



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

SAMARA STORION BITTENCOURT

Propriedades Termodinâmicas e
Espectroscópicas de Soluções Binárias de
Líquidos Iônicos Baseados em
n-Butilamônio com Álcoois

Campinas/SP
2017

SAMARA STORION BITTENCOURT

Propriedades Termodinâmicas e Espectroscópicas de
Soluções Binárias de Líquidos Iônicos Baseados em
n-Butilamônio com Álcoois

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo
Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

ESTE EXEMPLAR DIGITAL CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA
SAMARA STORION BITTENCOURT, ORIENTADA
PELO PROF. DR. JOSÉ VICENTE HALLAK D'ANGELO

Campinas/SP
2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B548p Bittencourt, Samara Storion, 1983-
Propriedades termodinâmicas e espectroscópicas de soluções binárias de líquidos iônicos baseados em n-butilamônio com álcoois / Samara Storion Bittencourt. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: José Vicente Hallak D'Angelo.
Coorientador: Ricardo Belchior Tôrres.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Líquidos iônicos. 2. Álcoois. 3. Soluções líquidas. 4. Propriedades físico-químicas. 5. Espectroscopia de infravermelho. I. D'Angelo, José Vicente Hallak, 1967-. II. Tôrres, Ricardo Belchior, 1977-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Thermodynamic and spectroscopic properties of binary solutions of ionic liquids based on n-butylammonium with alcohols

Palavras-chave em inglês:

Ionic liquids

Alcohols

Liquid solutions

Physicochemical properties

Infrared Spectroscopy

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

José Vicente Hallak D'Angelo [Orientador]

Roger Josef Zemp

Artur Zaghini Francesconi

João Guilherme Rocha Poço

Andreia de Araújo Morandim-Giannetti

Data de defesa: 15-12-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese de Doutorado defendida por Samara Storion Bittencourt e aprovada em 15 de dezembro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo – Orientador
DESQ/FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Roger Josef Zemp
DESQ/FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi
DESQ/FEQ/UNICAMP

Prof^a Dr^a Andreia de Araújo Moramdim-Giannetti
Centro Universitário da FEI

Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço
Centro Universitário da FEI

A Ata da Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no processo de vida acadêmica da aluna.

A Deus, pelo Seu propósito em minha vida!
Ao meu marido, Lucio Vasconcelos Bittencourt
Aos meus pais, Conceição Storion e Claudenésio P. Santos

AGRADECIMENTOS

Com muita honra, agradeço ao Dr. Ricardo Belchior Torres pelo privilégio de me servir com essa oportunidade profissional e ao meu orientador, Dr. José Vicente Hallak d'Angelo, por confiar e acreditar nesse desafio, onde pude aprender muito através do seu dom de ensino.

Agradeço aos funcionários do departamento de Engenharia Química da Fei, em especial ao Mário e ao Paulo, pelas colaborações e companhia em longos períodos de execução experimental, ao Douglas do IPEI e à Dra. Andreia de Araújo Morandim-Giannetti, por cada contribuição em ideias e excussões ao longo dos anos e toda a sua dedicação como uma excelente professora.

Agradeço em especial à amiga Heloisa Hoga, que esteve em cada momento contribuindo com todo seu empenho para a execução de artigos científicos e detalhes importantes da Tese.

Agradeço aos meus filhos espirituais, família Intercessão BDN São Caetano do Sul, que sempre oraram e me serviram em todos os momentos difíceis que passei para conclusão desse trabalho, em especial aos que contribuíram de forma importante em cada momento específico da Tese (Carina Beatriz, Gabriela Baldi, Rebeca Santos, Beatriz Helena, a Marilucia Vieira e ao Robson Albuquerque). Agradeço muito aos meus pais espirituais, Pra. Tatiana e Pr. Mateus, que sempre estiveram ao meu lado e sempre intercederam por mim.

Uma dívida de gratidão tenho com minha família, Marcia Storion, meus pais e meu marido, pois sempre me proporcionaram o melhor conforto possível para que eu pudesse me dedicar à Tese ao longo dos anos.

Em especial, ao Espírito Santo de Deus, que me lembrou a cada dia que eu não deveria desistir e me fez acreditar na promessa do Senhor.

Mas o que para mim era lucro,
passei a considerar perda, por causa de Yeshua.

Mais do que isso, considero tudo como perda,
comparado com a suprema grandeza do conhecimento de
Yeshua Hamashia, meu Senhor

Filipenses 3:7,8

RESUMO

Ao longo dos últimos anos, estudos envolvendo líquidos iônicos (LIs) têm despertado o interesse da comunidade científica e industrial sendo que, esse interesse se deve devido ao fato, desses compostos representarem uma classe de novos solventes que possuem propriedades físico-químicas com grande potencial para aplicações em diversos campos da ciência e da indústria. Assim, o conhecimento sobre propriedades termodinâmicas de misturas com a presença de líquidos iônicos é de interesse prático, uma vez que os dados experimentais obtidos podem ser usados para modelar, desenvolver e aperfeiçoar processos, ou ainda para desenvolver e testar novos modelos e teorias de soluções. Com base nesse cenário, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo termodinâmico e espectroscópico de sistemas líquidos binários contendo (álcool + líquido iônico). Assim foram sintetizados e caracterizados sete líquidos iônicos e determinados dados originais de densidade, velocidade do som e viscosidade dos sistemas {etanol + acetato de *n*-butilamônio, ou + propanoato de *n*-butilamônio, ou + hexanoato de *n*-butilamônio, decanoato de *n*-butilamônio, oleato de *n*-butilamônio} e determinados dados originais de densidade, velocidade do som dos sistemas {butanoato de *n*-butilamônio + metanol, ou + etanol, ou + 1-propanol, + 1-butanol, + 1-pentanol} em toda faixa de composição, na faixa de temperatura de 293,15 – 313,15 K e, à pressão ambiente. Os resultados experimentais foram utilizados para calcular o volume molar excesso, o desvio da compressibilidade isentrópica, o desvio da viscosidade, a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso e os coeficientes de atividade. Para tentar elucidar os principais efeitos presentes nos sistemas estudados foram realizadas análises por espectroscopia na referência do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e, por ressonância magnética nuclear de carbono (RMN-C¹³) e hidrogênio (RMN-H¹). Os resultados experimentais sugerem que os efeitos estruturais e físicos devem ser predominantes sobre os efeitos químicos. O comportamento das soluções binárias foi ainda discutido em termos da aplicação desses LIs como solvente de extração de misturas etanol-água.

Palavras-chave: densidade, viscosidade, velocidade do som, RMN-H¹, RMN-C¹³, FTIR.

ABSTRACT

Over recent years, scientific and industrial community have been interested by studies about ionic liquids (ILs), due to the fact that these compounds represent a class of new solvents that have physicochemical properties with a great potential for applications in various fields of science and industry. Therefore, the knowledge of thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids has practical interests, since the experimental data obtained can be used to model, develop and improve processes, or to develop and test a new models and theories of solutions. Based on this scenario, the objective of the present work is to study the thermodynamic and spectroscopic properties of binary liquid systems containing {ethanol + IL}. Seven ILs were synthesized and characterized and new experimental datas of density, speed of sound and viscosity of binary mixtures of {ethanol + n-butylammonium acetate, or + n-butylammonium propanoate, or + n-butylammonium hexanoate, or + n-butylammonium decanoate, or + n-butylammonium oleate} and new experimental datas of density and speed of sound of binary mixtures of {n-butylammonium butanoate + methanol, or + ethanol, or + propanol, or + butanol, or + pentanol} were determined over the whole composition range, at several temperature $T = (293,15 - 313,15)$ K and at ambient pressure. The experimental results were used to evaluate the excess molar volume, deviations in isentropic compressibility, deviation in viscosity, excess Gibbs energy of activation of viscous flow and activities coefficient. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and carbon-13 and hydrogen-1 nuclear magnetic resonance (C^{13} -NMR, H^1 -NMR) were performed to elucidate the main effects present in the studied systems. The results suggest that structural and physical effects should be predominant over the chemical effects. The behavior of the binary solutions was discussed in terms of application of these LIs as solvent extraction of ethanol-water mixtures.

Keywords: density, speed of sound, viscosity, NMR- H^1 , NMR- C^{13} and FTIR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fluxograma da tese	24
Figura 3.1 - Publicações sobre líquidos iônicos em diferentes áreas entre os anos de 2005 a 2017.	47
Figura 4.1 - Sínteses dos líquidos iônicos	65
Figura 4.2 - Reação é uma neutralização ácido-base.....	65
Figura 4.3 - Sistema de secagem a vácuo.....	67
Figura 4.4 – Titulador Karl Fischer, Metrohm, modelo 915 KF Ti-Touch.....	67
Figura 4.5 - Fórmula química estrutural dos solventes puros e dos líquidos iônicos sintetizados.	69
Figura 5.1 - Espectrômetro de infravermelho, modelo Nicolet 6700, marca Thermo.	73
Figura 5.2 - Espectrômetro Bruker Avance III 600.....	73
Figura 5.3 - Espectro de FTIR do metanoato de <i>n</i> -butilamônio.....	75
Figura 5.4 - Espectro de FTIR do acetato de <i>n</i> -butilamônio	75
Figura 5.5 - Espectro de FTIR do propanoato de <i>n</i> -butilamônio.	75
Figura 5.6 - Espectro de FTIR do butanoato de <i>n</i> -butilamônio.....	76
Figura 5.7 - Espectro de FTIR do hexanoato de <i>n</i> -butilamônio.	76
Figura 5.8 - Espectro de FTIR do decanoato de <i>n</i> -butilamônio.	76
Figura 5.9 - Espectro de FTIR do oleato de <i>n</i> -butilamônio.....	76
Figura 5.10 - Espectros de RMN- H^1 da <i>n</i> -butilamina	78
Figura 5.11 - Espectros de RMN- C^{13} da <i>n</i> -butilamina	78
Figura 5.12 - Espectros de RMN- H^1 do metanoato de <i>n</i> -butilamônio	79
Figura 5.13 - Espectros de RMN- C^{13} do metanoato de <i>n</i> -butilamônio	79
Figura 5.14 - Espectros de RMN- H^1 do acetato de <i>n</i> -butilamônio.....	80
Figura 5.15 - Espectros de RMN- C^{13} do acetato de <i>n</i> -butilamônio.....	80
Figura 5.16 - Espectros de RMN- H^1 do propanoato de <i>n</i> -butilamônio	81
Figura 5.17 - Espectros de RMN- C^{13} do propanoato de <i>n</i> -butilamônio.....	81
Figura 5.18 - Espectros de RMN- H^1 do butanoato de <i>n</i> -butilamônio	82
Figura 5.19 - Espectros de RMN- C^{13} do butanoato de <i>n</i> -butilamônio	82
Figura 5.20 - Espectros de RMN- H^1 do hexanoato de <i>n</i> -butilamônio.....	83
Figura 5.21 - Espectros de RMN- C^{13} do hexanoato de <i>n</i> -butilamônio	83
Figura 5.22 - Espectros de RMN- H^1 do decanoato de <i>n</i> -butilamônio.....	84
Figura 5.23 - Espectros de RMN- C^{13} do decanoato de <i>n</i> -butilamônio.....	84
Figura 5.24 - Espectros de RMN- H^1 do oleato de <i>n</i> -butilamônio	85
Figura 5.25 - Espectros de RMN- C^{13} do oleato de <i>n</i> -butilamônio	85
Figura 6.1 - Espectro de RMN- H^1 do sistema (N4But) + metanol	92
Figura 6.2 - Deslocamento químico (δ) de RMN- H^1 da solução binária de butanoato de <i>n</i> -butilamônio com álcoois em função da fração molar de líquido iônico: A, metanol; B, etanol; C, 1-propanol; D, 1-butanol; E, 1-pentanol	93
Figura 6.3 - Desvio da idealidade em ($\Delta\delta$) dos prótons do grupo amino em função da fração molar do líquido iônico das misturas de $\{x_1$ butanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois}	94
Figura 7.1 - Analisador de densidade e velocidade do som da Anton Paar (DSA 5000).....	97
Figura 7.2 - Viscosímetro Stabinger da Anton Paar (SVM 3000)	98
Figura 7.3 - <i>Glove box</i>	101
Figura 7.4 - Seringa e frasco usados para as análises.	101
Figura 9.1 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ acetato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	111
Figura 9.2 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ propanoato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica	111

Figura 9.3 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ hexanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica	112
Figura 9.4 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ decanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica	112
Figura 9.5 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ oleato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	113
Figura 9.6 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ metanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica	115
Figura 9.7 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica	115
Figura 9.8 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-propanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	116
Figura 9.9 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-butanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	116
Figura 9.10 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-pentanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica	117
Figura 9.11 - Volume molar excesso, em função da composição, para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica.....	119
Figura 9.12 - Volume molar excesso, em função da composição, para os sistemas estudados $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica.....	119
Figura 9.13 - Volume molar excesso em função da temperatura a $(x = 0,5)$, para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} à pressão atmosférica.....	120
Figura 9.14 - Volume molar excesso em função da temperatura a $(x = 0,5)$, para os sistemas estudados $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois} à pressão atmosférica	120
Figura 10.1 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ acetato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	123
Figura 10.2 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ propanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	123
Figura 10.3 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ hexanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	124
Figura 10.4 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ decanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	124
Figura 10.5 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ oleato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	125
Figura 10.6- Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ metanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	125
Figura 10.7 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	126
Figura 10.8 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-propanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	126

Figura 10.9 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ butanoato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-butanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	127
Figura 10.10 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ butanoato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-pentanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	127
Figura 10.11 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica.....	128
Figura 10.12 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para os sistemas estudados $\{x_1$ butanoato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica.....	128
Figura 10.13 - Desvio da compressibilidade isentrópica em função da temperatura a $(x = 0,5)$, para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} à pressão atmosférica.....	129
Figura 10.14 - Desvio da compressibilidade isentrópica em função da temperatura a $(x = 0,5)$, para os sistemas estudados $\{x_1$ butanoato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois} à pressão atmosférica.....	129
Figura 11.1 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ acetato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	132
Figura 11.2 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ propanoato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica	132
Figura 11.3 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ hexanoato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica	133
Figura 11.4 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ decanoato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica	133
Figura 11.5 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ oleato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	134
Figura 11.6 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica.....	134
Figura 11.7 - Desvio da viscosidade em função da temperatura a $(x = 0,5)$, para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} à pressão atmosférica.....	135
Figura 12.1 - Energia de Gibbs de ativação excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ acetato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica	137
Figura 12.2 - Energia de Gibbs de ativação excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ propanoato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	137
Figura 12.3 - Energia de Gibbs de ativação excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ hexanoato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	137
Figura 12.4 - Energia de Gibbs de ativação excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ decanoato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.....	138
Figura 12.5 - Energia de Gibbs de ativação excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ oleato <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica	139
Figura 12.6 - Energia de Gibbs de ativação excesso, em função da composição, para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica.....	140

Figura 12.7 - Energia de Gibbs de ativação excesso em função da temperatura a ($x = 0,5$), para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} à pressão atmosférica.....	140
Figura 12.8 - Coeficientes de atividade para acetato de n -butilamônio (γ_1), \square , e para etanol (γ_2), \circ , calculada a partir da energia de Gibbs de ativação excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ acetato de n -butilamônio + $(1-x_1)$ etanol} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica.....	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Estudos de grandezas excesso de líquidos iônicos e álcoois da última década....	48
Tabela 4.1 - Reagentes utilizados nas sínteses dos LI.....	64
Tabela 4.2 - Impurezas do ácido oleico	64
Tabela 4.3 - Reagentes e produtos da reação da síntese dos LIs	68
Tabela 4.4 - Teor de água presente nos líquidos iônicos após a secagem.....	70
Tabela 4.5 - Comparações experimentais entre esse trabalho e os autores Greaves <i>et al.</i> (2006) e Xu <i>et al.</i> (2012).....	71
Tabela 5.1 - Pureza dos LIs obtida por integrais dos picos dos espectros de hidrogênio.....	88
Tabela 6.1 - Álcoois utilizados no teste de solubilidade e espectroscopia.....	90
Tabela 6.2 - Deslocamentos químicos dos RMN- H^1 e RMN- C^{13} do sistema binário (butanoato de <i>n</i> -butilamônio + álcoois).....	91
Tabela 7.1 - Dados experimentais de densidade e velocidade do som a diferentes temperaturas dos LIs e álcoois	99
Tabela 7.2 - Dados experimentais de viscosidade a diferentes temperaturas dos LIs e álcoois	100
Tabela 8.1 - Coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister para os sistemas $\{x_1$ butanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois} para o volume molar excesso.....	104
Tabela 8.2 - Coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister para os sistemas $\{x_1$ butanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois} para o desvio da compressibilidade isentrópica.....	105
Tabela 8.3 - Coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister para os sistemas $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} para o volume molar excesso	106
Tabela 8.4 - Coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister para os sistemas $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} para o desvio da compressibilidade isentrópica.....	107
Tabela 8.5 - Coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister para os sistemas $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} para o desvio da viscosidade	108
Tabela 8.6 - Coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister para os sistemas $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} para a energia de Gibbs de ativação excesso.....	109

NOMENCLATURAS

T	Temperatura [K]
P	Pressão [kPa]
x_i	Fração em molar da espécie i
M_i	Massa molar do componente i [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
ρ_i	Densidade do componente i [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
ρ	Densidade [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
u	Velocidade do som [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
η_1, η_2	Viscosidades dinâmicas dos componentes puros 1 e 2 [mPa·s]
η	Viscosidade dinâmica [mPa·s]
M^E	Qualquer grandeza termodinâmica extensiva excesso
ΔM	Variação de uma grandeza termodinâmica extensiva
n_1, n_x	Número de componentes
M_m^{ideal}	Grandeza termodinâmica molar ideal
C_p	Capacidade calorífica [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
μ	Potencial químico [kPa]
V	Volume molar [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]
V_m^E	Volume molar excesso [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]
$\Delta\kappa_S$	Desvio de compressibilidade [TPa^{-1}]
$\Delta\eta$	Desvio da viscosidade [mPa·s]
ΔG^{*E}	Energia de Gibbs de ativação excesso [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
G^E	Energia de Gibbs excesso [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
G_m^E	Energia de Gibbs molar excesso [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
H^E	Entalpia excesso [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
H_m^E	Entalpia molar excesso [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
S^E	Entropia excesso [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$]
α	Coeficiente de expansão térmica [K^{-1}]
$RMN-H^1$	Ressonância magnética nuclear de Hidrogênio [ppm]
$RMN-C^{13}$	Ressonância magnética nuclear de Carbono [ppm]
$FTIR$	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier [%·cm]
δ	Deslocamento químico [ppm]
$\Delta\delta$	Variação de deslocamentos [ppm]

$\delta^{\infty}_1, \delta^{\infty}_2$	Deslocamento químico a diluição infinita do componente 1 e 2 [ppm]
<i>IV</i>	Infravermelho [MHz]
<i>h</i>	Constante de Planck [J]
<i>N</i>	Número de Avogadro
<i>R</i>	Constante universal dos gases [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
<i>A_j</i>	Coefficientes da equação de Redlich-Kister
σ	Desvio padrão
<i>N_{exp}</i>	Número de dados experimentais
<i>n</i>	Número de coeficientes do polinômio Redlich-Kister
γ_i	Coefficiente de atividade dos componentes <i>i</i>
<i>LIs</i>	Líquidos iônicos
<i>LIAs</i>	Líquidos iônicos apróticos
<i>LIPs</i>	Líquidos iônicos próticos
<i>VLE</i>	Equilíbrio líquido vapor
<i>N4Met</i>	Metanoato de <i>n</i> -butilamônio
<i>N4Ace</i>	Acetato de <i>n</i> -butilamônio
<i>N4Pro</i>	Propanoato de <i>n</i> -butilamônio
<i>N4But</i>	Butanoato de <i>n</i> -butilamônio
<i>N4Hex</i>	Hexanoato de <i>n</i> -butilamônio
<i>N4Dec</i>	Decanoato de <i>n</i> -butilamônio
<i>N4Ole</i>	Oleato de <i>n</i> -butilamônio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Relevância do tema	21
1.2 Objetivo geral	22
1.3 Objetivos específicos	22
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
2.1 Soluções líquidas	25
2.1.1 O comportamento de soluções líquidas binárias	25
2.2 Funções excesso e formalismo termodinâmico	26
2.3 Grandezas termodinâmicas	28
2.3.1 O estudo de grandezas volumétricas	28
2.3.2 O estudo de grandezas acústicas.....	29
2.3.3 O estudo de grandezas viscosimétricas	30
2.4 Líquidos iônicos	31
2.4.1 História dos líquidos iônicos	32
2.4.2 Sínteses dos líquidos iônicos	33
2.4.3 Caracterização de líquidos iônicos	34
2.4.4 Impurezas nos líquidos iônicos	36
2.4.5 Purificação de líquidos iônicos.....	36
2.4.6 Propriedades dos líquidos iônicos	38
2.4.7 Aplicações dos líquidos iônicos	42
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	46
4 SÍNTESES E SECAGEM DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	63
4.1 Introdução	63
4.2 Materiais e métodos	64
4.3 Resultados e discussões	68
5 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E ANÁLISES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	72
5.1 Introdução	72
5.2 Materiais e métodos	72
5.2.1 Solubilidade dos líquidos iônicos	74
5.2.2 Estabilidade térmica	74
5.3 Resultados e discussões	74
5.3.1 Espectrometria na região do infravermelho.....	74
5.3.2 Ressonância magnética nuclear (RMN-H1 e RMN-C13).....	77
5.3.3 Solubilidade dos líquidos iônicos.....	88
5.3.4 Estabilidade térmica	88
6 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE SISTEMAS BINÁRIOS COM LÍQUIDOS IONICOS	90
6.1 Introdução	90
6.2 Materiais e métodos	90
6.3 Resultados e discussões	90

7 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS COMPONENTES PUROS E PREPARO DE AMOSTRAS DOS SISTEMAS BINÁRIOS	96
7.1 Densidade e velocidade do som	96
7.2 Viscosidade	96
7.3 Materiais e métodos	97
7.4 Resultados e discussões	98
7.5 Preparo das amostras dos sistemas binários para análises termodinâmicas	100
7.5.1 Resultados.....	102
8 AJUSTE DOS COEFICIENTES DO POLINÔMIO REDLICH-KISTER	103
8.1 Resultados e discussões	103
9 VOLUME MOLAR EXCESSO	110
9.1 Método de Cálculo	110
9.2 Resultados e Discussões.....	110
10 DESVIO DA COMPRESSIBILIDADE ISENTRÓPICA.....	122
10.1 Método de Cálculo	122
10.2 Resultados e Discussões.....	122
11 DESVIO DA VISCOSIDADE	131
11.1 Método de Cálculo	131
11.2 Resultado e Discussões	131
12 ENERGIA DE GIBBS DE ATIVAÇÃO EXCESSO.....	136
12.1 Método de Cálculo	136
12.2 Resultados e Discussões.....	136
12.3 Coeficiente de Atividade	141
12.3.1 .Correlação entre Energia de Gibbs de ativação excesso ΔG^{*E} e Energia de Gibbs excesso ΔG^E	142
13 CONCLUSÕES.....	144
14 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	146
REFERÊNCIAS	147
APÊNDICE A	157
APÊNDICE B.....	160
APÊNDICE C	167
APÊNDICE D	180
APÊNDICE E.....	218

1 INTRODUÇÃO

O conhecimento acerca do comportamento de grandezas termodinâmicas de soluções na fase líquida é de grande importância na indústria química devido à frequência com que elas estão presentes em diversos processos químicos. Nesse contexto, na termodinâmica aplicada às soluções reais é comum comparar o desvio do comportamento dessas grandezas, em relação ao das mesmas para uma solução ideal, por meio de grandezas excesso. Essas grandezas podem ser analisadas por meio de desvios da idealidade, o que reflete no comportamento da solução (Terron, 2009).

Propriedades de excesso e de misturas são grandezas muito importantes para efetuar a descrição do comportamento de misturas líquidas por meio de diagramas de uma grandeza termodinâmica excesso e uma variação da grandeza (M^E e ΔM) em função da composição do componente i (x_i) a temperatura (T) e a pressão (P) constantes, sendo M uma grandeza extensiva, molar ou parcial molar.

Das grandezas termodinâmicas, o volume molar excesso (V_m^E), por exemplo, apresenta facilidade de obtenção experimental e boa precisão, além de ser importante no desenvolvimento de teste de modelos e teorias de soluções, que tem como objetivo expressar as propriedades termodinâmicas das misturas líquidas em termos das forças intermoleculares e da estrutura líquida, quando dois ou mais líquidos se misturam para formar uma solução (Terron, 2009).

Dessa forma, o estudo dos dados de propriedades excesso, atualmente, faz com que novos modelos como as equações da família SAFT, por exemplo, fossem desenvolvidos na tentativa de melhorar as previsões de equilíbrio de fases para misturas que apresentam um grande desvio com relação à solução ideal. Esses modelos matemáticos, na engenharia, têm como objetivo a previsão de propriedades ou comportamentos de processos químicos, físicos ou físico-químicos. Os processos químicos muitas vezes envolvem operações, nas quais, se deseja modificar as propriedades de fluidos, exemplos destas operações, os trocadores de calor, torres de resfriamento, colunas de destilação, reatores químicos, etc. Estas modificações podem ser bem determinadas se forem conhecidos os valores de um conjunto de propriedades antes e após do processo. As propriedades em questão são conhecidas como propriedades de estado ou variáveis de estado, sendo exemplo destas propriedades o volume, temperatura, pressão, energia de Gibbs, entre outras (Silveira Junior, 2008).

A base de dados IUPAC de Líquidos Iônicos (LIs) que está em constante uso e atualização, tem coletado uma quantidade significativa de dados, incluindo propriedades químicas e físicas, bem como métodos de medidas, entre outros. Igualmente importante, ela contém informações que consideram a pureza da amostra e a incerteza dos valores das propriedades citadas e ainda serve como uma importante ferramenta que lista as necessidades de encontrar dados confiáveis das propriedades físicas. Em particular, dados experimentais são reportados para uma grande variedade de propriedades sendo, a densidade e a viscosidade, as mais amplamente examinadas. Uma vantagem adicional desse tipo de banco de dados é que facilita a pesquisa para o desenvolvimento de ferramentas de previsão que geram parâmetros de contribuição de grupos para essas propriedades físicas importantes que, de maneira geral, aumentam a compreensão básica das relações estruturais com as propriedades desses novos fluidos (Kirchner, 2009).

A grande maioria das publicações científicas com dados de propriedades termodinâmicas de misturas binárias aborda diferentes solventes orgânicos como por exemplo, sistema de acetonitrila com aminas estudados por Bittencourt e Torres. (2016), o sistema de MTBE com álcoois estudados por Hoga e Torres (2011). Porém recentemente, têm aumentado os dados de propriedades como densidade e viscosidade de misturas binárias contendo líquidos iônicos apróticos (LIAs) como, por exemplo, estudos realizados por Greaves e Drummond (2008), Xu *et al.* (2012) e Vercher *et al.* (2015), os quais possuem bases de imidazólio, piridínio, fosfônio e pirrolidínio. No entanto, publicações das mesmas propriedades para os líquidos iônicos próticos (LIPs) são relativamente mais limitadas.

Os LIPs, os quais são facilmente produzidos pela combinação de uma base e um ácido de Bronsted, têm atraído interesses consideráveis em sínteses orgânicas e em possíveis aplicações industriais devido às suas características, como: excelente condutividade, viscosidade e propriedades eletroquímicas (Qian *et al.*, 2012).

Porém o alto custo de produção dos LIs é um dos principais impedimentos para a utilização desses em processos industriais. Contudo, os LIPs têm sido produzidos de forma minimizar o custo devido à facilidade de sua síntese e o baixo custo das suas matérias-primas. Neste sentido, LIs com íon amônio têm atraído interesse por suas aplicações em processos orgânicos. Um grupo de pesquisa da Engenharia Química do Centro Universitário da FEI (Neto *et al.* 2016) sintetizou LIs à base de amônio, com baixo custo, sendo um deles o acetato de *n*-butilamônio, o qual tem sido aplicado em tratamento de fibra de coco. Assim para

ampliar a aplicação dos LIs de amônio é necessário estudar as propriedades termodinâmicas com diferentes solventes (Bittencourt *et al.*, 2017).

Os LIs têm se tornado importantes aliados para enfrentar os desafios dos processos químicos e do meio ambiente. Segundo (Brennecke e Maginn, 2001) os LIs têm um potencial de revolucionar a utilização de solventes, podendo desempenhar um papel de solventes orgânicos com grande potencialidade ecológica. Sendo, uma característica chave dos líquidos iônicos o fato de suas propriedades físicas poderem ser adaptadas pela seleção criteriosa de cátions e ânions. Como exemplo, a solubilidade em água do líquido iônico que pode ser controlada pela natureza do grupo R ligante (sendo R um grupo carboxila). O aumento do comprimento da cadeia do grupamento alquila diminui a solubilidade em água, como uma consequência do aumento da hidrofobicidade do cátion, e pode mudar drasticamente as propriedades químicas e físicas dependendo da escolha do ânion como sendo um haleto, nitrato, acetato, tetrafluoroborato ou hexafluorofosfato (Brennecke e Maginn, 2001).

Para uma ampla aplicação industrial, os líquidos iônicos precisam possuir características específicas, como: não causar risco à saúde humana, estabilidade química e térmica e baixa corrosão em materiais usados em equipamentos de processos químicos. Já para encontrar o melhor líquido iônico para uma aplicação específica e evitar acidentes é necessário que todas as características relevantes, como a compressibilidade e estabilidade térmica sejam investigadas (Wasserscheid *et al.*, 2007).

1.1 Relevância do tema

A maioria dos líquidos iônicos sintetizados e usados na indústria possui imidazólio em sua estrutura química, porém as diversas combinações de formação estrutural de líquidos iônicos existentes, com diferentes cátions e ânions, podem aumentar o avanço em pesquisas para sínteses de novos LIs para uso como solvente alternativo.

Nesse contexto, os líquidos iônicos com base de amônio apresentam enorme potencial como catalisadores e solventes, com muitas vantagens quando comparados com líquidos iônicos com base de imidazólio, como por exemplo: baixo custo, fácil preparo e baixa toxicidade (Zhu *et al.*, 2014). A síntese de aproximadamente 250 gramas de líquido iônico com solventes de base de amônio e ácido em sua estrutura custa, aproximadamente, US\$ 25,00, apresentando pouca variação em função do ácido usado. Por outro lado, o custo de 250 gramas de um líquido iônico com base de imidazólio, como por exemplo: (1-butil-3-

metilimidazolio) hexafluorofosfato, (1-butil-3-metilimidazolio) clorido ou (1-butil-3-metilimidazolio) hidrogênio sulfato é de, aproximadamente, US\$ 1.200,00. Sendo o custo um dos fatores de interesse industrial para o uso do amônio na estrutura do LI, como uma alternativa de síntese.

Uma revisão bibliográfica da literatura aberta recente mostrou que a maioria dos estudos atuais são direcionados para o uso do líquido iônico com amônio puro. Portanto, o conhecimento sobre as propriedades termodinâmicas de misturas é de interesse prático, uma vez que a partir desses dados é possível obter parâmetros binários de interação, que podem ser usados para modelar, desenvolver e aperfeiçoar processos de separação utilizando líquidos iônicos como solvente, como por exemplo, na destilação extrativa de etanol e água (Alvarez, 2010).

Os estudos de propriedades termodinâmicas de excesso são de grande interesse na compreensão das interações intermoleculares em misturas líquidas binárias, e de multicomponentes em virtude da importância de tais propriedades em diversos problemas práticos relacionados ao transporte de massa e fluxo de fluido, por exemplo, (Al-Jimaz *et al.*, 2004). Estudos espectroscópicos contribuem para elucidar essas possíveis interações, permitindo uma análise das interações das espécies químicas presentes nas soluções em toda faixa de composição. Portanto, a combinação de estudos termodinâmicos e espectroscópicos permitem tirar conclusões dos principais fenômenos macroscópico e microscópico presentes nos sistemas estudados (Pal e Kumar, 2011).

1.2 Objetivo geral

O principal objetivo do presente trabalho foi realizar um estudo termodinâmico e espectroscópico de sistemas líquido binários contendo etanol e líquidos iônicos em função da temperatura e composição. Por meio do levantamento dos dados experimentais, foi possível analisar o comportamento das soluções binárias, visando a viabilidade da aplicação desses líquidos iônicos como solvente industrial.

1.3 Objetivos específicos

Para se alcançar o objetivo principal proposto no presente estudo, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar, a partir da reação ácido-base entre a *n*-butilamina e diferentes ácidos carboxílicos, dos seguintes líquidos iônicos: acetato de *n*-butilamônio, propanoato de *n*-butilamônio, butanoato de *n*-butilamônio, hexanoato de *n*-butilamônio, decanoato de *n*-butilamônio e oleato de *n*-butilamônio;
- Caracterizar por meio da ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN- H^1 e RMN- C^{13}) e espectroscópica na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para confirmar a formação dos líquidos iônicos;
- Determinar o teor de umidade em cada um dos LIs sintetizados, uma vez que o teor de água influencia nas propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos,
- Analisar a estabilidade térmica dos LIs por meio de aquecimento até a temperatura de 110 °C para verificar a ocorrência da polimerização como aumento da temperatura.
- Analisar a solubilidade dos líquidos iônicos sintetizados com a água, metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol.
- Obter dados experimentais de densidade, viscosidade e velocidade do som das soluções líquidas binárias de etanol com acetato de *n*-butilamônio, propanoato de *n*-butilamônio, hexanoato de *n*-butilamônio, decanoato de *n*-butilamônio, oleato de *n*-butilamônio e das soluções líquidas binárias de butanoato de *n*-butilamônio com metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol, no intervalo de composição de $0 < x_1 < 1$ nas temperaturas de (293,15, 298,15, 303,15 e 308,15) K e à pressão atmosférica.
- Calcular por meio do formalismo termodinâmicos, as seguintes grandezas: o volume molar excesso (V_m^E), o desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$), o desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) e a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}). Todas essas grandezas foram correlacionadas por um polinômio de Redlich-Kister. Os dados da ΔG^{*E} foram usados também para calcular os coeficientes de atividades.
- Realizar um estudo espectroscópico das soluções binárias de butanoato de *n*-butilamônio + metanol, ou + etanol, ou + 1-propanol, ou + 1-butanol e ou + 1-pentanol com a finalidade de tentar elucidar as possíveis interações intermoleculares entre as espécies presentes nos sistemas estudados.

Para uma melhor compreensão do estudo realizado, o diagrama a seguir demonstra como a tese foi estruturada, juntamente com os estudos específicos de cada capítulo dos dados experimentais obtidos e os estudos realizados.

O próximo capítulo apresenta os fundamentos teóricos de assuntos abordados e estudados na tese.

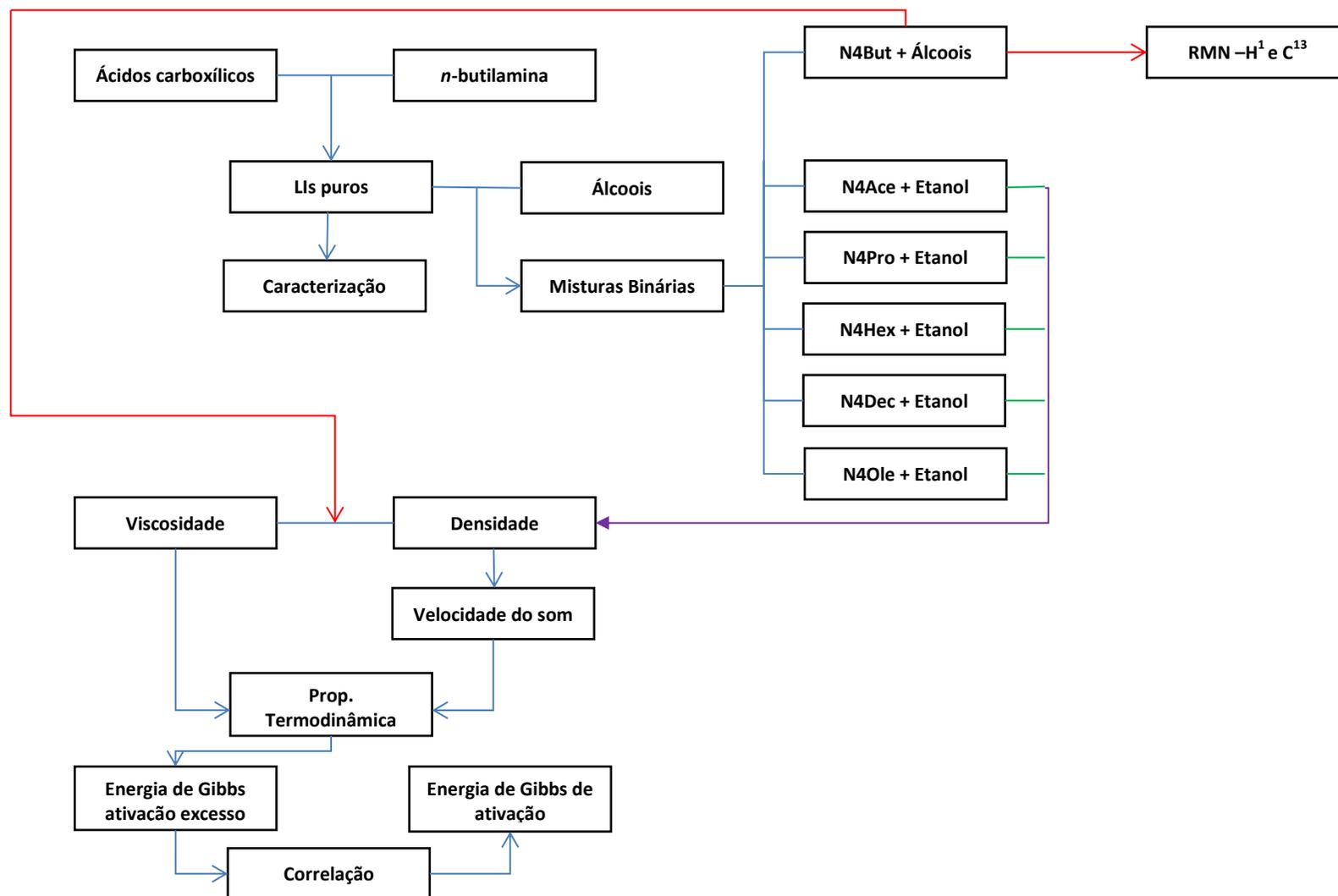


Figura 1.1 – Fluxograma da tese

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo apresenta um embasamento teórico referente aos tópicos abordados nesta tese, envolvendo os conceitos de: soluções líquidas, funções excesso, formalismo termodinâmico e grandezas termodinâmicas. Na seção de Líquidos Iônicos, a qual representa o produto sintetizado experimentalmente (descrito no Capítulo 4) são abordados conceitos sobre a história dos líquidos iônicos, síntese e caracterizações, purificação, propriedades e aplicações dos líquidos iônicos.

2.1 Soluções líquidas

Propriedades de misturas e de excesso são grandezas muito importantes para efetuar a descrição do comportamento de misturas líquidas a baixas temperaturas, ou seja, a temperaturas abaixo da temperatura crítica de cada substância que compõe a mistura. As propriedades excesso de interesse para os engenheiros químicos são: volume, entalpia, entropia, energia de Gibbs e o coeficiente de atividade, por causa de sua aplicação em cálculos de equilíbrio de fases.

O comportamento das soluções líquidas binárias é exibido claramente por diagramas de M^E (seja M^E uma grandeza excesso) ou ΔM (variação de uma grandeza) em função de x_i (composição do componente i) a temperatura (T) e pressão (P) constantes. Das propriedades citadas, o volume de mistura (ou volume excesso) é o mais fácil de ser obtido experimentalmente e com grande precisão, e seus valores normalmente são pequenos. No entanto, o comportamento do V^E está associado a efeitos estruturais decorrentes do tamanho e da geometria das espécies químicas presentes nos sistemas, bem como dos efeitos decorrentes de interações físicas e específicas entre as moléculas presentes na solução. Essa complexidade associada ao volume molar excesso o torna uma das grandezas termodinâmicas mais difíceis de serem interpretadas. (Smith *et al.*, 2007).

