9.53	- 1.091	- 9.81
0.1113	0.00732	424036	- 1.031	- 9.26	- 1.061	- 9.53
0.1113	0.01022	410191	- 0.997	- 8.96	- 1.026	- 9.22
0.1113	0.01310	400079	- 0.973	- 8.74	- 1.001	- 9.00
0.1113	0.01597	383502	- 0.932	- 8.38	- 0.960	- 8.62
0.2782	0.02094	892124	- 2.169	- 7.80	- 2.232	- 8.02
0.2782	0.02796	775643	- 1.886	- 6.78	- 1.941	- 6.98
0.2782	0.03488	648064	- 1.575	- 5.66	- 1.621	- 5.83
0.2782	0.04170	506383	- 1.231	- 4.43	- 1.267	- 4.55
0.2782	0.04843	361664	- 0.879	- 3.16	- 0.905	- 3.25
0.2782	0.05507	226220	- 0.550	- 1.98	- 0.566	- 2.03
0.2782	0.06161	117257	- 0.285	- 1.02	- 0.293	- 1.05
0.2782	0.06806	40636	- 0.099	- 0.36	- 0.102	- 0.37
0.2782	0.07443	- 9147	0.022	0.08	0.023	0.08
0.2782	0.08071	- 45139	0.110	0.39	0.113	0.41



**Figura 4.16** – Representação da entalpia parcial molar de excesso de 1-propanol obtida experimentalmente  $\blacktriangle$  no canal 2 (I – utilizando a constante de calibração obtida a partir da calibração química e II a partir da calibração elétrica) e resultados existentes na literatura<sup>[2]</sup>  $\blacktriangledown$  em função da fração molar de 1-propanol. Dados de ajuste: literatura a = 276386; b = - 84502; c = 7196.8; d = - 48.514; e = - 9.8113; experimental (I) a = - 232076; b = 6106.5; c = 1830.9; d = 60.494; e = - 9.843; experimental (II) a = - 237556; b = 6151.2; c = 1885.3; d = 62.425; e = - 10.132; (valores em  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

**Tabela 4.14** – Quadro resumo do valor recomendado na literatura para a entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-propanol e resultados experimentais, relativos à entalpia parcial molar de excesso a diluição infinita, obtidos no canal 2 utilizando a calibração química e elétrica.

	$\frac{\overline{H}_2^{E,\infty}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Literatura <sup>32</sup>	- 10.16 ± 0.02
Experimental – calibração química	- 9.843 ± 0.041
Experimental – calibração elétrica	- 10.132 ± 0.043

### 4.3.3. Comentário aos Resultados do Ensaio Teste

A partir da análise das representações 4.15 e 4.16 conclui-se que os resultados experimentais em que se utiliza a calibração elétrica reproduzem os resultados obtidos por Tanaka e colaboradores<sup>31</sup>, com exceção do intervalo de frações molares entre 0.010 e 0.035, onde parece verificar-se um pequeno desvio endotérmico. Admite-se que este desvio possa resultar de uma vaporização parcial do propanol no decorrer da experiência, dada a existência de uma fase gasosa no interior da célula. O valor da entalpia de solução molar à diluição infinita de 1-propanol extrapolado a partir dos resultados experimentais está, também, em excelente acordo com o valor proposto por Wadsö e colaboradores <sup>32</sup>.

O valor da constante de calibração química apresenta um desvio sistemático de três a cinco por cento em relação à literatura, na região de concentrações baixas. Este facto pode ser atribuído à variabilidade associada aos baixos valores de energia envolvidos na calibração química, que pode ter conduzido a um desvio sistemático para valores mais baixos. Não é de descartar, no entanto, que existam outras razões metodológicas, desconhecidas, que justifiquem este desvio sistemático.

O ensaio teste escolhido envolve níveis de potência e energia variáveis de forma quase contínua, desde um processo exotérmico (reação exotérmica, até 4 J), até uma região que envolve processos endotérmicos. É de destacar que os valores de energia e potência envolvidos neste teste varrem os valores envolvidos nos processos de solução de água/álcoois em líquidos iónicos e, por isso mesmo, este ensaio teste é considerado adequado para testar a metodologia usada na medição das entalpias de solução de álcoois e água em líquidos iónicos.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Metodologia Utilizada

A entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de quatro sondas moleculares em líquidos iônicos foram medidas por microcalorimetria de titulação isotérmica. Para tal, foi medido o calor de solução-reação envolvido na mistura de pequenas quantidades de álcoois e água em diferentes amostras de líquido iónico.

No caso das entalpias molares de solução de álcoois em LIs foram efetuadas 7 injeções de 1.6  $\mu\text{L}$  em 900  $\mu\text{L}$  de LI. As pequenas quantidades injetadas permitiram que o sistema se mantivesse em condições próximas da diluição infinita, podendo os valores da entalpia molar de solução padrão a diluição infinita ser calculados a partir da extrapolação linear dos resultados obtidos ou, a partir da média das injeções efetuadas no caso de não se verificar uma dependência da entalpia de solução com o aumento de concentração (tal como foi verificado para o caso do estudo das entalpias de solução dos álcoois em LIs). No caso da determinação da entalpia molar de solução padrão da água em LIs a diluição infinita, foram efetuadas 14 injeções de 0.8  $\mu\text{L}$  de água em  $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ . Devido à menor solubilidade da água em LI e em especial a uma cinética de solução mais lenta foi necessário diminuir o volume por injeção e aumentar a velocidade de agitação. No caso da água verificou-se a existência de uma dependência da entalpia molar de solução com a concentração de água. O valor de entalpia molar de solução padrão da água em  $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$  a diluição infinita foi determinado por extrapolação linear dos resultados para concentração nula.

A lista dos líquidos iónicos estudados é apresentada na secção 2.1. A sua caracterização e purificação está descrita no capítulo 2.

Devido às características especiais dos líquidos iónicos (higroscopicidade, viscosidade e tensão superficial), a medição da entalpia molar de solução padrão a diluição infinita nestes sistemas obrigou à implementação / alteração / adaptação de procedimentos na metodologia experimental de ITC:

- purga com  $\text{N}_2$  (g) seco do vaso calorimétrico, do agitador, do tubo do eixo de agitação e de injeção de forma a evitar a contaminação da amostra de LI com água e dióxido de carbono;
- ultrasonificação do vaso calorimétrico com a amostra de LI antes de a célula ser colocada no canal calorimétrico para eliminar as bolhas de ar

aprisionadas no seio do líquido iônico aquando do enchimento do vaso calorimétrico. A importância deste procedimento está relacionada com a viscosidade e tensão superficial dos LIs;

- desenho e instalação de um novo sistema de fecho do tubo de injeção para minorar a contaminação do canal com água / dióxido de carbono.

As experiências foram realizadas em modo lento (intervalo entre injeções suficiente para permitir que se dê a estabilização da linha de base no fim de cada injeção). Os resultados foram, no entanto, corrigidos em relação à constante de tempo, utilizando-se a equação de Tian, de forma a manter o procedimento de análise de dados em conformidade com as experiências de calibração.

## 5.2. Resultados Experimentais

Neste trabalho foi determinada a entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de quatro sondas moleculares em líquidos iônicos. Nas tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 são apresentados os resultados obtidos para cada uma das experiências independentes realizadas (por ordem, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol e água) para os vários LIs estudados. Nestas tabelas, é apresentado o número de injeções considerado em cada experiência (# Inj.), os valores de entalpia molar de solução padrão a diluição infinita obtidos em cada experiência ( $\Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty}(i)$  /  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e a média pesada destes valores ( $\langle \Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty} \rangle$  /  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

A entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de um determinado composto é calculada pela seguinte equação,

$$\Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty}(i) = \frac{A \times \varepsilon \times MM}{\rho \times V_{\text{inj}}} \quad 5.1$$

sendo que,  $A$  é a área média dos picos de cada experiência ( $A$  /  $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ),  $\varepsilon$  é a constante de calibração ( $\varepsilon$  /  $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\mu\text{V}^{-1}$ ),  $MM$  é a massa molar ( $MM$  /  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) do composto em estudo,  $V_{\text{inj}}$  é o volume injetado ( $V_{\text{inj}}$  /  $\mu\text{L}$ ) e  $\rho$  é a sua densidade ( $\rho$  /  $\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ ). A média pesada das várias experiências efetuadas, assim como a incerteza a ela associada, é calculada tendo em conta o número de injeções considerado em cada experiência.