2.1.1 O comportamento de soluções líquidas binárias

As peculiaridades do comportamento de misturas líquidas são mais enfaticamente relacionadas nas propriedades em excesso. A energia de Gibbs excesso é obtida a partir de experimentos através do tratamento de dados de equilíbrio líquido-vapor, H^E (entalpia de excesso) é determinada por experimentos de calorimetria de solução, V^E (volume excesso) não

pode ser determinado diretamente ou indiretamente a partir de dados de densidade dos componentes puros e das respectivas soluções, e S^E (entropia excesso) a partir de dados de G^E (energia de Gibbs excesso) e H^E .

As propriedades excesso são funções que normalmente dependem de temperatura, mas em temperaturas normais não são fortemente influenciadas pela pressão. As relações entre propriedades excesso e propriedades de misturas facilitam a discussão dos fenômenos moleculares que causam o comportamento observado das propriedades excesso.

2.2 Funções excesso e formalismo termodinâmico

O termo função excesso foi introduzido por Scatchard e Hamer (1935), com referência à energia livre da mistura, embora Scatchard (1931) tenha usado o conceito anteriormente. Scatchard (1937) e Scatchard e Raymond (1938) estabeleceram definitivamente o conceito definindo uma função excesso como sendo a diferença entre o valor da função de uma solução em um estado qualquer e o valor da função de uma solução ideal (ou solução diluída ideal), nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Logo, uma grandeza excesso para uma solução ideal é zero. Essas grandezas representam o excesso (positivo ou negativo) de uma função termodinâmica de uma solução em relação a uma solução ideal considerada como referência.

O termo função excesso estava sendo empregado de forma confusa, como foi observado por Guggenheim (1967). Assim, em 1969 (Missen) redefiniu o termo estendendo o conceito e esclarecendo dúvidas a respeito do tipo de função que poderia ser definida como grandezas excesso e se as relações termodinâmicas aplicáveis a uma determinada grandeza poderiam ser estendidas às suas similares excesso.

O conceito de função excesso pode ser aplicado para qualquer grandeza termodinâmica e não é restrito às grandezas extensivas. Portanto, a definição hoje em dia é amplamente usada no âmbito do estudo da teoria de soluções para grandezas extensivas, grandezas intensivas, molares e parciais molares.

O conhecimento do comportamento de grandezas termodinâmicas de soluções na fase líquida é de grande importância na indústria química devido à frequência com que elas são usadas nos projetos de processos químicos. Assim, na termodinâmica aplicada às soluções reais é comum comparar o desvio do comportamento dessas grandezas, em relação ao das mesmas para uma solução ideal, por meio de grandezas excesso.

a) *Existência de Relações Análogas*

Seja M uma grandeza extensiva de um sistema com m componentes. Definindo-se o sistema a partir das variáveis independentes $(T, P, n_1 \dots n_i)$, tem-se $M = f(T, P, n_1 \dots n_i)$.

Pra grandezas extensivas, tem-se:

$$M^E(T, P, n_1 \dots) = M(T, P, n_1 \dots) - M^{\text{ideal}}(T, P, n_1 \dots) \quad (2.1)$$

Ex: G^E, H^E, V^E .

Para as grandezas molares é possível escrever:

$$M_m^E(T, P, x_1 \dots) = M_m(T, P, x_1 \dots) - M_m^{\text{ideal}}(T, P, x_1 \dots) \quad (2.2)$$

Ex: G_m^E, H_m^E, V_m^E .

Analogamente, para as grandezas parciais molares, tem-se:

$$\bar{M}_i^E(T, P, x_1 \dots) = \bar{M}_i(T, P, x_1 \dots) - \bar{M}_i^{\text{ideal}}(T, P, x_1 \dots) \quad (2.3)$$

A maioria das expressões termodinâmicas para grandezas extensivas excesso, grandezas molares excesso e parciais molares excesso apresenta relações análogas às relações termodinâmicas usuais. Alguns exemplos são:

$$H = U + PV \quad H^E = U^E + PV^E \quad (2.4)$$

$$G = H - TS \quad G^E = H^E - TS^E \quad (2.5)$$

$$A = U - TS \quad A^E = U^E - TS^E \quad (2.6)$$

$$Cp = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,x} \quad Cp^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (2.7)$$

$$\left[\frac{\partial(\mu_i / T)}{\partial T} \right]_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \left[\frac{\partial(\mu_i^E / T)}{\partial T} \right]_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^E}{T^2} \quad (2.8)$$

Para certas grandezas intensivas, não há relações análogas em termos de função excesso, como é o caso do coeficiente de expansão térmica. Sendo sua definição dada por:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (2.9)$$

e

$$\alpha^{\text{ideal}} = \frac{1}{V^{\text{ideal}}} \left(\frac{\partial V^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (2.10)$$

Por definição,

$$\alpha^E = \alpha - \alpha^{\text{ideal}} \quad (2.11)$$

Então,

$$\alpha^E = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} - \frac{1}{V^{ideal}} \left(\frac{\partial V^{ideal}}{\partial T} \right)_{P,x} \right] \quad (2.12)$$

ou

$$\alpha^E = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} - \frac{V}{V^{ideal}} \left(\frac{\partial V^{ideal}}{\partial T} \right)_{P,x} \right] \quad (2.13)$$

Substituindo $V = V^E + V^{ideal}$, tem-se:

$$\alpha^E = \frac{1}{V} \left\{ \left[\frac{\partial(V^E + V^{ideal})}{\partial T} \right] - \frac{V^E + V^{ideal}}{V^{ideal}} \left(\frac{\partial V^{ideal}}{\partial T} \right)_{P,x} \right\} \quad (2.14)$$

$$\alpha^E = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P,x} + \left(\frac{\partial V^{ideal}}{\partial T} \right)_{P,x} - \frac{V^E}{V^{ideal}} \left(\frac{\partial V^{ideal}}{\partial T} \right)_{P,x} - \left(\frac{\partial V^{ideal}}{\partial T} \right)_{P,x} \right] \quad (2.15)$$

$$\alpha^E = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P,x} - V^E \alpha^{ideal} \right] \neq \frac{1}{V^E} \left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (2.16)$$

2.3 Grandezas termodinâmicas

2.3.1 O estudo de grandezas volumétricas

O estudo das grandezas excesso tem sido um caminho qualitativo e quantitativo para a predição da formação de complexos de solvatação em soluções líquidas.

Dentre as grandezas excesso, o volume excesso é uma das mais difíceis de prever e também uma das mais importantes, tendo em vista que o seu comportamento está associado não somente às forças de interação, mas também aos efeitos estruturais. Essas dificuldades aumentam quando os componentes presentes na solução apresentam auto associações e associações cruzadas (solvatação).

A origem de V_m^E pode ser entendida como o resultado, principalmente, de um dos seguintes fatores ou pelas combinações destes: diferença entre os tamanhos das moléculas, diferença na forma das moléculas dos componentes, diferença na energia de interação intermolecular e na formação de novas espécies químicas.

Consequentemente, a complexidade associada à origem de V_m^E , junto com a facilidade de obtê-lo experimentalmente com boa precisão, fazem com que esta grandeza seja

importante no desenvolvimento de teste de modelos e teorias de soluções. Além disso, o estudo de V_m^E tem sido de interesse na conversão de funções termodinâmicas excesso determinadas à pressão constante para condição a volume constante e para a determinação de composição a partir de medidas de densidade. Portanto, medidas de volume excesso continuam sendo uma área de interesse para ser estudada e isso é refletido na enorme quantidade de artigos publicados anualmente. Na década passada, publicava-se anualmente aproximadamente 35.000 artigos. Nessa década, esse valor tem aumentado para aproximadamente 60.000 artigos.

Os dados de propriedades excesso, atualmente, fizeram com que novos modelos como as equações da família SAFT fossem desenvolvidos na tentativa de melhorar as previsões de equilíbrio de fases para misturas que apresentam um grande desvio com relação à solução ideal (Silveira Junior, 2008).

Esses modelos matemáticos, na Engenharia, têm como objetivo a predição de propriedades ou comportamentos de processos químicos e físicos. Os processos químicos, muitas vezes envolvem operações, nas quais buscam-se modificar as propriedades de fluidos, sendo exemplos destas operações: trocadores de calor, torres de resfriamento, colunas de destilação, reatores químicos, etc. Estas modificações podem ser bem determinadas se forem conhecidos os valores de um conjunto de propriedades antes e depois do processo. As propriedades em questão são conhecidas como propriedades de estado ou variáveis de estado, sendo exemplo destas propriedades o volume, a temperatura, a pressão, a energia de Gibbs, entre outras (Silveira Junior, 2008).

2.3.2 O estudo de grandezas acústicas

A importância do conhecimento da compressibilidade isentrópica como uma função da composição e temperatura consiste no fato de que a velocidade do som é uma propriedade importante para a descrição de fenômenos acústicos (Span, 2000). Propriedades termofísicas, por exemplo, podem ser derivadas de dados exatos de velocidade do som, principalmente quando estudados em solução (Trusler, 1991).

O uso de propriedades acústicas na formulação de equações de estado tem particularmente despertado o interesse de pesquisadores dado que, com a instrumentação moderna, a velocidade do som pode ser medida com grande precisão em uma ampla faixa de temperatura e pressão, e aplicação em equações de estado, permite a obtenção de outras

grandezas como, por exemplo, calor específico e a compressibilidade isentrópica (Estradaalexanders *et al.*, 1995).

2.3.3 O estudo de grandezas viscosimétricas

Viscosidade é uma propriedade característica fundamental de todos os líquidos. Quando um fluido escoar, há uma resistência interna ao seu escoamento, e a viscosidade representa uma medida dessa resistência ao fluxo ou cisalhamento do fluido. Ela também pode ser definida como uma força de arraste, que é uma medida de propriedades de fricção dos fluidos. A viscosidade é uma propriedade que depende da pressão e da temperatura, todavia, a viscosidade de líquidos e gases variam de formas diferentes em função da temperatura e pressão.

Na indústria, as viscosidades dos líquidos são necessárias para os engenheiros de processos, para o controle de qualidade, para fixar as condições ideais para os processos e as operações químicas, bem como para a determinação dos grupos adimensionais importantes, como número de Reynolds e o número de Prandtl. A viscosidade de um líquido também é importante no cálculo dos requisitos de energia para as operações unitárias, como por exemplo, nas misturas, na característica da bomba, no armazenamento, na injeção e transporte (Viswanath *et al.*, 2007).

A viscosidade e, conseqüentemente, as propriedades derivadas dela, como o desvio da viscosidade e a energia de Gibbs de ativação, têm grande importância devido ao fato de serem propriedades muito utilizadas em projetos de processos industriais. Essas propriedades podem ajudar a elucidar fenômenos presentes em sistemas líquidos. Já o conhecimento das composições de misturas, na dependência de densidades e viscosidades, é de grande interesse do ponto de vista teórico, uma vez que ele possibilita o melhor aprendizado sobre o comportamento fundamental de sistemas líquidos (Al-Jimaz *et al.*, 2004).

Correlação entre a viscosidade e o coeficiente de atividade

Grumberg e Nissan (1949) desenvolveram o primeiro modelo que prediz a viscosidade em misturas de líquidos, pelo método de contribuição de grupo. Wei e Rowley (1984) desenvolveram o modelo de composição local de viscosidade, pelos modelos de combinação do cálculo de viscosidade com a equação do coeficiente de atividade. Wu (1986) e Cao *et al* (1993) desenvolveram um novo modelo de viscosidade chamado de “viscosidade-

termodinâmica”, o qual aplicou com sucesso às correlações, simultaneamente, de viscosidade e equilíbrio-líquido-vapor (VLE).

Calculadas para sistemas binários, as informações de viscosidade podem ser preditas a partir do coeficiente de atividade e vice e versa e, muitos autores têm melhorado esse modelo, como Lee e Lee (2001). Eles relacionaram a energia de Gibbs de ativação excesso com a energia de Gibbs para misturas, onde é possível estimar a viscosidade através da introdução de efeitos da interação de parâmetros moleculares, usando as regras de misturas. O fluxo viscoso mecânico é uma consequência direta das misturas líquidas à estrutura molecular com várias propriedades macroscópicas, como a energia livre (Besbes *et al.*, 2009). A correlação entre a energia de Gibbs ativação excesso e energia de Gibbs será apresentada no Capítulo 12.

2.4 Líquidos iônicos

Líquidos Iônicos (LIs) são sais cujo ponto de fusão na pressão atmosférica é menor do que 100 °C. Muitos desses sais são líquidos à temperatura ambiente, daí a definição de líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTILs) (Brennecke e Maginn, 2001). Esses materiais são geralmente sais orgânicos que possuem um ponto de fusão relativamente baixo quando comparados aos sais inorgânicos. Por exemplo, muitos são líquidos em temperaturas abaixo de 298 K e são geralmente descritos como líquidos iônicos em temperatura ambiente (RTILs). Contudo, o termo líquido iônico não exclui aqueles sais que possuem um ponto de fusão mais alto e, embora essa descrição esteja associada a sais com fusão abaixo de 373 K, na realidade, não há distinção clara entre os termos sal fundido (geralmente utilizado para líquidos de alta temperatura) e líquido iônico (Mohammad e Inamuddin, 2012).

A razão pela qual os LIs são líquidos à temperatura ambiente ainda não foi completamente compreendida. Sendo que estudos recentes das estruturas cristalinas por difração de raio-X, mostrou que alguns LIs tendem a cristalizar em sólidos desordenados e, dependendo da taxa de resfriamento, pode ser observado polimorfismo cristalino. Com base nessas observações, especula-se que o ganho em energia na formação de cristal não é tão grande quanto nos sais inorgânicos tradicionais, e não é suficiente para compensar a perda de entropia que acompanha a formação do cristal à temperatura ambiente (Mohammad e Inamuddin, 2012).

Os líquidos iônicos (LI) são sais orgânicos com diferentes cátions e ânions que podem ser variados para mudar as suas propriedades químicas e físicas (Brennecke e Maginn, 2001). O cátion de líquido iônico é geralmente uma estrutura orgânica de baixa simetria. O centro

catiônico frequentemente envolve um nitrogênio ou um fósforo positivamente carregado. Os LIs geralmente são baseados em cátions de amônia, sulfônico, fosfônio, imidazólio, picolino, pirrolidino, tiazólio, oxazólio ou pirazólio, geralmente substituídos por completo.

Através da modificação do cátion, as propriedades do líquido, principalmente o ponto de fusão e o intervalo líquido, viscosidade e miscibilidade com outros solventes podem ser alterados. De acordo com seus cátions, os LIs podem ser divididos em cinco grupos: (1) cátion heterocíclico de cinco membros, (2) cátion heterocíclico de seis membros de benzeno fundido, (3) cátions de base de amônio, fosfônio e sulfônico, (4) cátion imidazólio funcionalizado e (5) cátion quirais.

Já os ânions que formam LIs em temperatura ambiente, são geralmente compostos orgânicos ou inorgânicos com bases fracas, que possuem uma carga negativa difusa ou protegida. De acordo com os ânions, os LIs podem ser divididos em grupos: (1) LI com base AlCl_3 e sais orgânicos; (2) LIs com base do tipo PF_6^- , BF_4^- , e SbF_6^- ; (3) LIs com base em ânions do tipo alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquilfosfatos, alquilfofinatos e alquilfosfonatos; (4) LIs com base em ânions como mesilato, tosilato ($\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$), trifluoracetato (CF_3CO_2^-), acetato (CH_3CO_2^-), SCN^- , triflato (CF_3SO_3^-) e dicianamida ($\text{N}(\text{CN})_2^-$); (5) LIs com base em ânions como os boratos e carborano, entre outros (Kirchner, 2009).

2.4.1 História dos líquidos iônicos

Embora Although, Osteryoung, Wilkes, Hussey e Seddon sejam os pioneiros no campo dos LIs, o primeiro relato de sal fundido em temperatura ambiente foi publicado por Welton, em 1914. Ele relatou propriedades físicas do nitrato de etilamônio, formado pela reação de etilamina com ácido nítrico concentrado, sendo um composto com ponto de fusão de 12 °C.

Posteriormente, pela mistura e aquecimento de cloreto de 1-etilpiridínio com cloreto de alumínio (AlCl_3), Hurley e Weir prepararam outro sal fundido. Com quaternização do heterocíclico e formação de misturas com AlCl_3 , Osteryoung revolucionou esse campo e relatou novos sais, em 1978. Consequentemente, o efeito da mudança do cátion foi investigado por Hussey e Wilkes e os LIs com base de dialquilimidazólio foram descobertos.

Embora os LIs com base de AlCl_3 tenham sido considerados como a primeira geração, o avanço do seu uso foi restrito devido à sua natureza higroscópica. Portanto, não se mostraram adequados para aplicações ao ar livre.

Contudo, a segunda geração de LIs, nomeada como LIs estáveis em ar e água, foi sintetizada e atraiu atenção extra no uso dos LIs em diferentes campos. Depois foi relatada a síntese de LIs dialquilimidazólio estáveis em água e ar e, em seguida, o crescimento em pesquisas de novos líquidos iônicos aumentou rapidamente. Deste modo, esse desenvolvimento levou ao surgimento dos LIs atuais (Mohammad e Inamuddin, 2012).

2.4.2 Sínteses dos líquidos iônicos

A crescente atenção aos LIs, especialmente à luz da sua aplicação comercial mais comum nos dias de hoje, por exemplo os processos de extração, como lubrificantes, resultou em maiores progressos na sua síntese e purificação. Acima disso, demandou uma mudança para melhorar o padrão dos procedimentos de síntese, a fim de se garantir consistência na qualidade dos materiais. Além disso, com objetivo de melhorar as chances das aplicações comerciais em larga escala, a eficiência dos procedimentos de síntese, a toxicidade do LI e sua biodegradação, tornaram-se tópicos importantes.

Notavelmente, a flexibilidade sintética inerente proporcionada pelo pareamento de diferentes cátions, com qualquer um do crescente número de ânions, fornece a possibilidade de um “ajuste fino” de certas propriedades do solvente LI, à tarefa particular em questão. Assim, há três métodos básicos para sintetizar LIs: reações de metáteses, neutralização ácido-base e combinação direta. Muitos haletos alquilamônios estão comercialmente disponíveis, os quais podem ser organizados simplesmente pela reação de metátese do halogenioalcano e amina apropriadas. Haletos de piridino e imidazólio também são sintetizados por reações de metáteses. Por outro lado, sais nitrato de monoalquilamônio são melhores preparados pela neutralização de soluções aquosas da amina com o ácido nítrico. Depois das reações de neutralização, os LIs são submetidos a vácuo para se remover o excesso de água.

A protonação de matérias-primas adequadas (geralmente aminas e fosfinas) ainda representa o método mais simples de formação desses materiais, mas, infelizmente, está limitada à pequena gama de sais úteis. A possibilidade de decomposição por desprotonação tem afetado, por outro lado, o uso desses sais. Provavelmente, o sal desse tipo mais usado é o hidrocloreto piridínio. A maioria dos LIs é formada de cátions não obtidos pela protonação de um nucleofílico. A síntese de LIs pode ser geralmente dividida em dois passos: a formação do cátion desejado e a troca de ânion para formar o produto desejado. Em alguns casos, apenas o primeiro passo é necessário, como na formação do $[C_2H_5NH_3]^+NO_3^-$. Em outros, o cátion desejado está comercialmente disponível a um custo razoável, mais comumente como

um sal halido, necessitando-se, então, apenas da reação de troca do ânion (Mohammad e Inamuddin, 2012).

2.4.3 Caracterização de líquidos iônicos

Como as impurezas podem influenciar nas aplicações de LI, todos os dados reportados envolvendo LIs devem vir acompanhados de informações sobre a presença (ou ausência) das impurezas nos LIs. Pelo menos uma técnica deve ser usada para confirmar a estrutura e a sua pureza. Espectrometria de massa, espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN), espectrometria na região do infravermelho (IV), análise elementar e cristalografia de raios X podem ser técnicas úteis para a caracterização de líquidos iônicos. A seguir serão apresentadas as técnicas de RMN- H^1 , RMN- C^{13} e IV, as quais foram aplicadas nesse estudo, pois possibilitam as informações sobre a estrutura e a pureza do LI.

O mundo moderno da síntese química é inimaginável sem a espectroscopia RMN. Especialmente na síntese orgânica, a informação que contém uma combinação de várias técnicas RMN é enorme e incomparável a qualquer outro método espectroscópico. Então, uma vez que os LIs são predominantemente usados como solventes nos dias de hoje, a aplicação de espectroscopia RMN aos solventes iônicos se tornou muito importante (Kirchner, 2009).

a) Ressonância magnética nuclear RMN- H^1 e RMN- C^{13}

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica instrumental utilizada para determinar a estrutura de uma substância e a sua pureza. A mesma auxilia na identificação do esqueleto carbono-hidrogênio de uma substância orgânica. A RMN está baseada na medida de adsorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência, aproximadamente entre 4 e 900 MHz. Nessa técnica, os núcleos dos átomos estão envolvidos no processo de adsorção. Além disso, para que o núcleo adquira o estado de energia requerido para ocorrer absorção, é necessário que a amostra seja colocada em um campo magnético intenso. A frequência de transição de RMN depende do campo magnético local que o núcleo experimenta e a posição de um sinal de RMN é expressa em termos de deslocamento químico, δ , que é definido em termos da diferença entre a frequência de ressonância do núcleo na amostra e aquela de um composto de referência (Silverstein *et al.*, 2005).

Um padrão comum para o espectro de RMN para os núcleos de H^1 , C^{13} ou Si^{29} é o tetrametilsilano, $Si(CH_3)_4$ (TMS). Quando o δ (deslocamento) para um sinal é negativo, considera-se que o núcleo envolvido esteja “protegido” em relação ao padrão. Reciprocamente, um δ positivo corresponde a um núcleo que está “desprotegido” com respeito à referência. Assim, pode-se supor que, quanto mais alta a densidade de elétron ao redor de um núcleo, maior sua proteção. Entretanto, como vários fatores contribuem para a blindagem, não é possível uma interpretação física dos deslocamentos químicos em termos da densidade do elétron (Silverstein *et al.*, 2005).

b) Espectro na região do infravermelho

A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre regiões do visível e das micro-ondas. Embora o espectro infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características que permite ao químico a obtenção, através do exame do espectro, a consulta a tabelas de informações estruturais úteis, e é baseado nesse fato que se faz a identificação de estruturas.

Visto que não se depende somente do espectro de infravermelho para a identificação dos compostos, a análise detalhada do espectro não será necessária, pois o espectro infravermelho foi utilizado em conjunto com outros dados espectrais, como por exemplo, espectros de RMN- H^1 e RMN- C^{13} para determinar a estrutura molecular.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem. Assim, por exemplo, as vibrações de deformação angular envolvem alterações dos ângulos de ligação em relação a um conjunto arbitrário de coordenadas da molécula.

Somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo da molécula são observadas no IR convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular

com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em absorção de energia radiante (Silverstein *et al.*, 2005).

2.4.4 Impurezas nos líquidos iônicos

Existem quatro categorias principais das impurezas dos LIs mais comuns: água, compostos orgânicos (das matérias-primas não reagidas ou dos solventes de reação residuais), haletos e metais.

A quantidade de água pode ser quantificada com precisão utilizando-se uma titulação Karl-Fischer. Solventes de reação orgânica ou matéria-prima que não reagiram podem ser detectados por RMN- H^1 para quantidades maiores que 1 mol%. Impurezas de haletos podem ser avaliadas utilizando-se muitas técnicas com vários graus de precisão. Essas técnicas incluem: titulação com nitrato de prata; monitorada visualmente para análise qualitativa ou utilizando-se o procedimento de Volhard (>10 ppm), eletrodos seletivos de íons (>100 ppm), cromatografia de íons (>10 ppm) e espectrometria de emissão atômica com plasma indutivo (>10 ppb).

Para metais presentes em outras formas ou onde o número de íons é difícil de analisar, a quantidade de metal pode ser avaliada diretamente utilizando-se espectroscopia de absorção atômica (disponível para a maioria dos metais) ou eletrodos seletivos de íons (disponível Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+}).

As partículas suspensas são as impurezas mais comumente esquecidas nos LIs. Elas se originam de diversas fontes, incluindo: subprodutos de metátese (especialmente sais haletos de prata, que frequentemente precipitam em partículas muito pequenas), sorventes, peneiras moleculares e agentes de secagem química (Kirchner, 2009).

2.4.5 Purificação de líquidos iônicos

a) Técnicas de remoção de água

A mais frequente impureza encontrada nos LIs é a água. Muitas aplicações de LIs não são afetadas (na verdade, elas são algumas vezes melhoradas) pela presença de água e a secagem excessiva nem sempre é necessária. A baixa volatilidade da maioria dos LIs permite a remoção da água colocando o LI úmido no vácuo por diversas horas. É importante perceber

que a secagem a vácuo envolve o transporte de massa da água da maior parte do material para a superfície antes que possa ser evaporada. Portanto, as áreas da massa e da superfície das amostras são parâmetros significantes, de modo que misturá-las pode ser necessário.

LIs podem incorporar água muito fortemente e, em alguns casos, as condições do vácuo, por si só, não reduzem a água a um nível aceitável dentro de um prazo adequado assim, para melhorar o processo, a amostra pode ser aquecida enquanto estiver no vácuo, mas deve-se ter cautela, uma vez que o aquecimento pode acelerar a decomposição do LI. Alternativas incluem a destilação azeotrópica a vácuo com solventes como tolueno, ou dissolver o LI em um solvente em baixa ebulição e colocá-lo em peneiras moleculares extrassecas. Agentes de secagem química (por exemplo, metal potássio, clorídrico magnésio, sulfato de magnésio) podem ser muito eficientes na remoção da água. No entanto, deve-se considerar as impurezas que esses aditivos provavelmente deixaram no LI. Se nenhum dos métodos citados para secagem dos LIs for apropriado, a água deve ser evitada completamente. Por exemplo, o LI pode ser sintetizado em uma atmosfera seca usando reagentes secos e solventes de reação.

b) Destilação

A destilação é uma das técnicas mais populares empregadas para a purificação e separação de líquidos moleculares. Acreditava-se que essa técnica não estava disponível para a purificação dos LIs devido à sua aparente não volatilidade. Porém, em 2004, Kreher *et al.* chamaram a atenção para o potencial do uso do N,N-dialquilamônio, N',N'-dialquilcarbonatos como meio iônico destilável. Contudo, essa classe de LIs é geralmente considerada um caso especial, já que o LI se dissocia durante a destilação, gerando a respectiva amina e o dióxido de carbono. Também é amplamente reconhecido que muitos líquidos iônicos próticos, os quais são formados pela transferência de prótons entre uma mistura equimolar de um ácido e uma base de Bronsted (voláteis), são destiláveis sob condições facilmente acessíveis.

Neste sentido, Earle *et al.*, em 2006, relataram um método que prevê os pontos de ebulição normais dos LIs e o resultado dessa previsão sugere que muitos LIs apróticos podem ser destiláveis, e tentativas foram feitas para destilar [C10mim][NTf₂] e [C12mim][NTf₂]. Pequenas gotas de LI não decomposto se formaram nas paredes superiores do frasco de destilação e foram caracterizadas posteriormente como LI puro. Recentemente, muitos LIs foram destilados sem uma decomposição significativa do resíduo ou do destilado. A variedade de LIs destilados com sucesso inclui sais de [C_nmim]⁺, [C_nmpyr]⁺, [C_ndbu]⁺, [NTf₂]⁻, [OTf]⁻

e $[\text{PF}_6]^-$ íons. Deve-se observar que muitos LIs decompostos sob as condições de destilação usadas incluem sais com íons de tetraalquilamônio, tetraalquilsulfônio, haleto, sulfato, carbonato e trifato.

2.4.6 Propriedades dos líquidos iônicos

Líquidos iônicos com muitas propriedades interessantes estão ganhando popularidade devido à variedade de aplicação. Generalizar e relatar totalmente as suas propriedades não é tarefa fácil, pois algumas delas, como as propriedades eletroquímicas, a estabilidade térmica a longo prazo, a polaridade e a volatilidade têm sido assuntos de debate. Isso ocorre devido à melhor compreensão e caracterização adequada dos LIs, com a quantificação melhorada das suas impurezas, que são bem conhecidas por afetarem suas propriedades termofísicas (Mohammad e Inamuddin, 2012).

Uma característica importante dos líquidos iônicos é que suas propriedades físicas podem ser adaptadas pela seleção criteriosa de cátions e ânions. Por exemplo, a solubilidade em água do líquido iônico pode ser controlada pela natureza do grupamento R ligante. O aumento do comprimento da cadeia do grupamento alquila, diminui a solubilidade em água, aumentando a hidrofobia do cátion, o que pode mudar drasticamente as propriedades químicas e físicas, e a escolha do ânion como sendo um haleto, nitrato, acetato, tetrafluoroborato, trifato ou hexafluorofosfato (Brennecke e Maginn, 2001). A seguir serão descritas algumas propriedades importantes dos LIs.

a) Ponto de fusão

O critério chave para a avaliação de um LI é o seu ponto de fusão. Apesar dos LIs terem sido definidos como tendo pontos de fusão abaixo de 100 °C e a maioria deles serem líquidos em temperatura ambiente, os dados devem ser considerados com cautela. O ponto de fusão de muitos LIs pode ser incerto, já que sofrem considerável super-resfriamento. A temperatura da sua mudança de fase pode diferir consideravelmente, dependendo se a amostra está sendo aquecida ou resfriada, e também, por causa da presença de impurezas. Há uma relação significativa entre a estrutura e composição química de um LI e seu ponto de fusão. Essa propriedade física pode ser ajustada através de variações nos cátions e/ou ânions, ou de ambos juntos contribuem para os baixos pontos de fusão dos LIs.

O crescimento no tamanho do ânion leva a uma diminuição do ponto de fusão. Por exemplo, os pontos de fusão dos LI 1-etil-3-metilimidazólio, com diferentes ânions, como $[\text{BF}_4]^-$ e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, são 15 °C e - 3 °C, respectivamente. A comparação dos pontos de fusão de diferentes sais de cloro ilustra a influência do cátion claramente. Altos pontos de fusão são características de metais alcalinos clorados, enquanto cátion com cloro funde a temperaturas abaixo de 150 °C. Na literatura, as características seguintes são discutidas para os cátions de sal de baixa fusão: baixa simetria, interação intermolecular fraca, como a anulação da ligação de hidrogênio, e uma boa distribuição das cargas no cátion. Para LI preparado pela reação de um haleto $[\text{cátion}]^+ \text{X}^-$ com um ácido de Lewis X, a proporção molar dos dois reagentes influencia no ponto de fusão. Além disso, um crescimento na ramificação na cadeia de alquil aumenta o ponto de fusão (Mohammad e Inamuddin, 2012).

b) Volatilidade

Adicionalmente às propriedades químicas e físicas favoráveis dos LIs, uma importante propriedade que estimula o interesse em usá-los no contexto da chamada indústria da química “verde”, é a sua pressão de vapor praticamente zero, mesmo em temperaturas elevadas. Os LIs são, de fato, não voláteis, no sentido de que, em temperaturas próximas à ambiente, sua pressão de vapor é insignificante. Para LIs típicos, a temperatura de ebulição normal, que se correlaciona com a sua pressão de vapor a uma atmosfera, não pode ser determinada experimentalmente, pois esses LIs se decompõem em baixas temperaturas. Mesmo assim, foi relatado que LIs podem ser destilados a 200-300 °C, desde que sob pressão significativamente reduzida e a uma taxa de destilação muito baixa ($<0.01 \text{ g.h}^{-1}$).

A pressão de vapor dos LIs permanece, contudo, insignificante em condições próximas à do ambiente. Então, para propósitos práticos, podem ser considerados solventes não voláteis. No todo, a volatilidade insignificante desses LIs demonstra que a poluição do ar por liberação gasosa não é uma preocupação. LIs são considerados não voláteis e, conseqüentemente, não inflamáveis em temperaturas altas ou ambiente. No entanto, a liberação potencial dos vapores de LI (ou produtos de decomposição) deve ser considerada quando os LIs são usados em temperaturas elevadas (Mohammad e Inamuddin, 2012).

c) Densidade

Os LIs são geralmente mais densos que os solventes orgânicos ou água, com valores típicos de densidade variando de 1 a 1,6 g.cm⁻³. Suas densidades parecem diminuir com o crescimento do tamanho da cadeia alquílica no cátion e conforme o seu volume. A densidade de um LI depende do tipo do cátion e ânion. A massa molar do ânion afeta significativamente a densidade total dos LIs. A exemplo disso, as espécies [Ms₂N] possuem densidades menores que os sais [Tf₂N], de acordo com o fato de que o volume molar do ânion é semelhante, mas a massa do flúor é maior. No caso dos orto-boratos, com exceção do bis (salicilato) borato, as densidades dos LIs que possuem o cátion [BMIm] diminuem com o crescimento do volume do ânion. Essa ordem também é seguida nos LIs que possuem [TF₂N]⁻, [TFO]⁻, ou [BF₄]⁻ como ânion. Esse comportamento foi atribuído ao fato de que o empacotamento se torna mais compacto conforme a alternância das espécies positivas e negativas é mais uniforme. A medida da densidade do IL com os íons de triflato ou trifluoracetato confirma essa tendência geral. Além disso, certa faixa de densidade é estabelecida pela escolha do ânion, com a qual um ajuste fino é possível pela cuidadosa escolha do cátion (Mohammad e Inamuddin, 2012).

d) Viscosidade

A viscosidade refere-se à fricção interna do fluido causada pelas interações intermoleculares e, portanto, é importante em todos os processos físicos que envolvem o movimento do fluido ou dos componentes dissolvidos nele. Por isso, o design dos extratores líquido-líquido, colunas de destilação, equipamento de transferência de calor, caldeiras, reatores e outras unidades encontradas em várias indústrias químicas e farmacêuticas requerem o conhecimento da viscosidade dos fluidos e das suas misturas.

Indiscutivelmente, a viscosidade é a propriedade física mais importante quando se considera o escalonamento das aplicações de LI. Em geral, uma baixa viscosidade é desejada para aplicações de solvente com o objetivo de minimizar os custos de bombeamento e aumentar as taxas de transferência de massa, enquanto as viscosidades mais altas são favoráveis a outras aplicações, como lubrificação ou o uso em processos de separação por membranas, suportados. Sabe-se que a viscosidade dos líquidos iônicos varia amplamente dependendo do tipo de cátion e ânion e são relativamente altas quando comparadas a outros solventes orgânicos comuns (Kirchner, 2009).

e) Estabilidade no ar e na umidade

Muitos dos LIs são estáveis tanto no ar quanto na umidade. Inversamente, a maioria dos sais de imidazólio e de amônio é hidrofílica e, se usados em sistemas abertos, a hidratação certamente ocorrerá. A hidrofobicidade de um LI aumenta com o crescimento do tamanho da cadeia de alquílica. Apesar do seu uso generalizado, os LIs contendo PF_6^- e BF_4^- se decompõem na presença de água, despreendendo HF. (Mohammad e Inamuddin, 2012) descreveram que os LIs contendo ânions halogênicos geralmente mostram baixa estabilidade na água e também produzem espécies tóxicas e corrosivas, como HF ou HCl. A interação entre água e os LIs e o seus graus de hidrosopia são fortemente dependentes dos ânions

Logo, a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade também podem ser controladas por uma combinação apropriada de cátion e ânion. Cadeias alquílicas mais longas no cátion mostraram com uma hidrofobicidade maior. A hidrofobicidade também depende da natureza do ânion. Por exemplo, LIs contendo ânions fluorados como o tetrafluorborato e o hexafluorofosfato são consideravelmente mais hidrofóbicos que os sais de haleto do mesmo cátion. LIs contendo o ânion bis (trifluorometanosulfanil) amido $[\text{NTf}_2]$ são extremamente hidrofóbicos, enquanto seus análogos não fluorados às vezes são completamente miscíveis à água. A imiscibilidade do LI com água ou outros solventes pode ser útil na separação de fase, mas também possui implicações ecológicas, no caso de uma liberação acidental no meio ambiente (Kirchner, 2009).

Outro exemplo é a combinação de um cátion imidazólio, como o 1-butil-3-metilimidazólio, com BF_4^- ou AlCl_4^- , resultando em um líquido iônico hidrofílico à temperatura ambiente, nas mesmas condições do cátion, apenas mudando o ânion para PF_6^- , produzindo um líquido iônico fortemente hidrofóbico (Torimoto *et al.*, 2010).

f) Toxicidade e Biodegradabilidade

A principal razão para se acreditar que os LIs não são tóxicos resulta das suas propriedades não voláteis, as quais os fazem ser substitutos verdes potenciais para os convencionais solventes orgânicos voláteis. Infelizmente, essa imagem “verde” é equivocada e recentemente despertou a consciência dos químicos, especialmente daqueles que trabalham na área da química “verde”. É fácil descobrir que alguns dos cátions e ânions usados na preparação dos LIs são perigosos, sendo prematuro assumir que o risco desses precursores desaparecerá na sua conversão para LIs. Por outro lado, incorporar grupos funcionais diferentes faz com que seja complicado investigar a toxicidade dos LIs por causa do potencial de periculosidade das funcionalidades incorporadas. Enquanto os LIs podem ajudar a reduzir

o risco de poluição do ar, sua liberação em ambientes aquáticos poderia causar contaminação severa da água, tendo em vista a sua potencial toxicidade e não biodegradabilidade (Mohammad e Inamuddin, 2012).

O aspecto toxicológico e a biodegradabilidade dos líquidos iônicos devem ser cuidadosamente investigados devido à formação de produtos de decomposição, sua estabilidade no ecossistema e sua influência direta no corpo humano (Alvarez, 2010). Atualmente, por meio de estudos nos sistemas biológicos, sabe-se que existem líquidos iônicos com baixo e alto potencial de risco para a ecologia, dependendo fortemente da estrutura molecular do líquido iônico (Docherty *et al.*, 2007).

A toxicidade é, em sua maioria, influenciada pelo cátion presente no líquido iônico e tem a seguinte ordem crescente: amônio < fosfônio < piridínio < imidazólio e os ânions mais tóxicos são aqueles que contêm fósforo em sua estrutura, na seguinte ordem crescente: Cl^- < $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3]^-$ < $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ < $[\text{BF}_4]^-$ < $[\text{PF}_6]^-$ < $[\text{SbF}_6]^-$. A toxicidade dos líquidos iônicos é predominantemente determinada pelas cadeias contidas no cátion.

Thi *et al.* (2010) mostraram que grupamentos hidroxila, amônio, ésteres e, o aumento de átomos de carbono nas cadeias alquílicas (>C5) nos cátions imidazólio, piridínio e dimetilamino, aumentam a biodegradabilidade, embora grupamentos de cadeia longa aumentem a toxicidade. Quanto às questões regulamentares e legislativas, a presença de um composto no ecossistema é um parâmetro chave para a autorização de uso do mesmo em processos industriais. Em consequência, a utilização de líquidos iônicos persistentes no ecossistema ficaria muito restrita. Assim, a estrutura dos líquidos iônicos deve visar a sua biodegradabilidade e baixa toxicidade, sendo que é essencial, objetivando a sua utilização industrial. Nesse contexto, os líquidos iônicos contendo o cátion amônio são os mais adequados para garantir baixa toxicidade e alta biodegradabilidade.

2.4.7 Aplicações dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos atuam como solventes nos sistemas contendo azeótropos, e devido ao fato de eles serem muito higroscópicos, demonstram forte afinidade com a água, permitindo que o segundo composto (álcool) possa ser destilado como um material puro. Em outras palavras, o líquido iônico atua como um agente de extração de água e, por isso, o processo é chamado de destilação extrativa (Chavez-Islas *et al.*, 2011).

Alguns processos químicos e industriais, por exemplo, a BASF, com o processo “BASIL” (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids), mostram que os líquidos

iônicos já não são apenas uma curiosidade em laboratórios químicos, mas desempenham um papel importante na indústria química (Wasserscheid *et al.*, 2007).

Algumas das mais importantes aplicações dos líquidos iônicos incluem: a transferência de calor entre fluidos, quebra de misturas azeotrópicas, lubrificantes, eletrólitos, quebra de emulsão entre água e óleo, cristais líquidos, membranas, plastificantes, solubilizador de celulose e processo de destilação extrativa do etanol/água. Os líquidos iônicos têm sido usados também em bioprocessos, na recuperação de aminoácidos, processamento de materiais lignocelulósicos, extração de óleos essenciais, extração de ácido orgânico, separação de compostos polifenólicos extraídos de plantas, extração e recuperação de corantes, separação de flavonoides bioativos, solventes para operação de bioprocessos multifásicos, análises de aminoácidos, peptídeos e proteína, entre outros (Chavez-Islas *et al.*, 2011).

Para uma ampla aplicação industrial, os líquidos iônicos precisam possuir características específicas, como: não causar risco à saúde humana, estabilidade química e térmica e baixa corrosão em materiais usados em equipamentos. Para aplicações em altas pressões é necessário ter uma baixa compressibilidade. Assim, para encontrar o melhor líquido iônico para uma aplicação específica e evitar acidentes é necessário que todos os parâmetros relevantes, como a estabilidade térmica, corrosão, compressibilidade e estabilidade química sejam investigados (Wasserscheid *et al.*, 2007).

Existe a vantagem de ser possível selecionar o líquido iônico adequado para um determinado processo industrial. Estudos relatam que quando usado no lugar de solventes moleculares, o líquido iônico pode fornecer melhoria no rendimento do produto, melhoria na seletividade e facilidade de recuperação do produto. Finalmente, existe um fator humano, posto que novas oportunidades para trabalhar com substâncias não convencionais são desafiadoras e atraentes (Davis e Fox, 2003).

O desenvolvimento de líquido iônico para um uso exclusivo vem crescendo nos últimos anos, King *et al.* (2011) desenvolveram uma nova geração de líquidos iônicos formados por uma conjugação de uma base orgânica 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) com ácidos carboxílicos, tais como fórmicos, acéticos e propiônicos. Esse método produz um líquido iônico que dissolve rapidamente a celulose em alta concentração e é reciclado por destilação e recuperado com um grau de pureza maior do que 99%. Neste sentido, Earle *et al.* (2000) pesquisaram uma classe de líquidos iônicos que podem ser destilados entre 200 a 300 °C à baixa pressão, permitindo aplicações industriais que antes não eram realizadas (Chavez-Islas *et al.*, 2011).

Os líquidos iônicos se tornam um importante aliado para enfrentar os desafios dos processos químicos e do meio ambiente. Eles têm um potencial de revolucionar a utilização de solventes, podendo desempenhar um papel de solventes orgânicos com grande potencialidade ecológica (Brennecke e Maginn, 2001).

Nesse contexto, a seguir são descritas algumas aplicações específicas do uso de LIs.

Líquidos iônicos em processos de separação

Os processos de separação geralmente exercem um papel importante em quase todas as indústrias químicas. Geralmente, a separação constitui de 60-80% do total do custo de processamento de uma planta química. Sendo, o processo mais comum de separação, a destilação, que geralmente possui um intensivo gasto de energia e, em alguns casos, pode não realizar uma separação completa devido à formação de azeótropos.

Usando LI como um solvente em qualquer processo, invariavelmente será necessária uma etapa de separação para remover os produtos. Ambos os processos de LI comercializados, BASIL e Difasol, exploram um comportamento incomum das fases dos LIs para obter uma separação fácil das espécies imiscíveis por decantação. Se um co-solvente ou antissolvente é utilizado, sua remoção, às vezes, é necessária para a reciclagem do LI. A separação de compostos (material extraído, produtos de reação, co-solvente, antissolvente, etc.) de um LI pode ser alcançada por separação de fases, precipitação usando antissolvente, extração usando líquido-líquido, CO₂ supercrítico e destilação de líquido iônico, entre outros.

A importância da separação eficiente dos produtos e solventes auxiliares para viabilidade econômica de um processo de LI é um pré-requisito para aplicação industrial. Esses problemas inter-relacionados da extração de produtos e reciclagem dos LIs devem ser considerados no desenvolvimento dos Lis (Kirchner, 2009).

A extração de um composto orgânico não volátil de um LI utilizando CO₂ supercrítico foi demonstrado por Brennecke e coautores, em 2001. O CO₂ supercrítico (scCO₂) foi usado para extrair naftaleno de [C₂mim][PF₆], resultando uma recuperação de 94-96%, sem LI detectável na fase extraída. A extração eficiente de um composto orgânico a partir de um LI utilizando scCO₂ é ativado pela solubilidade do scCO₂ nos LIs e a insolubilidade do LI no scCO₂ (Kirchner, 2009).

As duas classes gerais de LIs que são facilmente destiladas são os LIs práticos, formados pela reação entre ácido e base voláteis, e sais carbonato de dialquilamônio, como o dimetilcarbonato de demetilamônio (DIMCARB). Um exemplo de um LIP destilável é o

acetato de metilpirolidínio, formado pela troca de um próton entre ácido acético e metilpirolidínio. DIMCARB, um LI de baixo custo produzido pela mistura de CO₂ com dimetilamina, tem sido usado como um meio de reação para síntese de monoarilideno e compostos macrocíclicos, nos quais, em cada caso, o produto foi separado pela destilação dos LI (Kirchner, 2009).

Componente de arraste em destilação extrativa

De particular interesse de uma perspectiva de biorefinaria é o uso de LIs como componente de arraste de uma destilação extrativa de misturas azeotrópicas, incluindo etanol/água, que foram patenteadas pelas BASF. LIs têm uma forte afinidade pela água e quebram azeótropos pelo aumento da volatilidade relativa do etanol à água. Utilizar um LI como um componente de arraste resulta em custos menores para a separação e reciclagem desse composto devido ao consumo de energia mais baixo e ao menor número de colunas de destilação. Um estudo recente sugere que o LI contendo acetato [C₂mim] pode ser altamente eficiente (Kirchner, 2009).

A destilação extrativa com líquido iônico como agente de separação mássica é um método inovador, utilizado na separação do azeótropo etanol e água. As vantagens deste processo são: possuir alta capacidade de separação, fácil operacionalidade e não há problema de arraste de solvente no produto de topo da coluna (etanol), fato que acontece na destilação extrativa com sais dissolvidos em solvente líquido. Outro ponto importante e que deve ser ressaltado é que os líquidos iônicos podem modificar a volatilidade relativa do azeótropo etanol e água, tanto quanto os sais sólidos (Chavez-Islas *et al.*, 2011)-

Assim, neste capítulo foram apresentados conceitos teóricos sobre as soluções líquidas, os quais são fundamentais para a compreensão das propriedades estudadas e conceitos teóricos sobre os líquidos iônicos, suas aplicações e propriedades.

Dito isso, os líquidos iônicos sintetizados e caracterizados nesse trabalho foram estudados em termos de teoria de soluções, que aborda as propriedades termodinâmicas das misturas líquidas, como volume molar excesso, desvio da compressibilidade isentrópica, desvio da viscosidade, energia de Gibbs de ativação excesso e coeficientes de atividade, além das análises de ressonância magnética nuclear (RMN-H¹) que, somadas às propriedades termodinâmicas, ajudam a compreender o comportamento dessas soluções. Com base nisso, o capítulo a seguir apresenta uma revisão bibliográfica dos últimos anos com a presença desses estudos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo é apresentada uma revisão da bibliografia sobre propriedades termodinâmicas com misturas binárias de líquidos iônicos e álcoois estudados nos últimos dez anos. Esses estudos são apresentados de forma resumida na Tabela 3.1 e após isso, são apresentados de forma detalhada cada comportamento nas propriedades termodinâmicas.

Por meio dessa revisão bibliográfica, observa-se que o crescimento de estudos com líquidos iônicos nas últimas décadas é evidente diante das taxas crescentes de publicações nessa área. Uma pesquisa na base de dados da plataforma Engineering Village mostra que as publicações envolvendo “líquidos iônicos” passaram de, aproximadamente, 5.000, entre os anos de 1995 e 2005, para cerca de 43.000, de 2005 até 2017.

Em geral, publicações sobre líquidos iônicos envolvem áreas, como: sínteses orgânicas, eletrólitos, polímeros, solventes, nanopartículas, catálise, difração de Raio-X, processos de separação, soluções, cromatografia líquida, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, eletroquímica, condutividade iônica, equilíbrio de fases, entre outros, conforme observado na Figura 3.1, que apresenta a quantidade de artigos publicados na base de dados, com líquidos iônicos, em diferentes áreas de pesquisas.

Das 43.000 publicações que envolvem líquidos iônicos, aproximadamente 250 são relacionadas às propriedades termodinâmicas com misturas binárias. Dessas, apenas 42 envolvem líquidos iônicos com álcoois. Sendo que, desses estudos publicados são apresentados nesse capítulo.

A quantidade escassa de literatura sobre propriedades termodinâmicas de soluções binárias de líquidos iônicos e álcoois combinadas com estudos espectroscópicos pode ser atribuída a uma área da Engenharia Química pouco explorada até o momento, embora haja registro de outros sistemas binários.



Figura 3.1 - Publicações sobre líquidos iônicos em diferentes áreas entre os anos de 2005 a 2017

Fonte: Engineering Village, 2017.

Os trabalhos citados contribuem para o conhecimento dos resultados e discussões de autores que estudaram a mesma linha de pesquisa proposta por esse trabalho, que deve manter a coerência com os resultados por eles citados. Para a melhor visualização dos estudos termodinâmicos apresentados nessa Revisão Bibliográfica, a Tabela 3.1 apresenta, de forma resumida, os sistemas estudados de líquidos iônicos com álcoois e alguns éteres, assim como os dados experimentais obtidos pelos autores.

Tabela 3.1 - Estudos de grandezas excesso de líquidos iônicos e álcoois da última década

Autores	Sistemas	Descrição do estudo
<i>(Greaves et al., 2006)</i>	Líquidos iônicos puros com cátions: metilamina, etilamina, 2-metilpropilamina, 2-metilbutilamina, 3-metilbutilamina, etanolamina, e 2-propanoamina. E os ânions: formiato, acetato, propiato, butirato, glicolato, lactato, nitrato, sulfato de hidrogênio, sulfato dihidrogenio fosfato e hidrogênio fosfato.	Dados de densidade, índice de refração, viscosidade, condutividade iônica, tensão superficial ar-líquido e estabilidade térmica foram analisadas nas temperaturas de 298,15 ou 300,15K.
<i>(Pereiro e Rodriguez, 2007)</i>	Etanol com metilsulfato de 1,3-dimetilimidazólio; metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio; hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio; hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio; hexafluorofosfato de 1-metil-3-octilimidazólio.	Densidade, velocidade do som, índice de refração, volume molar excesso, desvio da compressibilidade isentrópica em $T=(293,15 \text{ a } 303,15)\text{K}$.
<i>(Garcia-Miaja et al., 2008)</i>	Etanol com tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio; tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazólio; tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilpiridínio; etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio; metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio; trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio; trifluorometanossulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio.	Densidade, capacidade calorífica molar isobárica e entalpia molar excesso a $T=(293,15 \text{ a } 318,15)\text{K}$.
<i>(Greaves e Drummond, 2008)</i>	Líquidos iônicos puros com cátions de 1-alquilimidazólio; 1-alquil-2-alquilimidazólio; caprolactama; 1,1,3,3-tetrametilguanidina e ânions de carboxilatos; trifluoroacetato(TFA); bis(perfluoretilsulfonil) amida; nitrato; hidrogênio sulfato; bis(trifluormetilsulfonil) amida.	Ponto de ebulição, estabilidade térmica, densidade e volume molar, índice de refração, tensão superficial, viscosidade, condutividade iônica e polaridade.
<i>(Alvarez, 2010)</i>	Líquidos iônicos com cátion de <i>n</i> -metil-2-hidroxil etil amônio com ânions de ácidos orgânicos (ácido metanoico, acético, propanoico, butírico, isobutírico, pentanóico, e hexanóico). E sistemas binários de apenas dois LIs com água, metanol e etanol.	Densidade, viscosidade, velocidade do som, índice de refração e propriedades termofísicas e equilíbrio líquido-vapor de alguns sistemas binários.
<i>(Garcia-Mardones et al., 2010)</i>	Etanol e metanol com tetrafluoroborato de 1-butilpiridina	Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e compressibilidade isentrópica a $T=(293,15 \text{ a } 323,15)\text{K}$.
<i>(Zhou et al., 2010)</i>	Etanol com ciclohexanocarboxilato de colina; ciclopentanocarboxilato de colina	Densidade e volume molar excesso a $T=(293,15 \text{ a } 323,15)\text{K}$.
<i>(Kurnia, Ibrahim, et al., 2011)</i>	Metanol, etanol e 1-propanol com propionato de bis(2-hidroxietyl) amônio	Densidade, viscosidade, volume excesso molar e desvio da viscosidade em $T=$

		(293,15 a 323,15)K.
(Wang et al., 2011)	Metanol, etanol e 1-butanol com metilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio	Densidade, tensão superficial, coeficiente de expansão térmica, entropia padrão e propriedades de superfícies em várias temperaturas.
(Deng et al., 2011)	Metanol com bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-etil-3-metilimidazólio; bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-butil-3-metilimidazólio; bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-hexil-3-metilimidazólio; bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-octil-3-metilimidazólio; bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-decil-3-metilimidazólio.	Densidade, propriedades volumétricas e entalpia de soluções a $T= 298,15\text{K}$.
(Deenadayalu et al., 2011)	Metanol, etanol, 1-propanol e nitrometano com metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio	Densidade e propriedades volumétricas a $T= 298,15\text{K}$.
(Kurnia, Taib, et al., 2011)	Metanol com formato de 2-hidroxi-etilamônio; acetato de 2-hidroxi-etilamônio; propanoato de 2-hidroxi-etilamônio; lactato de 2-hidroxi-etilamônio.	Densidade, índice de refração, volume molar excesso e desvio do índice de refração a $T= (293,15 \text{ a } 313,15)\text{K}$.
(Pal e Kumar, 2011)	Éter monometílico de etilenoglicol, éter monometílico de dietilenoglicol, éter monometílico de trietilenoglicol com hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio.	Densidade, velocidade do som, volume molar excesso, compressibilidade isentrópica e estudos espectroscópicos.
(Pal e Kumar, 2012)	Éter monometílico de etilenoglicol com brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio; tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazólio; hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio.	Densidade, velocidade do som, volume molar excesso, compressibilidade isentrópica e estudos espectroscópicos.
(Xu et al., 2012)	Metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol com acetato de <i>n</i> -butilamônio.	Densidade, viscosidade e índice de refração, volume molar excesso, desvio de viscosidade e desvio do índice de refração.
(Rilo et al., 2012)	Água e etanol com etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio; butilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio; hexilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio ; octilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio.	Densidade, volume molar e volume molar excesso em $T= (298,15 \text{ a } 318,15)\text{K}$.
(Gomez et al., 2012)	Metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol com bis (trifluorometilsulfonyl)imida de 1-propil-3-metilimidazólio.	Densidade, velocidade do som, viscosidade, índice de refração e as propriedades excesso a $T= (293,15 \text{ a } 343,15)\text{K}$.
(Gonzalez et al., 2012)	Metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, acetonitrila ou diclorometano com bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-hexil-3-metilimidazólio.	Densidade, velocidade do som, índice de refração, volume molar excesso, compressibilidade isentrópica molar excesso e índice de refração excesso em diferentes temperaturas.
(Qian et al., 2012)	Metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol com acetato de 1-metilimidazólio.	Densidade, viscosidade, volume molar excesso, coeficiente de expansão térmica a $T= (293,15 \text{ a } 313,15)\text{K}$.
(Jiang et al., 2012)	Metanol, etanol e 1-butanol com nitrato de <i>n</i> -octilpiridina.	Densidade, tensão superficial, propriedades volumétrica e de superfície a $T= (293,15 \text{ a } 328,15)\text{K}$.
(Xu et al., 2013)	Metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol com nitrato de <i>n</i> -butilamônio.	Densidade e viscosidade $T= (293,15 \text{ a } 313,15)\text{K}$, volume molar excesso e desvio da viscosidade.
(Matkowska e Hofman, 2013)	Metanol e etanol com metilsulfato de 1-hexil-3-metilimidazólio; etilsulfato de 1-hexil-3-metilimidazólio; etilsulfato de 1-	Densidade, volume molar excesso e expansividade isobárica excesso a $T= (283,15, 298,15, 313,15 \text{ e } 328,15)\text{K}$.

	butil-3-metilimidazólio.	
(Requejo <i>et al.</i> , 2014)	Metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e 1-pentanol com metilsulfato de 1-etil-3 metilimidazólio.	Densidade, velocidade do som, índice de refração, viscosidade e propriedades excesso em $T = (288,15, 298,15$ e $308,15)K$.
(Zhang <i>et al.</i> , 2014)	Metanol, etanol, propanol e isopropanol com dimetilfosfato de 1,3-dimetilimidazólio.	Densidade, viscosidade, volume molar excesso e desvio da viscosidade a $T = (293,15$ a $323,15)K$.
(Lu <i>et al.</i> , 2015)	Etanol e 1-propanol com bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidíneo; etilsulfato de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidíneo.	Densidade, viscosidade, volume molar excesso e desvio da viscosidade a $T = (293,15$ a $323,15)K$.
(Vercher <i>et al.</i> , 2015)	Metanol com tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio; tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio.	Densidade, velocidade do som, viscosidade, índice de refração, volume molar excesso, compressibilidade isentrópica, desvio da viscosidade e do índice de refração a $T = (278,15$ a $318,15)K$.
(Salinas <i>et al.</i> , 2015)	Etanol com bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-etil-3-metilimidazólio; bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-butil-3-metilimidazólio; bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-hexil-3-metilimidazólio.	Densidade, viscosidade, velocidade do som, propriedade volumétrica, desvio da viscosidade, compressibilidade isentrópica molar e excesso a $T = (278,15$ a $338,15)K$.
(Chen, J. Y. <i>et al.</i> , 2015)	Metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol com imidazol de 1,1,3,3-tetrametilguanidíneo.	Densidade, viscosidade, propriedades volumétricas, desvio da viscosidade, coeficiente de expansão térmica, entropia padrão e energia de Gibbs excesso a $T = (293,15$ a $313,15)K$.
(Vasanthakumar <i>et al.</i> , 2016)	Água e etanol com cloreto de n-metil-n-(2,3-epoxipropil)-2- oxopirrolidina.	Densidade, velocidade do som, volume molar excesso, compressibilidade isentrópica e desvio da compressibilidade isentrópica a $T = (293,15$ a $303,15)K$.
(Mcatee e Heitz, 2016)	Metanol com cloreto de trihexil; cloreto de (tetradecil); cloreto de fosfônio.	Densidade, viscosidade, propriedades volumétricas, desvio da viscosidade e energia livre de Gibbs excesso a $T = (290,15$ a $313,15) K$.

Dos estudos de propriedades termodinâmicas apresentados no presente trabalho 90% dos autores estudaram propriedades volumétricas, sendo mais específico, o volume molar excesso dos sistemas binários envolvendo os LIs e álcoois, obtidos a partir de dados experimentais de densidade. O comportamento do volume molar excesso, em sua grande maioria, tem desvio negativo da idealidade. Desses estudos, somente 30% analisaram outras propriedades, como desvio da viscosidade ou desvio da compressibilidade isentrópica e somente 10% dos estudos analisaram também a energia de Gibbs de ativação excesso.

Dessa forma, a seguir são apresentadas de forma detalhada as discussões dos autores sobre a reação de síntese, e o comportamento das propriedades termodinâmicas estudadas.

Greaves *et al.* (2006) analisaram a reação de síntese, de modo que este foi o estudo mais abrangente de uma série de LIPs e o primeiro estudo sistemático sobre o efeito do comprimento da cadeia alquílica para ânions à base de carboxilatos e cátions de amônios quaternários. A reação ocorreu em quantidades equimolares, onde o ácido foi adicionado

lentamente na amina em um balão de fundo redondo em um banho termostático. A temperatura de reação foi mantida entre 40 °C e a água em excesso foi removida por vácuo a $P > 0,01$ Torr. Eles descobriram que os sais fundidos dos ácidos carboxílicos de cadeias curtas (ácido acético e fórmico) são propensos à degradação com formação da amida correspondente, onde foi observado por meio de análise de RMN- H^1 , que a formação desses subprodutos pode ser relativamente rápida.

Esse estudo permitiu identificar uma série de tendências de propriedades-estruturas, incluindo o efeito de tamanho de cadeia, efeito dos grupos hidroxil, ramificações e as diferenças entre os ânions orgânicos e inorgânicos. Descobriram que uma simples modificação na estrutura proporciona uma vasta modificação nas propriedades, e que essas propriedades podem ser adaptadas para uma determinada aplicação.

Pereiro e Rodriguez (2007) calcularam o volume molar excesso, desvio do índice de refração da mistura e o desvio da compressibilidade isentrópica dos sistemas binários de etanol com LIs à base de imidazólio. Os valores do volume molar excesso e do desvio da compressibilidade isentrópica foram negativos em todos os sistemas e em toda a faixa de composição, cujos valores negativos podem ser explicados como consequência pelo empacotamento das moléculas pequenas do etanol nas moléculas grandes do LI. Sobre o efeito da temperatura nas composições equimolares, os valores do volume molar excesso e do desvio da compressibilidade isentrópica diminuem com o aumento da temperatura, indicando que houve uma contração entre as diferentes moléculas, ou seja, a interação entre os LIs e o etanol é mais forte quando comparado aos componentes puros.

García-Miaja *et al.* (2008) calcularam o volume molar excesso e a capacidade calorífica molar excesso isobárica dos sistemas binários de etanol com LIs (tetrafluoroborato com uma série de cátions imidazólio). Os valores do volume molar excesso foram negativos em toda a faixa de composição e esses valores aumentaram com o aumento da temperatura. Neste comportamento é observado que há uma dependência nos tamanhos dos cátions: quanto maior o tamanho do cátion, mais negativos os valores do volume molar excesso. Esses resultados revelam que a estrutura química dos ânions determina o comportamento termodinâmico dos sistemas estudados: os LI com base de sulfato têm mais afinidade com as moléculas de etanol, enquanto que os LI com base de tetrafluoroborato mostram baixa capacidade em associar com as moléculas de álcool.

Greaves e Drummond (2008) fizeram um trabalho de revisão literária até o início de 2007, acerca de líquidos iônicos próticos (LIPs), os quais são formados pela transferência de prótons entre uma mistura equimolar de um ácido Bronsted e uma base de Bronsted, sendo

que a maior diferença entre os LIPs e os outros LIs é a presença desse próton permutável. Eles estudaram diversas propriedades físico-químicas, sendo elas: ponto de ebulição, estabilidade térmica, densidade e volume molar, índice de refração, tensão superficial, viscosidade, condutividade iônica e polaridade. Nesse trabalho, o agrupamento de dados físico-químicos permite discutir as tendências estrutura-propriedade e pode ser usado como uma fundação para o desenvolvimento de novos LIPs.

Alvarez (2010) contribuiu para uma gama de dados experimentais de propriedades químicas de LIs sintetizados com cátions de amônio. Os LIPs foram estudados principalmente com variações no comprimento da cadeia alquílica no ânion. Na caracterização estrutural, foi confirmada a formação de agregados nessa família de líquidos iônicos. Observou que o comprimento da cadeia alquílica no ânion modifica as características químicas e físicas do líquido iônico. Por exemplo, o comprimento da cadeia alquílica do ânion influencia na formação de agregados no líquido iônico e na solubilidade em ésteres.

Garcia-Mardones *et al.* (2010) calcularam volume molar excesso, compressibilidade isentrópica excesso e função de Gibbs excesso de misturas binárias de tetrafluoroborato de 1-butilpiridina com metanol ou etanol. Os valores de volume molar excesso e compressibilidade isentrópica excesso foram negativos em toda a faixa de composição e todas as temperaturas estudadas para ambos os sistemas.

Percebe-se que os álcoois estudados nesses sistemas são consideravelmente menores do que os íons que constituem o líquido iônico. Logo, o seu comportamento é fortemente influenciado pela presença da ligação de hidrogênio, mostrando que os álcoois induzem fortes interações dipolares. De acordo com o comportamento dos sistemas, supõe-se que existe o envolvimento de efeito estrutural e energético. Os efeitos estruturais são relacionados aos tamanhos e formatos de componentes diferentes, o que leva a mudanças no empacotamento das moléculas quando a mistura é estabilizada. É esperado que a maior influência desse efeito fosse devido à divergência no tamanho entre o líquido iônico e os álcoois. Além disso, os efeitos energéticos são relacionados com a fragilidade ou a quebra de interações nos componentes puros e a formação de novas interações entre os componentes diferentes quando há formação da mistura. Deste modo, é necessário levar em conta, entre outros, a ruptura da ligação de hidrogênio entre as moléculas de álcoois e a redução de forças eletrostáticas e de van der Waals no líquido iônico.

As interações entre o grupo hidroxila do álcool e o ânion tetrafluoroborato também são importantes, assim como as novas interações dipolo-dipolo entre ambos os componentes. A função de Gibbs excesso foi calculada a partir dos dados de coeficiente de atividade e os

valores da função de Gibbs excesso são positivos para ambos os sistemas. A explicação dessa grandeza é relacionada principalmente a efeitos energéticos, onde há a associação da ruptura das ligações de hidrogênio entre as moléculas de álcoois e a redução de forças eletrostáticas e de van der Waals no líquido iônico. Estudos de sistemas similares mostram que as misturas são exotérmicas nestes casos em que o ânion do líquido iônico é suficientemente básico para estimular a ligação de hidrogênio de ânion-álcool. Visto que o ânion tetrafluoroborato é uma base de Lewis fraca, que não tem propriedades de solvente doador evidente, assim são justificados os resultados de função de Gibbs excesso na mistura.

De acordo com Zhou *et al.* (2010), foi calculado o volume molar excesso de soluções binárias de etanol com ciclohexanocarboxilato de colina ou ciclopentanocarboxilato de colina, sendo obtidos valores negativos em toda a faixa de composição. Verificou-se também que os valores aumentam suavemente com o aumento da temperatura. Esse comportamento foi explicado devido às acomodações intersticiais e as fortes interações intermoleculares tais como as ligações de hidrogênio, dipolo e eletrostático entre o LI e o etanol.

Kurnia *et al.* (2011) calcularam o volume molar excesso e o desvio da viscosidade dos sistemas binários de propionato de bis (2-hidroxiethyl) amônio com álcoois. Seus valores foram negativos em toda a faixa de composição. Esse comportamento pode ser explicado pelo efeito do empacotamento e a interação íon-dipolo das moléculas de álcool com o líquido iônico prótico. Verificou-se também que os valores do volume molar excesso diminuem com a redução do tamanho das cadeias do álcool. Isso significa que a interação íon-dipolo e o efeito do empacotamento são mais fortes no sistema contendo metanol do que os outros álcoois. Os valores do desvio da viscosidade são menos negativos com o aumento da temperatura. O desvio da viscosidade é particularmente mais negativo na região rica em LI por causa da grande diferença de viscosidade dos componentes puros.

Wang *et al.* (2011) estudaram o comportamento do volume molar excesso dos sistemas binários de LI à base de imidazólio com álcoois. Os valores foram negativos em toda a faixa de composição para todos os sistemas, indicando que existe a interação específica e a capacidade de empacotamento, onde as moléculas pequenas dos álcoois se encaixam nos volumes livres entre as moléculas grandes dos íons do LI na mistura.

Deng *et al.* (2011) analisaram dados de volume molar excesso de soluções binárias de metanol com LIs à base de imidazólio. Os valores de volume molar excesso apresentaram uma curva sigmoideal assimétrica, sendo mais negativa na região rica em metanol, e à medida que a cadeia alquila do LI aumenta, o volume molar excesso aproxima-se do zero, significando que o comportamento volumétrico tende a ser perto do ideal.

Deenadayalu *et al.* (2011) analisaram os dados de volume molar excesso de misturas ternárias de álcoois com LI de imidazólio. Os valores do volume molar excesso ternário foram negativos para todos os sistemas. Esse fato pode ser atribuído à interação íon-dipolo e o efeito de empacotamento entre os álcoois, o nitrometano e o LI.

Kurnia *et al.* (2011) calcularam o volume molar excesso de soluções binárias de metanol com LIs de base contendo o grupo amônio. Os valores de volume molar excesso foram negativos em toda a faixa de composição para todos os sistemas e aumentam com o aumento da temperatura. Os valores negativos de volume molar excesso podem ser explicados pela forte interação entre as moléculas diferentes através da ligação de hidrogênio e, por isso, há uma maior eficiência no empacotamento que ocorre na mistura entre LI e metanol. A introdução do grupamento (-OH), como é observada no ânion propanoato e no lactato, faz aumentar a ligação de hidrogênio entre o LI e o metanol, porém há um impedimento estérico no empacotamento estrutural. A temperatura de 293,15 K, a ligação de hidrogênio é um fator dominante. Contudo, o aumento da temperatura favorece as quebras das ligações de hidrogênio entre LI e metanol e, conseqüentemente, pode-se concluir que, acima da temperatura de 303,15 K, o ânion propanoato poderá interagir mais forte do que o ânion lactato, mostrando valores mais negativos de volume molar excesso para o sistema contendo propanoato de 2-hidroxietilamônio e metanol.

Em estudos desenvolvidos por Pal e Kumar (2011), foram calculados o volume molar excesso, desvio da compressibilidade isentrópica e estudo espectroscópico de RMN-H1 de soluções binárias de uma série de éter com 1-butil-3-metilimidazólio. Os valores do volume molar excesso foram negativos e tornam-se mais negativo com o aumento da cadeia do éter, que é resultado do aumento das fortes interações entre as diferentes moléculas e das acomodações intersticiais. Os valores do desvio da compressibilidade isentrópica foram negativos em toda a faixa de composição para todos os sistemas, demonstrando que as misturas são menos compressíveis do que a sua correspondente em misturas ideais, indicando que a diminuição do volume livre pode ser resultado das interações específicas ou da acomodação intersticial causada pelas diferenças de volume molar dos componentes individuais.

Um estudo espectroscópico de RMN-H¹ foi realizado a fim de investigar as interações numa escala molecular. Com isso, foram calculadas as variações observadas no deslocamento químico do grupamento (-OH) nas misturas binárias. Essa variação é positiva em toda a faixa de composição e o valor aumenta no início e cai bruscamente em todos os éteres. Isso

demonstra que interações do tipo dispersão prevalecem como consequência da formação de aglomerados de LI, que se tornam mais baixos na região rica em LI.

Pal e Kumar (2012) obtiveram dados do volume molar excesso, do desvio da compressibilidade isentrópica e do estudo espectroscópico de RMN- H^1 das soluções binárias de uma série de éteres com LIs de imidazólio. Os valores do volume molar excesso foram negativos para os sistemas contendo brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio e hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio e, para o sistema contendo o tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazólio, obteve-se uma curva sigmoideal, onde a partir de $x_1 = 0,4$ pode ser observado valores positivos. Os valores do volume molar excesso foram negativos e tornaram-se mais negativos com o aumento da temperatura, resultando na seguinte ordem: hexafluorofosfato > tetrafluoroborato > brometo. Ao comparar com os dados a diferentes temperaturas, descobriu-se que o aumento da temperatura resulta na contração do volume na mistura, e conseqüentemente, valores negativos de volume molar excesso.

Os valores do desvio da compressibilidade isentrópica foram negativos para os sistemas contendo os LI com ânion hexafluorofosfato. Esses valores foram positivos para os demais LI e a baixas temperaturas. Quanto ao estudo espectroscópico de RMN- H^1 , no sistema contendo o ânion tetrafluoroborato, no trecho entre $0 < x_1 < 0,5$, houve um aumento no deslocamento químico, o que é consequência do aumento da densidade eletrônica de O-H, que é resultado de: quebra da ligação de hidrogênio do éter; transferência de carga do átomo de nitrogênio do cátion imidazólio para o próton hidroxila, o qual é comparativamente maior no caso do hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio, e menos interações do tipo ligação de hidrogênio entre o próton hidroxila do éter e os ânions do LI, exceto onde as interações são relativamente mais altas.

Por fim, nos elétrons de oxigênio que não têm ligação e nas hidroxilas foi estabelecida uma forte interação com os prótons dos anéis aromáticos e com o ânion hexafluorofosfato, comparado com os prótons de cadeia alquílica; enquanto que, nos sistemas contendo o brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio e tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazólio, as interações entre os prótons -OH e os ânions brometo e tetrafluoroborato são comparativamente fracas.

Vários prótons de anéis (C(4,5)-H e C(2)-H) mostram interações de forças variáveis com o éter, dependendo da natureza do cátion ou ânion. Pelos resultados termodinâmicos e espectroscópicos apresentados neste estudo, foi concluído que as interações múltiplas de ligação de hidrogênio, presentes nos sistemas investigados, são mais bem visualizadas ao nível microscópico que no macroscópico.

Xu *et al.* (2012) determinaram os valores de volume molar excesso e desvio de viscosidade de sistemas binários de álcoois com acetato de *n*-butilamônio. Os valores de volume molar excesso foram negativos em toda a faixa de composição. Isso ocorre devido às fortes interações íon-dipolo entre moléculas diferentes e à ligação de hidrogênio ou ao efeito estrutural como a do empacotamento. Acetato de *n*-butilamônio é um LI prático e tem uma tendência em formar ligação de hidrogênio com moléculas receptoras de prótons, como os álcoois. Os valores de desvio de viscosidade foram negativos em toda a faixa de composição.

Rilo *et al.* (2012) estudaram o volume molar excesso de sistemas binários de LIs formados com base de imidazólio com etanol e água. Os volumes molares excesso calculados foram negativos em toda a faixa de composição e esse comportamento pode ser explicado pelo arranjo de algumas moléculas do solvente nos espaços livres das pseudo-redes formadas pelos cátions do LI. Isto também explica o porquê dos valores menos negativos com o aumento da cadeia alquílica. Os volumes molares das misturas contendo etanol foram mais negativos comparados ao sistema contendo água, pois a disponibilidade dos espaços presente nos volumes molares do etanol é maior do que na água e, conseqüentemente, cada molécula de etanol encaixada nos espaços diminui o volume molar mais do que as moléculas de água num espaço equivalente.

González *et al.* (2012) calcularam o volume molar excesso e a compressibilidade isentrópica molar excesso de sistemas binários de 1-hexil-3-metilimidazólio, com diferentes solventes orgânicos. O volume molar excesso apresentou curvas senoidais para sistemas contendo álcoois e para o restante dos sistemas, o volume molar excesso foi negativo. Isso pode ser atribuído ao fato da presença de fortes interações entre os componentes orgânicos polares (acetona, acetonitrila e diclorometano) com o líquido iônico e/ou pela eficiência no empacotamento entre os componentes da mistura.

Os valores de compressibilidade isentrópica molar excesso foram todos negativos e isso significa que as misturas são menos compressíveis do que à sua mistura ideal, devido às moléculas diferentes serem mais próximas e terem interações mais fortes entre os componentes das misturas.

Qian *et al.* (2012) calcularam dados de volume molar excesso e o desvio da viscosidade dos sistemas acetato de 1- metilimidazólio com álcoois. No sistema contendo o álcool 1-butanol, o volume molar excesso apresentou a curva sigmoidal, onde seus valores positivos indicam fraca interação. Nos sistemas contendo metanol, etanol e 1-propanol, os valores de volume molar excesso foram negativos e aumentavam com o aumento da temperatura. Nesses resultados, os autores sugeriram que os valores negativos de volume

molar excesso são evidenciados devido a contribuição do empacotamento entre as moléculas orgânicas nas redes intersticiais do líquido iônico e pelas interações como o íon-dipolo e ligação de hidrogênio entre as moléculas orgânicas e o cátion do líquido iônico. Os valores do desvio da viscosidade foram todos negativos em toda a faixa de composição e isso pode ser explicado pelo fato da interação de van der Waals ser dominante nessas misturas.

Neste sentido, Jiang *et al.* (2012) calcularam dados de volume molar excesso dos sistemas binários de nitrato de *n*-octilpiridina com álcoois. Os valores de volume molar excesso dos sistemas contendo metanol e etanol foram negativos e, somente no sistema contendo 1-butanol, foi positivo. O volume molar do líquido iônico nitrato de *n*-octilpiridina ser maior do que o dos álcoois e isso faz com que as pequenas moléculas dos álcoois entrem nos espaços intersticiais dos líquidos iônicos na mistura e interajam com o cátion e o ânion das moléculas do líquido iônico. Devido a esse fato, verifica-se valores do volume molar excesso negativos. No caso do sistema contendo 1-butanol, onde o valor do volume molar excesso é positivo, as moléculas do 1-butanol promovem a redução e até quebras das fortes interações eletrostáticas do cátion e ânion do líquido iônico puro na sua mistura.

Xu *et al.* (2013) determinaram dados de volume molar excesso e desvio da viscosidade dos sistemas binários de nitrato de *n*-butilamônio com álcoois, através dos dados de densidade e viscosidade, respectivamente. Os valores do volume molar excesso foram negativos em toda a faixa de composição. Com o líquido iônico prótico, como o nitrato de *n*-butilamônio, possivelmente pode ser evidenciado a formação de ligação de hidrogênio com os álcoois aceitadores de prótons. Mas foi observado também que a constante dielétrica dos álcoois primários diminua com o aumento da cadeia alquílica e, com isso é observado que o tamanho da molécula dos álcoois aumenta com o aumento da cadeia alquílica, dando efeito no empacotamento entre as moléculas do líquido iônico e os álcoois. Os valores de desvio da viscosidade foram negativos em toda a faixa de composição para todos os sistemas, indicando que a estrutura de rede formada pelo líquido iônico é destruída quando os álcoois são adicionados. Valores negativos de desvio da viscosidade podem ser explicados também pela dominação da interação de van der Waals nas misturas.

De acordo com Matkowska e Hofman (2013), os valores do volume molar excesso dos sistemas binários de LIs a base imidazólio com metanol e etanol, foram negativos e mostraram curvas assimétricas em toda a faixa de composição. Esse resultado pode ser explicado pela interação forte entre as moléculas diferentes entre si ou pelo efeito de empacotamento nos sistemas que contêm metanol.

Requejo *et al.* (2014) apresentaram os dados de volume molar excesso e de compressibilidade isentrópica dos sistemas binários de 1-etil-3-metilimidazólio com uma série homologa de álcoois. Os valores de volume molar excesso e compressibilidade isentrópica molar excesso foram negativos em toda a faixa de composição, mostrando curvas assimétricas, o que é comum nos sistemas contendo componentes com uma grande diferença no volume molar dos mesmos. Valores negativos de volume molar excesso podem ser explicados através de interações fortes entre os álcoois e o líquido iônico, onde os álcoois de cadeias pequenas se encaixam muito bem dentro do volume livre entre os íons grandes do líquido iônico. Porém, com o aumento da cadeia dos álcoois, o volume molar excesso tende a ser menos negativo.

Zhang *et al.* (2014) calcularam os dados de volume molar excesso e de desvio de viscosidade dos sistemas binários de dimetilfosfato de 1,3-dimetilimidazólio com álcoois. Os valores do volume molar excesso foram negativos em todos os sistemas e em toda a faixa de composição, e as curvas mostraram-se assimétricas. Os valores negativos de volume molar excesso podem ser atribuídos à presença de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e características estruturais, bem como o efeito do empacotamento, e/ou da interação atrativa que ocorrem entre os líquidos iônicos e os álcoois. Os valores do desvio da viscosidade foram todos negativos, e os valores aumentaram com o aumento da temperatura.

Lu *et al.* (2015) obtiveram dados de volume molar excesso, desvio da energia de Gibbs e energia de Gibbs de ativação excesso para sistemas binários com LIs à base de guanidínio com álcoois. Os valores do volume molar excesso foram negativos, e a solução do etanol apresentou valores de volume molar excesso menores do que os da solução de 1-propanol, o que pode ser explicado pela fraca interação íon-dipolo e íon-íon que ocorre com o aumento da cadeia do álcool, devido à diminuição da permissividade e polaridade do solvente.