Nas secções seguintes deste capítulo são apresentados e discutidos os resultados relativos à entalpia molar de solução / solvatação padrão a diluição infinita

das sondas moleculares nos LIs. Os resultados estão divididos e organizados de acordo com a estratégia inicial de estudar: o tamanho de cadeia alquílica do catião, efeito da natureza do catião e efeito da natureza do anião.

**Tabela 5.1** – Quadro resumo dos resultados experimentais relativos à entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-propanol em líquidos iónicos à temperatura de 298.15 K

LI	Exp (i).	# Inj.	$\frac{\Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty}(i)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\langle \Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty} \rangle}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	1	7	8.30 ± 0.17	8.33 ± 0.17
	2	7	8.36 ± 0.17	
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	1	7	7.82 ± 0.16	7.91 ± 0.23
	2	6	7.83 ± 0.31	
	3	6	7.83 ± 0.16	
	4 <sup>(a)</sup>	6	8.21 ± 0.16	
	5 <sup>(a)</sup>	7	7.88 ± 0.32	
[C <sub>4</sub> py][NTf <sub>2</sub> ]	1	7	8.47 ± 0.25	8.56 ± 0.26
	2	7	8.55 ± 0.26	
	3	7	8.65 ± 0.26	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pip][NTf <sub>2</sub> ]	1	7	8.69 ± 0.26	8.70 ± 0.26
	2	7	8.72 ± 0.26	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr][NTf <sub>2</sub> ]	1	6	8.55 ± 0.26	8.57 ± 0.26
	2	6	8.61 ± 0.26	
	3	6	8.55 ± 0.26	
[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	1	7	9.73 ± 0.19	9.67 ± 0.19
	2	7	9.61 ± 0.19	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	1	7	11.06 ± 0.22	11.02 ± 0.22
	2	7	10.98 ± 0.22	

(a) – experiências efetuadas com outra amostra de [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>].

**Tabela 5.1 (continuação)** – Quadro resumo dos resultados experimentais relativos à entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-propanol em líquidos iônicos à temperatura de 298.15 K

LI	Exp (i).	# Inj.	$\frac{\Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty} (i)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\langle \frac{\Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \rangle$
[C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	1	7	10.59 ± 0.17	10.64 ± 0.15
	2	7	10.70 ± 0.12	
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	1	5	10.49 ± 0.21	10.50 ± 0.21
	2	7	10.50 ± 0.21	
[C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	1	7	10.27 ± 0.16	10.24 ± 0.38
	2	7	10.21 ± 0.51	
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	1	7	10.10 ± 0.40	10.15 ± 0.36
	2	7	10.21 ± 0.31	
[C <sub>9</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	1	7	9.66 ± 0.39	9.90 ± 0.35
	2	7	10.15 ± 0.30	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr][FAP]	1	7	12.64 ± 0.83	12.48 ± 0.81
	2	7	12.32 ± 0.79	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][FAP]	1	6	10.30 ± 0.36	10.78 ± 0.42
	2	7	10.87 ± 0.40	
	3	7	11.09 ± 0.49	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][DCA]	1	7	2.817 ± 0.039	2.800 ± 0.032
	2	6	2.780 ± 0.019	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][TFA]	1	7	- 0.4132 ± 0.0070	- 0.4197 ± 0.0071
	2	6	- 0.4273 ± 0.0073	

(a) – experiências efetuadas com outra amostra de [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>].

**Tabela 5.2** – Quadro resumo dos resultados experimentais relativos à entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-butanol em líquidos iónicos à temperatura de 298.15 K

LI	Exp (i).	# Inj.	$\frac{\Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty}(i)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\langle \frac{\Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \rangle$
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	1	7	8.88 ± 0.18	8.89 ± 0.18
	2	7	8.90 ± 0.18	
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	1	7	8.26 ± 0.17	8.16 ± 0.16
	2	6	8.05 ± 0.16	

**Tabela 5.3** – Quadro resumo dos resultados experimentais relativos à entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-pentanol em líquidos iónicos à temperatura de 298.15 K

LI	Exp (i).	# Inj.	$\frac{\Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty}(i)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\langle \frac{\Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \rangle$
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	1	7	9.14 ± 0.18	9.24 ± 0.18
	2	7	9.33 ± 0.19	
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	1	7	8.58 ± 0.17	8.55 ± 0.17
	2	6	8.52 ± 0.17	

**Tabela 5.4** – Quadro resumo dos resultados experimentais relativos à entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de água no líquido iónico [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] à temperatura de 298.15 K

LI	Exp (i).	# Inj.	$\frac{\Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty}(i)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\langle \frac{\Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \rangle$
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	1	14	11.21 ± 0.26	11.21 ± 0.26

## 5.3. Efeito do Tamanho da Cadeia Alquílica do Catião

### 5.3.1. Série [C<sub>N-1</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>]

O efeito do tamanho da cadeia alquílica do catião na nano-estruturação dos LIs foi estudado por análise da tendência qualitativa e quantitativa da entalpia de solução e solvatação a diluição infinita de 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol ao longo da série [C<sub>N-1</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>].

O estudo sistemático da entalpia de solução molar nesta série de líquidos iônicos tinha já sido iniciado no Grupo<sup>33</sup> (antes do início dos trabalhos desta dissertação), tendo na fase inicial deste projeto sido feita uma calibração química que foi considerada inadequada e incompleta. Tal como foi demonstrado nesta dissertação, a calibração química usada não se mostrou adequada para a calibração deste calorímetro quando são estudados sistemas que envolvem valores de energia e potência muito mais elevados. Neste trabalho foi medida a entalpia molar de solução padrão a diluição infinita do 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol nos líquidos iônicos [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] e [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>]. Os dados obtidos foram comparados com os resultados anteriores<sup>33</sup>. Esta comparação e reanálise dos resultados obtidos anteriormente conduziu a uma correção sistemática baseada nos resultados mais recentes, calculados com base na calibração elétrica.

Na tabela 5.5 são apresentados os resultados de Santos e colaboradores<sup>33</sup> já corrigidos e, no caso dos compostos medidos neste trabalho, foi calculada a média entre estes e os resultados de Santos corrigidos. A partir destes resultados e com recurso a valores de entalpia de vaporização ( $\Delta^g H_m^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>34</sup> foram determinados os valores relativos à entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita, de acordo com a expressão seguinte:

$$\Delta_{\text{solv}} H_m^{0,\infty} = \Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty} - \Delta_1^g H_m^0$$

5.2

**Tabela 5.5** – Quadro resumo dos resultados relativos à entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita do 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol e água nos líquidos iónicos pertencentes à série homóloga  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$  à temperatura de 298.15 K

LI	Álcool	$\frac{\Delta_{soln} H_m^{0,\infty}}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{solv} H_m^{0,\infty}}{kJ \cdot mol^{-1}}$
$[C_2C_1im][NTf_2]$	1-propanol	$8.72 \pm 0.17^{(a)}$	$-38.73 \pm 0.17$
	1-butanol	$9.41 \pm 0.19^{(a)}$	$-42.94 \pm 0.19$
	1-pentanol	$9.86 \pm 0.20^{(a)}$	$-47.16 \pm 0.20$
$[C_3C_1im][NTf_2]$	1-propanol	$8.58 \pm 0.17^{(a)}$	$-38.87 \pm 0.17$
	1-butanol	$9.15 \pm 0.18^{(a)}$	$-43.20 \pm 0.18$
	1-pentanol	$9.44 \pm 0.19^{(a)}$	$-47.58 \pm 0.19$
$[C_4C_1im][NTf_2]$	água	$11.21 \pm 0.26$	$-32.77 \pm 0.26$
	1-propanol	$8.40 \pm 0.17^{(a)}$	
		$8.33 \pm 0.17$	
		$8.36 \pm 0.24^{(b)}$	$-39.09 \pm 0.24$
	1-butanol	$8.89 \pm 0.18^{(a)}$	
		$8.89 \pm 0.18$	
$8.89 \pm 0.25^{(b)}$		$-43.46 \pm 0.25$	
1-pentanol	$9.15 \pm 0.18^{(a)}$		
	$9.24 \pm 0.18$		
	$9.19 \pm 0.25^{(b)}$	$-47.83 \pm 0.25$	

(a) - resultados de Santos e colaboradores<sup>33</sup> corrigidos;

(b) - calculado a partir da média dos valores obtidos neste trabalho e dos valores calculados a partir dos resultados de Santos e colaboradores<sup>33</sup>.