Os valores da energia de Gibbs de ativação excesso para fluidos viscosos foram todos positivos em toda a faixa de composição. Os valores de energia de Gibbs de ativação excesso para fluidos viscosos foram mais positivos em soluções de etanol do que em 1-propanol, revelando que as ligações de hidrogênio geradas entre o líquido iônico e o etanol são relativamente mais forte.

Foram calculados volume molar excesso, compressibilidade isentrópica excesso e desvio da viscosidade dos sistemas binários de metanol com LIs de imidazólio (Vercher *et al.*, (2015). Os valores de volume molar excesso e compressibilidade isentrópica excesso foram negativos e apresentaram curvas assimétricas. Os autores explicam que os desvios podem ocorrer devido a ruptura da ligação de hidrogênio entre as moléculas de álcoois e a redução da

força de associação entre os líquidos iônicos que causam a expansão da mistura, esses fatos podem ser compensados pelas interações entre a hidroxila do metanol e o ânion do tetrafluoroborato, assim como as interações dipolo-dipolo entre os dois componentes.

O efeito estrutural ocorre devido à grande diferença em tamanho e formato entre as moléculas do líquido iônico e álcoois, produzindo um forte empacotamento de componentes quando são misturados, e isto pode ser a justificativa da formação das curvas assimétricas. Os valores de desvio da viscosidade foram todos negativos. Os autores observaram que a interação de Coulomb forte que existe entre o ânion de tetrafluoroborato e os cátions [bmim] e [emim] é enfraquecida na mistura com o metanol, sendo conduzida à alta mobilidade dos íons e, conseqüentemente, à baixa viscosidade das misturas.

Salinas *et al.* (2015) determinaram dados experimentais de viscosidade, densidade e velocidade do som de três sistemas binários de LIs com etanol. Foi observado no comportamento da densidade e velocidade do som em relação à variação da temperatura, que ambas as propriedades diminuem com o aumento da temperatura. Além disso, observaram que quanto maior o comprimento da cadeia alquílica do líquido iônico de base (trifluorometilsulfonyl) imida, menor os valores da densidade e da velocidade do som.

De acordo com outros trabalhos, o comportamento é causado pelo aumento das regiões apolares dos líquidos iônicos (compostos pelos grupos alquílicos). Como essas regiões ocupam mais espaço do que as regiões polares, o resultado final é a diminuição da densidade. Para o comportamento da viscosidade, os valores desta grandeza são altos quando submetidos a baixas temperaturas e apresentam uma relação exponencial. A viscosidade aumenta com o aumento dos anéis da cadeia alquílica do imidazólio. Entretanto, a ideia geral é que este aumento da viscosidade é resultado da interação de van der Waals, que predomina sobre as interações eletrostáticas.

Desta maneira, foi calculado desvio da viscosidade, volume molar excesso, compressibilidade isentrópica excesso e compressibilidade isentrópica molar excesso. Os valores do desvio da viscosidade foram negativos para todos os sistemas e em toda a faixa de composição, sendo que os valores são mais negativos a temperaturas baixas e com o aumento da cadeia alquílica. Com isso, o valor absoluto máximo do desvio da viscosidade foi obtido para o sistema bis (trifluorometilsulfonyl) imida 1-hexil-3-metilimidazólio com etanol a $T = 278,15$ K.

É importante destacar que os valores de volume molar excesso foram em sua maioria, negativos. Em concentrações baixas do líquido iônico, os valores absolutos de volume molar excesso aumentam com o aumento da fração molar do líquido iônico. Essa tendência continua

somente até certa concentração da substância. A partir deste ponto, os valores absolutos de volume molar excesso começam a diminuir sendo essa redução dependente do líquido iônico.

Deste modo, se o LI é o bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-etil-3-metilimidazólio ou bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-butil-3-metilimidazólio, os desvios do volume molar são sempre negativos. Por outro lado, a mistura com bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-hexil-3-metilimidazólio chega a ter valores positivos de volume molar excesso e tem o seu máximo a partir do momento em que os valores de volume molar excesso voltam a diminuir até ficar praticamente zero.

Os altos desvios são provocados pela presença do líquido iônico com cadeias curtas, que é o bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-etil-3-metilimidazólio. Em contraste com os valores de volume molar excesso, os valores de compressibilidade isentrópica excesso e compressibilidade isentrópica molar excesso foram negativos para todos os sistemas. Estas duas propriedades excesso têm uma relação similar com a fração molar do líquido iônico. Em baixas frações molares do LI, ambos os desvios aumentam até um ponto máximo. Em seguida, os valores aumentam com a fração molar, apesar deste não alcançar desvios positivos.

Os valores de compressibilidade isentrópica excesso e compressibilidade isentrópica molar excesso diminuem com o comprimento das cadeias alquílicas presentes no substituintes do cátion do líquido iônico. Assim, os valores mais baixos são obtidos para o sistema contendo o bis (trifluorometilsulfonyl) imida de 1-etil-3-metilimidazólio. Mais uma vez, a temperatura apresenta um aumento nos valores absolutos, especialmente em frações molares baixas de líquido iônico.

Chen *et al.* (2015) determinaram os dados de volume molar excesso, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para os sistemas de imidazol de 1,1,3,3-tetrametilguanidínio com álcoois. Os valores de volume molar excesso foram negativos em toda a faixa de composição, enquanto que os valores do desvio da viscosidade tiveram uma curva sigmoideal. Os valores de volume molar excesso negativos indicam que há a dominância do efeito de empacotamento (acomodação dos álcoois no interstício da rede dos LIs) e da interação do tipo íon-dipolo e ligação de hidrogênio entre o LI e os álcoois.

De acordo com a literatura, valores do desvio da viscosidade negativos indicam a dominância das interações de van der Waals. Os valores do desvio da viscosidade positivos indicam a dominância da forte interação específica, como as ligações de hidrogênio entre o soluto e o solvente. E por isso, o sinal do desvio da viscosidade pode ser explicado ao se considerar que há a competição entre ligação de hidrogênio e interações de van der Waals presentes na mistura.

Os valores de energia de Gibbs de ativação excesso para fluidos viscosos foram todos positivos. Isso indica que há a formação de interações intermoleculares, do tipo de ligação de hidrogênio, entre os íons do LI e os álcoois. Além disso, observou-se que os valores de energia de Gibbs de ativação excesso para fluidos viscosos aumentavam com a diminuição da cadeia dos álcoois primários, indicando que a ligação de hidrogênio entre o LI e o álcool diminui com o aumento da cadeia alquílica, o que é consistente com os resultados obtidos do volume molar excesso.

Vasanthakumar *et al.* (2016) calcularam o volume molar excesso, compressibilidade isentrópica e desvio da compressibilidade isentrópica dos sistemas binários de cloreto de *n*-metil-*n*-(2,3-epoxipropil)-2-oxopirrolidina com água ou etanol. Os valores de volume molar excesso foram negativos, o que sugere que ocorreu o empacotamento eficiente e/ou interações atrativas entre o LI e a água ou o etanol quando foram misturadas. As moléculas de água ou etanol tendem a preencher os interstícios do LI e as interações íon-dipolo entre as moléculas de água e etano e isso tudo contribui para valores negativos de volume molar excesso.

Os valores de desvio da compressibilidade isentrópica foram negativos em toda a faixa de composição, o que indica que as misturas são menos compressíveis do que a mistura ideal e a aproximação das moléculas diferentes, assim como a interação forte entre a água ou o etanol e o LI na mistura induz a diminuição da compressibilidade nas misturas.

McAtee e Heitz (2016) demonstraram o volume molar excesso, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso do sistema binário de cloreto de trihexil (tetradecil) fosfônio com metanol. Os valores de volume molar excesso foram negativos e isso indica que há associação favorável entre o LI e o cosolvente, o que resulta numa mistura formada por estruturas muito compactas; e empacotamento eficiente entre o LI e o cosolvente. Os valores de energia de Gibbs de ativação excesso de fluidos viscosos foram positivos em toda a faixa de composição.

Analisando o comportamento do volume molar excesso das soluções binárias de LI e álcoois é possível observar que o desvio negativo prevalece para esses sistemas, independente do LI presente na mistura. O efeito estrutural é um dos efeitos mais apresentados pelos autores para esses sistemas, pois está relacionado aos tamanhos e formatos dos componentes diferentes, o que leva à mudança no empacotamento das moléculas quando a mistura é estabilizada. É esperado que a maior influência desse efeito seja devido à divergência no tamanho entre o líquido iônico e o álcool. Além disso, os efeitos energéticos também podem ser encontrados, pois são relacionados com a fragilidade ou a quebra de interações nos componentes puros.

O número de estudos envolvendo líquidos iônicos tem crescido nas últimas décadas. Esse crescimento consiste tanto em publicações científicas quanto em áreas de aplicações industriais. Nos últimos dez anos, o número de publicações aumentou em aproximadamente nove vezes comparado ao período anterior. Com base nesse cenário, é de grande interesse para o meio científico o conhecimento acerca de estudos com novos líquidos iônicos sintetizados e suas propriedades. Entre as diferentes áreas de pesquisas que envolvem LIs, apresentadas pela plataforma (Engineering Village, 2017), 10,5% dos estudos abrangem suas sínteses, mas menos de 1% envolve a área de propriedades termodinâmicas com misturas binárias. Embora as pesquisas na área de propriedades termodinâmicas sejam baixas, estudos sobre os líquidos iônicos como solventes são um dos mais publicados e podem ser considerados uma “janela de oportunidade” crescente no meio científico. Assim, é necessário conhecer também o comportamento desses solventes puros e em misturas, através de propriedades, como: densidade, viscosidade, estabilidade térmica, entre outras.

Observa-se que a maioria dos estudos presentes na revisão bibliográfica são líquidos iônicos com imidazólio em sua estrutura, seguidos pelos líquidos iônicos com amônio, piridina e guanidina. Com base nessas constatações, o estudo realizado propõe uma contribuição nas pesquisas com líquidos iônicos, uma vez que estes líquidos com amônios são economicamente mais viáveis, quando comparados aos líquidos iônicos com imidazólio.

As análises de espectroscopia, juntamente com as análises de propriedades termodinâmicas, contribuem para confirmar a formação estrutural dos líquidos iônicos, além de ajudar a compreender as interações intermoleculares entre os LIs e os álcoois. Entre os estudos mencionados, somente o trabalho de Pal e Kumar (2012) abordou propriedades termodinâmicas com espectroscopia de sistemas binários, de modo a evidenciar a latente contribuição desse trabalho de pesquisa.

Dessa forma nos próximos capítulos serão apresentadas as sínteses dos líquidos iônicos obtidos a partir de uma amina e ácidos carboxílicos, bem como as técnicas de caracterização a fim de validar as estruturas formadas dos LIs. Os estudos espectroscópicos e as propriedades termodinâmicas foram utilizados para compreender o comportamento da mistura LI + álcoois, cujos dados são correlacionados através do polinômio de Redlich-Kister.

4 SÍNTESES E SECAGEM DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Nesse capítulo são apresentados materiais, métodos e procedimentos de síntese e secagem dos líquidos iônicos.

4.1 Introdução

A maioria dos líquidos iônicos sintetizados e usados na indústria possui imidazólio em sua estrutura química, porém as diversas combinações de formação estrutural de líquidos iônicos existentes, com diferentes cátions e ânions, podem aumentar o avanço em pesquisas para as sínteses de novos LIs e em seu uso como uma alternativa aos solventes convencionais. Autores como Zhu *et al.* (2014), já haviam afirmado que líquidos iônicos com base de amônio apresentam um enorme potencial como catalisadores e solventes, além de terem muitas vantagens quando comparados aos líquidos iônicos com base imidazólio, como por exemplo: baixo custo, fácil preparo e baixa toxicidade, sendo essa a justificativa para a escolha de cátions com íons amônio na estrutura dos LIs, estudado nesse trabalho de pesquisa.

Os sistemas binários estudados são compostos por esses LIs e álcoois. Entre os álcoois, o etanol é o solvente mais importante depois da água, usado em aplicações comerciais como etanol hidratado e anidro. Kumar *et al.* (2010) informaram que a produção de etanol anidro tinha apresentado uma melhora contínua devido ao crescente requisito da qualidade e quantidade do produto. Suas principais aplicações têm sido como matéria-prima para a fabricação de tintas, vernizes, cosméticos, aditivos oxidantes da gasolina, entre outros. Zhu *et al.* (2014) também afirmaram que os LIs com íons amônio são bem conhecidos como substâncias hidrofílicas e podem absorver certa quantidade de água, mesmo quando expostos somente ao ar.

Uma das características dos líquidos iônicos é que eles são sensíveis à umidade do ar e, uma pequena quantidade de água, pode afetar direta e significativamente as propriedades desse líquido. Portanto, é necessário reduzir ao máximo o teor de água presente em suas estruturas. Para isso, é necessária uma etapa de secagem antes da utilização dos mesmos. Segundo a literatura, a secagem de líquidos iônicos é feita em alto vácuo à temperatura ambiente ou levemente superior a esta, entre um período de 24 a 70 horas, dependendo do LI (Welton, 1999; Carvalho *et al.*, 2009).

4.2 Materiais e métodos

Os reagentes envolvidos nesse processo de síntese foram usados sem purificações adicionais, suas especificações apresentam os seguintes teores mínimos de pureza (Tabela 4.1):

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados nas sínteses dos LI

Reagentes	Fabricantes	Pureza (% massa)
<i>n</i> -Butilamina	Merck	99,0
Ácido fórmico	Merck	99,0
Ácido acético	Merck	99,0
Ácido propanóico	Sigma-Aldrich	99,5
Ácido butírico	Sigma-Aldrich	99,0
Ácido hexanóico	Merck	98,0
Ácido decanóico	Merck	98,0
Ácido oleico	Fluka	65,0*

Todos os solventes utilizados no processo de síntese apresentaram o teor mínimo de pureza de 99,0% em massa, exceto o ácido oleico, o qual foi usado com 65,0 % de pureza devido ao seu custo. A especificação das impurezas do ácido oleico está descrita na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Impurezas do ácido oleico

Composição	Porcentagem
Ácido graxos	≤ 4,0 % CG
Ácido linoleicos	≤ 18,0 % CG
Ácido margarico	≤ 4,0 % CG
Ácido mirístico	≤ 5,0% CG
Ácido palmítico	≤ 16,0% CG
Ácido palmitoleico	≤ 8,0 % CG
Ácido esteárico	≤ 6,0 % CG

As vidrarias e equipamentos para a síntese e secagem foram:

- Balão de três bocas em vidro borossilicato esmerilhado, com fundo redondo com capacidade de 500 mL;
- Condensador de bolas para refluxo;
- Termômetro de HG (ESC. INT. -10 + 110°C DIV. 1/1);
- Funil de adição de 250 mL;
- Chapa de agitação (Modelo 753 A, Fisatom).
- Banho termostático (síntese);
- Balão de uma boca e uma saída lateral para vácuo com capacidade de 250 mL;
- Banho de óleo silicone (secagem);

- Bomba de vácuo com $P = 2.10^{-4}$ kPa (Edwards - modelo RV3);
- Titulador Karl Fischer, Metrohm, modelo 915 KF Ti-Touch.

A síntese dos líquidos iônicos seguiu o procedimento descrito por (Alvarez, 2010), com algumas adaptações, pois os LIs sintetizados pelo autor tinham maior tamanho de cadeia com relação aos utilizados neste trabalho. As mudanças na temperatura de reação e temperatura de secagem a vácuo precisaram ser ajustadas em outros valores, uma vez que os líquidos iônicos – formados por ânions de ácidos carboxílicos de cadeias mais curtas, como os ácidos fórmicos e acéticos – são propensos à degradação ou à formação da amida, quando as temperaturas estão elevadas ou em condições em que há pressão no sistema.

Os líquidos iônicos que contêm o cátion amônio foram sintetizados pelo método de reação ácido-base, utilizando *n*-butilamina e ácidos carboxílicos como reagentes.

O sistema foi montado em um banho termostático, sob uma chapa com agitação magnética mantida à temperatura de 20 °C, conforme a Figura 4.1. O controle da temperatura foi mantido através da adição ou remoção de gelo ao longo da reação.

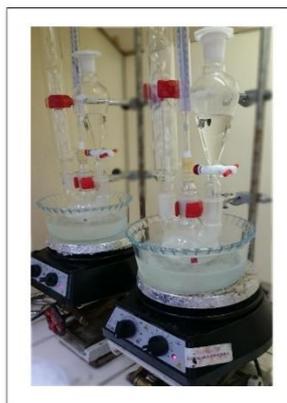


Figura 4.1 - Sínteses dos líquidos iônicos

Primeiramente, a amina foi adicionada ao balão de três bocas e o ácido foi adicionado lentamente por meio do funil de adição, em proporções estequiométricas 1:1, conforme a reação (Figura 4.2), a qual representa a reação de neutralização ácido-base simples (Bicak, 2005) entre o *n*-butilamina com o ácido, onde R é o grupamento alquila presente no ácido carboxílico.

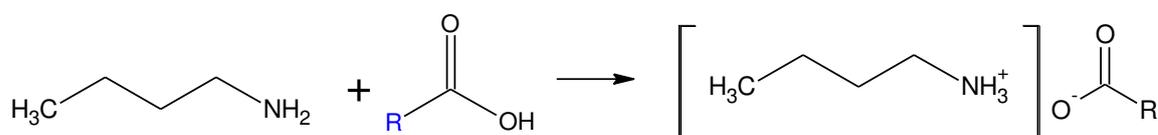


Figura 4.2 - Reação é uma neutralização ácido-base

Fonte: (Alvarez, 2010).

A reação de síntese ocorre com facilidade a 20 °C, enquanto, abaixo dessa temperatura, pode ocorrer um acúmulo de ácido que permanece sem reagir com a amina no interior do balão, seguido de uma rápida reação, que gera um aumento expressivo na temperatura, que pode chegar até 90 °C, possibilitando a formação de cristais no interior do balão, os quais representam a desidratação do sal até a amida correspondente.

Essas reações químicas são altamente exotérmicas, de modo que uma lenta adição do ácido na amina e o controle da temperatura, através do banho termostatizado, são essenciais ao longo de toda a reação química (Alvarez, 2010).

Após o término da adição do ácido na amina, o líquido iônico foi mantido sob agitação magnética durante 24h para a reação ser completa. Antes disso, a presença de “fumaça” no interior do balão, indica a presença do ácido que ainda não reagiu completamente com a amina. Para alguns LIs, a agitação de até 12h apresentou uma aparência estável (reação completa). Nesse contexto, para seguir um padrão de metodologia, todos os LIs permaneceram por um período de 24h de agitação após reação.

A secagem dos líquidos iônicos foi realizada em um sistema a vácuo, no qual o líquido iônico foi colocado em um balão de uma boca e com uma saída lateral para ser acoplado ao sistema de vácuo. Esse balão foi colocado em banho de óleo silicone, para evitar uma atmosfera úmida e conectado a uma bomba de vácuo por meio de um sistema turbomolecular. A estrutura intermediária entre o balão e a bomba de vácuo é formada por um trapping com nitrogênio líquido, onde a água ou excesso de reagente são removidos do sistema e mantidos em estado sólido dentro do trapping, o qual não permite que o produto removido vá para a bomba (Figura 4.3).

A bomba de vácuo foi mantida com a pressão constante, sendo variados o tempo e a temperatura de secagem. Com a temperatura do banho ajustada em 30 °C, nos tempos de 1, 6, 12, 24, 36, 48 e 70 horas, foram retiradas amostras para análises de Karl-Fischer e de RMN- H^1 e RMN- C^{13} , para obtenção do menor teor de água na estrutura, sem que ocorresse a degradação da mesma. Esse mesmo procedimento foi repetido para as temperaturas de 35, 40, 45 e 50 °C, nos mesmos períodos de tempo.

Abaixo da temperatura de 30 °C, nas mesmas condições de pressão independentemente do tempo, não foi possível obter um líquido iônico com menos de 3 % de massa de água em sua estrutura.



Figura 4.3 - Sistema de secagem a vácuo

Para verificar a porcentagem de água na estrutura do líquido iônico, foi realizada a titulação de Karl-Fischer (Figura 4.4), um dos métodos mais utilizados para a determinação de água em sólidos e líquidos orgânicos. Esse importante método titulométrico é baseado em uma oxidação-redução relativamente específica para a água. Na reação de Karl-Fischer, ocorre a oxidação do óxido de enxofre pelo iodo em um solvente que não é nem ácido, nem básico – um solvente aprótico (Skoog *et al.*, 2014).



Figura 4.4 – Titulador Karl Fischer, Metrohm, modelo 915 KF Ti-Touch

4.3 Resultados e discussões

A Tabela 4.3 apresenta os solventes puros e os líquidos iônicos formados a partir da reação de neutralização ácido-base, enquanto a Figura 4.5 apresenta as fórmulas químicas estruturais dos produtos e reagentes.

Tabela 4.3 - Reagentes e produtos da reação da síntese dos LIs

Reagentes		Produtos
<i>n</i> -butilamina	ácido metanóico	Metanoato de <i>n</i> -butilamônio (N4Met)
	ácido acético	Acetato de <i>n</i> -butilamônio (N4Ace)
	ácido propanóico	Propanoato de <i>n</i> -butilamônio (N4Pro)
	ácido butanóico	Butanoato de <i>n</i> -butilamônio (N4But)
	ácido hexanóico	Hexanoato de <i>n</i> -butilamônio (N4Hex)
	ácido decanóico	Decanoato de <i>n</i> -butilamônio (N4Dec)
	ácido oleico	Oleato de <i>n</i> -butilamônio (N4Ole)

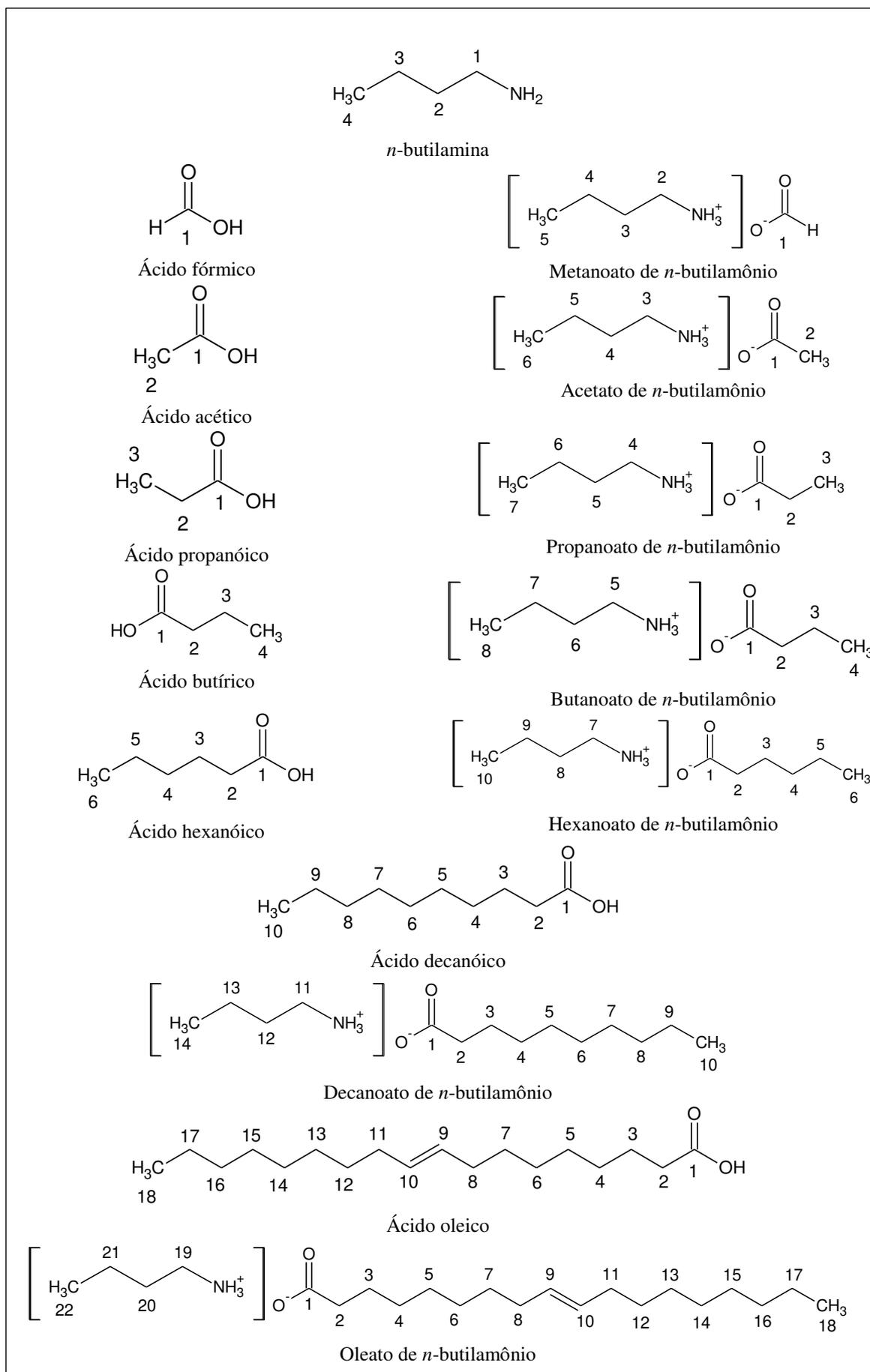


Figura 4.5 - Fórmula química estrutural dos solventes puros e dos líquidos iônicos sintetizados.

No processo de secagem, foi observado que nas temperaturas de 30 a 40 °C, durante um período de até 70 horas, o resultado de Karl-Fischer não sofreu alterações significativas, enquanto que acima de 45 °C, em um período entre 50 e 70 horas, verificou-se a degradação do líquido iônico. Na temperatura de 45 °C, no período de até 36 horas, o líquido iônico apresentou água que ainda poderia ser removida da sua estrutura. Para a temperatura de 50 °C verificou-se degradação nos líquidos iônicos com cadeias mais curtas em um menor período de tempo do que em cadeias mais longas. Portanto, a melhor condição de secagem observada para esses líquidos iônicos ocorreu na temperatura de 45 °C, por um período de 48 horas. A Tabela 4.4 apresenta a porcentagem de água na estrutura do líquido iônico, realizada por titulação de Karl-Fischer.

Tabela 4.4 - Teor de água presente nos líquidos iônicos após a secagem

Líquidos Iônicos	Teor de água (% massa)
Metanoato de <i>n</i> -butilamônio	1,5405
Acetato de <i>n</i> -butilamônio	0,5882
Propanoato de <i>n</i> -butilamônio	0,1775
Butanoato de <i>n</i> -butilamônio	0,1088
Hexanoato de <i>n</i> -butilamônio	0,3362
Decanoato de <i>n</i> -butilamônio	0,5433
Oleato de <i>n</i> -butilamônio	0,1460

A diferença no valor do teor de água presente em cada LI pode ser atribuído principalmente a diferença estrutural dos LIs, sendo necessário uma metodologia de secagem específica para cada LI. Para o caso do metanoato de *n*-butilamônio, provavelmente modificando os valores no ajuste de pressão e temperatura de secagem, poderia se obter um LI com menor teor de água, já que esses fatores afetam diretamente na possibilidade de degradação do LI, formação da amida correspondente e conseqüentemente a formação de resíduos.

Dos líquidos iônicos sintetizados, não foram encontrados na literatura aberta dados de sistemas binários de propanoato de *n*-butilamônio (N4Pro), butanoato de *n*-butilamônio (N4But), hexanoato de *n*-butilamônio (N4Hex), decanoato de *n*-butilamônio (N4Dec) e oleato de *n*-butilamônio (N4Ole). A Tabela 4.5 mostra um comparativo das variáveis envolvidas no processo de síntese, que foram obtidas por diferentes autores que estudaram os mesmos líquidos iônicos.

Tabela 4.5 - Comparações experimentais entre esse trabalho e os autores Greaves *et al.* (2006) e Xu *et al.* (2012)

Variáveis	Metanoato de <i>n</i> -butilamônio		Acetato de <i>n</i> -butilamônio	
	Esse trabalho	Greaves <i>et al.</i> (2006)	Esse trabalho	Xu <i>et al.</i> (2012)
$T_{\text{reação}}$ (°C)	20	40	20	25
$P_{\text{v\u00e1cuo}}$ (kPa)	0,0002	0,0013	0,0002	-
$t_{\text{v\u00e1cuo}}$ (h)	48	-	44	48
% H ₂ O	1,5405	0,32	0,5882	0,02
Pureza	0,864	-	0,998	-
$\rho_{T=20^{\circ}\text{C}}$ (g.cm ⁻³)	0,996911	$\rho_{T(27^{\circ}\text{C})} = 0,968$	0,96292	0,95961
$\eta_{T=20^{\circ}\text{C}}$ (mPa.s)	35,704	$\eta_{T(27^{\circ}\text{C})} = 70,00$	1102,6	771,694

Analisando os dados experimentais presentes na Tabela 4.5, observa-se que os autores Greaves *et al.* (2006) e Xu *et al.* (2012), embora tenham apresentado uma baixa porcentagem de \u00e1gua na estrutura do LI, comparado a esse trabalho, eles n\u00e3o apresentaram a pureza dos LIs, a qual \u00e9 o fator determinante para saber se houve degrada\u00e7\u00e3o na estrutura do LI ap\u00f3s a secagem, e assim ter uma base de compara\u00e7\u00e3o mais eficaz.

O (N4Ace), diante da alta porcentagem de pureza, o LI n\u00e3o possui sinais de degrada\u00e7\u00e3o consider\u00e1veis e a \u00fanica influ\u00eancia \u00e9 a efici\u00eancia no processo de secagem, uma vez que a porcentagem de \u00e1gua \u00e9 maior, se comparada com o de Xu *et al.* (2012). Como os autores n\u00e3o apresentaram o dado de pureza do seu LI, \u00e9 dif\u00edcil apresentar uma conclus\u00e3o relacionada \u00e0 compara\u00e7\u00e3o da melhor efici\u00eancia na caracteriza\u00e7\u00e3o dos LIs. Para isso, seria necess\u00e1rio reproduzir o mesmo processo e realizar uma compara\u00e7\u00e3o, por\u00e9m os autores tamb\u00e9m n\u00e3o apresentaram o valor da press\u00e3o a v\u00e1cuo utilizada em seus sistemas.

O processo de secagem \u00e9 o fator de maior influ\u00eancia nas propriedades termodin\u00e2micas, principalmente nos valores de viscosidade, pois a porcentagem de \u00e1gua influencia diretamente na propriedade. Os dados experimentais Greaves *et al.* (2006) e Xu *et al.* (2012), s\u00e3o comparados com os dados experimentais deste trabalho no Ap\u00eandice A.

No entanto, no pr\u00f3ximo cap\u00edtulo est\u00e1 apresentada a caracteriza\u00e7\u00e3o dos l\u00edquidos i\u00f4nicos por meio de t\u00e9cnicas espectrosc\u00f3picas, an\u00e1lises qu\u00edmicas e t\u00e9rmicas. Essas t\u00e9cnicas e an\u00e1lises permitem confirmar a forma\u00e7\u00e3o dos LIs, al\u00e9m de trazer informa\u00e7\u00f5es sobre a pureza, entre outros.

5 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E ANÁLISES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Com a finalidade de determinar a estrutura e o grau de pureza dos líquidos iônicos sintetizados, foram utilizadas as técnicas espectroscópicas de RMN- H^1 , RMN- C^{13} e FTIR. Outras análises, como solubilidade e estabilidade térmica também foram feitas, com objetivo de visar aplicabilidade desses LIs.

5.1 Introdução

As impurezas podem exercer um profundo impacto nas aplicações do LI, todos os dados reportados envolvendo LIs devem vir acompanhados de informações sobre a presença (ou ausência) de impurezas. As técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio e carbono foram as técnicas utilizadas para verificar a estrutura dos LIs sintetizados e também as suas purezas. Com a utilização da técnica de espectroscopia na região do infravermelho (IV), é possível saber se o líquido iônico formado sofreu degradação no processo de síntese através da mudança das ligações entre os grupamentos funcionais no líquido iônico e, confirmar a formação do mesmo juntamente com os dados de RMN- H^1 e RMN- C^{13} .

Para a análise de estabilidade térmica dos LIs, a temperatura escolhida para análise foi baseada em temperaturas usadas em alguns processos orgânicos. Em processos poliméricos, por exemplo, da indústria Union Carbide, as características de operação variam de 90 °C a 110 °C (Miller, 1977). Os processos da “*British Petroleum Chemical*” variam de 40 °C a 115 °C e, na BASF, variam de 100 °C a 110 °C. Na indústria de papel, o processo Kraft para extração das fibras por processos químicos é realizado na faixa de temperatura de 130 °C a 170 °C (Klock e Andrade, 2005). Já na indústria de biodiesel, a transesterificação via catálise ácida de óleo de soja é obtida a 100 °C (Goff *et al.*, 2004).

5.2 Materiais e métodos

A metodologia de caracterização espectroscópica foi baseada na metodologia descrita por Andrade Neto *et al.* (2016). A espectroscopia na região do infravermelho foi obtida por transformada de Fourier, com o espectrômetro Nicolet com o acessório de reflexão total

atenuada (FTIR-ATR) modelo 6700, usando 32 scanners por espectro com a resolução de 4 cm^{-1} com número de onda de 4000-4500 cm^{-1} (Figura 5.1)



Figura 5.1 - Espectrômetro de infravermelho, modelo Nicolet 6700, marca Thermo.

Uma amostra de cada LI foi inserida no espectrômetro de infravermelho, sendo que, a análise dos espectros obtidos, foi possível saber se o LI formado sofreu degradação no processo de síntese, representado por mudanças nas ligações dos grupos funcionais nos LIs.

Já para os dados de RMN- ^1H e RMN- ^{13}C foi utilizado o espectrômetro Bruker Avance III 600 HD Bruker a 600 MHz de prótons e 150 MHz de carbono, o solvente usado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3) com tetrametilsilano (TMS), (Figura 5.2).



Figura 5.2 - Espectrômetro Bruker Avance III 600.

Todos os líquidos iônicos sintetizados (N4Met), (N4Ace), (N4Pro), (N4But), (N4Hex), (N4Dec) e (N4Ole) foram submetidos à análise de RMN- H^1 e C^{13} as amostras de cada LI foi preparada na proporção de 10 μ L dissolvidas em 750 μ L de clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) com tetrametilsilano (TMS). A análise dos espectros permite confirmar a formação estrutural do produto e sua pureza, a qual é obtida através da integral do sinal pico da impureza normalizada por meio do Software MestreNova[®].

5.2.1 Solubilidade dos líquidos iônicos

A solubilidade dos líquidos iônicos foi testada em solventes como água e álcoois (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol). Os sistemas foram preparados em condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente. Para isso, foram variadas as proporções volumétricas e analisadas, visualmente, a homogeneidade da solução. Em provetas de 10 mL foi adicionado 1 mL do líquido iônico e, gradualmente, álcool em volume de 1 mL. A solução foi observada em cada adição até completar 10 mL. O mesmo procedimento foi feito na proporção contrária, com 1 mL de álcool e adição gradual do líquido iônico, também até completar 10 mL. A solubilidade também foi analisada em proporções equivolúmetricas com água e líquidos iônicos.

5.2.2 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica consiste em analisar a ocorrência da degradação do líquido iônico sintetizado com o aumento da temperatura. Para isso, foi adicionado um volume de 20 mL do líquido em um béquer de 50 mL e o sistema foi aquecido em banho termostático até 110 °C, e após alcançar essa temperatura, os LIs foram levados ao resfriamento natural até a temperatura ambiente. A temperatura de 110 °C foi definida em função das temperaturas usadas em alguns processos orgânicos. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, as amostras de LIs foram submetidas a análises de RMN- H^1 e C^{13} para verificar a ocorrência de degradação ou polimerização das mesmas.

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Espectrometria na região do infravermelho

As Figuras 5.3 a 5.9 representam os espectros de FTIR dos LIs sintetizados. As bandas entre 1560 a 1390 cm^{-1} representam a ligação CO e confirmam a presença do grupamento carbonila. A banda na faixa de 3000 - 2800 cm^{-1} , existe uma ampla absorção de deformação axial do grupamento $[\text{NH}_3]^+$ e uma deformação axial do C-H (sobreposto a deformação axial do N-H) na faixa de 2967 cm^{-1} . O íon amônio absorve à esquerda nessa faixa, enquanto o sal amônia terciário absorve à direita. Sais de amônia primários e secundários absorvem no meio da faixa de 3100 a 2700 cm^{-1} (Pavia *et al.*, 2010).

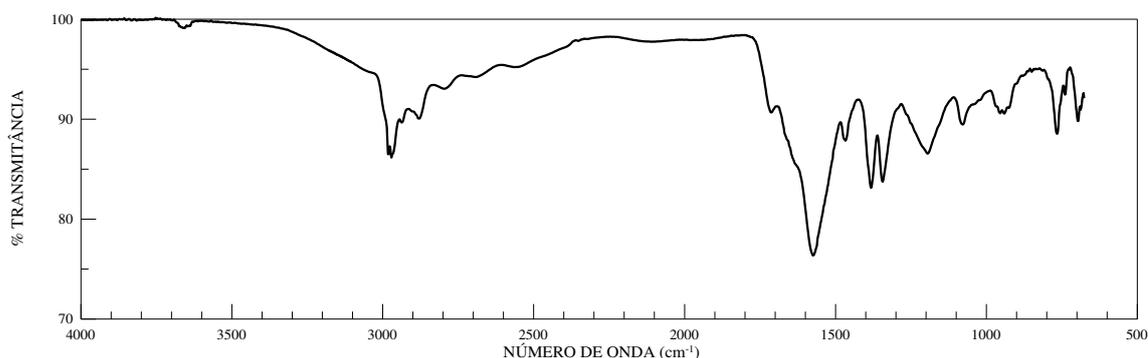


Figura 5.3 - Espectro de FTIR do metanoato de *n*-butilamônio.

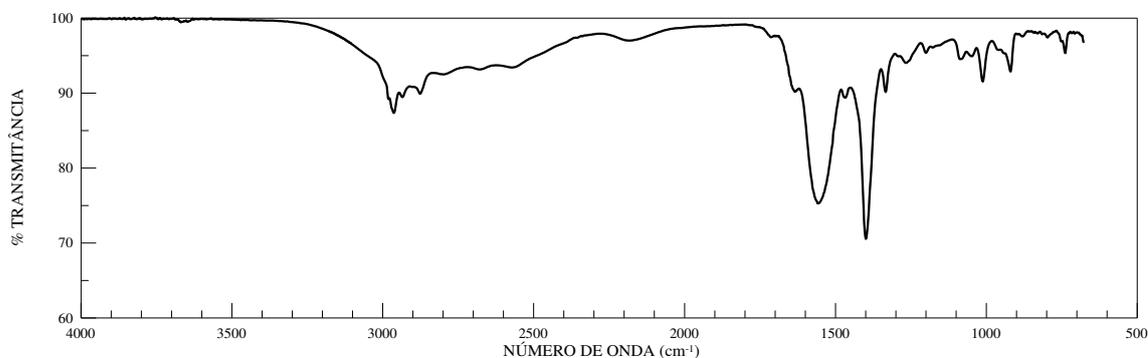


Figura 5.4 - Espectro de FTIR do acetato de *n*-butilamônio

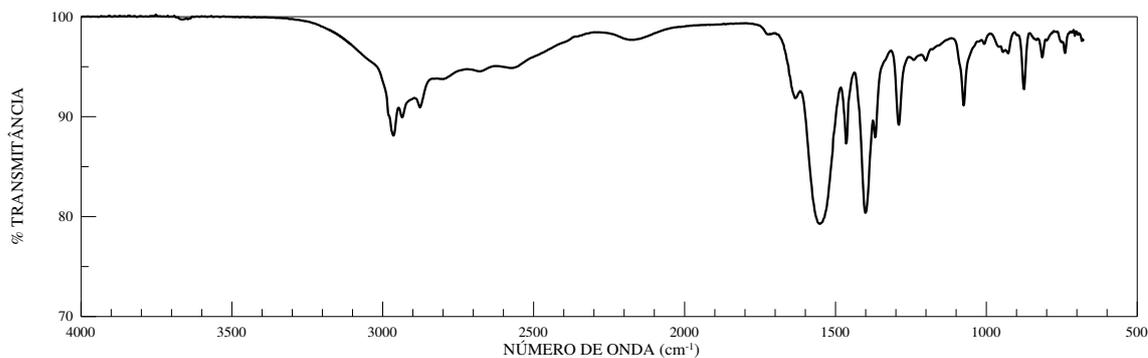


Figura 5.5 - Espectro de FTIR do propanoato de *n*-butilamônio.

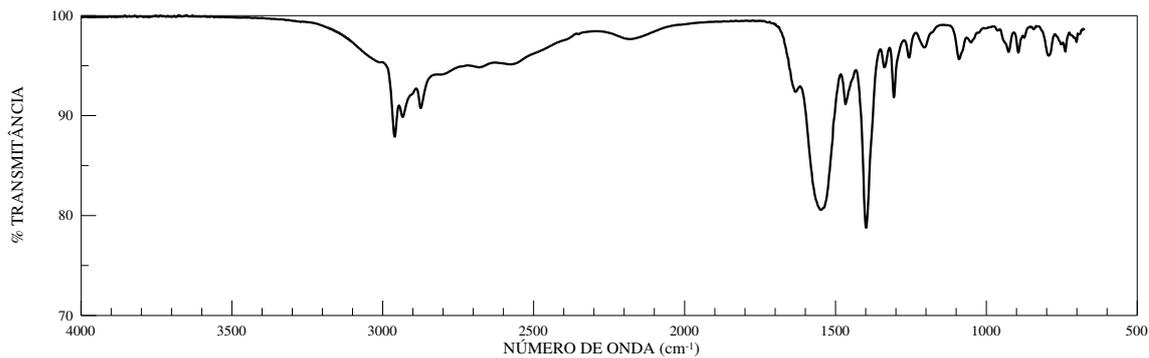


Figura 5.6 - Espectro de FTIR do butanoato de *n*-butilamônio.

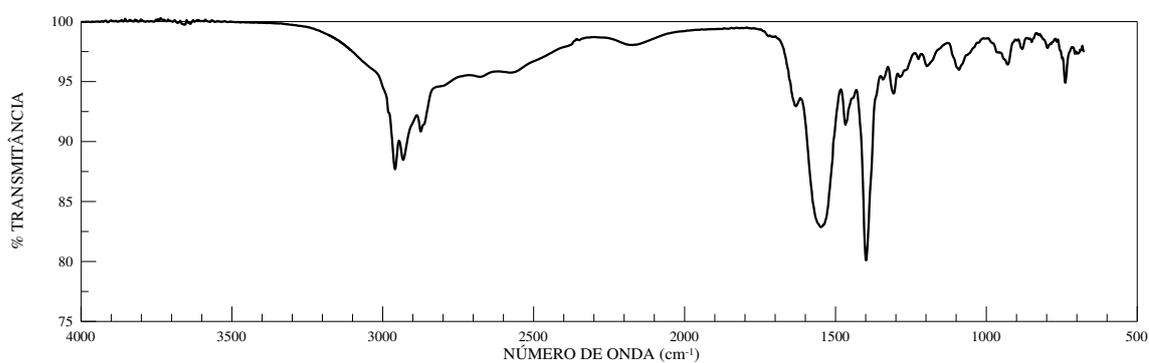


Figura 5.7 - Espectro de FTIR do hexanoato de *n*-butilamônio.

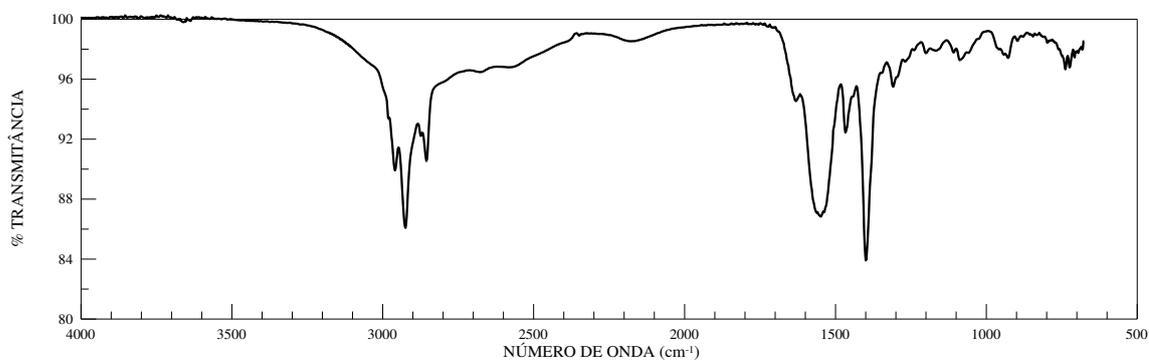


Figura 5.8 - Espectro de FTIR do decanoato de *n*-butilamônio.

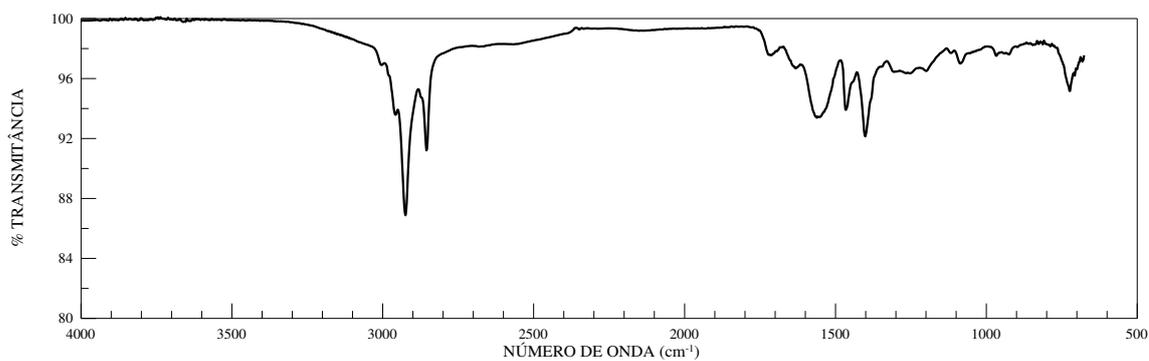


Figura 5.9 - Espectro de FTIR do oleato de *n*-butilamônio.

5.3.2 Ressonância magnética nuclear (RMN- H^1 e RMN- C^{13})

As Figuras 5.10 a 5.25 representam os espectros de RMN- H^1 e C^{13} dos líquidos iônicos sintetizados. Já os espectros de RMN- H^1 e C^{13} dos ácidos carboxílicos utilizados nas sínteses estão no Apêndice B (Figura B1-B14).

Por meio desses espectros, foi observado que o deslocamento químico do grupo amino da *n*-butilamina foi alterado depois da formação do íon *n*-butilamônio. Esse deslocamento pode ser atribuído à protonação do grupamento amino e à multiplicidade alterada do sinal de hidrogênio da amina. A integração dos hidrogênios na amina e nos líquidos iônicos foi confirmada pela presença de dois e três sinais de hidrogênio nos espectros, respectivamente, como observado em (Deslocamentos Químicos).

Ao comparar o sinal do grupamento amino, foi observado que o deslocamento químico foi de 1,42 ppm e dos íons amônio na faixa de 6,00 - 7,86 ppm nos LIs. O sinal integrado do grupamento amino no espectro de RMN- H^1 , também alterado, indica a presença de três hidrogênios nos LIs. É importante destacar a presença do sinal do carbono da carbonila na faixa de 178,55 - 182,22 ppm, que representa um deslocamento devido à formação do ânion (Silverstein *et al.*, 2005; Pavia *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2013; Neto *et al.*, 2016).