**Tabela 5.5 (continuação)** – Quadro resumo dos resultados relativos à entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita do 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol e água nos líquidos iônicos pertencentes à série homóloga  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$  à temperatura de 298.15 K

LI	Álcool	$\frac{\Delta_{soln} H_m^{0,\infty}}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{solv} H_m^{0,\infty}}{kJ \cdot mol^{-1}}$
$[C_5C_1im][NTf_2]$	1-propanol	$8.34 \pm 0.17^{(a)}$	$-39.11 \pm 0.17$
	1-butanol	$8.70 \pm 0.17^{(a)}$	$-43.65 \pm 0.17$
	1-pentanol	$8.81 \pm 0.18^{(a)}$	$-48.21 \pm 0.18$
$[C_6C_1im][NTf_2]$	1-propanol	$8.35 \pm 0.17^{(a)}$	
		$7.91 \pm 0.23$	
		$8.13 \pm 0.29^{(b)}$	$-39.32 \pm 0.29$
$[C_6C_1im][NTf_2]$	1-butanol	$8.54 \pm 0.18^{(a)}$	
		$8.16 \pm 0.16$	
		$8.35 \pm 0.24^{(b)}$	$-44.00 \pm 0.24$
$[C_6C_1im][NTf_2]$	1-pentanol	$8.50 \pm 0.17^{(a)}$	
		$8.55 \pm 0.17$	
		$8.53 \pm 0.24^{(b)}$	$-48.49 \pm 0.24$
$[C_7C_1im][NTf_2]$	1-propanol	$8.38 \pm 0.17^{(a)}$	$-39.07 \pm 0.17$
	1-butanol	$8.45 \pm 0.17^{(a)}$	$-43.90 \pm 0.17$
	1-pentanol	$8.32 \pm 0.17^{(a)}$	$-48.70 \pm 0.17$

(a) - resultados de Santos e colaboradores<sup>33</sup> corrigidos;

(b) - calculado a partir da média dos valores obtidos neste trabalho e dos valores calculados a partir dos resultados de Santos e colaboradores<sup>33</sup>.

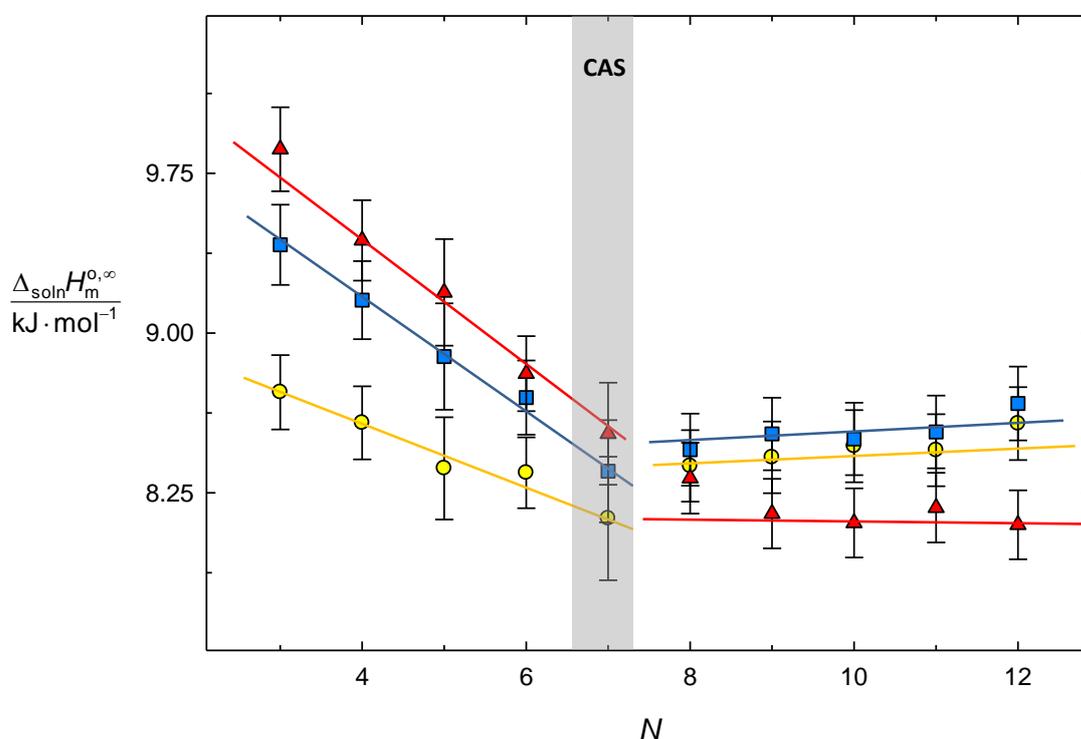
**Tabela 5.5 (continuação)** – Quadro resumo dos resultados relativos à entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita do 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol e água nos líquidos iônicos pertencentes à série homóloga  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$  à temperatura de 298.15 K

LI	Álcool	$\frac{\Delta_{soln} H_m^{0,\infty}}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{solV} H_m^{0,\infty}}{kJ \cdot mol^{-1}}$
$[C_8C_1im][NTf_2]$	1-propanol	$8.42 \pm 0.17^{(a)}$	$- 39.03 \pm 0.17$
	1-butanol	$8.53 \pm 0.17^{(a)}$	$- 43.82 \pm 0.17$
	1-pentanol	$8.15 \pm 0.16^{(a)}$	$- 48.87 \pm 0.16$
$[C_9C_1im][NTf_2]$	1-propanol	$8.47 \pm 0.17^{(a)}$	$- 38.98 \pm 0.17$
	1-butanol	$8.50 \pm 0.17^{(a)}$	$- 43.85 \pm 0.17$
	1-pentanol	$8.11 \pm 0.16^{(a)}$	$- 48.91 \pm 0.16$
$[C_{10}C_1im][NTf_2]$	1-propanol	$8.45 \pm 0.17^{(a)}$	$- 39.00 \pm 0.17$
	1-butanol	$8.54 \pm 0.17^{(a)}$	$- 43.81 \pm 0.17$
	1-pentanol	$8.18 \pm 0.16^{(a)}$	$- 48.84 \pm 0.16$
$[C_{11}C_1im][NTf_2]$	1-propanol	$8.57 \pm 0.17^{(a)}$	$- 38.88 \pm 0.17$
	1-butanol	$8.67 \pm 0.17^{(a)}$	$- 43.68 \pm 0.17$
	1-pentanol	$8.10 \pm 0.16^{(a)}$	$- 48.92 \pm 0.16$

(a) - resultados de Santos e colaboradores<sup>33</sup> corrigidos;

(b) - calculado a partir da média dos valores obtidos neste trabalho e dos valores calculados a partir dos resultados de Santos e colaboradores<sup>33</sup>.

Na figura 5.1 é representada a entalpia molar de solução padrão a diluição infinita do 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol em função do número total de carbonos da cadeia alquílica do catião. Esta representação evidencia uma diminuição gradual dos valores de entalpia, nos três álcoois estudados, relativamente ao aumento do número total de carbonos na cadeia alquílica do catião até  $N = 7$ , ou seja, até ao LI  $[C_6C_{1im}][NTf_2]$ , verificando-se a partir daí estabilização do valor de entalpia de solução. Destaca-se, ainda, o facto de a diminuição da entalpia molar de solução padrão a diluição infinita ser mais acentuada para os álcoois de cadeia mais longa.



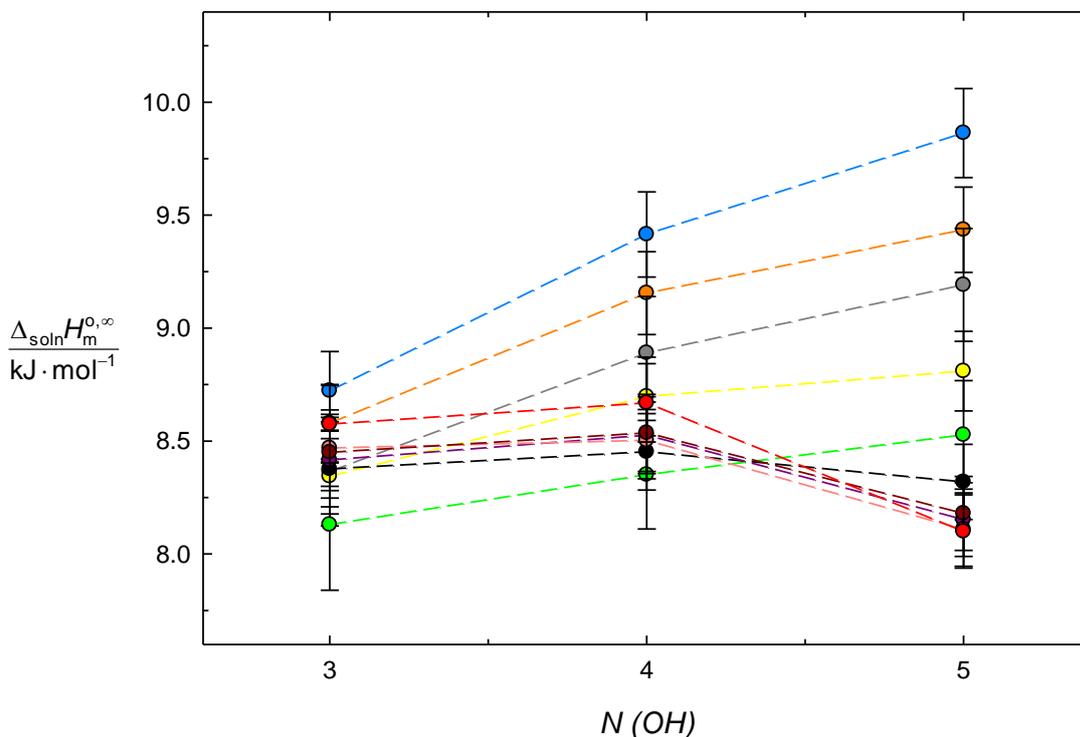
**Figura 5.1** – Representação gráfica da entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de  $\bullet$  1-propanol,  $\blacksquare$  1-butanol e  $\blacktriangle$  1-pentanol em líquidos iónicos da série homóloga  $[C_{N-1}C_{1im}][NTf_2]$  à temperatura de 298.15 K em função do número total de carbonos da cadeia alquílica do catião,  $N$ .