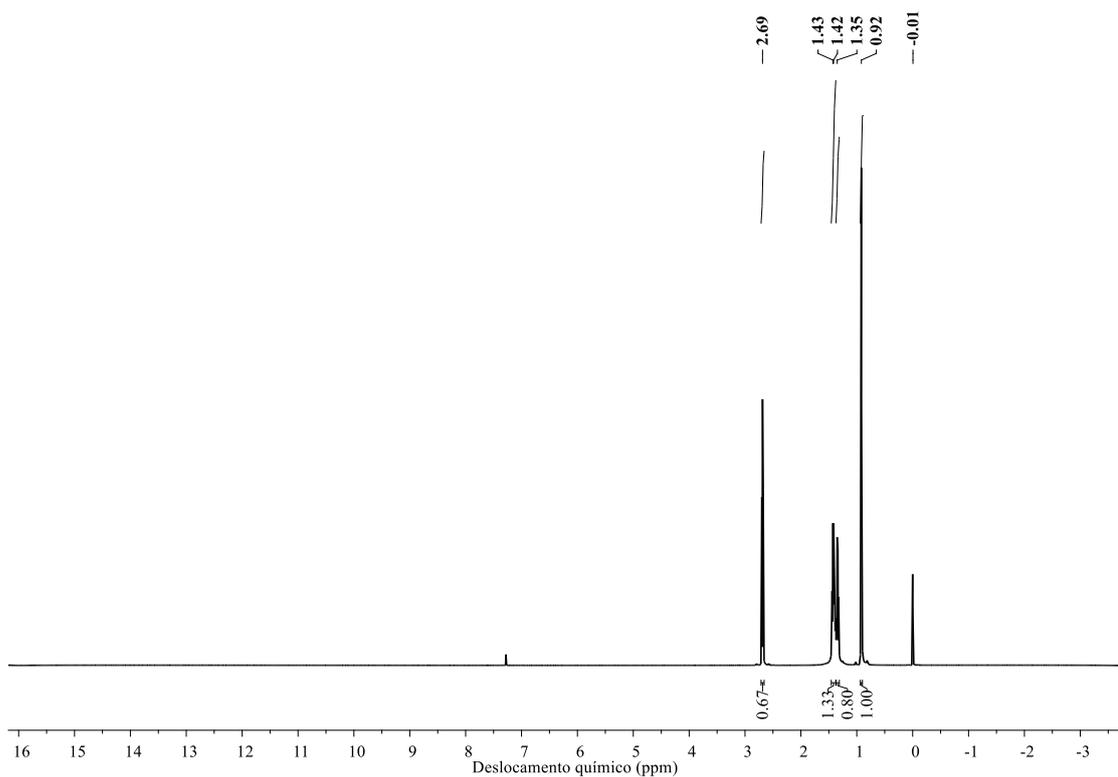


Figura 5.10 - Espectros de RMN- H^1 da *n*-butilamina

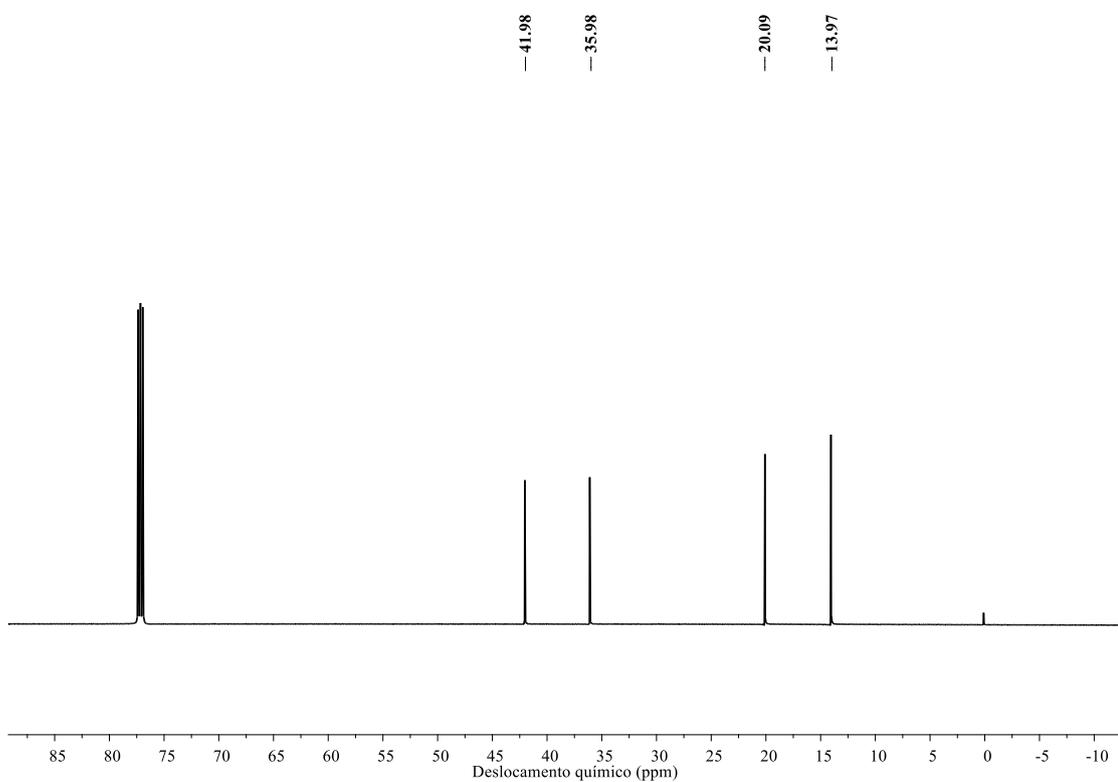


Figura 5.11 - Espectros de RMN- C^{13} da *n*-butilamina

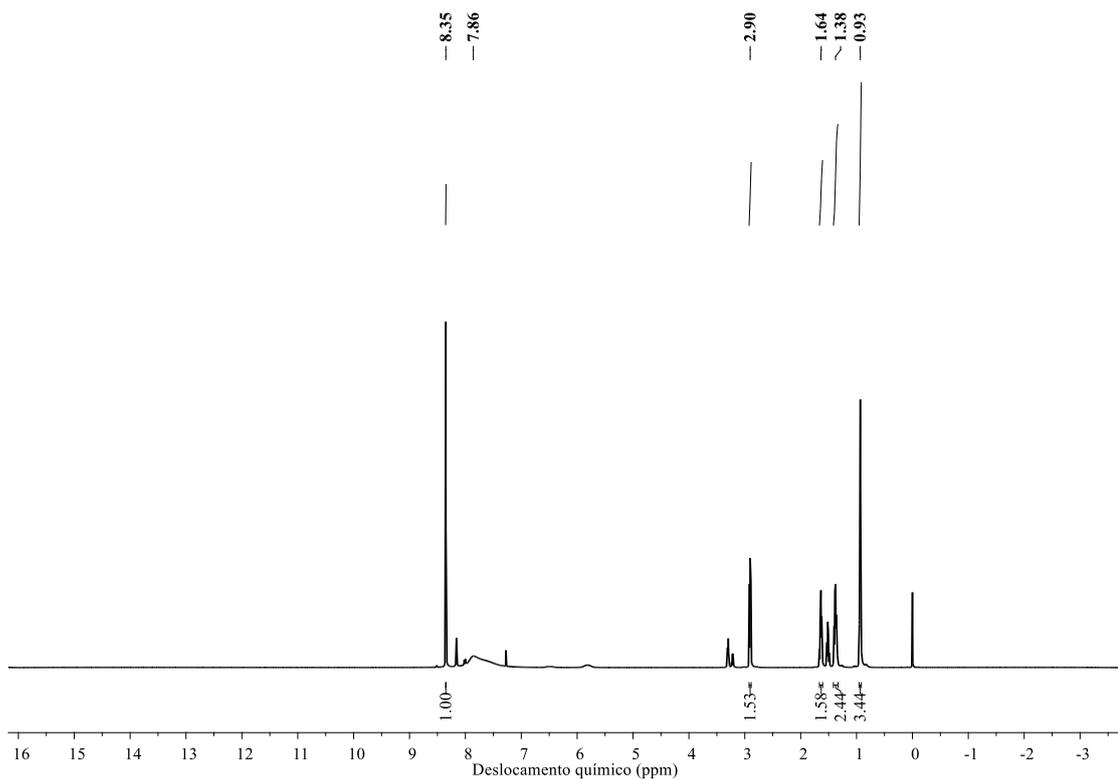


Figura 5.12 - Espectros de RMN- H^1 do metanoato de *n*-butilamônio

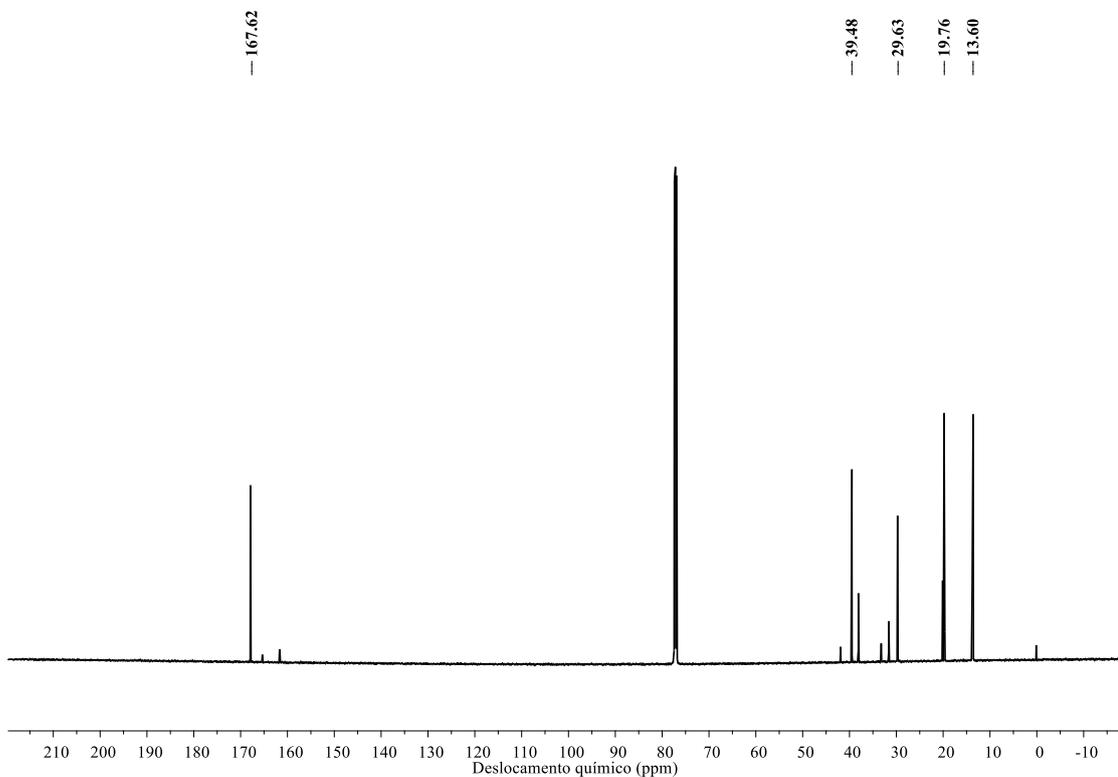


Figura 5.13 - Espectros de RMN- C^{13} do metanoato de *n*-butilamônio

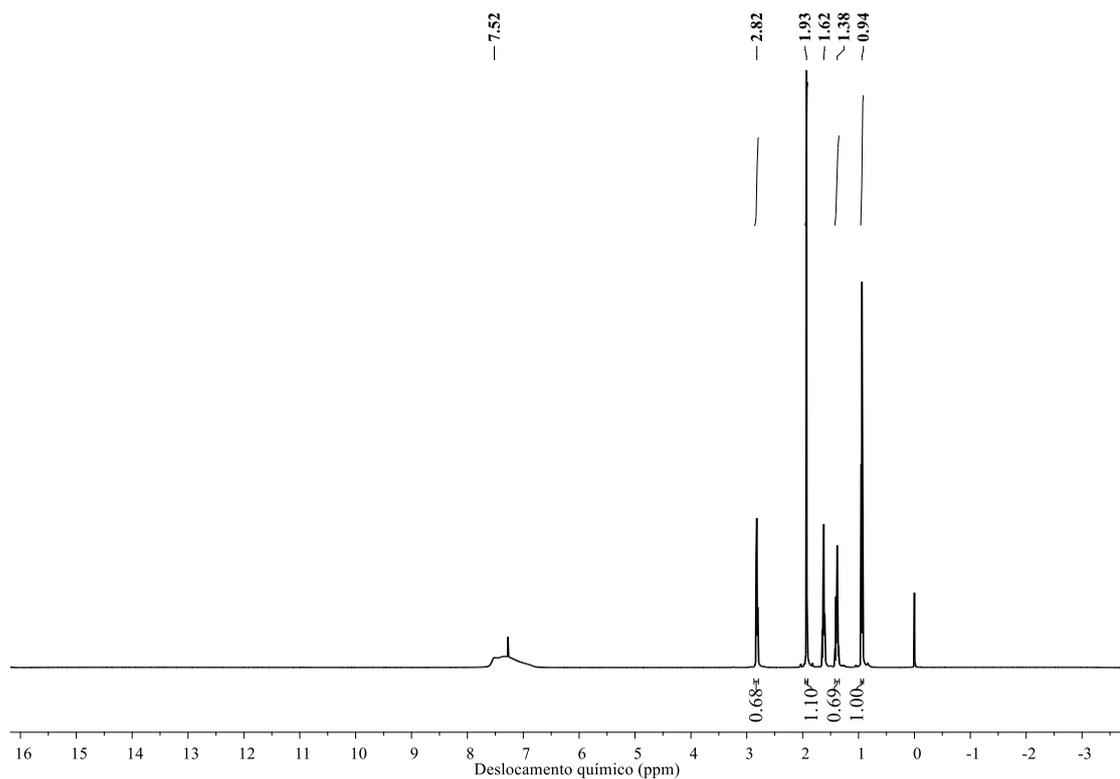


Figura 5.14 - Espectros de RMN- H^1 do acetato de *n*-butilamônio

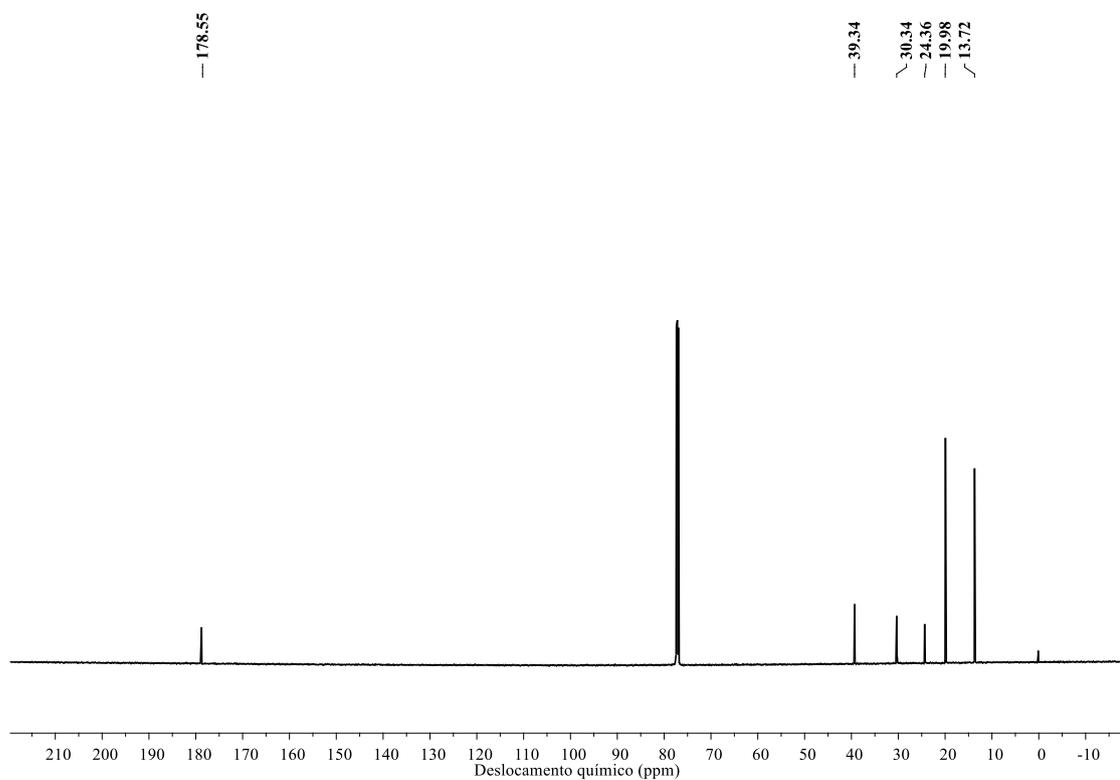


Figura 5.15 - Espectros de RMN- C^{13} do acetato de *n*-butilamônio

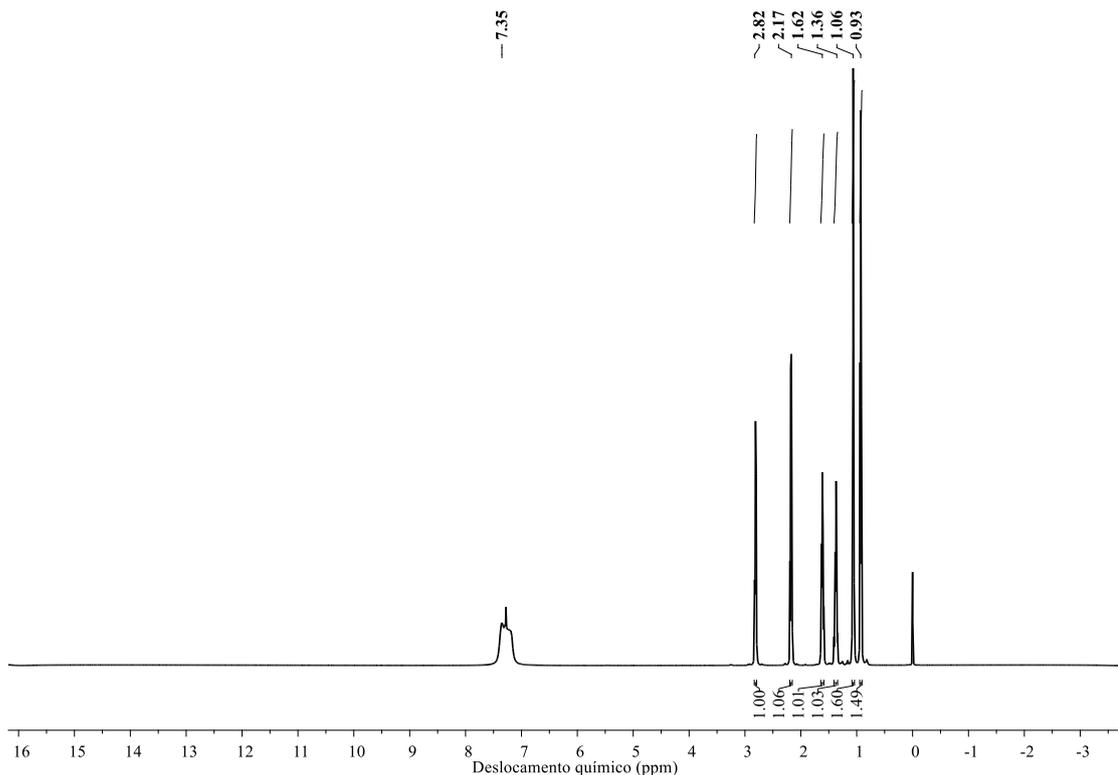


Figura 5.16 - Espectros de RMN- H^1 do propanoato de *n*-butilamônio

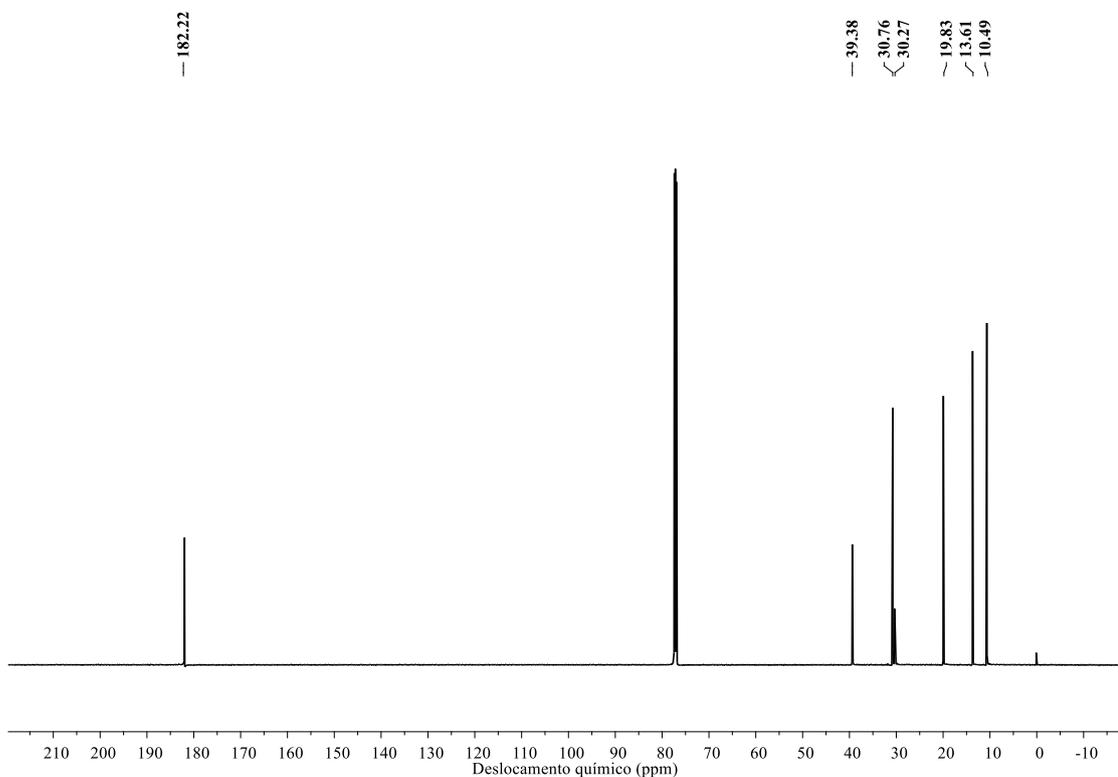


Figura 5.17 - Espectros de RMN- C^{13} do propanoato de *n*-butilamônio

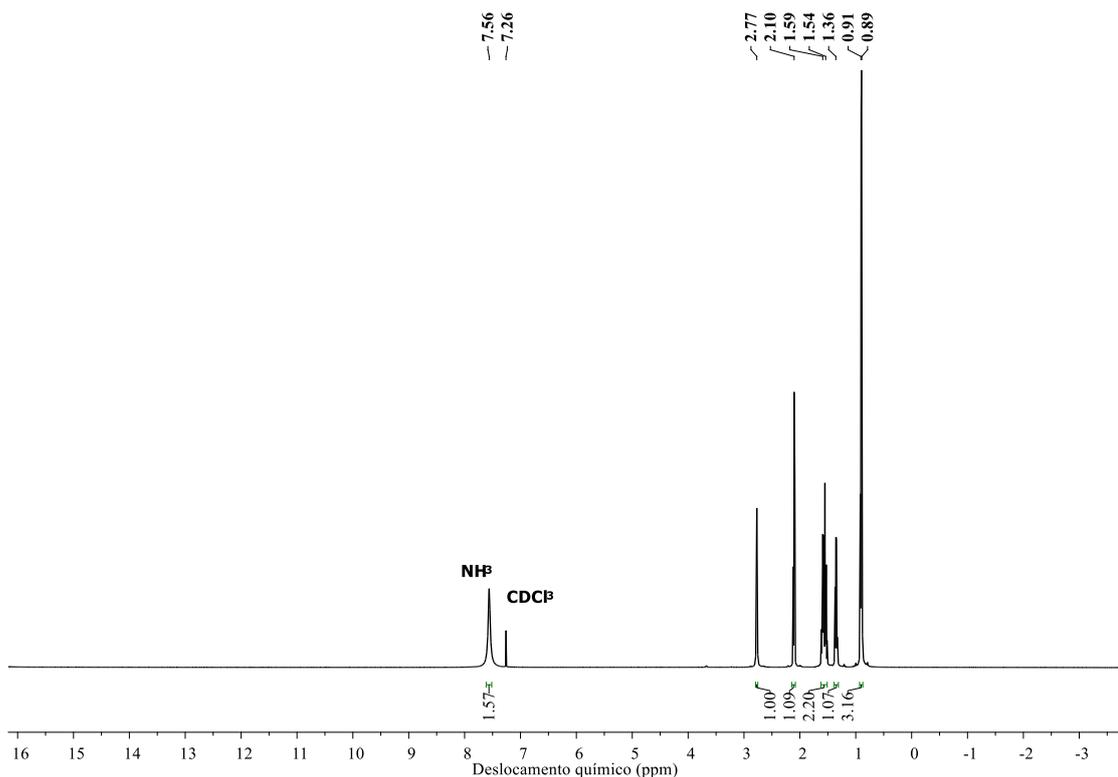


Figura 5.18 - Espectros de RMN-¹H do butanoato de *n*-butilamônio

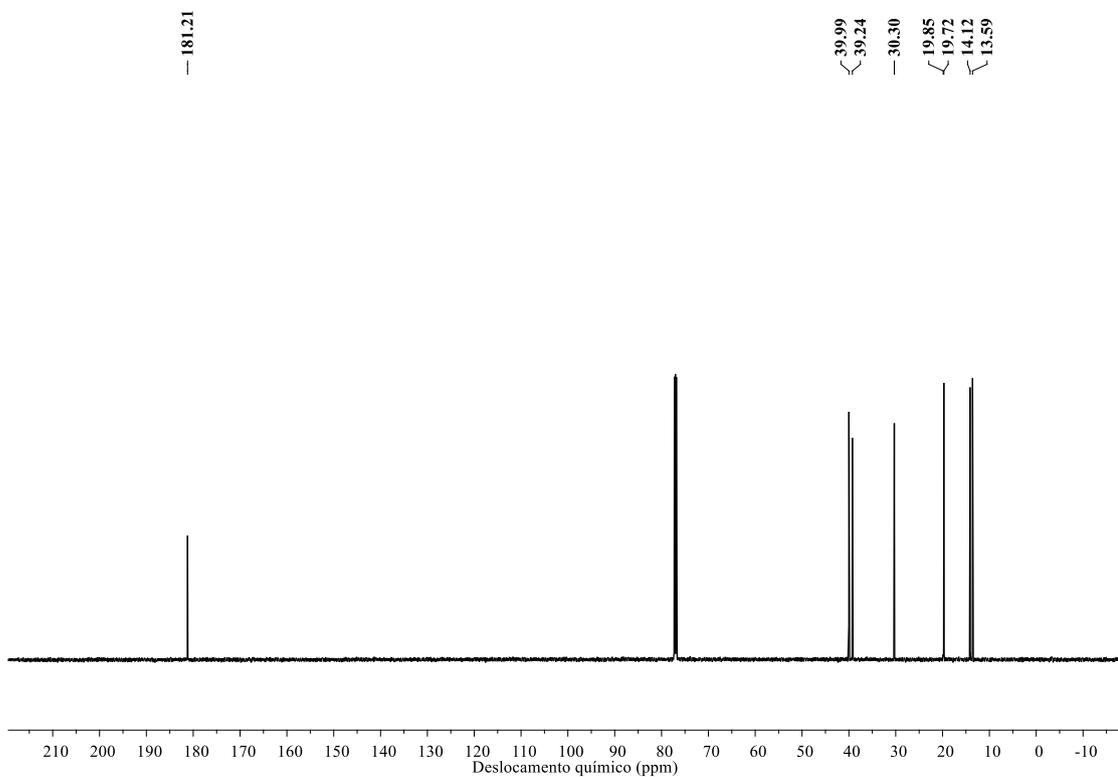


Figura 5.19 - Espectros de RMN-¹³C do butanoato de *n*-butilamônio

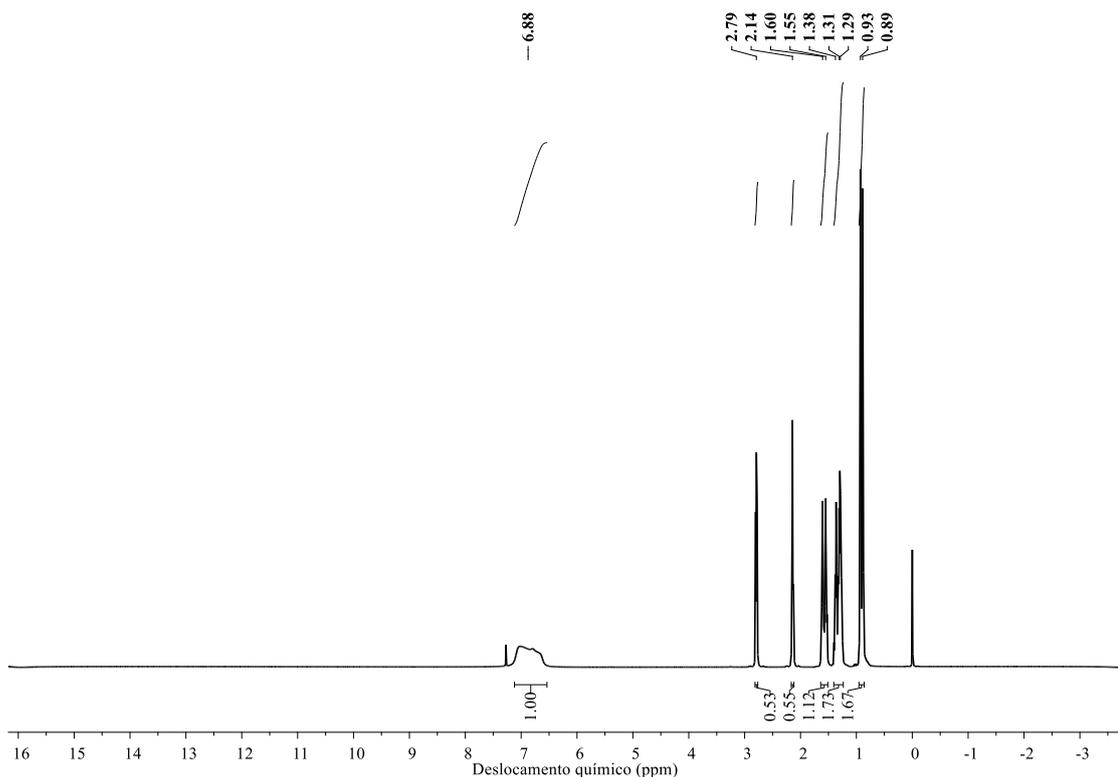


Figura 5.20 - Espectros de RMN- H^1 do hexanoato de *n*-butilamônio

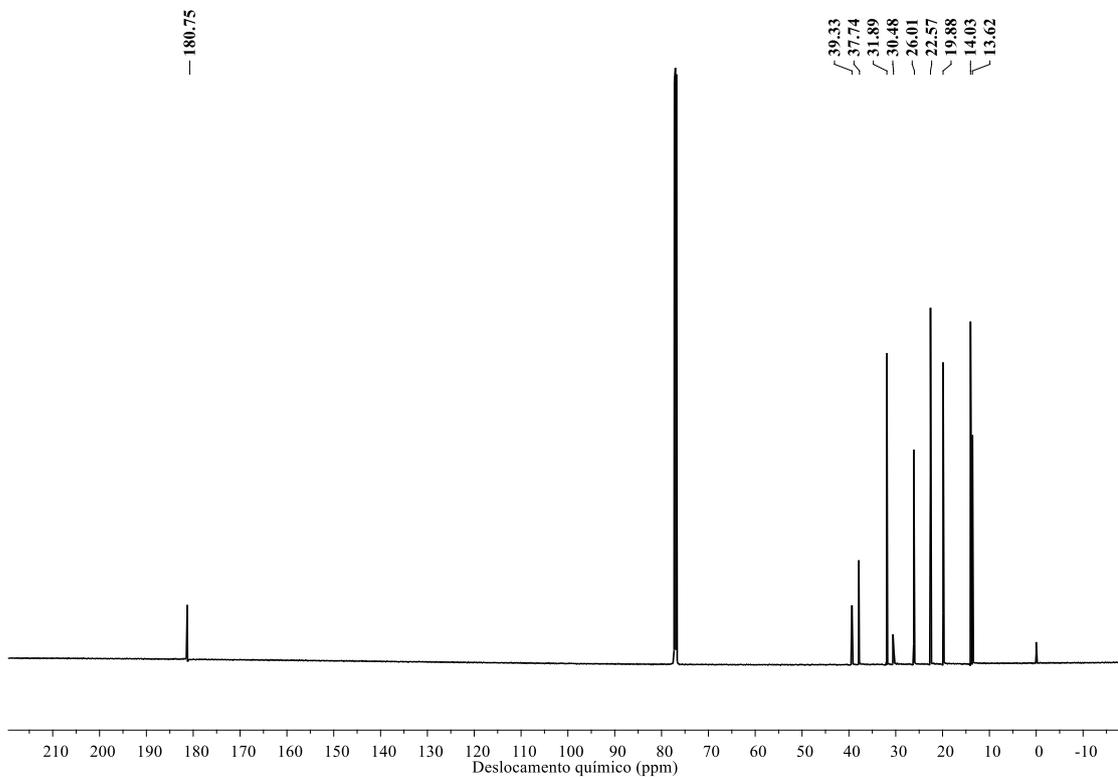


Figura 5.21 - Espectros de RMN- C^{13} do hexanoato de *n*-butilamônio

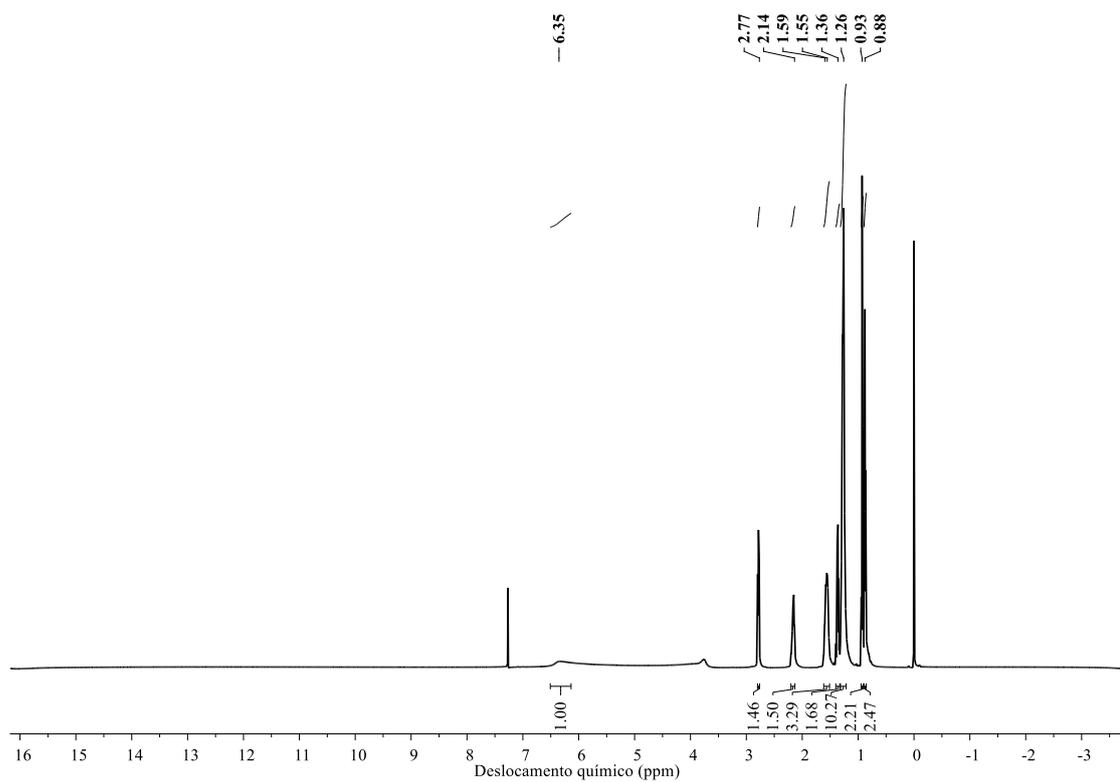


Figura 5.22 - Espectros de RMN- H^1 do decanoato de *n*-butilamônio

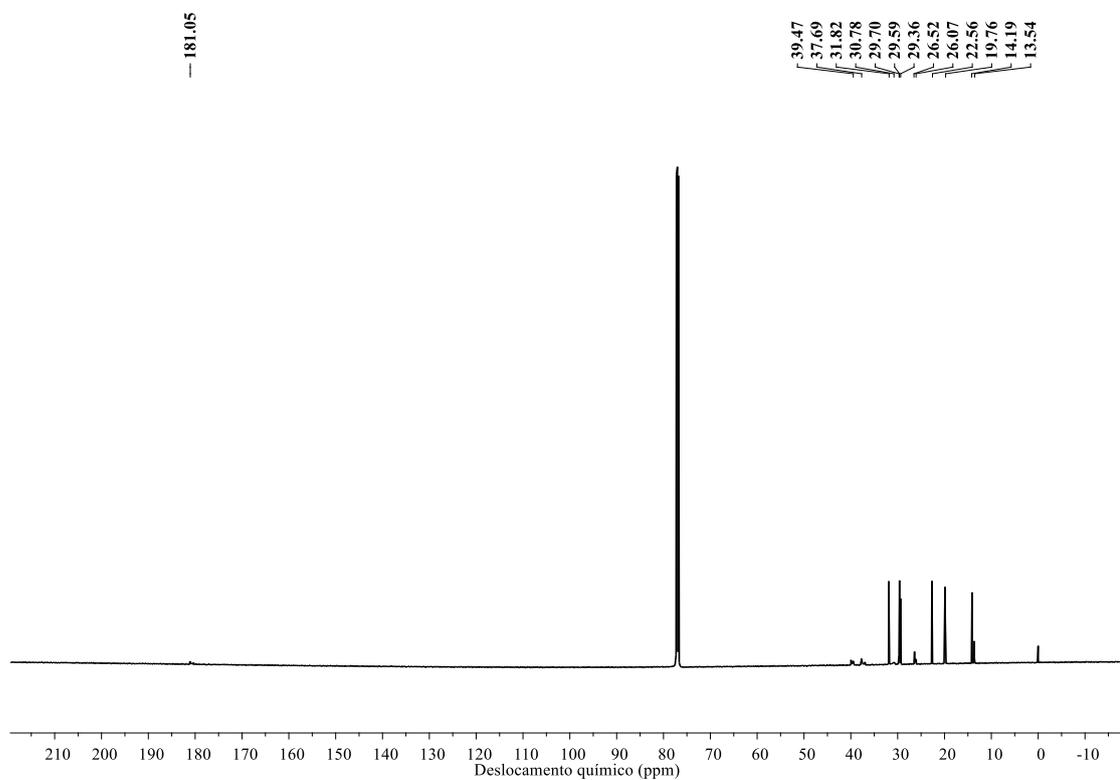


Figura 5.23 - Espectros de RMN- C^{13} do decanoato de *n*-butilamônio

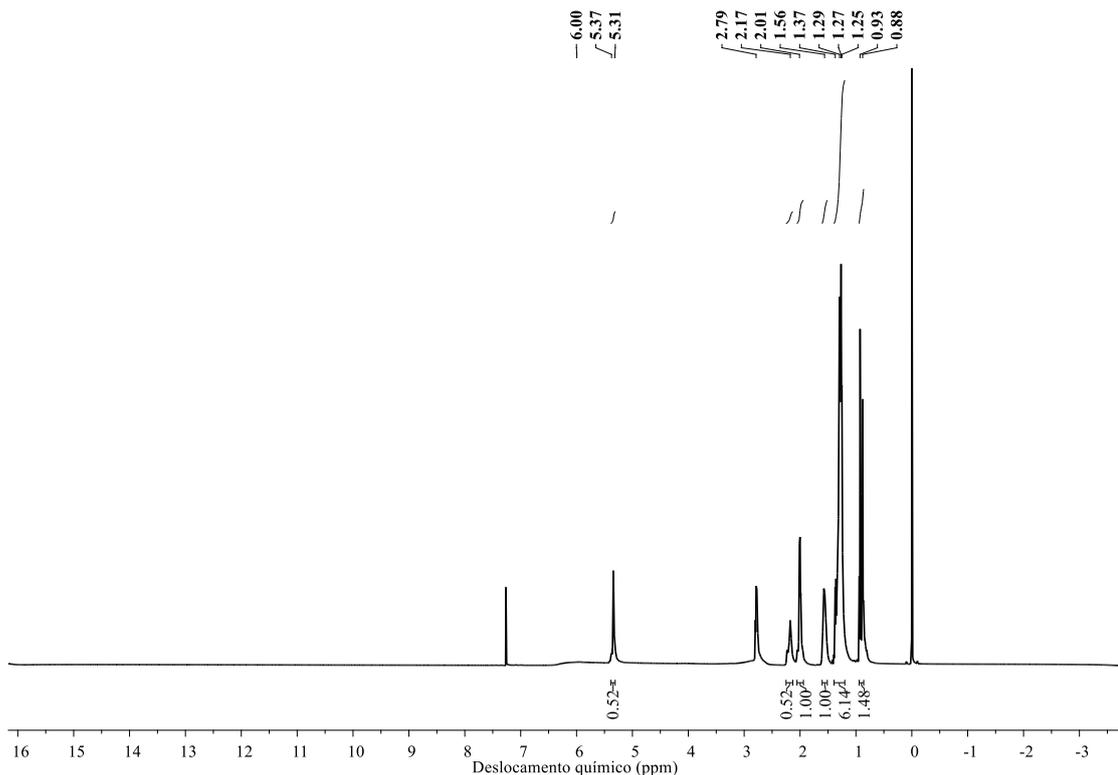


Figura 5.24 - Espectros de RMN- H^1 do oleato de *n*-butilamônio

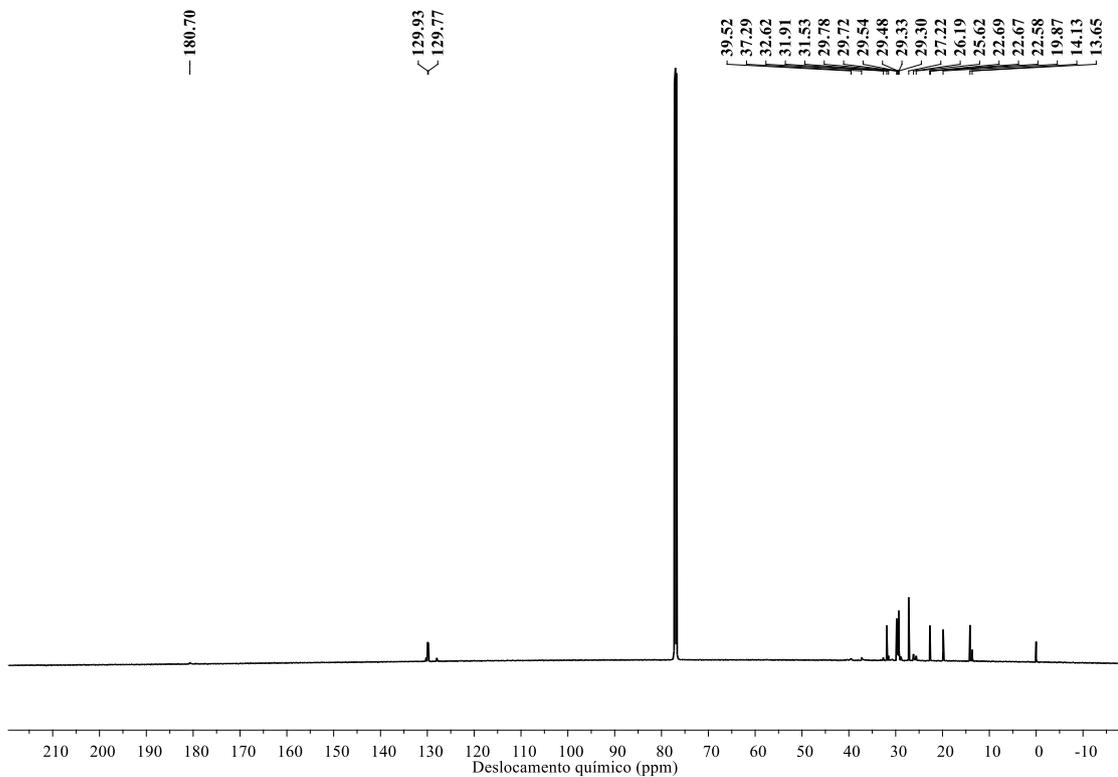


Figura 5.25 - Espectros de RMN- C^{13} do oleato de *n*-butilamônio

*Deslocamentos Químicos**n*-butilamina

RMN- ^1H (CDCl_3 , 600 MHz, ppm): δ 2,69 (2H, t, H-1), 1,43 (2H, m, H-2), 1,35 (2H, m, H-3), 0,92 (3H, t, H-4), 1,42 (2H, s, NH_2).

RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz, ppm): δ 41,98 (CH_2 , C-1), 35,98 (CH_2 , C-2), 20,09 (CH_2 , C-3), 13,97 (CH_3 , C-5).

Metanoato de *n*-butilamônio (N4Met)

RMN- ^1H (CDCl_3 , 600 MHz, ppm): δ 8,35 (1H, H-1), 2,90 (2H, t, H-2), 1,64 (2H, m, H-3), 1,38 (2H, m, H-4), 0,93 (3H, t, H-5), 7,86 (3H, s, NH_3^+).

RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz, ppm): δ 167,62 (CH, C-1), 39,48 (CH_2 , C-2), 29,63 (CH_2 , C-3), 19,76 (CH_2 , C-4), 13,6 (CH_3 , C-5).

Acetato de *n*-butilamônio (N4Ace)

RMN- ^1H (CDCl_3 , 600 MHz, ppm): δ 2,82 (3H, t, H-2), 1,93 (2H, s, H-3), 1,62 (2H, m, H-4), 1,38 (2H, m, H-5), 0,94 (3H, t, H-6), 7,52 (3H, s, NH_3^+).

RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz, ppm): δ 178,55 (C, C-1), 30,34 (CH_3 , C-2), 39,34 (CH_2 , C-3), 24,36 (CH_2 , C-4), 19,98 (CH_2 , C-5), 13,72 (CH_3 , C-6).

Propanoato de *n*-butilamônio (N4Pro)

RMN- ^1H (CDCl_3 , 600 MHz, ppm): δ 2,17 (2H, m, H-2), 1,06 (3H, t, H-3), 2,82 (2H, t, H-4), 1,62 (2H, m, H-5), 1,36 (2H, m, H-6), 0,93 (3H, t, H-7), 7,35 (3H, s, NH_3^+).

RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz, ppm): δ 182,22 (C, C-1), 30,76 (CH_2 , C-2), 10,49 (CH_3 , C-3), 39,38 (CH_2 , C-4), 30,27 (CH_2 , C-5), 19,83 (CH_2 , C-6), 13,61 (CH_3 , C-7).

Butanoato de *n*-butilamônio (N4But)

RMN- ^1H (CDCl_3 , 600 MHz, ppm): δ 2,10 (2H, m, H-2), 1,54 (3H, t, H-3), 0,89 (2H, t, H-4), 2,77 (2H, m, H-5), 1,59 (2H, m, H-6), 1,36 (2H, m, H-7), 0,91 (3H, t, H-8), 7,56 (3H, s, NH_3^+).

RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz, ppm): δ 181,21 (C, C-1), 39,99 (CH_2 , C-2), 19,85 (CH_3 , C-3), 14,12 (CH_2 , C-4), 39,24 (CH_2 , C-5), 30,30 (CH_2 , C-6), 19,72 (CH_2 , C-7), 13,59 (CH_3 , C-8).

Hexanoato de *n*-butilamônio (N4Hex)

RMN- ^1H (CDCl_3 , 600 MHz, ppm): δ 2,14 (2H, t, H-2), 1,55 (2H, m, H-3), 1,29 (2H, m, H-4), 1,31 (2H, m, H-5), 0,89 (3H, t, H-6), 2,79 (2H, t, H-7), 1,60 (2H, m, H-8), 1,38 (2H, m, H-9), 0,93 (3H, t, H-10), 6,88 (3H, s, NH_3^+).

RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz, ppm): δ 180,75 (C, C-1), 37,74 (CH_2 , C-2), 26,01 (CH_2 , C-3), 31,89 (CH_2 , C-4), 22,57 (CH_2 , C-5), 14,03 (CH_3 , C-6), 39,33 (CH_2 , C-7), 30,48 (CH_2 , C-8), 19,88 (CH_2 , C-9), 13,62 (CH_3 , C-10).

Decanoato de *n*-butilamônio (N4Dec)

RMN- ^1H (CDCl_3 , 600 MHz, ppm): δ 2,14 (2H, t, H-2), 1,55 (2H, m, H-3), 1,26 (12H, m, de H-4 até H-9), 0,88 (3H, t, H-10), 2,77 (2H, t, H-11), 1,59 (2H, m, H-12), 1,36 (2H, m, H-13), 0,93 (3H, t, H-14), 6,35 (3H, s, NH_3^+).

RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz, ppm): δ 181,05 (C, C-1), 37,69 (CH_2 , C-2), 26,52 (CH_2 , C-3), 30,78 (CH_2 , C-4), 29,70 (CH_2 , C-5), 29,59 (CH_2 , C-6), 29,36 (CH_2 , C-7), 26,07 (CH_2 , C-8), 22,56 (CH_2 , C-9), 14,19 (CH_3 , C-10), 39,47 (CH_2 , C-11), 31,82 (CH_2 , C-12), 19,76 (CH_2 , C-13), 13,54 (CH_3 , C-14).

Oleato de *n*-butilamônio (N4Ole)

RMN- ^1H (CDCl_3 , 600 MHz, ppm): δ 2,17 (2H, t, H-2), 1,56 (2H, m, H-3), 1,29 (6H, m, de H-4 até H-6), 1,37 (2H, m, H-7), 2,01 (2H, m, H-8), 5,37 (1H, m, H-9, $J=6.5$ Hz), 5,31 (1H, m, H-10, $J=6.5$ Hz), 1,27 (8H, m, from H-11 to H-14), 1,25 (6H, m, de H-15 até H-17), 0,88 (3H, t, H-18), 2,79 (2H, m, H-19), 1,56 (2H, m, H-20), 1,29 (2H, m, H-21), 0,93 (3H, t, H-22), 6,00 (3H, s, NH_3^+).

RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz, ppm): δ 180,70 (C, C-1), 37,29 (CH_2 , C-2), 25,62 (CH_2 , C-3), 32,62 (CH_2 , C-4), 29,78 (CH_2 , C-5), 29,72 (CH_2 , C-6), 19,87 (CH_2 , C-7), 27,22 (CH_2 , C-8), 129,93 (CH, C-9), 129,77 (CH, C-10), 31,91 (CH_2 , C-11), 29,48 (CH_2 , C-12), 29,33 (CH_2 , C-13), 29,30 (CH_2 , C-14), 26,19 (CH_2 , C-15), 22,67 (CH_2 , C-16), 22,58 (CH_2 , C-17), 13,65 (CH_3 , C-18), 39,52 (CH_2 , C-19), 31,53 (CH_2 , C-20), 22,69 (CH_2 , C-21), 14,13 (CH_3 , C-22).

Por meio dos espectros de RMN- ^1H , foi possível integrar o sinal do pico de cada LI e das impurezas e, após a integração, os picos foram normalizados e pode-se observar a pureza nominal dos LIs. A Tabela 5.1 apresenta a pureza nominal para cada LI sintetizado.

Tabela 5.1 - Pureza dos LIs obtida por integrais dos picos dos espectros de hidrogênio

Líquidos Iônicos	Pureza (fração mássica)
Metanoato de <i>n</i> -butilamônio	0,864
Acetato de <i>n</i> -butilamônio	0,998
Propanoato de <i>n</i> -butilamônio	0,993
Butanoato de <i>n</i> -butilamônio	0,997
Hexanoato de <i>n</i> -butilamônio	0,996
Decanoato de <i>n</i> -butilamônio	0,968
Oleato de <i>n</i> -butilamônio	0,993

Para o metanoato de *n*-butilamônio foi observado um menor grau de pureza comparado com os outros LIs, confirmando a possibilidade de degradação do LI e consequentemente a formação de impurezas. Já para o oleato de *n*-butilamônio, embora seja um LI sintetizado a partir de um ácido com 65,0 % de grau de pureza, o mesmo apresentou um alto grau de pureza devido às impurezas do ácido oleico, ser uma mistura de ácidos que reagidos, apresentam também, sinais do grupamento amino na mesma região do (N4Ole).

5.3.3 Solubilidade dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos: metanoato de *n*-butilamônio, acetato de *n*-butilamônio, propanoato de *n*-butilamônio, butanoato de *n*-butilamônio, hexanoato de *n*-butilamônio, decanoato de *n*-butilamônio foram solúveis nas proporções volumétricas de 1:9, 5:5 e 9:1, com a água e com os álcoois metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol. Já o líquido iônico oleato de *n*-butilamônio, não foi solúvel em água independente da proporção volumétrica, apenas nos álcoois. Esse fator é de grande interesse industrial porque diz respeito a compostos polares que, futuramente, podem ser utilizados em separação de misturas de solventes, por exemplo, em processos de extração, no lugar dos solventes convencionais encontrados na indústria.

5.3.4 Estabilidade térmica

Todos os líquidos iônicos analisados, exceto o (N4Met), mantiveram as mesmas formações de estrutura iniciais após aquecimento, uma vez que não houve mudanças consideráveis nos deslocamentos dos grupos funcionais observados nos espectros. Dessa forma, o LI (N4Met) não apresentou condições de análises de suas propriedades nas

temperaturas de 293,15 a 313,15 K, devido a esse fato, também não foram analisados dados de propriedades termodinâmicas e espectroscópicas das misturas binárias.

Outro fator importante de atenção para alguns dos líquidos iônicos sintetizados foi a coloração dos mesmos. Aqueles com coloração transparente, por exemplo, o metanoato de n-butilamônio, acetato de n-butilamônio, propanoato de n-butilamônio e o hexanoato de n-butilamônio, exigiram um cuidado maior para serem mantidos durante todos os processos (agitação, secagem, preparação de amostras e estocagem) em ambientes escuros. Os balões contendo esses compostos ficaram cuidadosamente cobertos com papel alumínio, com a finalidade de garantir a máxima ausência de luz possível, uma vez que a presença da mesma acelera o processo de mudança na coloração para um tom amarelado. Apesar da tonalidade dos LIs não interferir nas propriedades analisadas em um período de até duas semanas, em longo prazo havia mudança no valor das propriedades dos componentes puros.

6 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE SISTEMAS BINÁRIOS COM LÍQUIDOS IONICOS

6.1 Introdução

Os estudos espectroscópicos de misturas binárias permitem analisar as interações soluto-solventes através dos deslocamentos químicos em toda a faixa de composição. Assim, é possível comparar a força das interações entre as regiões mais ricas ou mais diluídas em líquidos iônicos. As análises de espectroscopia de misturas binárias ajudam a analisar a influência de efeitos, como: solvatação, polaridade, ligação-hidrogênio, etc. (Pal e Kumar, 2011).

6.2 Materiais e métodos

Os reagentes utilizados para a preparação das misturas binárias para análises de RMN- H^1 e RMN- C^{13} estão descritos na Tabela 6.1:

Tabela 6.1 - Álcoois utilizados no teste de solubilidade e espectroscopia

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
Metanol	Merck	99,9
Etanol	Merck	99,9
1-Propanol	Merck	99,0
1-Butanol	Merck	99,5
1-Pentanol	Sigma-Aldrich	99,0

Foram preparadas amostras das misturas binárias de (butanoato de n-butilamônio (N4But) + álcoois (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol)) em toda a faixa de composição para analisar os deslocamentos químicos e as possíveis interações intermoleculares. As amostras foram preparadas na proporção de 10 μ L de amostra dissolvidas em 750 μ L de clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) com tetrametilsilano (TMS).

6.3 Resultados e discussões

A Tabela 6.2 mostra o deslocamento químico do sinal referente aos picos $[NH_3^+]$ das soluções binárias (N4But) + álcoois obtidos pelos espectros de RMN- H^1 e RMN- C^{13} .

Tabela 6.2 - Deslocamentos químicos dos RMN-H¹ e RMN-C¹³ do sistema binário (butanoato de *n*-butilamônio + álcoois)

x_1	RMN-H ¹ (δ) / ppm	RMN-C ¹³ (δ) / ppm	x_1	RMN-H ¹ (δ) / Ppm	RMN-C ¹³ (δ) / ppm
x_1 (N4But) + (1 - x_1) <i>metanol</i>			x_1 (N4But) + (1 - x_1) <i>1-butanol</i>		
0,102	3,61	180,79	0,098		180,00
0,210	4,58	181,00	0,207		180,07
0,303	5,28	181,06	0,297	4,73	181,00
0,399	6,12	181,16	0,401	4,98	181,08
0,530	6,22	181,12	0,497	5,60	181,00
0,606	6,74	181,15	0,598	5,92	180,96
0,697	7,20	181,05	0,699	6,57	181,08
0,797	7,38	181,18	0,799	6,72	180,74
0,899	7,50	181,15	0,900	7,24	180,90
x_1 (N4But) + (1 - x_1) <i>etanol</i>			x_1 (N4But) + (1 - x_1) <i>1-pentanol</i>		
0,108	3,43	180,53	0,099		186,73
0,204	4,50	180,87	0,202		180,35
0,305	5,27	181,00	0,302	4,52	180,61
0,404	5,83	181,02	0,394	4,88	180,38
0,535	5,83	181,04	0,498	5,40	180,76
0,591	6,97	181,16	0,662	6,12	180,74
0,699	6,90	181,13	0,699	6,16	180,76
0,797	7,24	180,16	0,798	6,46	181,06
0,898	7,43	181,15	0,881	6,97	181,07
x_1 (N4But) + (1 - x_1) <i>1-propanol</i>					
0,103	3,18	180,39			
0,200	4,95	180,94			
0,301	5,51	180,99			
0,558	6,39	181,13			
0,617	6,56	181,05			
0,698	7,20	181,06			
0,902	7,34	181,16			

Para a análise das soluções binárias, a Figura 6.1 apresenta o espectro de RMN-H¹ da mistura (N4But + metanol), distinguindo os deslocamentos químicos dos picos [NH₃⁺] do (N4But) e O-H do metanol, respectivamente.

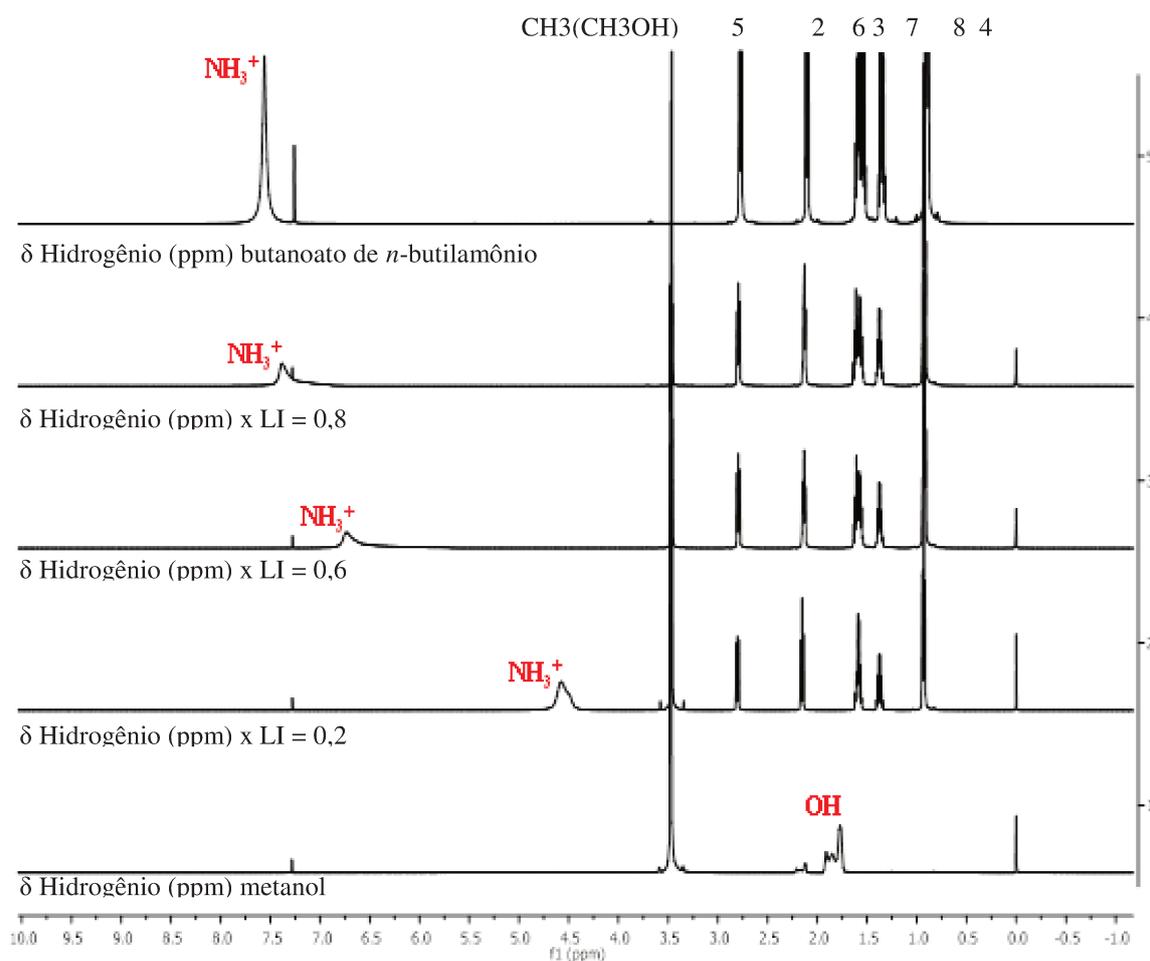


Figura 6.1 - Espectro de RMN-¹H do sistema (N4But) + metanol em função da composição do líquido iônico

Pode-se observar um aumento nos deslocamentos químicos dos hidrogênios ligados ao grupamento amino é consequência do aumento da concentração de líquido iônico. Isso pode ocorrer devido às fracas interações entre o álcool e o líquido iônico, demonstrando que possivelmente o que prevalece entre o deslocamento do grupamento amino para cada amostra é o efeito de concentração /diluição. Os espectros de RMN-C¹³ não apresentaram alterações significativas.

Na Figura 6.2, é possível observar a variação do deslocamento químico em função da fração molar do líquido iônico para os sistemas com N4But e álcoois.

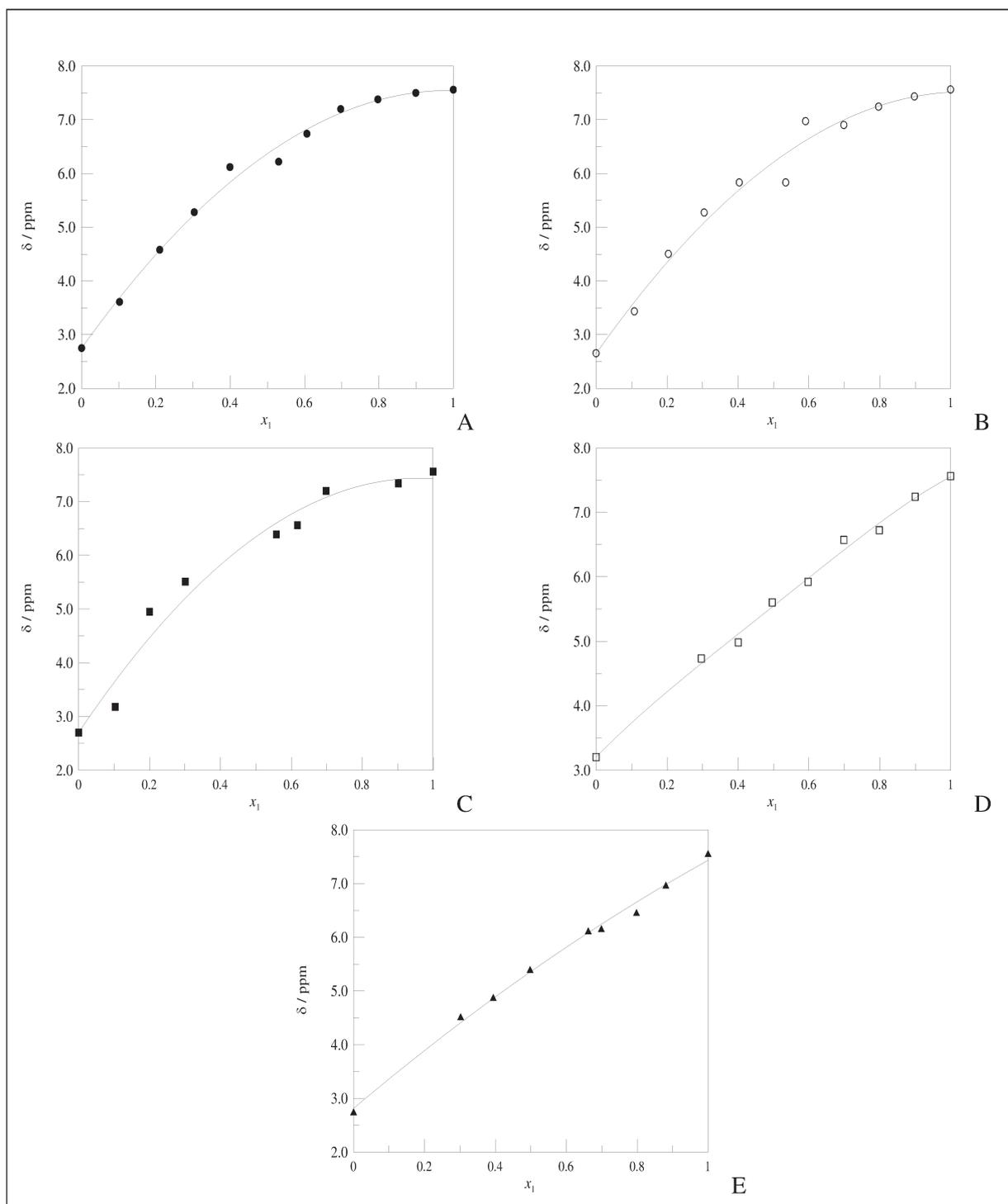


Figura 6.2 - Deslocamento químico (δ) de RMN-H1 da solução binária de butanoato de n-butilamônio com álcoois em função da fração molar de líquido iônico: A, metanol; B, etanol; C, 1-propanol; D, 1-butanol; E, 1-pentanol

Para melhor compreensão do comportamento da solução, Kulhavy *et al.* (2016) apresentaram o equacionamento do desvio da idealidade do deslocamento químico pela regra da atividade, o qual se torna possível analisar se o deslocamento do sistema binário é positivo ou negativo, podendo, assim, compreender o tipo de interação que prevalece no sistema.

O desvio da idealidade do deslocamento químico ($\Delta\delta$) do RMN- H^1 tem sido estimado pela regra da aditividade:

$$(\Delta\delta = \delta - x_1\delta_1^\infty - x_2\delta_2^\infty), \quad (6.1)$$

na qual δ_1^∞ e δ_2^∞ são os deslocamentos químicos de LI e álcoois, a diluição infinita, respectivamente. O valor de δ_1^∞ dos prótons do grupamento amino foram medidos experimentalmente, enquanto os valores de δ_2^∞ foram estimados por extrapolação dos valores de δ à diluição infinita.

A Figura 6.3 mostra o desvio em ($\Delta\delta$) do próton do grupo amino em função da fração molar do líquido iônico das misturas de butanoato de *n*-butilamônio + álcoois. Para todos os sistemas estudados, os valores de $\Delta\delta$ são positivos, indicando a predominância de interações do tipo de dispersão (Kulhavy *et al.*, 2016).

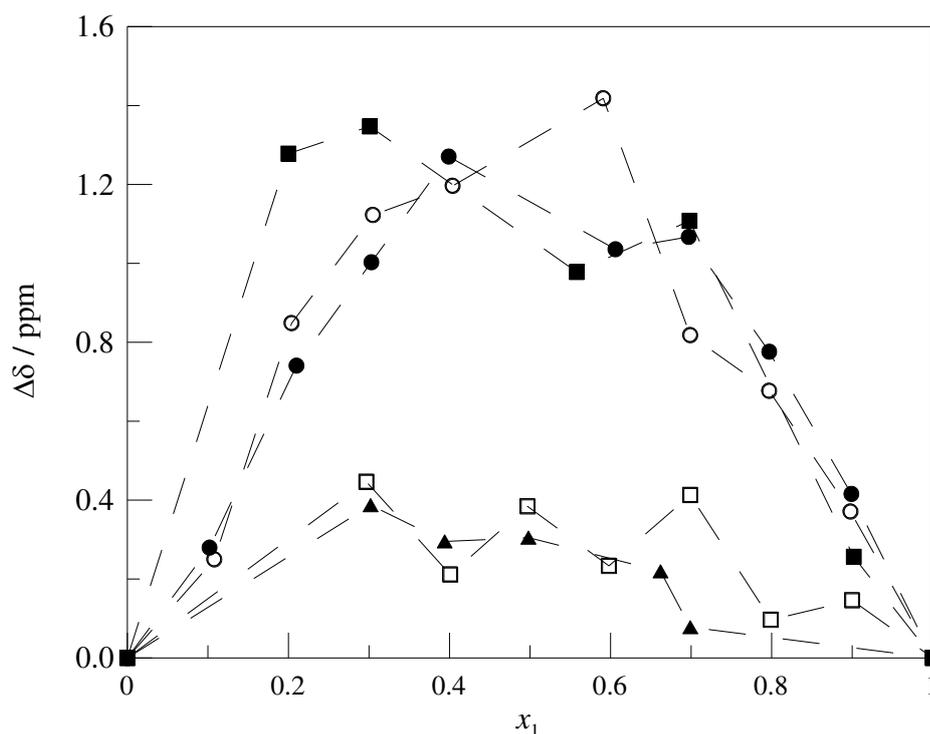


Figura 6.3 - Desvio da idealidade em ($\Delta\delta$) dos prótons do grupo amino em função da fração molar do líquido iônico das misturas de $\{x_1$ butanoato de *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois}; ●, metanol; ○, etanol; ■, 1-propanol; □, 1-butanol; ▲, 1-pentanol

Para comportamento onde os dados de deslocamentos são negativos, indica-se que a presença de efeito específico como a formação de complexo, ligação de hidrogênio ou solvatação, as quais devem ser predominantes sobre efeitos de outra natureza, como o

estrutural ou físico, ou seja, ocorre uma forte interação específicas entre o líquido iônico e o álcool. Com base nessas constatações, os resultados do comportamento das propriedades termodinâmicas presentes no Capítulo 9 serão analisados juntamente com as informações obtidas através desses deslocamentos químicos, o que contribui para uma melhor compreensão do comportamento das soluções.

A teoria das soluções tem como objetivo expressar as propriedades termodinâmicas de misturas líquidas em termos de forças intermoleculares e de efeitos estruturais, quando dois ou mais líquidos se misturam para formar uma solução líquida. Com base nisso, foram levantados dados experimentais de densidade, velocidade do som e viscosidade, para obtenção das seguintes grandezas termodinâmicas: volume molar excesso, desvio da compressibilidade isentrópica, desvio da viscosidade, energia de Gibbs de ativação excesso e coeficientes de atividade. Essas grandezas foram obtidas a partir das propriedades dos componentes puros e de suas soluções, exceto para o líquido iônico metanoato de *n*-butilamônio, que devido a sua baixa pureza, não foram obtido dados de propriedades termodinâmicas. Sendo que, os próximos capítulos apresentam cada uma dessas propriedades termodinâmicas.

7 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS COMPONENTES PUROS E PREPARO DE AMOSTRAS DOS SISTEMAS BINÁRIOS

7.1 Densidade e velocidade do som

A densidade é formalmente definida como a relação entre a massa e o volume de uma amostra, de acordo com a equação 7.1:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (7.1)$$

Sólidos e líquido são, em sua grande maioria, considerados incompressíveis, pois apresentam pequenas variações de volume quando a pressão do sistema é alterada. Na maior parte dos casos (para uma faixa de temperatura), a densidade dos fluidos newtonianos varia linearmente com a temperatura, ainda que essa variação seja pequena.

A velocidade do som revela-se importante para diversas aplicações como medições de vazão. Entretanto, o principal interesse nesta propriedade é devido à sua capacidade de se relacionar matematicamente com diversas propriedades termodinâmicas. Propriedades como a compressibilidade isentrópica ou isotérmica (κ_S, κ_T), a capacidade calorífica isobárica ou isovolumétrica, (C_p, C_v), o coeficiente de Joule-Thompson (η_{JT}), o coeficiente de expansão térmica (α_p), e o módulo bulk (β) podem ser obtidos a partir de dados de velocidade do som (Gardas e Coutinho, 2008).

Assim, a determinação experimental de densidade e velocidade do som de líquidos pode ser medida com uma relativa facilidade pela utilização de densímetros, interferômetros ou utilizando um analisador de densidade e velocidade do som. Esses normalmente proporcionam a leitura direta dessas propriedades (Constantino *et al.*, 2004).

7.2 Viscosidade

Os dados experimentais de viscosidade, assim como os dados de densidade também são facilmente obtidos, basta a injeção da amostra no equipamento para obter a leitura direta da propriedade. Viscosímetros são instrumentos utilizados para medir a viscosidade de líquidos e eles podem ser classificados em dois grupos: primário e secundário.

No grupo primário, enquadram-se os instrumentos que realizam uma medida direta da tensão e da taxa de deformação da amostra de fluido. Instrumentos com diversos arranjos

podem ser concebidos para este fim: entre eles há o de disco, de cone-disco e de cilindro rotativo.

Os viscosímetros do grupo secundário inferem a razão entre a tensão aplicada e a taxa de deformação por meios indiretos, isto é, sem medir a tensão e deformação diretamente. Nesta categoria, pode-se citar o viscosímetro capilar onde a viscosidade é obtida por meio da medida do gradiente de pressão e o viscosímetro de Stokes onde ela é determinada pelo tempo de queda livre de uma esfera.

Como os viscosímetros primários realizam medidas diretas da taxa de deformação e da tensão, sendo que, eles podem ser aplicados para ensaios tanto de fluidos Newtonianos como de fluidos com comportamento tensão versus deformação não linear e/ou viscoelástico. Os viscosímetros secundários, por outro lado, aplicam-se principalmente a fluidos Newtonianos, por medirem a viscosidade indiretamente. Esta é a principal diferença entre eles (White, 1991).

7.3 Materiais e métodos

Para a análise de densidade e velocidade do som, uma amostra de 5 mL de cada líquido iônico sintetizado foi adicionada ao densímetro, aparelho que é capaz de realizar medidas de densidade com precisão de $\pm 10^{-6}$ g.cm⁻³ e velocidade do som com uma precisão de $\pm 10^{-2}$ m.s⁻¹ (Figura 7.1). A temperatura do equipamento foi controlada por um sistema “Peltier” e foi mantida constante com uma precisão de $\pm 10^{-2}$ K. Os dados de densidade e velocidade do som foram obtidos nas temperaturas de 20, 25, 30, 35 e 40 °C.



Figura 7.1 - Analisador de densidade e velocidade do som da Anton Paar (DSA 5000)

Para a análise de viscosidade, uma amostra de 3 mL de cada líquido iônico foi inserida no viscosímetro (Figura 7.2), onde há um ímã em rotação que cria um campo de corrente induzida com um momento de frenagem exata que depende da revolução. O torque da

corrente induzida foi medido com uma resolução extremamente alta, por estar em combinação com um sistema termostático-termoelétrico integrado. Conforme o fabricante, esse equipamento é capaz de fornecer medidas de viscosidade com reprodutibilidade de $\pm 0,35\%$ numa faixa entre 0,2 – 20.000 mPa·s para a viscosidade dinâmica. A temperatura na célula de medição foi controlada automaticamente através de um dispositivo eletrônico Peltier. A faixa de temperatura de trabalho variou entre 15 °C e 105 °C, com incerteza de $\pm 0,02^\circ\text{C}$ (SVM 3000 Brochure.). Os dados de viscosidade foram obtidos nas temperaturas de 20, 25, 30, 35 e 40 °C.



Figura 7.2 - Viscosímetro Stabinger da Anton Paar (SVM 3000)

7.4 Resultados e discussões

A Tabela 7.1 apresenta os dados experimentais de densidade e velocidade do som dos LIs sintetizados e dos álcoois, a coluna Literatura refere-se aos dados dos solventes já existentes na literatura, os quais servem como comparativo com dados desse trabalho.

Tabela 7.1 - Dados experimentais de densidade e velocidade do som a diferentes temperaturas dos LIs e álcoois

Componente	T / K	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	
		Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
Acetato de <i>n</i> -butilamônio	293,15	0,962920	0,95961 ³	1488,05	
	298,15	0,959722	0,95644 ³	1468,26	
	303,15	0,956492	0,95333 ³	1450,05	
	308,15	0,953321	0,95015 ³	1432,96	
	313,15	0,950169	0,94698 ³	1416,70	
Propanoato de <i>n</i> -butilamônio	293,15	0,946152		1444,80	
	298,15	0,942871		1425,23	
	303,15	0,939583		1406,79	
	308,15	0,936328		1389,25	
	313,15	0,933086		1372,49	
Butanoato de <i>n</i> -butilamônio	293,15	0,928794		1431,53	
	298,15	0,925509		1410,35	
	303,15	0,922217		1390,43	
	308,15	0,918880		1371,45	
	313,15	0,915567		1353,58	
Hexanoato de <i>n</i> -butilamônio	293,15	0,912253		1415,23	
	298,15	0,909000		1396,01	
	303,15	0,905710		1377,42	
	308,15	0,902430		1359,40	
	313,15	0,899161		1341,95	
Decanoato de <i>n</i> -butilamônio	293,15	0,893902		1432,39	
	298,15	0,890675		1413,87	
	303,15	0,887410		1395,82	
	308,15	0,884168		1378,18	
	313,15	0,880932		1361,03	
Oleato de <i>n</i> -butilamônio	293,15	0,890594		1471,71	
	298,15	0,887423		1454,28	
	303,15	0,884265		1437,09	
	308,15	0,881108		1420,18	
	313,15	0,877945		1403,54	
Metanol	293,15	0,791347	0,79128 ³	1119,13	1120 ⁴
	298,15	0,786636	0,78656 ³	1102,54	1101 ⁵ , 1104,3 ⁶
	303,15	0,781907	0,78183 ³	1086,00	1088,26 ⁶
	308,15	0,777156	0,77707 ³	1069,70	1072,04 ⁶
	313,15	0,772385	0,77229 ³	1053,57	1055,91 ⁶
Etanol	293,15	0,789657	0,78954 ³	1161,00	1160 ⁷
	298,15	0,785366	0,78525 ³	1143,81	1143 ⁵ , 1142,97 ⁸
	303,15	0,781043	0,78093 ³	1126,77	1127 ⁷
	308,15	0,776696	0,77657 ³	1109,87	1109,19 ⁸
	313,15	0,772313	0,77218 ³	1093,11	1093 ⁷
1-Propanol	293,15	0,803625	0,80355 ³ , 0,80387 ¹	1223,12	1223,4 ¹
	298,15	0,799620	0,79955 ³	1205,81	1205,93 ⁶
	303,15	0,795582	0,79552 ³	1188,64	11,89,26 ⁶
	308,15	0,791511	0,79144 ³ , 0,79179 ¹	1171,64	1172,3 ¹
	313,15	0,787407	0,78734 ³	1154,88	1155,53 ⁶
1-Butanol	293,15	0,809523	0,80970 ³ , 0,80953 ¹	1256,77	1256,7 ¹
	298,15	0,805710	0,80590 ³	1239,72	1239,28 ⁶
	303,15	0,801872	0,80205 ³	1222,82	1222,88 ⁶
	308,15	0,798004	0,79817 ³ , 0,79806 ¹	1206,06	1206,5 ¹ , 1206,26 ⁶
	313,15	0,794103	0,79426 ³	1189,51	1189,68 ⁶
1-Pentanol	293,15	0,814807	0,81454 ¹	1292,76	1292,5 ¹
	298,15	0,811144	0,81099 ²	1275,73	1274 ¹⁰
	303,15	0,807455	0,80764 ¹¹	1258,85	1258 ¹¹
	308,15	0,803736	0,80353 ¹	1242,10	1242,4 ¹
	313,15	0,799990	0,79975 ¹² , 0,79980 ¹³	1225,53	1225,4 ¹²

Fonte: ¹(Calvar *et al.*, 2012), ²(Requejo *et al.*, 2014), ³(Xu *et al.*, 2012), ⁴(Canosa *et al.*, 1999), ⁵(Arce e Soto, 2005), ⁶(Singh *et al.*, 2013), ⁷(Pereiro e Rodriguez, 2007), ⁸(Zafarani-Moattar e Tohidifar, 2008), ⁹(Gonzalez *et al.*, 2009), ¹⁰(Sastry e Patel, 2000), ¹¹(Rajasekar e Naidu, 1996), ¹²(Alfaro *et al.*, 2010), ¹³(Ribeiro *et al.*, 2006)

A Tabela 7.2 apresenta os dados experimentais de viscosidade dos LIs sintetizados e dos álcoois, a coluna Literatura refere-se aos dados dos solventes já existentes na literatura, os quais servem como um comparativo aos dados desse trabalho.

Tabela 7.2 - Dados experimentais de viscosidade a diferentes temperaturas dos LIs e álcoois

Component	T / K	η / mPa,s	
		Experimental	Literatura
Acetato de n-butilamônio	293,15	1102,6	771,694 ¹
	298,15	765,41	546,348 ¹
	303,15	544,89	397,170 ¹
	308,15	397,03	294,586 ¹
	313,15	295,14	222,241 ¹
Propanoato de n-butilamônio	293,15	961,33	
	298,15	698,41	
	303,15	517,21	
	308,15	389,41	
	313,15	297,91	
Hexanoato de n-butilamônio	293,15	1111,1	
	298,15	817,03	
	303,15	609,04	
	308,15	459,69	
	313,15	350,99	
Decanoato de n-butilamônio	293,15	1051,6	
	298,15	760,69	
	303,15	559,43	
	308,15	416,99	
	313,15	314,26	
Oleato de n-butilamônio	293,15	533,50	
	298,15	394,19	
	303,15	296,34	
	308,15	225,97	
	313,15	174,44	
Etanol	293,15	1,2072	1,218 ³
	298,15	1,1008	1,134 ³ ; 1,0961 ²
	303,15	1,0048	1,015 ³
	308,15	0,91867	0,910 ³
	313,15	0,84223	0,836 ³

Fonte: ¹(Xu *et al.*, 2012), ²(Kurnia, Ibrahim, *et al.*, 2011), ³(Xu *et al.*, 2013)

7.5 Preparo das amostras dos sistemas binários para análises termodinâmicas

As amostras foram preparadas em frascos de vidro de 10 cm³ com tampa de septo de silicone, para evitar a exposição à umidade do ambiente. Os líquidos iônicos foram manipulados dentro de uma “*glove box*”, mantendo uma atmosfera seca e inerte, na presença de gás nitrogênio. Essas amostras foram pesadas em uma balança analítica SHIMADZU (Modelo AUY 220 com resolução de 0,0001g) (Figura 7.3).



Figura 7.3 - *Glove box*

Para as análises, as amostras preparadas foram retiradas da “*glove box*” e injetadas imediatamente nos equipamentos através de seringas de 5 mL (Figura 7.4), perfurando o septo para evitar qualquer contato com o ambiente.



Figura 7.4 - Seringa e frasco usados para as análises.

Para o cálculo das amostras de misturas binárias dos líquidos iônicos com os álcoois, a metodologia adotada foi a mesma utilizada por Torres (2004) e Bittencourt (2011).

As frações molares dos componentes puros foram preestabelecidas e calculadas utilizando a equação 7.2:

$$x_1 = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}, \quad (7.2)$$

na qual x , m e M representam, respectivamente, fração em mol, massa e massa molar dos componentes puros. As soluções foram preparadas por meio de medidas das massas e com volume aproximado de 9 mL.

Iniciando o procedimento, a solução foi preparada, misturando as massas de cada componente na balança de acordo com a tabela pré-calculada de massas e suas respectivas frações em mol. Logo em seguida, o frasco foi tampado com septo de silicone, a solução foi misturada por agitação, imediatamente retirada com a seringa e injetada no DSA 5000. As massas m_1 e m_2 medidas foram reinseridas na tabela pré-calculada, a fim de corrigir os valores de fração em mol. Ao final de cada medida, foi descartada a amostra e a cela de medição foi limpa com acetona, água e devidamente seca. Para as medidas de viscosidade, o procedimento acima foi repetido com outra amostra, mas a cela de medição foi limpa com etanol.

7.5.1 Resultados

Foram levantados dados de densidade, velocidade do som e viscosidade dos líquidos iônicos sintetizados em seu estado puro e em misturas binárias: (butanoato de *n*-butilamônio (N4But) + álcoois (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol)) e (acetato de *n*-butilamônio (N4Ace) ou propanoato de *n*-butilamônio (N4Pro) ou hexanoato de *n*-butilamônio (N4Hex) ou decanoato de *n*-butilamônio (N4Dec) ou oleato de *n*-butilamônio (N4Ole) + etanol) em toda composição e nas temperaturas de 293,15, 298,15, 303,15, 308,15, 313,15 K.

Os gráficos referentes aos resultados experimentais dos componentes puros estão mostrados nas Figuras do Apêndice C, são gráficos que apresentam a composição do líquido iônico no eixo da abscissa em função da densidade, velocidade do som e viscosidade.

Os resultados experimentais de densidade, velocidade do som e viscosidade estão apresentados em tabelas do Apêndice D.

8 AJUSTE DOS COEFICIENTES DO POLINÔMIO REDLICH-KISTER

Os coeficientes do polinômio do tipo Redlich-Kister foram ajustados para que possam representar os dados experimentais das grandezas excesso pela equação de (Redlich e Kister, 1948). A equação descreve o comportamento das propriedades excesso, em função da composição. Várias versões desses polinômios são encontradas na literatura. No presente estudo utilizou-se a equação 8.1 (Moravkova *et al.*, 2015):

$$Y_m^E = x_1 x_2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (x_1 - x_2)^j, \quad (8.1)$$

na qual Y representa as grandezas excesso.

O desvio padrão foi determinado pela equação 8.2:

$$\sigma = \left[\sum \{Y_{(\text{exp})}^E - Y_{(\text{cal})}^E\}^2 / (N - n) \right]^{1/2}, \quad (8.2)$$

em que N é o número de dados experimentais e n é o número de coeficientes do polinômio.

Para definir o número de parâmetros que melhor ajuste o polinômio, uma tendência observada nos últimos anos é superestimar os números de parâmetros mesmo que o conjunto de dados tenha poucos dados experimentais. Treszczanowicz *et al.* (1993) recomenda um número mínimo de 3-4 pontos por parâmetro. Outro método que tem sido usado são os estudos estatísticos, o qual tem auxiliado na escolha do número de parâmetros para o ajuste do polinômio.

8.1 Resultados e discussões

Nesse trabalho, todos os sistemas foram mais bem representados com o número de parâmetros pela regra proposta por Treszczanowicz (1993) e pelo método estatístico, com o melhor ajuste dos dados em 5 parâmetros. Os coeficientes A_j da Equação de Redlich-Kister encontram-se nas Tabelas 8.1 a 8.6, juntamente com os valores do desvio padrão.

Os coeficientes A_j da Equação de Redlich-Kister além de serem usados para a correlação, também são usados para o cálculo do coeficiente de atividade obtidos a partir dos dados de ΔG^{*E} . Esses coeficientes podem ser usados para obtenção de outras propriedades termodinâmicas como volume molar parcial, volume molar excesso a diluição infinita, entre outros.

Tabela 8.1 - Coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister para os sistemas $\{x_1$ butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois} para o volume molar excesso

T / K	$A_0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_1 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_2 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_3 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_4 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ metanol						
293,15	-4,48673	2,66987	-1,58115	1,89316	-3,96216	0,0135
298,15	-4,57327	2,71396	-1,72134	2,02027	-3,90619	0,0138
303,15	-4,66413	2,77473	-1,79253	2,08609	-4,00952	0,0137
308,15	-4,78775	2,85848	-1,80696	2,03923	-4,25379	0,0136
313,15	-4,91749	2,93084	-1,69372	2,08610	-4,59128	0,0132
x_1 butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-3,29717	2,06487	-1,15881	1,37718	-1,30895	0,0104
298,15	-3,35983	2,09694	-1,26381	1,43879	-1,18463	0,0111
303,15	-3,42446	2,12477	-1,36264	1,49345	-1,07777	0,0112
308,15	-3,50325	2,14626	-1,38498	1,45031	-1,20025	0,0111
313,15	-3,56883	2,20188	-1,45691	1,39331	-1,19747	0,0116
x_1 butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-propanol						
293,15	-2,51512	1,44297	-0,75130	0,27302	-1,63779	0,0036
298,15	-2,54667	1,42986	-0,84843	0,31402	-1,45485	0,0033
303,15	-2,58073	1,43146	-0,93716	0,30017	-1,31971	0,0032
308,15	-2,63098	1,43624	-0,98150	0,17818	-1,35310	0,0034
313,15	-2,66958	1,45445	-0,94979	0,09726	-1,43543	0,0036
x_1 butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-butanol						
293,15	-2,02780	1,07774	-0,54942	-0,05932	-1,56786	0,0078
298,15	-2,04398	1,04402	-0,62039	-0,02962	-1,40106	0,0075
303,15	-2,05934	1,03186	-0,69524	-0,07640	-1,24644	0,0071
308,15	-2,09076	1,01290	-0,71871	-0,21332	-1,27493	0,0067
313,15	-2,11069	1,00594	-0,70984	-0,32519	-1,28952	0,0062
x_1 butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-pentanol						
293,15	-1,46807	0,97836	-0,33026	0,07698	-0,99413	0,0037
298,15	-1,46860	0,95040	-0,40033	0,08267	-0,82970	0,0044
303,15	-1,47046	0,91830	-0,46019	0,07575	-0,67060	0,0045
308,15	-1,48880	0,89511	-0,46358	-0,04958	-0,72292	0,0045
313,15	-1,49643	0,88558	-0,39616	-0,16613	-0,81393	0,0045

Tabela 8.2 - Coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister para os sistemas $\{x_1$ butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois} para o desvio da compressibilidade isentrópica

T / K	A_0 / TPa^{-1}	A_1 / TPa^{-1}	A_2 / TPa^{-1}	A_3 / TPa^{-1}	A_4 / TPa^{-1}	σ / TPa^{-1}
x_1 butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ metanol						
293,15	-753,85678	587,20006	-370,82940	707,72780	-673,26455	11,3313
298,15	-797,62177	611,63223	-392,69533	745,68858	-717,27638	2,9275
303,15	-842,67209	638,36659	-414,84655	788,06905	-766,85670	3,1198
308,15	-888,74162	667,27059	-437,49977	831,37449	-818,02662	3,3157
313,15	-936,54039	698,49887	-460,09300	877,65588	-872,40702	3,5034
x_1 butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-504,96785	358,27561	-190,66041	232,54842	-190,55586	0,8025
298,15	-536,36413	371,46222	-204,41592	246,44568	-200,61576	0,8475
303,15	-568,10934	386,09038	-218,39222	260,70480	-211,52373	0,8874
308,15	-600,38763	402,34849	-232,43682	275,07360	-223,77285	0,9279
313,15	-633,58217	420,47966	-247,23049	289,46467	-236,50286	0,9694
x_1 butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-propanol						
293,15	-284,22438	183,48463	-83,82425	90,64873	-56,31262	0,3775
298,15	-303,70044	187,41408	-88,99598	89,63188	-62,62826	0,3431
303,15	-322,91355	192,21557	-94,37364	88,73946	-68,84104	0,3157
308,15	-341,90308	197,69118	-99,96950	87,66167	-73,90256	0,2855
313,15	-360,71983	204,02998	-105,46957	85,84062	-76,88158	0,2554
x_1 butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-butanol						
293,15	-167,33409	99,67787	-27,95435	46,90655	-31,95168	0,3650
298,15	-181,14585	98,14640	-30,54566	43,91722	-35,72297	0,3518
303,15	-194,13837	97,20912	-32,89426	40,89860	-38,93210	0,3382
308,15	-206,48687	97,09140	-34,75620	37,54581	-42,29381	0,3267
313,15	-218,20284	97,29005	-36,59781	34,62888	-43,91837	0,3111
x_1 butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-pentanol						
293,15	-80,40432	56,31615	-3,48978	27,44546	-17,11650	0,1503
298,15	-89,78922	52,47842	-5,40961	25,45948	-19,35953	0,1421
303,15	-98,23885	49,09963	-7,30175	23,46179	-20,84515	0,1380
308,15	-107,00528	45,87971	-7,65981	17,58809	-29,05525	0,1126
313,15	-112,96932	43,91927	-8,91558	19,68218	-25,15094	0,1223

Tabela 8.3 - Coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister para os sistemas $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} para o volume molar excesso

T / K	$A_0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_1 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_2 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_3 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_4 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 acetato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-2,70585	1,73061	-0,83041	1,46692	-1,38047	0,0078
298,15	-2,78578	1,76457	-0,89866	1,53541	-1,36152	0,0086
303,15	-2,88641	1,81805	-0,92710	1,48978	-1,48377	0,0084
308,15	-2,97554	1,89360	-0,94865	1,46919	-1,54672	0,0082
313,15	-3,06536	1,97640	-0,95850	1,46540	-1,57709	0,0084
x_1 propanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-3,15032	1,82359	-0,88930	1,43316	-1,25757	0,0087
298,15	-3,22207	1,82390	-0,91565	1,50991	-1,34426	0,0093
303,15	-3,30431	1,87069	-0,95853	1,47230	-1,41216	0,0093
308,15	-3,37904	1,90601	-0,93253	1,49952	-1,54886	0,0097
313,15	-3,45156	2,00402	-1,05737	1,45030	-1,40736	0,0079
x_1 hexanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-3,04855	1,99649	-0,96175	1,50533	-1,42738	0,0071
298,15	-3,10360	2,01790	-1,09068	1,58651	-1,26549	0,0071
303,15	-3,17752	2,05627	-1,17082	1,54305	-1,28316	0,0070
308,15	-3,24418	2,10798	-1,21211	1,48917	-1,36079	0,0070
313,15	-3,29985	2,17710	-1,23496	1,44681	-1,39641	0,0070
x_1 decanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-2,72562	1,95927	-1,41987	1,47802	-0,73969	0,0110
298,15	-2,77803	1,96316	-1,59226	1,59780	-0,50659	0,0116
303,15	-2,85265	1,97739	-1,68439	1,55755	-0,59419	0,0118
308,15	-2,91055	2,02746	-1,71502	1,50795	-0,69286	0,0119
313,15	-2,95382	2,11501	-1,81963	1,42783	-0,59265	0,0120
x_1 oleato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-2,49445	1,63161	-1,14713	1,85569	-1,26318	0,0053
298,15	-2,53637	1,67773	-1,22573	1,83392	-1,37711	0,0056
303,15	-2,56456	1,74130	-1,25885	1,85765	-1,48373	0,0056
308,15	-2,59171	1,81016	-1,27403	1,89475	-1,57178	0,0056
313,15	-2,61838	1,87352	-1,33668	1,93827	-1,56904	0,0058

Tabela 8.4 - Coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister para os sistemas $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} para o desvio da compressibilidade isentrópica

T / K	A_0 / TPa^{-1}	A_1 / TPa^{-1}	A_2 / TPa^{-1}	A_3 / TPa^{-1}	A_4 / TPa^{-1}	σ / TPa^{-1}
x_1 acetato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-522,21577	325,46699	-156,77469	182,69973	-149,41719	0,6612
298,15	-555,20595	339,37446	-169,98714	192,37444	-159,24878	0,6966
303,15	-588,39855	355,48740	-182,20854	203,14710	-171,41328	0,7341
308,15	-622,37084	373,59355	-194,62783	215,28979	-183,00608	0,7668
313,15	-657,60065	393,70919	-206,79769	227,60469	-195,84220	0,8085
x_1 propanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-521,51141	340,25180	-171,32514	202,57570	-161,14268	0,6222
298,15	-551,83455	353,90439	-184,36682	210,37713	-168,09037	0,6163
303,15	-582,97695	369,46755	-197,40674	220,58748	-176,95149	0,6350
308,15	-615,19916	386,66291	-210,17513	232,88083	-187,85552	0,6552
313,15	-648,97142	406,40829	-223,57593	245,52183	-199,57816	0,6919
x_1 hexanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-519,09937	373,01139	-224,18356	280,87580	-235,44179	0,7893
298,15	-548,41937	389,43551	-235,73311	297,87620	-249,39912	0,8328
303,15	-578,81022	406,92154	-249,49524	315,48439	-263,25097	0,8785
308,15	-610,35925	425,43794	-264,19384	334,28286	-277,81464	0,9360
313,15	-642,81383	445,14824	-279,71860	352,36596	-292,19186	0,9623
x_1 decanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-578,61249	429,76619	-298,52422	422,26794	-358,89863	1,3270
298,15	-608,94323	450,44900	-313,05731	447,26641	-381,36572	1,4075
303,15	-640,63708	471,83210	-328,21963	473,86116	-405,35675	1,4849
308,15	-673,81820	494,44462	-344,42495	501,73197	-430,65659	1,5673
313,15	-708,74026	518,68243	-361,56400	531,85933	-457,05436	1,6661
x_1 oleato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-685,68742	511,26198	-357,76165	728,75696	-707,90066	2,7472
298,15	-718,87793	536,40861	-374,81918	769,08535	-750,73432	2,9287
303,15	-753,78140	562,61268	-392,82016	811,96415	-794,71544	3,1096
308,15	-790,63041	590,40178	-411,45588	857,21280	-841,34988	3,3032
313,15	-829,48198	619,35757	-431,48487	904,59389	-889,75360	3,5059

Tabela 8.5 - Coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister para os sistemas $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} para o desvio da viscosidade

T/K	$A_0/ \text{mPa}\cdot\text{s}$	$A_1/ \text{mPa}\cdot\text{s}$	$A_2/ \text{mPa}\cdot\text{s}$	$A_3/ \text{mPa}\cdot\text{s}$	$A_4/ \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\sigma/ \text{mPa}\cdot\text{s}$
x_1 acetato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-2005,88495	-1533,87917	-1021,22492	-862,87365	-536,13281	1,4875
298,15	-1367,35121	-1010,59788	-643,62559	-500,12504	-293,57627	0,9135
303,15	-954,23587	-681,70405	-420,91876	-287,47330	-143,34004	0,7036
308,15	-681,23650	-467,45609	-272,50845	-174,14117	-84,41714	0,4334
313,15	-495,30551	-325,73683	-180,80151	-104,89028	-44,61486	0,3498
x_1 propanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-1717,55912	-1249,03349	-762,95175	-685,12274	-488,07360	1,9205
298,15	-1227,39051	-858,38631	-484,20385	-425,57032	-319,98149	1,3556
303,15	-892,72298	-603,48031	-328,29742	-267,08661	-191,43095	0,7985
308,15	-659,84982	-429,26317	-219,13475	-167,75426	-120,98872	0,5462
313,15	-495,17757	-309,21510	-148,24776	-108,17945	-78,78279	0,3624
x_1 hexanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-1945,82626	-1374,46053	-837,41277	-544,46792	-255,83042	0,7015
298,15	-1408,22393	-963,49430	-562,21534	-336,99805	-145,02376	0,4731
303,15	-1031,88757	-683,05522	-382,64670	-206,40079	-75,29779	0,3459
308,15	-765,15029	-488,66180	-260,18132	-126,15350	-38,27329	0,3196
313,15	-573,43681	-352,75252	-178,46746	-77,28695	-17,91618	0,2624
x_1 decanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-1787,97584	-1206,55548	-670,86619	-450,88352	-278,61079	1,1344
298,15	-1267,34942	-825,09895	-434,89571	-267,58632	-163,32458	0,7445
303,15	-912,17741	-575,01942	-294,63520	-159,79548	-87,95932	0,4441
308,15	-664,61828	-402,67839	-197,99060	-99,66578	-52,48234	0,2802
313,15	-488,63760	-284,74473	-136,05415	-58,96118	-24,83985	0,1794
x_1 oleato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	-729,60488	-377,27287	-202,29516	-60,54915	-14,52159	0,4674
298,15	-516,82615	-253,13245	-131,77648	-26,63682	-0,69310	0,2523
303,15	-371,47982	-172,45558	-89,28798	-9,69980	6,00193	0,1503
308,15	-270,16595	-118,32526	-59,81373	0,15368	7,55633	0,0988
313,15	-198,05148	-81,35987	-40,03952	6,76892	8,97666	0,0794

Tabela 8.6 - Coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister para os sistemas $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} para a energia de Gibbs de ativação excesso

T/K	$A_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_1/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_2/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_3/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_4/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
x_1 acetato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	4,02468	-2,68152	0,22488	-0,76032	0,67772	0,0092
298,15	4,38092	-2,61657	0,23102	-0,70926	0,67667	0,0085
303,15	4,71034	-2,56380	0,19111	-0,63215	0,81189	0,0087
308,15	4,99285	-2,52243	0,24074	-0,55948	0,72138	0,0095
313,15	5,26664	-2,45763	0,27473	-0,50217	0,64107	0,0096
x_1 propanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	5,23302	-2,89624	0,12733	-0,87784	0,41106	0,0087
298,15	5,45219	-2,70779	0,45271	-0,76312	-0,17956	0,0109
303,15	5,68350	-2,62958	0,39754	-0,63859	-0,16002	0,0077
308,15	5,89617	-2,53007	0,45936	-0,56505	-0,20579	0,0078
313,15	6,09689	-2,41793	0,41239	-0,50208	-0,19222	0,0081
x_1 hexanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	8,07194	-4,66447	1,33185	-0,90845	0,86694	0,0097
298,15	8,18838	-4,53840	1,40631	-0,86270	0,74382	0,0097
303,15	8,32350	-4,43010	1,34428	-0,81897	0,85298	0,0115
308,15	8,42579	-4,35349	1,60226	-0,67406	0,39367	0,0092
313,15	8,54014	-4,27193	1,63897	-0,59211	0,30088	0,0105
x_1 decanoato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	10,52484	-7,42138	4,59459	-2,65535	0,59702	0,0148
298,15	10,62503	-7,29619	4,68394	-2,65870	0,53813	0,0150
303,15	10,72633	-7,25493	4,59570	-2,56614	0,67136	0,0144
308,15	10,83124	-7,10381	4,40703	-2,68046	0,95254	0,0083
313,15	10,92411	-6,97783	4,21383	-2,80377	1,36165	0,0086
x_1 oleato de <i>n</i> -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	15,68773	-11,67067	7,70999	-7,75540	5,59637	0,0132
298,15	15,76119	-11,54954	7,70602	-7,76281	5,63652	0,0128
303,15	15,85790	-11,47827	7,65715	-7,77376	5,73096	0,0125
308,15	15,96079	-11,42966	7,74203	-7,74528	5,62382	0,0116
313,15	16,08718	-11,38041	7,76788	-7,72491	5,66490	0,0117

9 VOLUME MOLAR EXCESSO

9.1 Método de Cálculo

O volume molar excesso foi calculado, indiretamente, a partir de medidas de densidade dos componentes puros e respectivas soluções conforme a equação 9.1:

$$V_m^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right), \quad (9.1)$$

em que x_i , M_i , ρ_i representam a fração em mol, massa molar e densidade do componente i e ρ é a densidade da solução.

9.2 Resultados e Discussões

Os resultados de propriedades volumétricas estão apresentados em tabelas do Apêndice D. Já os cálculos das incertezas nas medidas realizadas estão no anexo do Apêndice E.

As Figuras 9.1 a 9.5 representam os dados de V_m^E , em função da composição de LI (x_1), para os sistemas (etanol + N4Ace, ou + N4Pro, ou + N4Hex, ou + N4Dec, ou + N4Ole), nas temperaturas de 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 K, respectivamente.

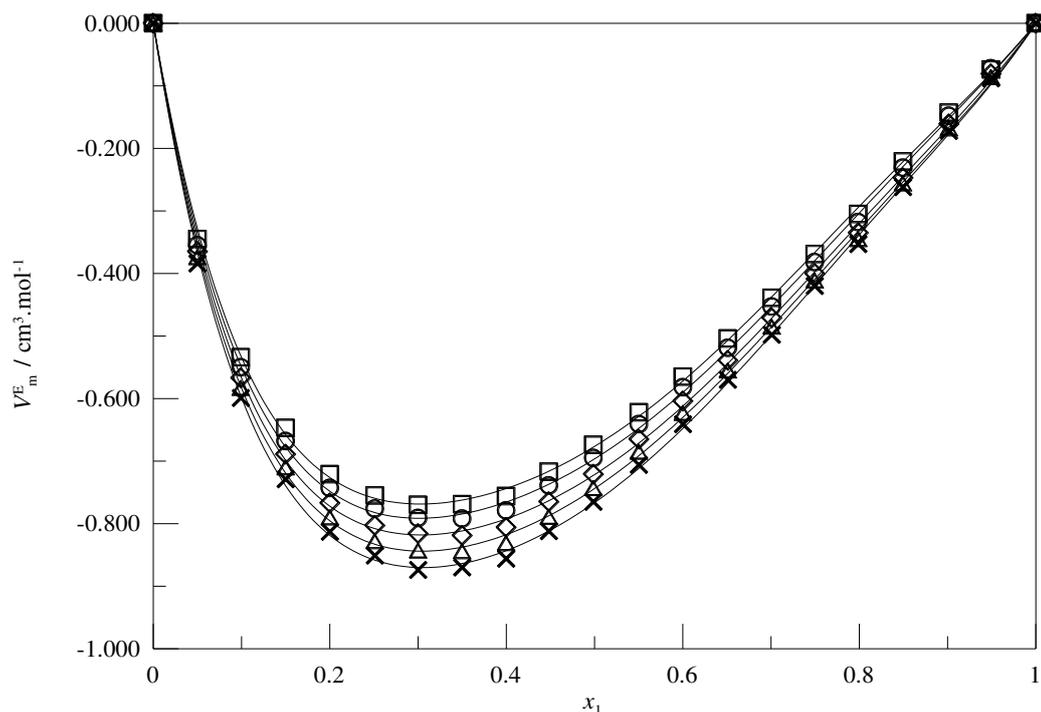


Figura 9.1 - Volume molar excessivo, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ acetato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

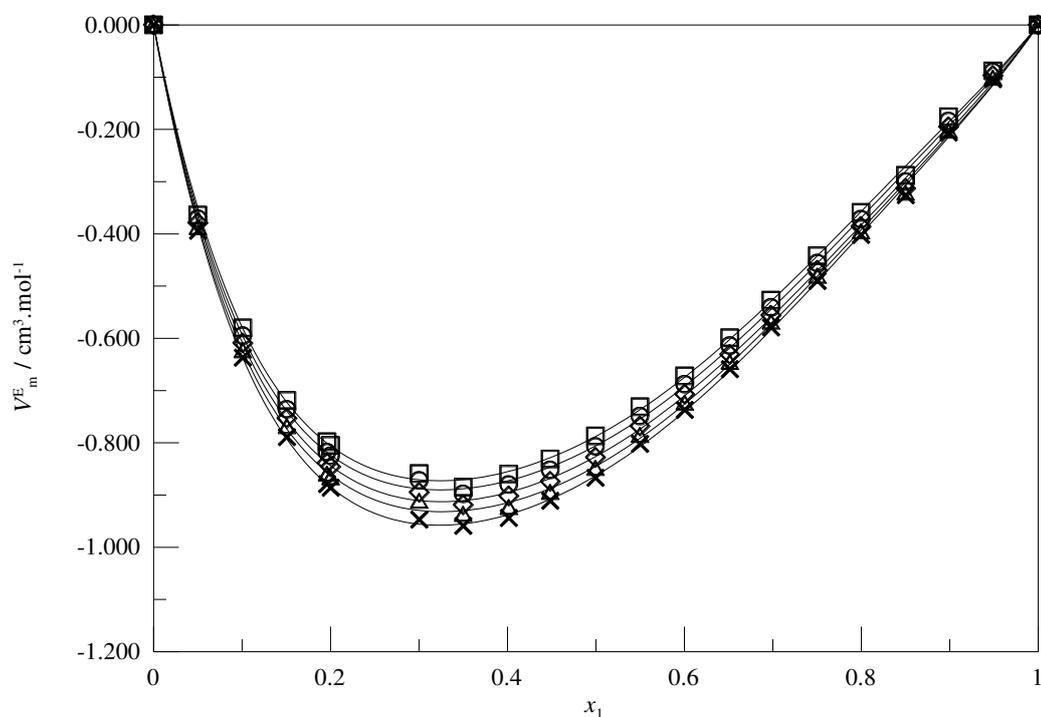


Figura 9.2 - Volume molar excessivo, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ propanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

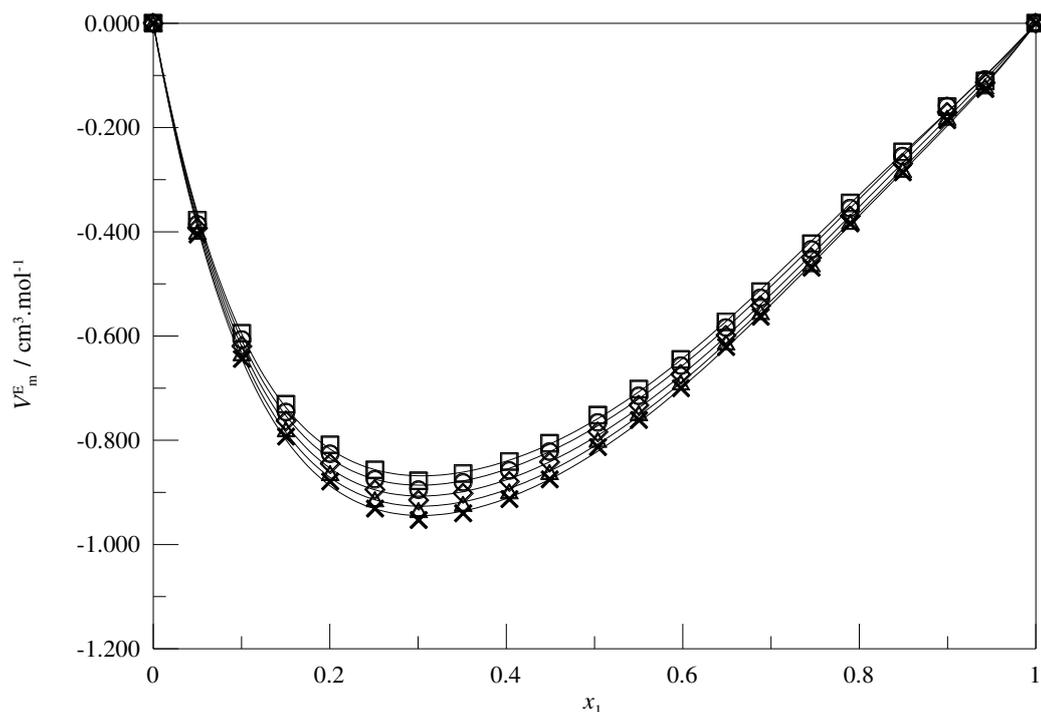


Figura 9.3 - Volume molar excessivo, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ hexanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

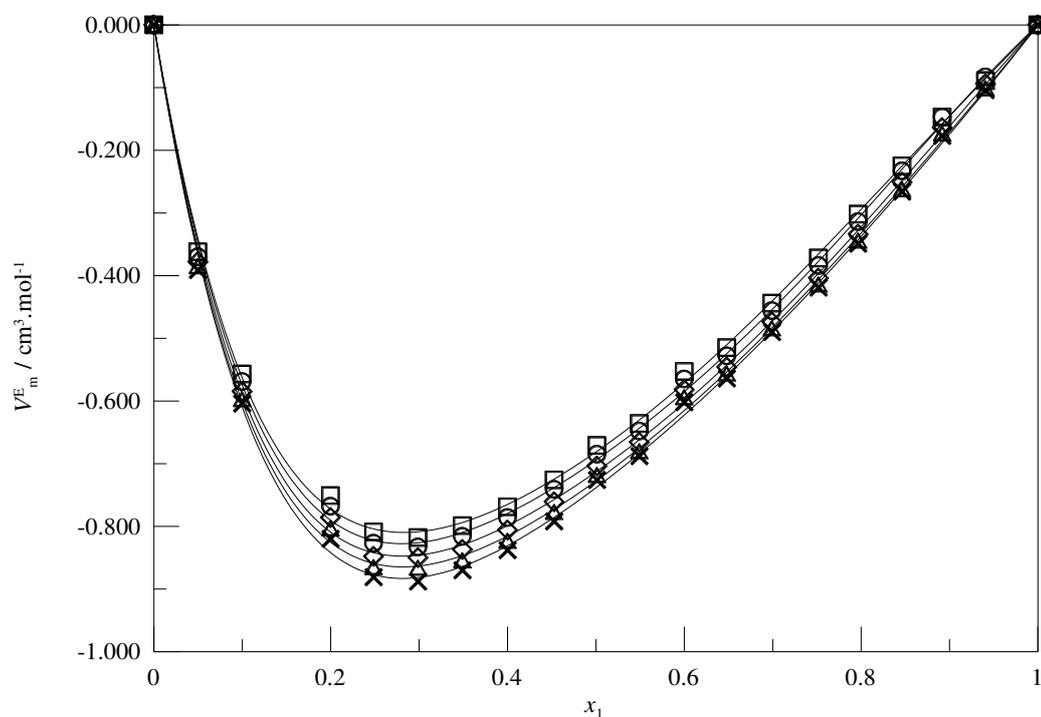


Figura 9.4 - Volume molar excessivo, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ decanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

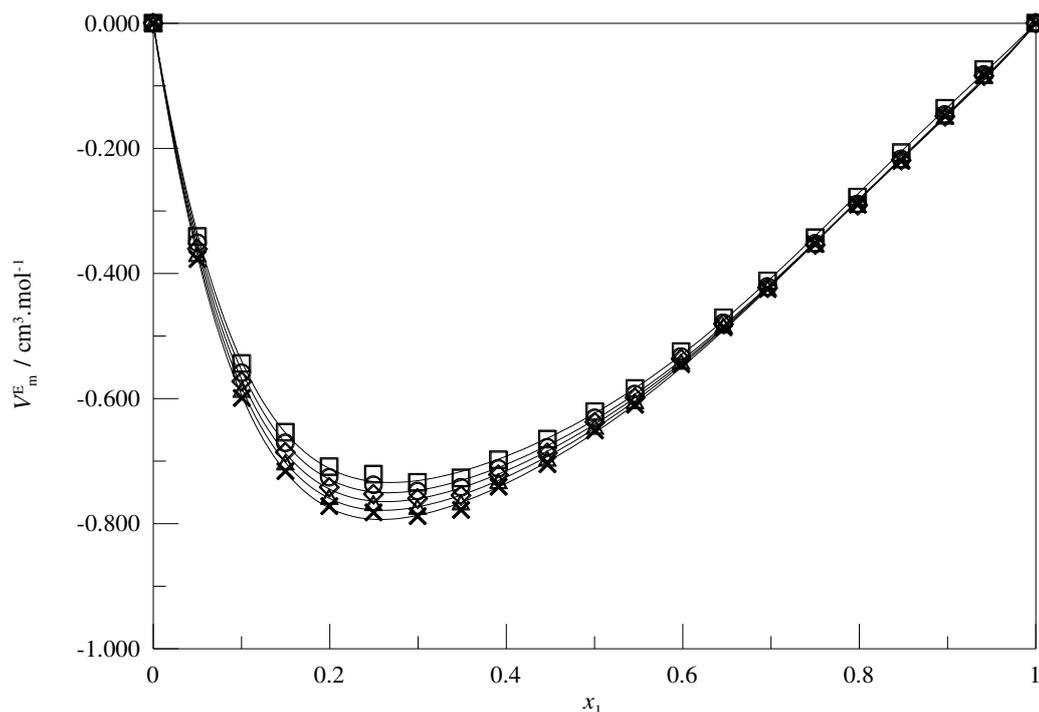


Figura 9.5 - Volume molar excessivo, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ oleato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

Para todos os sistemas estudados, o V_m^E é negativo e assimétrico com o mínimo variando entre $x_1 = 0,2$ e $x_1 = 0,4$. Além disso, foi possível observar que os valores do V_m^E tornaram-se mais negativo com o aumento da temperatura.