Tal como descrito na literatura<sup>6</sup>, o aumento da cadeia alquílica do catião leva a um aumento gradual das regiões apolares do líquido iónico, que por sua vez, força o alargamento da rede iónica. Estima-se que o alargamento da rede iónica conduza a uma estabilização da interação do álcool com o líquido iónico devido a uma diminuição da entalpia de cavitação na região polar. Esta explicação é corroborada pelo facto de a diminuição da entalpia de solução ser maior para álcoois de cadeia mais longa. O facto

de haver uma estabilização do valor de entalpia de solução após  $[C_6C_{1im}][NTf_2]$  indicia que o álcool deverá ter uma localização preferencial na zona de carga do LI.

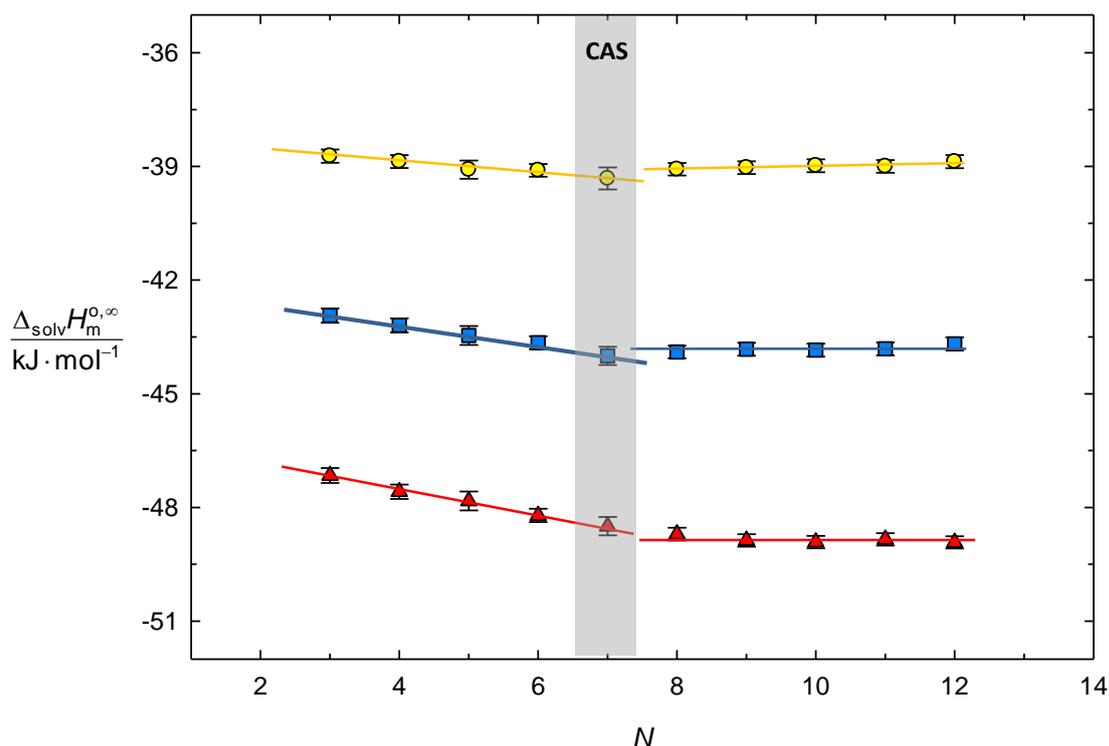
Destaca-se, ainda, que estes resultados evidenciam a existência de uma alteração de tendência (“*trendshift*”) em  $N = 7$ , líquido iónico  $[C_6C_{1im}][NTf_2]$ , o que está em conformidade com os resultados recentes da literatura<sup>12</sup> relativos à nano-estruturação dos LIs, particularmente, a existência de um tamanho crítico de cadeia alquílica (CAS) a partir do qual é intensificada a formação de domínios apolares e em que a rede iónica atinge um máximo de alargamento / estiramento.

Na figura 5.2 é feita uma representação análoga à figura anterior mas, desta vez, é feita uma projecção no tamanho da cadeia alquílica do álcool ( $N(OH)$ ) e não do catião. Nesta figura (5.2) é visível a alteração da tendência após  $[C_6C_{1im}][NTf_2]$ , parando o decréscimo dos valores de entalpia molar de solução padrão a diluição infinita (até  $[C_6C_{1im}][NTf_2]$ ), seguido de uma estabilização a partir de  $[C_6C_{1im}][NTf_2]$ .



**Figura 5.2** – Representação gráfica da entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol em líquidos iónicos da série homóloga  $[C_{N-1}C_{1im}][NTf_2]$  à temperatura de 298.15 K em função do número de carbonos da cadeia alquílica do álcool,  $N(OH)$ : ●  $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ ; ●  $[C_3C_{1im}][NTf_2]$ ; ●  $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ ; ●  $[C_5C_{1im}][NTf_2]$ ; ●  $[C_6C_{1im}][NTf_2]$ ; ●  $[C_7C_{1im}][NTf_2]$ ; ●  $[C_8C_{1im}][NTf_2]$ ; ●  $[C_9C_{1im}][NTf_2]$ ; ●  $[C_{10}C_{1im}][NTf_2]$ ; ●  $[C_{11}C_{1im}][NTf_2]$ .

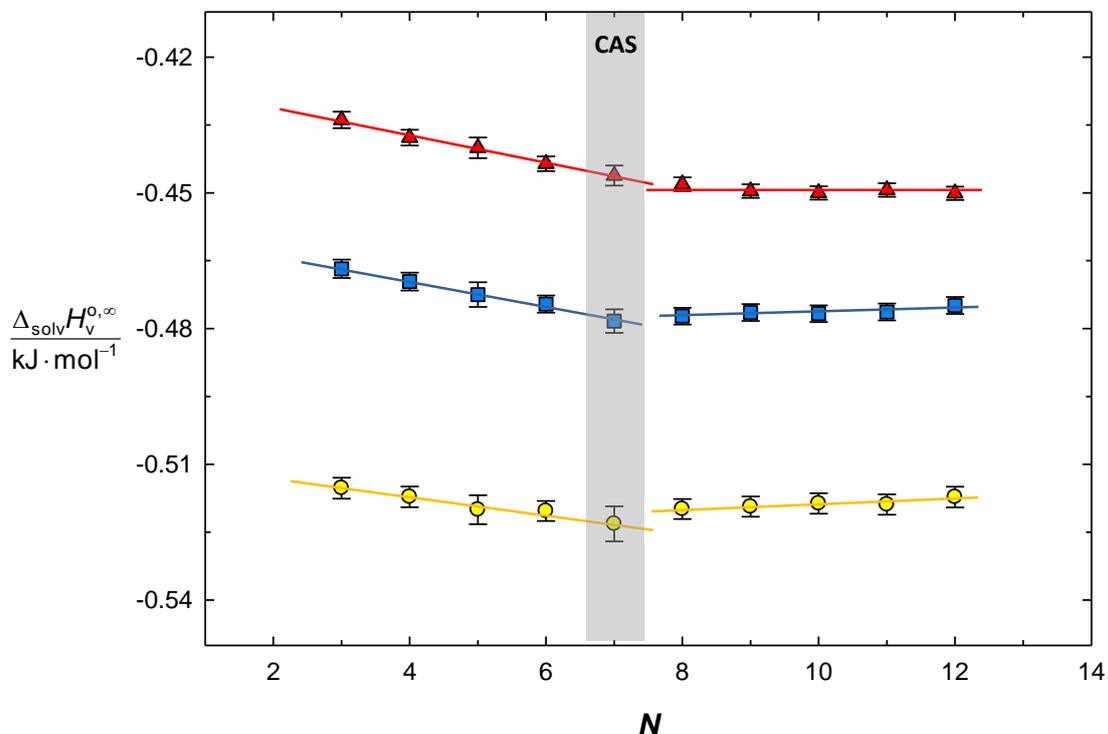
Na figura 5.3 está representada a entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita do 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol em função do número de carbonos da cadeia alquílica do catião. Esta representação assume uma forma idêntica à representação 5.1, sendo que os resultados foram deslocados pelo valor da entalpia de vaporização dos diferentes álcoois.



**Figura 5.3** – Representação gráfica da entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita de ● 1-propanol, ■ 1-butanol e ▲ 1-pentanol em líquidos iônicos da série homóloga  $[C_{N-1}C_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  à temperatura de 298.15 K em função do número de carbonos da cadeia alquílica do catião,  $N$ .

Na figura 5.4 são apresentados os valores de entalpia de solvatação volúmica em função do número total de carbonos na cadeia alquílica. É interessante verificar que os resultados apresentam uma inversão na ordem relativa dos álcoois. Na figura 5.3, onde é representada a entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita, a entalpia de solvatação é mais exotérmica no caso do 1-pentanol e, depois progressivamente menos exotérmica até ao 1-propanol. Esta ordem evidencia o efeito do aumento da interação soluto-solvente por parte dos grupos metileno. Pelo contrário, em termos de entalpia volúmica (densidade de interação), figura 5.4, o álcool que apresenta um valor de entalpia de solução mais exotérmica é o de menor cadeia alquílica (1-propanol),

evidenciando o facto de que, a interação volúmica mais forte está condicionada pela maior interação relativa do grupo hidroxilo face à parte alquílica.



**Figura 5.4** – Representação gráfica da entalpia volúmica de solvatação padrão a diluição infinita de ● 1-propanol, ■ 1-butanol e ▲ 1-pentanol em líquidos iónicos da série homóloga  $[\text{C}_{N-1}\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  à temperatura de 298.15 K em função do número de carbonos da cadeia alquílica do catião,  $N$ .

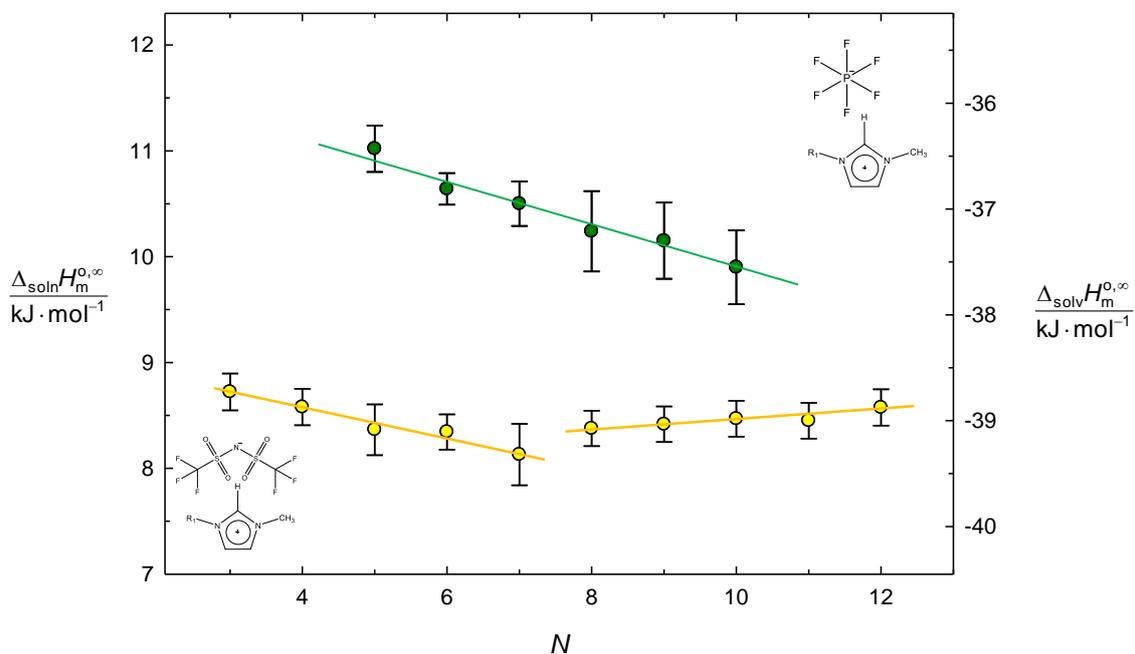
Existem na literatura<sup>17</sup> resultados relativos à entalpia molar de solução padrão a diluição infinita do 1-butanol nos LIs  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  e  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  que diferem 10% dos resultados obtidos neste trabalho. A discrepância entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados publicados na literatura poderá estar relacionada com o facto de os resultados anteriores terem sido obtidos indiretamente a partir de resultados de diagramas de entalpias de excesso, o que pode levar a desvios significativos resultantes de um ajuste inadequado da função que descreve a região de muito baixa concentração de álcool.

### 5.3.2. Série $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$ e $[C_{N-1}C_1im][PF_6]$

A alteração de tendência observada a partir do CAS na série  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$ , para diferentes propriedades físico-químicas, incluindo o estudo de solvatação de álcoois realizado neste trabalho, motivou o estudo da solvatação de álcoois na série  $[C_{N-1}C_1im][PF_6]$ , de forma a explorar o efeito da diferenciação do anião na nano-estruturação dos LIs. Assim, mediu-se a entalpia molar de solução padrão a diluição infinita do 1-propanol na série  $[C_{N-1}C_1im][PF_6]$ . Os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.6 e na figura 5.5., onde é apresentada a entalpia molar de solução e solvatação padrão a diluição infinita do 1-propanol nas duas séries.

**Tabela 5.6** – Quadro resumo dos resultados relativos à entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita de 1-propanol nos líquidos iônicos pertencentes à série homóloga  $[C_{N-1}C_1im][PF_6]$  à temperatura de 298.15 K

LI	$\frac{\Delta_{soln}H_m^{0,\infty}}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{solv}H_m^{0,\infty}}{kJ \cdot mol^{-1}}$
$[C_4C_1im][PF_6]$	$11.02 \pm 0.22$	$- 36.43 \pm 0.22$
$[C_5C_1im][PF_6]$	$10.64 \pm 0.15$	$- 36.81 \pm 0.15$
$[C_6C_1im][PF_6]$	$10.50 \pm 0.21$	$- 36.95 \pm 0.21$
$[C_7C_1im][PF_6]$	$10.24 \pm 0.38$	$- 37.21 \pm 0.38$
$[C_8C_1im][PF_6]$	$10.15 \pm 0.36$	$- 37.30 \pm 0.36$
$[C_9C_1im][PF_6]$	$9.90 \pm 0.35$	$- 37.55 \pm 0.35$



**Figura 5.5** – Representação gráfica da entalpia molar de solução e solvatação padrão a diluição infinita de 1-propanol em líquidos iônicos das séries homólogas ● [C<sub>N-1</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] e ● [C<sub>N-1</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] à temperatura de 298.15 K em função do número de carbonos total da cadeia alquílica do catião, *N*.

Os valores da entalpia molar de solução e solvatação padrão a diluição infinita do 1-propanol na série [C<sub>N-1</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] são mais elevados que na série [C<sub>N-1</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>]. Este facto é indicativo de que as interações entre o 1-propanol e os membros da série [C<sub>N-1</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] são mais elevadas do que na série [C<sub>N-1</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>]. As diferenças observadas entre as duas séries são indicativas de que grupo hidroxilo do álcool poderá formar uma ponte de hidrogénio com o anião [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> que não se estabelecerá com o anião [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

Esta explicação é corroborada pelo facto de na série [C<sub>N-1</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>] não se verificar a estabilização dos valores de entalpia após *N* = 7. Estes dados (a interação mais fraca e a não estabilização do valor de entalpia após *N* = 7) parecem indiciar que, ao contrário do que acontece na série [C<sub>N-1</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>], o 1-propanol não terá uma localização preferencial na zona de carga dos LIs da série [C<sub>N-1</sub>C<sub>1</sub>im][PF<sub>6</sub>].

## 5.4. Efeito do Tamanho da Cadeia Alquílica do Álcool

Na figura 5.6 são apresentados os resultados (tabela 5.5) obtidos para a entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita de 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol em  $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ . Para efeitos de comparação, apresenta-se também a entalpia de solvatação de álcoois<sup>35</sup>,  $CH_3-(CH_2)_N-OH$ , com diferentes tamanhos de R-OH em água. Aos dois conjuntos de resultados foi feito um ajuste linear:

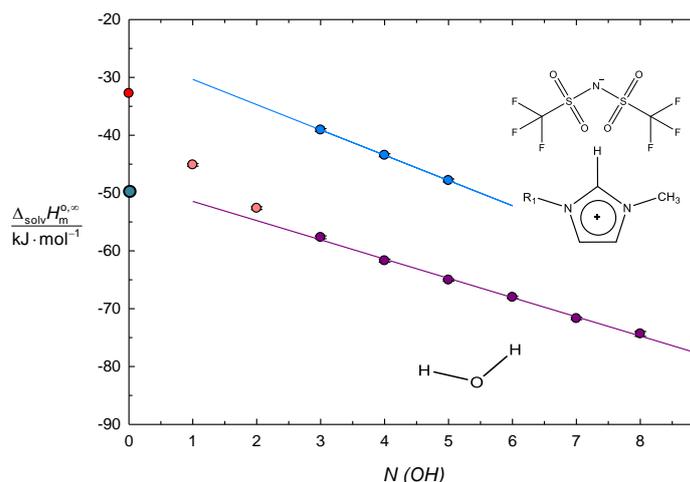
a)  $CH_3-(CH_2)_{N(OH)-1}-OH$  em água

$$\Delta_{solv}H_m^{0,\infty} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -3.33 \times N(OH) - 48.11 \quad 5.3$$

b)  $CH_3-(CH_2)_{N(OH)-1}-OH$  em  $[C_4C_{1im}][NTf_2]$

$$\Delta_{solv}H_m^{0,\infty} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -4.37 \times N(OH) - 25.97 \quad 5.4$$

Verifica-se que o ganho entálpico na solvatação dos álcoois pela adição de um grupo metileno, ao álcool, é de  $-4.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  no LI e de  $-3.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  em água. A diferença encontrada entre os dois valores está relacionada com a existência de interação  $CH_2 - CH_2$  soluto - solvente no caso da solvatação dos álcoois em líquidos iônicos. Curiosamente, o valor encontrado para a entalpia de solvatação da água no LI encontra-se em linha com o valor que se obteria por extrapolação da série das entalpias de solvatação de álcoois em água.



**Figura 5.6.** – Representação gráfica da entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita de álcoois com diferentes tamanhos de cadeia alquílica  $N(OH)$  em ●  $[C_4C_{1im}][NTf_2]$  e em ● água à temperatura de 298.15 K. Em  $N(OH) = 0$  representou-se a entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita da água em  $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ . A entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita de metanol e etanol em água é representada por ● e a entalpia de solvatação de água em água é representada por ●.

## 5.5. Efeito da Variação do Catião e do Anião

Para além do efeito do aumento da cadeia alquílica do catião e do álcool utilizado, estudou-se o efeito da natureza do catião e do anião na nano-estruturação dos LIs. Na tabela 5.7 estão sumariados os resultados de entalpia de solução e solvatação molar à diluição infinita de 1-propanol nos vários LIs estudados. Estes resultados são depois representados nas figuras 5.7 e 5.8 para melhor análise e compreensão.

**Tabela 5.7** – Quadro resumo dos resultados relativos à entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita de 1-propanol à temperatura de 298.15 K em líquidos iónicos constituídos por diferentes catiões e aniões

	$\frac{\Delta_{\text{soln}} H_m^{0,\infty}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{solv}} H_m^{0,\infty}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][NTf <sub>2</sub> ]	8.36 ± 0.24 <sup>(a)</sup>	– 39.09 ± 0.24
[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> im][NTF <sub>2</sub> ]	9.67 ± 0.19	– 37.78 ± 0.19
[C <sub>4</sub> pi][NTf <sub>2</sub> ]	8.56 ± 0.26	– 38.89 ± 0.26
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pip][NTf <sub>2</sub> ]	8.70 ± 0.26	– 38.75 ± 0.26
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr][NTf <sub>2</sub> ]	8.57 ± 0.26	– 38.89 ± 0.26
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pirr][FAP]	12.48 ± 0.81	– 34.97 ± 0.81
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][FAP]	10.78 ± 0.42	– 36.67 ± 0.42
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	11.02 ± 0.22	– 36.43 ± 0.22
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][DCA]	2.800 ± 0.032	– 44.65 ± 0.03
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im][TFA]	– 0.4197 ± 0.0071	– 47.87 ± 0.01

(a) - média dos valores obtidos neste trabalho e dos resultados corrigidos de Santos e colaboradores<sup>33</sup>.

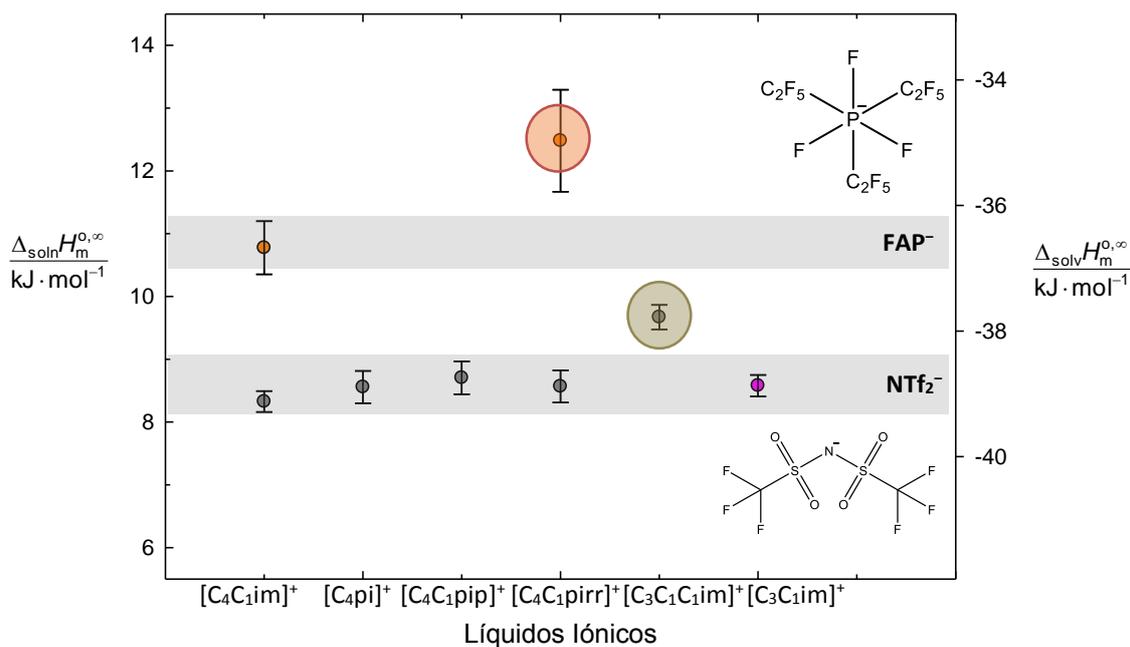
Na figura 5.7 está representada a entalpia molar de solução e solvatação padrão a diluição infinita de 1-propanol em diversos líquidos iônicos constituídos por catiões diferentes. Estão representados os líquidos iônicos com os catiões  $[C_4C_1im]^+$ ,  $[C_4py]^+$ ,  $[C_4C_1pip]^+$ ,  $[C_4C_1pirr]^+$ ,  $[C_3C_1C_1im]^+$  e  $[C_3C_1im]^+$  com o anião  $[NTf_2]^-$  e, o anião  $[FAP]^-$  com os catiões  $[C_4C_1im]^+$  e  $[C_4C_1pirr]^+$ .

Em relação aos resultados relativos aos diversos catiões estudados com o anião  $[NTf_2]^-$ , não se verificam variações significativas nos valores da entalpia molar de solução entre os catiões  $[C_4C_1im]^+$ ,  $[C_4py]^+$ ,  $[C_4C_1pip]^+$  e  $[C_4C_1pirr]^+$ , indicando que a interação do álcool se dará em maior extensão com o anião, não sendo, assim, muito afetado pela alteração da natureza do catião. Contudo, o líquido iônico  $[C_3C_1C_1im][NTf_2]$  comporta-se como um *outlier*. A manifestação deste líquido iônico como um outlier em relação à tendência verificada, e de o líquido iônico  $[C_3C_1im][NTf_2]$  também seguir a tendência mencionada, indicia que apesar de o álcool interagir em maior extensão com o anião, terá uma interação não desprezável com o catião. Isto, porque a substituição do hidrogénio por um grupo metilo no carbono C(2), aumenta a entalpia de solução molar, sugerindo uma diminuição das interações do álcool com o líquido iônico.

A existência de interações preferenciais do álcool com o anião  $[NTf_2]^-$  é suportada pelos resultados obtidos para a solvatação de 1-propanol nos líquidos iônicos:  $[C_4C_1im][FAP]$  e  $[C_4C_1pirr][FAP]$ . Ao contrário da tendência verificada anteriormente com o anião  $[NTf_2]^-$ , onde a natureza do catião praticamente não tinha influência na entalpia molar de solução / solvatação padrão a diluição infinita, os catiões  $[C_4C_1im]^+$  e  $[C_4C_1pirr]^+$  (com o anião  $[FAP]^-$ ) apresentam valores significativamente diferentes para a entalpia de solução / solvatação.

Com base no estudo do efeito do aumento da cadeia alquílica do catião, foi sugerido que o álcool não teria uma localização preferencial na zona de carga dos líquidos iônicos com o anião  $[PF_6]^-$  por as suas interações nesta zona serem mais fracas do que no caso de LIs com o anião  $[NTf_2]^-$ . Os resultados para os líquidos iônicos  $[C_4C_1im][FAP]$  e  $[C_4C_1pirr][FAP]$  vêm sustentar este modelo dada a semelhança química e estrutural entre os aniões  $[FAP]^-$  e  $[PF_6]^-$ . Com base nos resultados obtidos, estima-se que a interação do álcool com qualquer um destes últimos dois aniões seja pouco significativa. Assim, a alteração da natureza do catião que, no caso do anião  $[NTf_2]^-$  tinha pouca influência, passa no caso de aniões com menor basicidade, a ser significativa. Ou seja, na presença de um anião como  $[NTf_2]^-$ , o álcool tenderá a localizar-se preferencialmente na sua proximidade, interagindo por ponte de hidrogénio

e, neste caso, as interações com o catião terão menor relevância do que as interações com o anião. Pelo contrário, na presença de um anião como  $[FAP]^-$  ou  $[PF_6]^-$ , não existirá uma localização preferencial do álcool nas proximidades do anião e, deste modo, passa a ter mais expressão a interação álcool-catião. Tal como foi mencionado, o catião  $[C_4C_1im]^+$  possui um grupo com características ácidas que poderá interagir com o grupo hidroxilo do álcool. O catião  $[C_4C_1pirr]^+$ , por outro lado, não só não possui um grupo com estas características como é um catião não aromático. Assim, tanto a possibilidade da interação por ponte de hidrogénio como a interação por forças dispersivas diminui consideravelmente, explicando a diferença verificada entre a entalpia molar de solução / solvatação padrão do 1-propanol nos LIs  $[C_4C_1im][FAP]$  e  $[C_4C_1pirr][FAP]$  a diluição infinita.



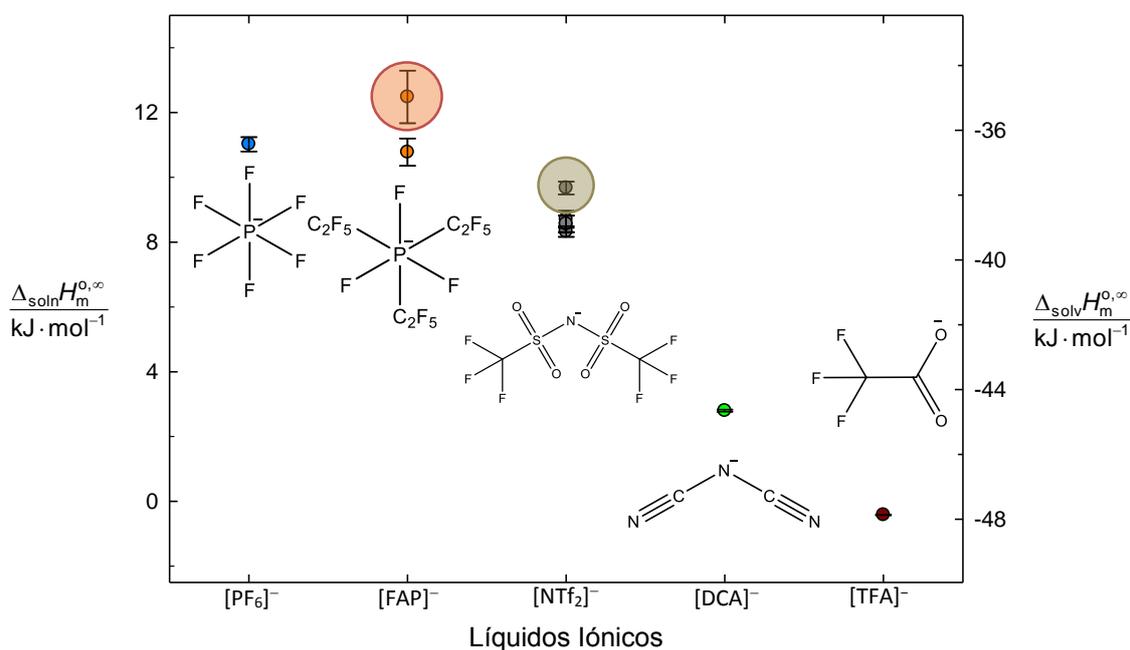
**Figura 5.7.** – Representação gráfica da entalpia molar de solução e solvatação padrão a diluição infinita do 1-propanol em líquidos iônicos constituídos por diferentes catiões e pelos aniões ●  $[NTf_2]^-$  e ●  $[FAP]^-$  à temperatura de 298.15 K. Representou-se também ●  $[C_3C_1im][NTf_2]$ .

Na figura 5.8 é representada a entalpia molar de solução / solvatação padrão a diluição infinita de 1-propanol em diversos líquidos iônicos, mas, desta vez, constituídos por aniões diferentes.

Nestes valores de entalpia não foram encontradas diferenças significativas relativamente à solução / solvatação de 1-propanol nos LIs  $[C_4C_1im][FAP]$  e  $[C_4C_1im][PF_6]$ . A variação destes valores no que diz respeito à mudança destes aniões

pelo anião  $[\text{NTf}_2]^-$ , também já foi acima comentada e a explicação encontrada está de acordo com os resultados obtidos para os diferentes aniões. Os aniões  $[\text{DCA}]^-$  e  $[\text{TFA}]^-$  tem um carácter progressivamente mais básico que o anião  $[\text{NTf}_2]^-$ , o que justifica o decréscimo da entalpia de solução / solvatação, devido ao estabelecimento de interações, por ponte de hidrogénio, mais fortes com o grupo hidroxilo do álcool.

A tendência observada para as entalpias de solução / solvatação correlaciona-se bem com a escala de basicidade recentemente proposta por Coutinho et al.<sup>36</sup>



**Figura 5.8.** – Representação gráfica da entalpia molar de solução e solvatação padrão a diluição infinita do 1-propanol em líquidos iônicos constituídos por diferentes aniões: ●  $[\text{PF}_6]^-$  ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ ); ●  $[\text{FAP}]^-$  ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$  e  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pirr}][\text{FAP}]$ ); ●  $[\text{NTf}_2]^-$  ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{py}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pirr}][\text{NTf}_2]$  e  $[\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ); ●  $[\text{DCA}]^-$  ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{DCA}]$ ); ●  $[\text{TFA}]^-$  ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{TFA}]$ ) à temperatura de 298.15 K.

Foi encontrado na literatura<sup>18</sup> um resultado relativo à entalpia molar de solução padrão a diluição infinita de 1-propanol em  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]$ . Contudo, à semelhança do que já aconteceu com os resultados da entalpia de solução do 1-butanol nos LIs  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$  e  $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ , estes resultados, tal como os anteriores, foram obtidos indiretamente a partir de resultados de diagramas de entalpias de excesso. Verificou-se, neste caso, que o desvio é de 7% e que este pode ser considerado concordante com o resultado obtido neste trabalho dado o intervalo de confiança associado.

## 6. Conclusão

Neste trabalho estudou-se a solvatação de algumas sondas moleculares - álcoois de cadeia curta - em líquidos iónicos e explorou-se a diferenciação existente nas interações intermoleculares entre os álcoois e os LIs. Foi feito o estudo da solvatação, a diluição infinita, de três álcoois (1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol) em líquidos iónicos por Calorimetria de Titulação Isotérmica (ITC) e os resultados foram analisados tendo em conta o tamanho da cadeia alquílica do catião, o efeito da natureza do catião e o efeito da natureza do anião.

Os resultados obtidos para a série  $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$  evidenciaram e confirmaram a existência de “*trend-shift*” com o aumento da cadeia alquílica do catião, resultante da existência de uma diferenciação na nano-estruturação dos LIs a partir de um tamanho de cadeia crítica (CAS) de  $N = 7$ . Contrariamente ao esperado inicialmente, os resultados obtidos para a solvatação do 1-propanol na série  $[C_{N-1}C_1im][PF_6]$  não evidenciaram a existência de “*trend-shift*”, o que foi considerado indicativo de uma diminuição da interação do álcool com o  $[PF_6]^-$  em relação ao anião  $[NTf_2]^-$ , que conduz a uma menor probabilidade da localização do álcool na região polar.

Verificou-se, também, que os resultados de solvatação do 1-propanol na série  $[Catião][NTf_2]$  com os catiões ( $[C_4C_1im]^+$ ,  $[C_4C_1pirr]^+$ ,  $[C_4py]^+$ , e  $[C_4C_1pip]^+$ ) não apresentam uma diferenciação significativa, o que é indicativo de que nesta série a interação principal se dá entre o álcool e o anião. Para o catião  $[C_3C_1C_1im]^+$ , foi detetada uma diferenciação em relação aos catiões anteriores, indiciando a existência de uma pequena mas significativa influência do catião na interação entre o álcool e o LI.

A alteração da natureza do anião levou a uma alteração significativa da entalpia de solvatação do 1-propanol nos líquidos iónicos, o que é demonstrativo da importância do anião nas propriedades e funcionalidade dos LIs.

Deste modo, a partir deste trabalho e em relação à interação e localização dos álcoois com/nos líquidos iónicos, concluiu-se que:

- Na presença de um líquido iónico cujo anião tem características básicas, há interações por ponte de hidrogénio entre o álcool e o líquido iónico e uma localização preferencial do soluto na zona de carga do LI. Quando tal acontece, é observável o “*trendshift*” e o CAS e, embora existam interações com o catião, estas são menos significativas.

- Na presença de um líquido iónico com um anião com pouca ou nula basicidade, diminui a localização do álcool na região de carga e realça o efeito da natureza do catião, como resultado da diferenciação entre as interações estabelecidas entre o álcool e o catião.

## 7. Referências Bibliográficas

1. J. D. Holbrey, R. D. Rogers, R. A. Mantz, P. C. Trulove, V. A. Cocalia, A. E. Visser, J. L. Anderson, J. L. Anthony, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, T. Welton and R. A. Mantz, in *Ionic Liquids in Synthesis* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008), pp. 57-174.
2. B. Clare, A. Sirwardana and D. MacFarlane, in *Ionic Liquids*, edited by B. Kirchner (Springer Berlin Heidelberg, 2010), Vol. 290, pp. 1-40.
3. K. Fumino, A. Wulf and R. Ludwig, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (39), 8790-8794 (2009).
4. Y. Wang and G. A. Voth, *Journal of the American Chemical Society* **127** (35), 12192-12193 (2005).
5. J. N. A. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua, *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (7), 3330-3335 (2006).
6. C. E. S. Bernardes, K. Shimizu, A. I. M. C. Lobo Ferreira, L. M. N. B. F. Santos and J. N. Canongia Lopes, *The Journal of Physical Chemistry B* **118** (24), 6885-6895 (2014).
7. A. Triolo, O. Russina, H.-J. Bleif and E. Di Cola, *The Journal of Physical Chemistry B* **111** (18), 4641-4644 (2007).
8. A. T. Olga Russina, Lorenzo Gontrani, Ruggero Caminiti, Dong Xiao, Larry G Hines Jr, Richard A Bartsch, Edward L Quitevis, Natalia Plechkova and Kenneth R Seddon, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (424121) (2009).
9. M. A. A. Rocha, J. A. P. Coutinho and L. M. N. B. F. Santos, *The Journal of Physical Chemistry B* **116** (35), 10922-10927 (2012).
10. M. A. A. Rocha, M. Bastos, J. A. P. Coutinho and L. M. N. B. F. Santos, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **53** (0), 140-143 (2012).
11. M. A. A. Rocha, C. M. S. S. Neves, M. G. Freire, O. Russina, A. Triolo, J. A. P. Coutinho and L. M. N. B. F. Santos, *The Journal of Physical Chemistry B* **117** (37), 10889-10897 (2013).
12. M. Vilas, M. A. A. Rocha, A. M. Fernandes, E. Tojo and L. M. N. B. F. Santos, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17** (4), 2560-2572 (2015).
13. K. Shimizu, C. E. S. Bernardes and J. N. Canongia Lopes, *The Journal of Physical Chemistry B* **118** (2), 567-576 (2014).
14. K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid and A. Leipertz, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (42), 14153-14161 (2010).
15. A. S. M. C. Rodrigues, M. A. A. Rocha, H. F. D. Almeida, C. M. S. S. Neves, J. A. Lopes-da-Silva, M. G. Freire, J. A. P. Coutinho and L. M. N. B. F. Santos, *The Journal of Physical Chemistry B* (2015) in press.
16. Y. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Moon, Y. Ouchi and D. Kim, *The Journal of Physical Chemistry B* **112** (15), 4735-4740 (2008).

17. Y. Deng, P. Husson, J. Jacquemin, T. G. A. Youngs, V. L. Kett, C. Hardacre and M. F. Costa Gomes, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **43** (11), 1708-1718 (2011).
18. K. Paduszyński, M. Królikowski and U. Domańska, *The Journal of Physical Chemistry B* **117** (14), 3884-3891 (2013).
19. L. Moura, M. Mishra, V. Bernales, P. Fuentealba, A. A. H. Padua, C. C. Santini and M. F. Costa Gomes, *The Journal of Physical Chemistry B* **117** (24), 7416-7425 (2013).
20. A. Podgoršek, M. Macchiagodena, F. Ramondo, M. F. Costa Gomes and A. A. H. Pádua, *ChemPhysChem* **13** (7), 1753-1763 (2012).
21. M. F. Costa Gomes, L. Pison, A. S. Pensado and A. A. H. Padua, *Faraday Discussions* **154** (0), 41-52 (2012).
22. J. N. Canongia Lopes, M. F. Costa Gomes and A. A. H. Pádua, *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (34), 16816-16818 (2006).
23. M. A. A. Rocha, PhD Thesis, Universidade do Porto, 2013.
24. I. Wadso, *Chemical Society Reviews* **26** (2), 79-86 (1997).
25. M. B. P. Backman, L.-E. Briggner, S. Hagg, D. Hallen, P. Lonnbro, S.-O. Nilsson, G. Olofsson, A. Schon, J. Suurkuusk, C. Teixeira and I. Wadsö, *Pure & Applied Chemistry* **66** (3), 7 (1994).
26. P. Bäckman, M. Bastos, D. Hallén, P. Lönnbro and I. Wadsö, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **28** (2), 85-100 (1994).
27. L. M. N. B. F. Santos, M. T. Silva, B. Schröder and L. Gomes, *J Therm Anal Calorim* **89** (1), 175-180 (2007).
28. L.-E. Briggner and I. Wadsö, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **22** (2), 101-118 (1991).
29. R. Adão, G. Bai, W. Loh and M. Bastos, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **52** (0), 57-63 (2012).
30. M. Bastos, S. Hägg, P. Lönnbro and I. Wadsö, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **23** (3), 255-258 (1991).
31. S. H. Tanaka, H. I. Yoshihara, A. W.-C. Ho, F. W. Lau, P. Westh and Y. Koga, *Canadian Journal of Chemistry* **74** (5), 713-721 (1996).
32. R. N. G. Ingemar Wadsö, *Pure Applied Chemistry* **73** (10), 14 (2001).
33. M. A. A. Rocha, Arijit Bhattacharjee, Margarida Bastos, João A. P. Coutinho, Luís M. N. B. F. Santos, in *Encontro Nacional de Química Física, Porto* (2013).
34. *Handbook of Chemistry and Physics*, 82 ed. (CRC, 2001/2002).
35. D. Hallén, S. O. Nilsson, W. Rothschild and I. Wadsö, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **18** (5), 429-442 (1986).
36. A. F. M. Claudio, L. Swift, J. P. Hallett, T. Welton, J. A. P. Coutinho and M. G. Freire, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (14), 6593-6601 (2014).