Vercher *et al.* (2015) explicam que os desvios negativos são decorrentes, provavelmente, devido as interações entre o grupamento hidroxila do álcool e o ânion do LI, assim como as interações dipolo-dipolo entre os dois componentes. Outro fator importante verificado pelos autores para a contribuição negativa do V_m^E é decorrente dos efeitos estruturais. A diferença entre os volumes molares das espécies químicas presentes nas soluções contribui para uma melhor acomodação intersticial das moléculas possibilitando uma contração do volume. Isso pode justificar a assimetria das curvas do V_m^E .

Autores como Zhang *et al.* (2014) atribuem os efeitos negativos às ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e efeitos estruturais, bem como o efeito do empacotamento e/ou da interação atrativa que ocorre entre os líquidos iônicos e outros álcoois. Para García-Mardones *et al.* (2010), devido aos álcoois presentes nos sistemas serem de cadeias estruturais menores do que os íons que constituem os LIs, seu comportamento é fortemente influenciado pela ligação de hidrogênio, o que mostra que os álcoois induzem fortes interações dipolares.

De acordo com o comportamento dos sistemas, supõe-se que existe o envolvimento de efeito estrutural e energético. Os efeitos estruturais são relacionados aos tamanhos e formatos de componentes diferentes, o que gera mudanças no empacotamento das moléculas quando a solução é estabilizada. Nesse cenário, espera-se que a maior influência desse efeito aconteça devido à diferença do volume molar do líquido iônico e dos álcoois.

Por outro lado, os efeitos energéticos são relacionados à fragilidade ou à quebra de interações nos componentes puros e à formação de novas interações entre os componentes diferentes, quando a solução é formada. Desse modo, é necessário levar em conta a ruptura da ligação de hidrogênio entre as moléculas de álcoois, a redução de forças eletrostáticas e de van der Waals no líquido iônico. A formação de interações entre o grupamento hidroxila do álcool e o ânion do LI também é importante, assim como as novas interações dipolo-dipolo entre ambos os componentes.

Outros autores, como: Pereiro e Rodrigues (2007), Wang *et al.* (2011), Gonzalez *et al.* (2012), Qian *et al.* (2012), Xu *et al.* (2012), Chen *et al.* (2015), Vasanthakumar *et al.* (2016) e McAtee e Heitz (2016) sugerem que os valores negativos do V_m^E são atribuídos ao efeito estrutural, como o empacotamento entre as moléculas orgânicas nas redes intersticiais do líquido iônico, as interações como o íon-dipolo e a ligação de hidrogênio entre as moléculas orgânicas e o cátion do líquido iônico. Jiang *et al.* (2012) também atribuem que os valores negativos do volume molar excesso acontecem devido ao maior volume molar do líquido iônico em relação aos álcoois, o que faz com que as pequenas moléculas dos álcoois entrem nos espaços intersticiais dos líquidos iônicos na mistura e interajam com o cátion e o ânion das moléculas dos líquidos iônicos.

As Figuras 9.6 a 9.10 mostram os valores do V_m^E dos sistemas [(N4But) + metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol)] nas mesmas temperaturas.

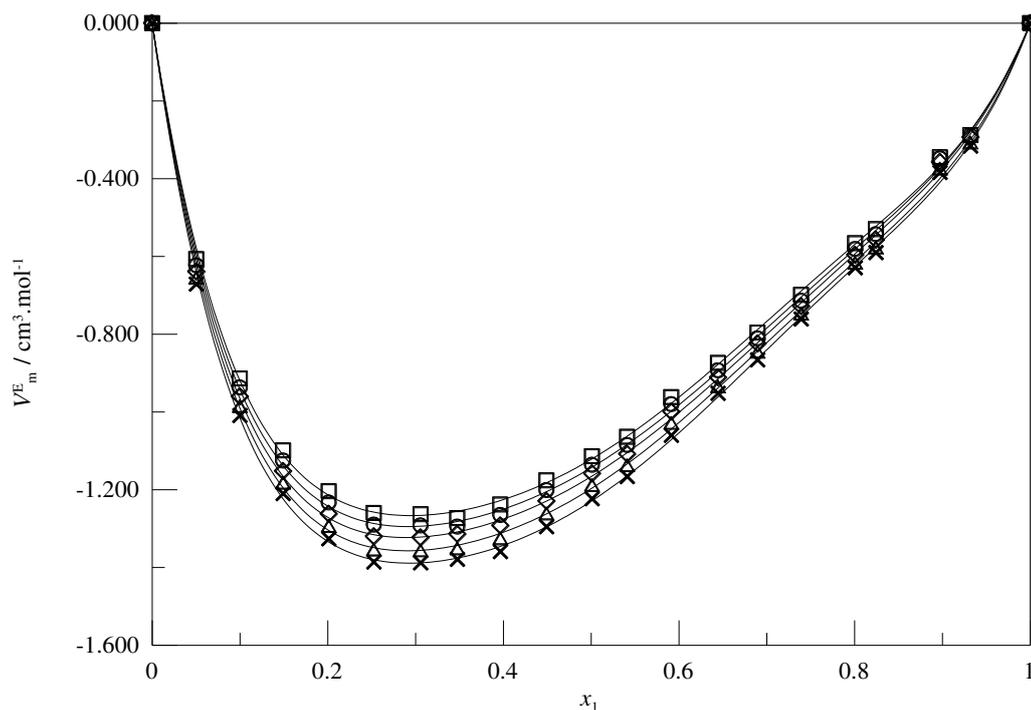


Figura 9.6 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

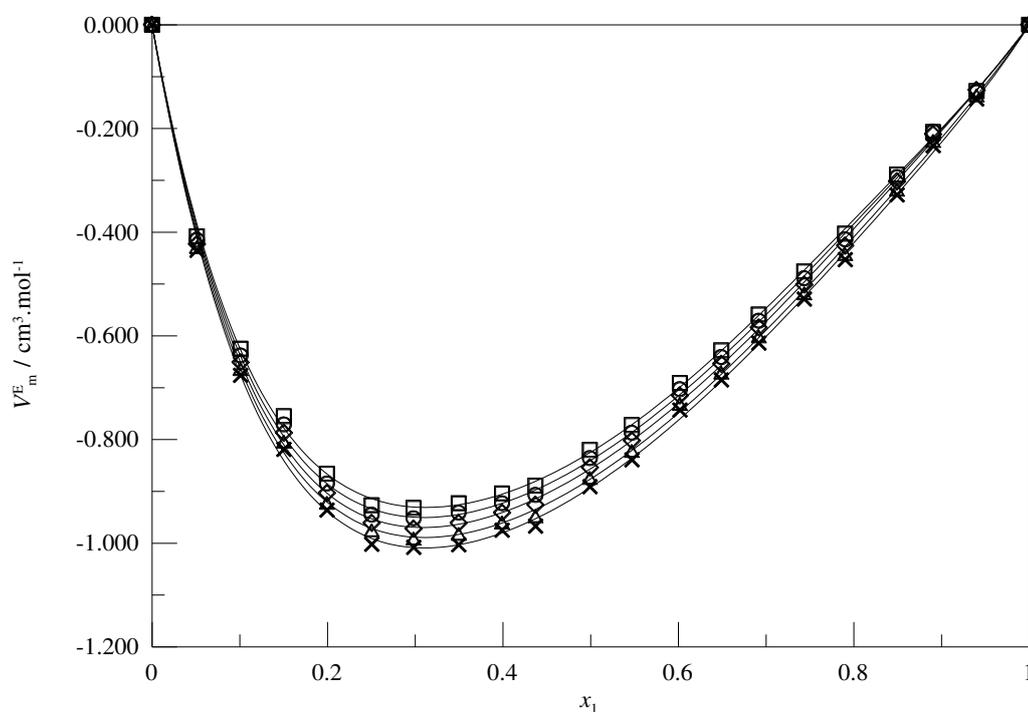


Figura 9.7 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

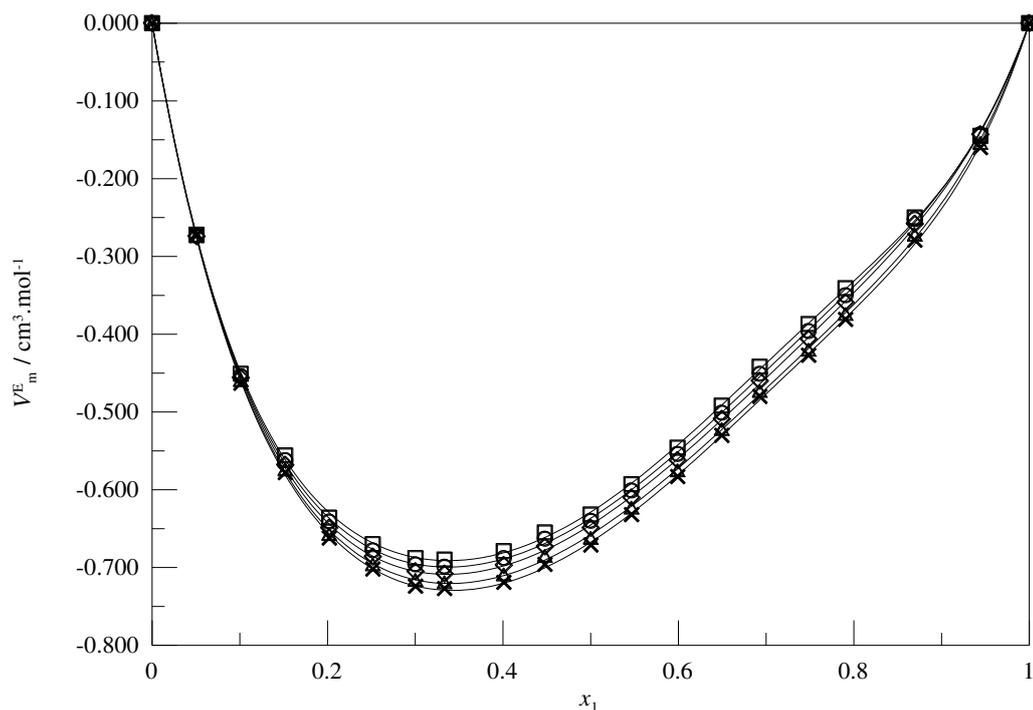


Figura 9.8 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

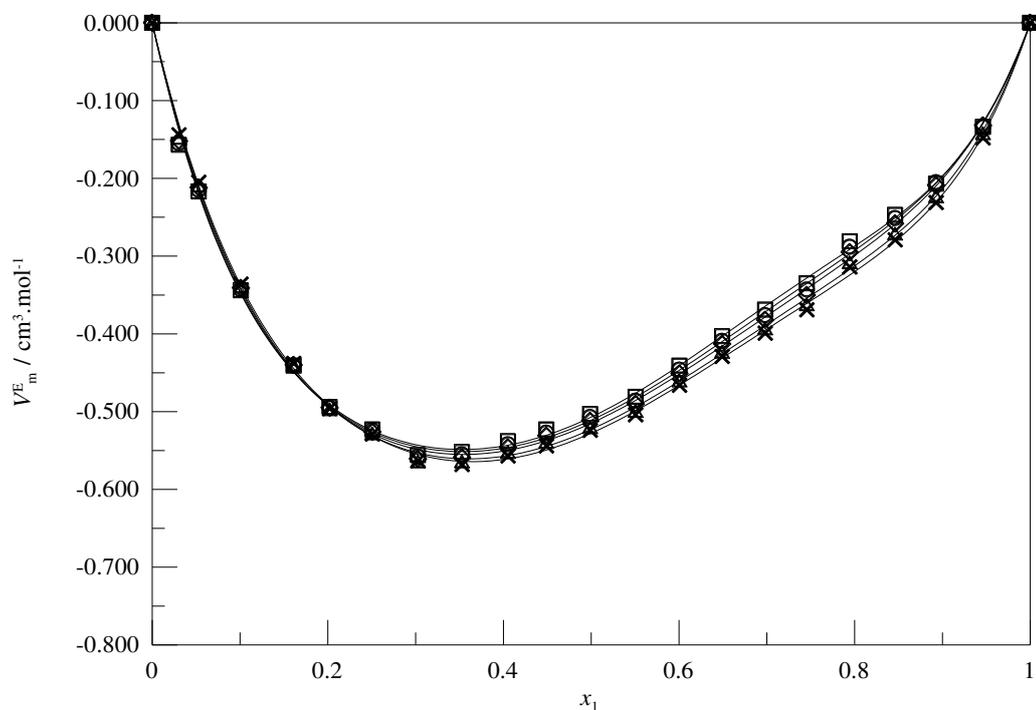


Figura 9.9 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

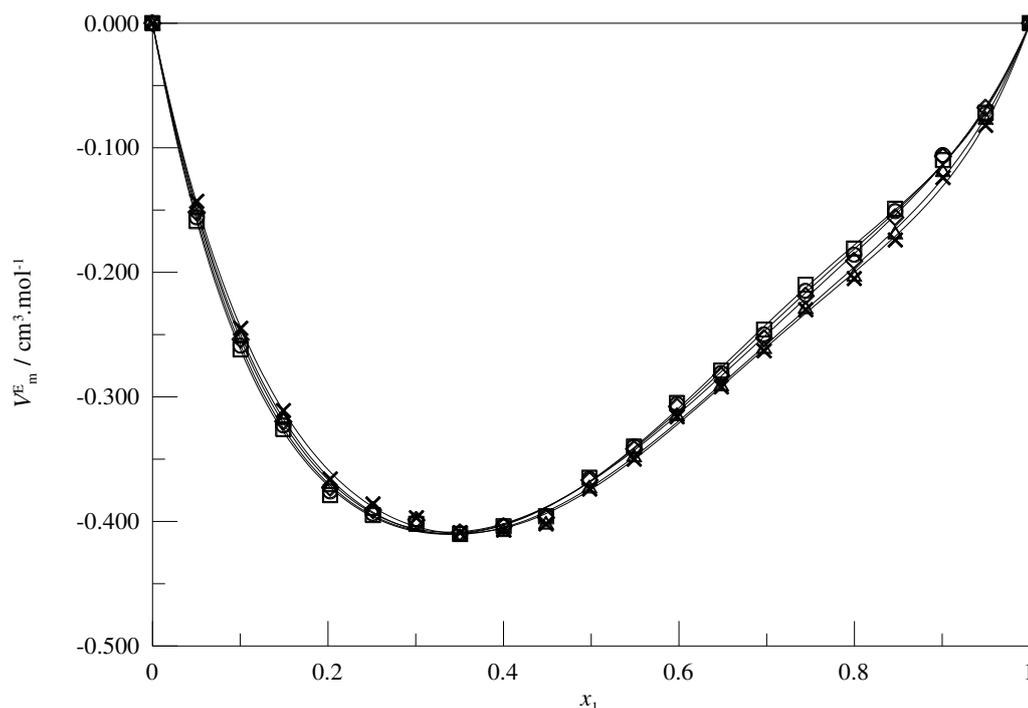


Figura 9.10 - Volume molar excessivo, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-pentanol $\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

Para os sistemas binários de etanol com diferentes LIs, a influência do tamanho da cadeia do ânion do LI não segue uma ordem lógica no comportamento do volume molar excessivo, embora Garcia-Miaja *et al.* (2008) tenham afirmado que, para os sistemas que eles estudaram (soluções binárias de etanol com uma série de LIs com base de imidazólio), há uma dependência nos tamanhos dos cátions, ou seja, quanto maior o tamanho do cátion, mais negativos tendem a ser os valores do volume molar excessivo.

Para os sistemas binários (N4But + álcoois), os valores do volume molar excessivo são mais negativos para álcoois com menores cadeias carbônicas. Os álcoois de cadeias pequenas encaixam muito bem dentro do volume livre entre os íons grandes do líquido iônico. Porém, com o aumento da cadeia dos álcoois, o volume molar excessivo tende a ser menos negativo e, conseqüentemente, diminui a eficiência do empacotamento que ocorre entre o LI e o álcool. Kurnia *et al.* (2011), Rilo *et al.* (2012) e Requejo *et al.* (2014) também observaram o mesmo comportamento.

Para esses sistemas binários de (N4But + álcoois), o comportamento do V_m^E também foi analisado em função de estudo espectroscópico, que auxilia a análise da influência de efeitos, como: solvatação, polaridade, ligação-hidrogênio, entre outros. Foram calculadas as variações dos deslocamentos químicos do grupamento (-OH) dos álcoois nas soluções

binárias e os resultados mostraram que os valores foram positivos em toda a faixa de composição. O valor é maior no início e cai bruscamente, enquanto as interações do tipo dispersão prevalecem como consequência da formação de agregado de LI, o que torna mais baixo na região rica em LI. Esse fator foi observado, principalmente, para os sistemas com metanol, etanol e 1-propanol.

Os resultados obtidos por RMN- H^1 indicam que o efeito do empacotamento das moléculas e as interações do tipo dispersão predominam sobre as interações específicas dos sistemas estudados. Contudo, os efeitos estruturais devem prevalecer sobre os demais efeitos presentes nas soluções, ocasionando valores negativos em V_m^E . Esse comportamento está de acordo com os estudos publicados na literatura por Pal e Kumar (2011). Portanto, os resultados termodinâmicos e espectroscópicos dos sistemas estudados sugerem que os efeitos estruturais devem compensar outros possíveis efeitos presentes nas soluções.

As Figuras 9.11 e 9.12 apresentam o comportamento do V_m^E , em função da composição de álcoois, a $T = 298,15$ K. As figuras 9.13 e 9.14 apresentam o efeito da temperatura sobre V_m^E na composição de $x_1 = 0,5$.

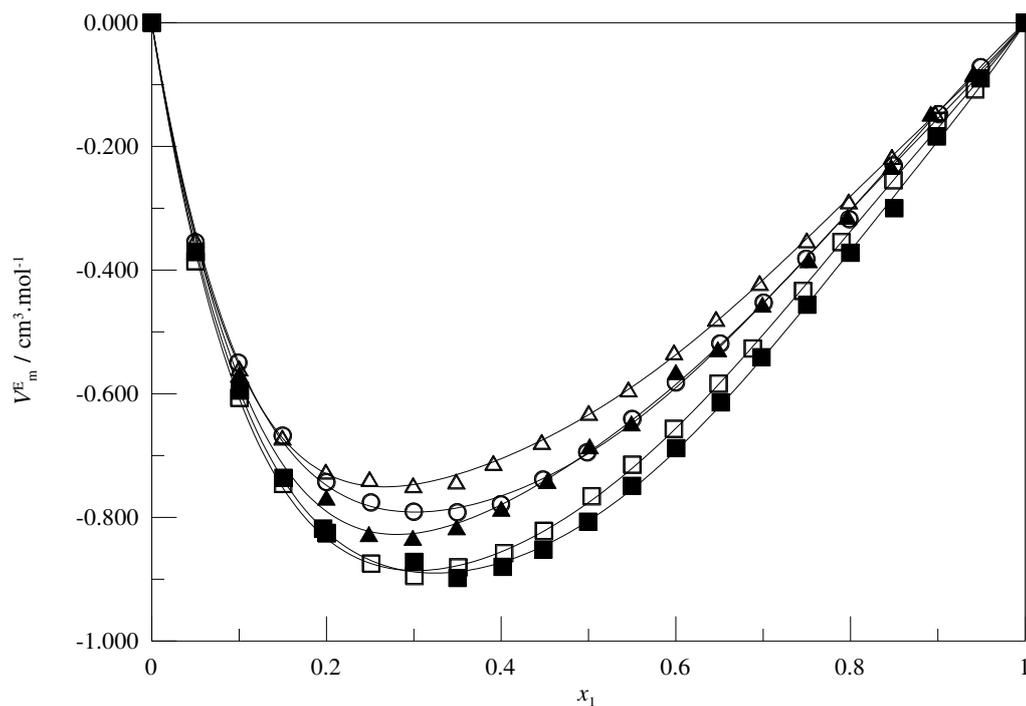


Figura 9.11 - Volume molar excesso, em função da composição, para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica: \circ acetato *n*-butilamônio, \blacksquare propanoato *n*-butilamônio, \square hexanoato *n*-butilamônio, \blacktriangle decanoato *n*-butilamônio, \triangle oleato *n*-butilamônio, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

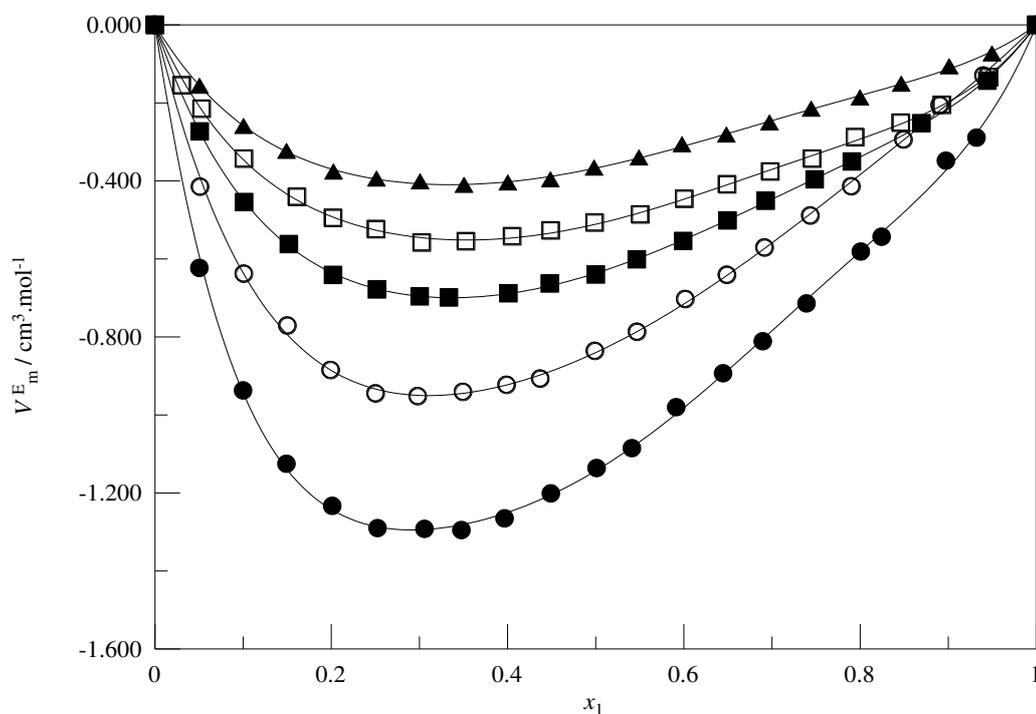


Figura 9.12 - Volume molar excesso, em função da composição, para os sistemas estudados $\{x_1$ butanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica: \bullet , metanol; \circ , etanol; \blacksquare , 1-propanol; \square , 1-butanol; \blacktriangle , 1-pentanol, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

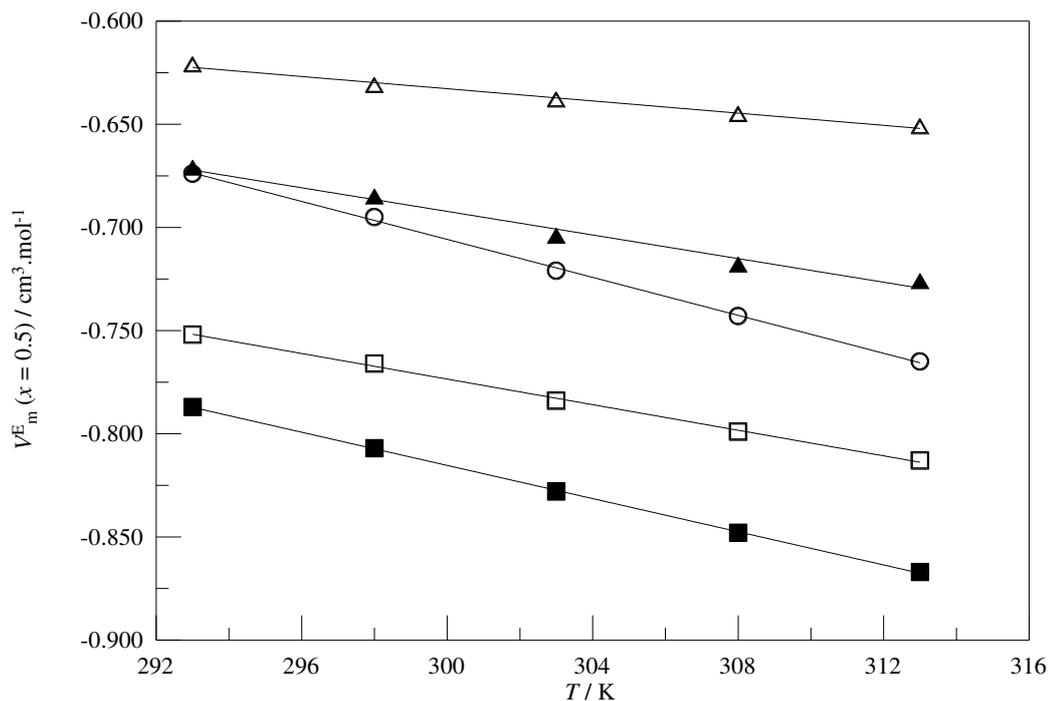


Figura 9.13 - Volume molar excesso em função da temperatura a ($x = 0,5$), para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} à pressão atmosférica: ○ acetato *n*-butilamônio, ■ propanoato *n*-butilamônio, □ hexanoato *n*-butilamônio, ▲ decanoato *n*-butilamônio, △ oleato *n*-butilamônio

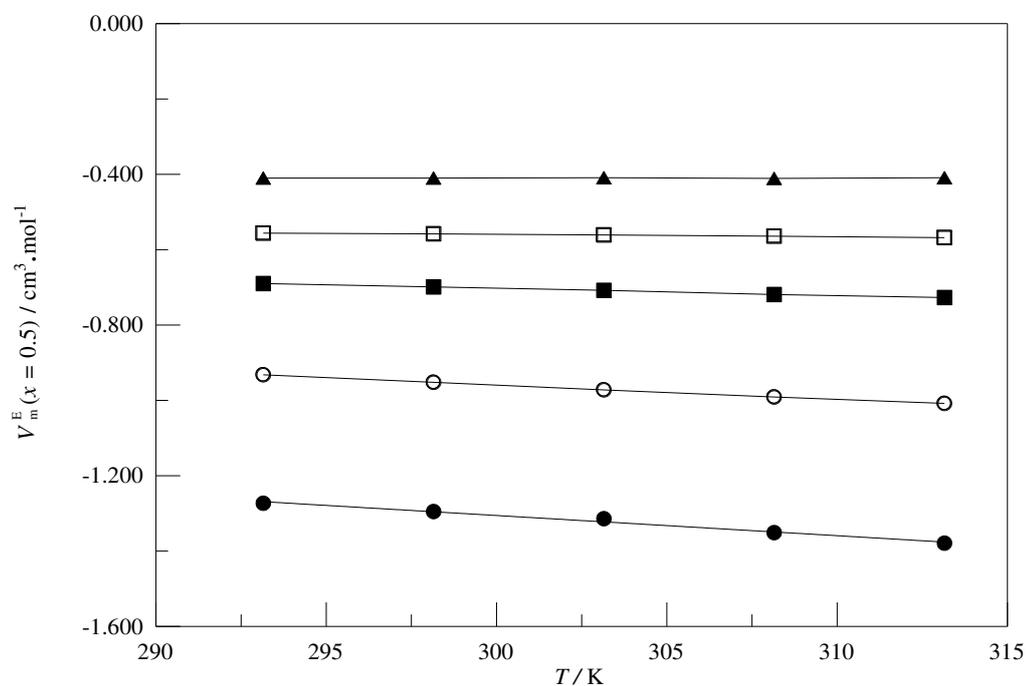


Figura 9.14 - Volume molar excesso em função da temperatura a ($x = 0,5$), para os sistemas estudados $\{x_1$ butanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois} à pressão atmosférica: ● metanol; ○ etanol; ■ 1-propanol; □ 1-butanol; ▲ 1-pentanol

É possível observar que os valores do V_m^E diminuem com o aumento da temperatura devido possivelmente a maior acomodação maior das moléculas do líquido iônico e dos álcoois quando o complexo é formado, comparado ao empacotamento das moléculas dos componentes puros. Isso levaria a uma redução maior do volume do complexo formado, em comparação à diminuição do volume molar dos componentes puros.

Foi observado também que, para os sistemas com 1-butanol e 1-pentanol com frações molares de LI, em aproximadamente $x = 0,3$, o efeito de temperatura é menos significativo, ou seja, a estrutura do LI se torna mais rígida onde o valor de V_m^E se torna independente da variação da temperatura, de forma que quanto maior é a cadeia de álcool, menor é o efeito da temperatura nos valores de V_m^E . Essa estrutura rígida formada, possivelmente é um clatrato e quase-clatrato, a qual é formada pela ligação cruzada de sistemas contendo LI e diferentes solventes.

10 DESvio DA COMPRESSIBILIDADE ISENTRÓPICA

10.1 Método de Cálculo

A compressibilidade isentrópica κ_s (equação 10.1) foi determinada usando a relação de Laplace (Hasan *et al.*, 2011):

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho \cdot u^2}, \quad (10.1)$$

onde ρ e u representam a densidade e velocidade do som, respectivamente. O desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$) foi obtido utilizando a equação 10.2:

$$\Delta\kappa_s = \frac{1}{\rho \cdot u^2} - \left(x_1 \frac{1}{\rho_1 \cdot u_1^2} + x_2 \frac{1}{\rho_2 \cdot u_2^2} \right), \quad (10.2)$$

onde x_i , ρ_i , u_i representam a fração em mol, densidade e velocidade do som do componente i e ρ e u representam a densidade e velocidade do som da solução.

10.2 Resultados e Discussões

Os resultados de compressibilidade isentrópica estão apresentados em tabelas do Apêndice D. Já os cálculos das incertezas nas medidas realizadas estão no anexo no Apêndice E.

Os dados experimentais de velocidade do som e densidade foram aplicados na equação (5), obtendo-se os dados de desvio de compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$). As Figuras 10.1 a 10.5 representam os dados de $\Delta\kappa_s$ em função da composição de LI (x_1) dos sistemas (etanol + N4Ace, ou + N4Pro, ou + N4Hex, ou + N4Dec, ou + N4Ole), nas temperaturas de 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 K, respectivamente. As Figuras 10.6 a 10.10 também são de ($\Delta\kappa_s$) dos sistemas (N4But + metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentaniol) nas mesmas temperaturas. As Figuras 10.11 a 10.12 apresentam o comportamento do $\Delta\kappa_s$, em função da composição, a $T = 298,15$ K. As figuras 10.13 a 10.14 apresentam o efeito da temperatura sobre $\Delta\kappa_s$ na composição de $x_1 = 0,5$.

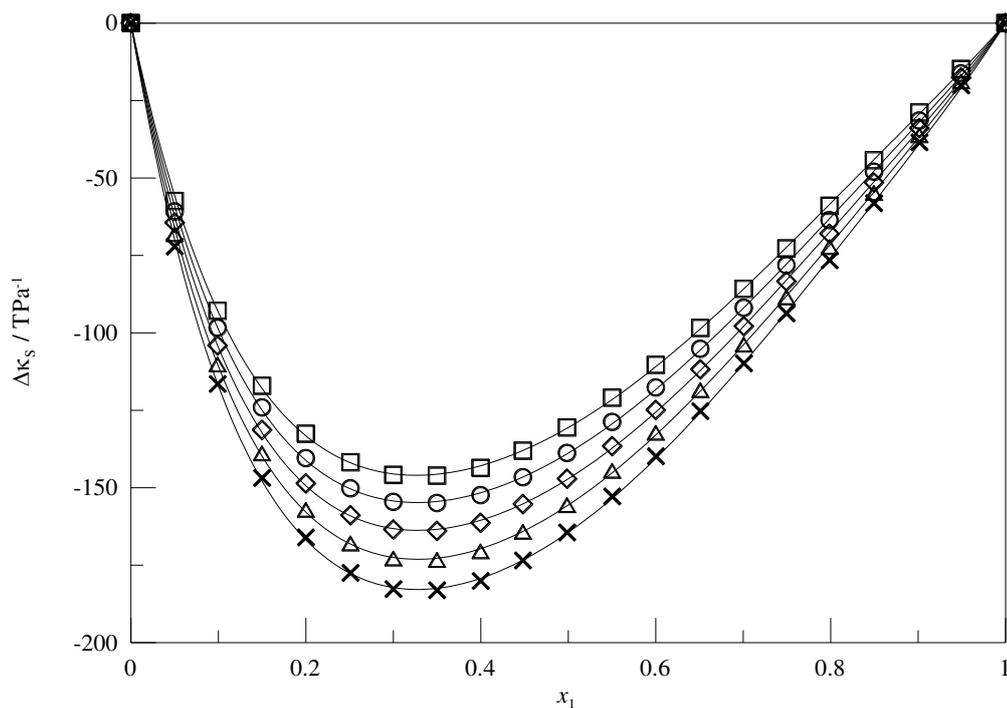


Figura 10.1 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ acetato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

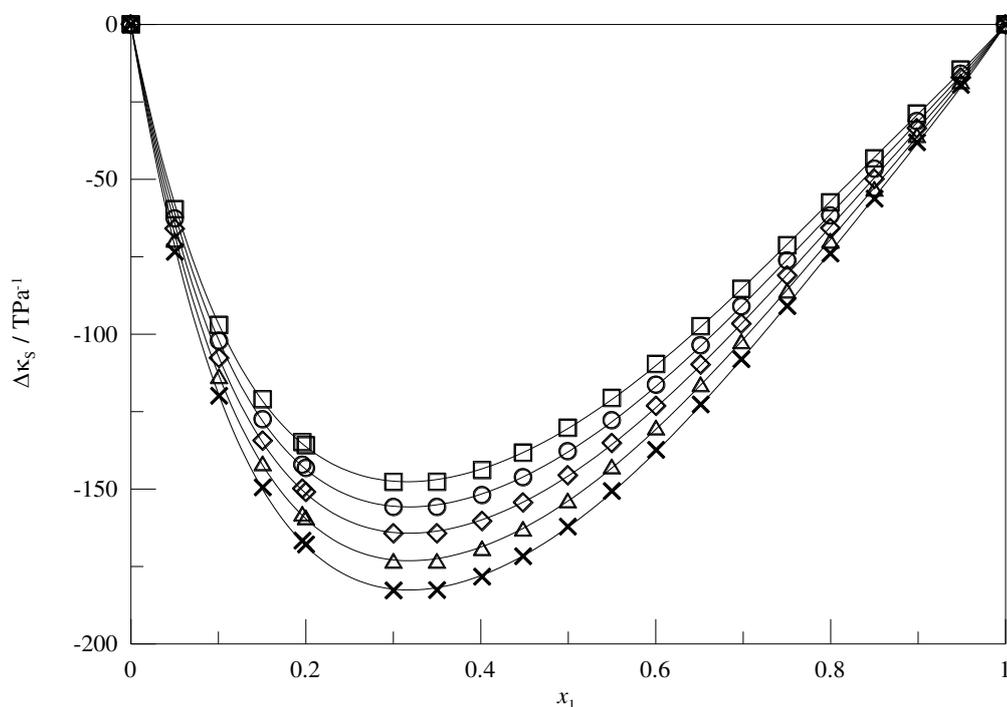


Figura 10.2 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ propanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

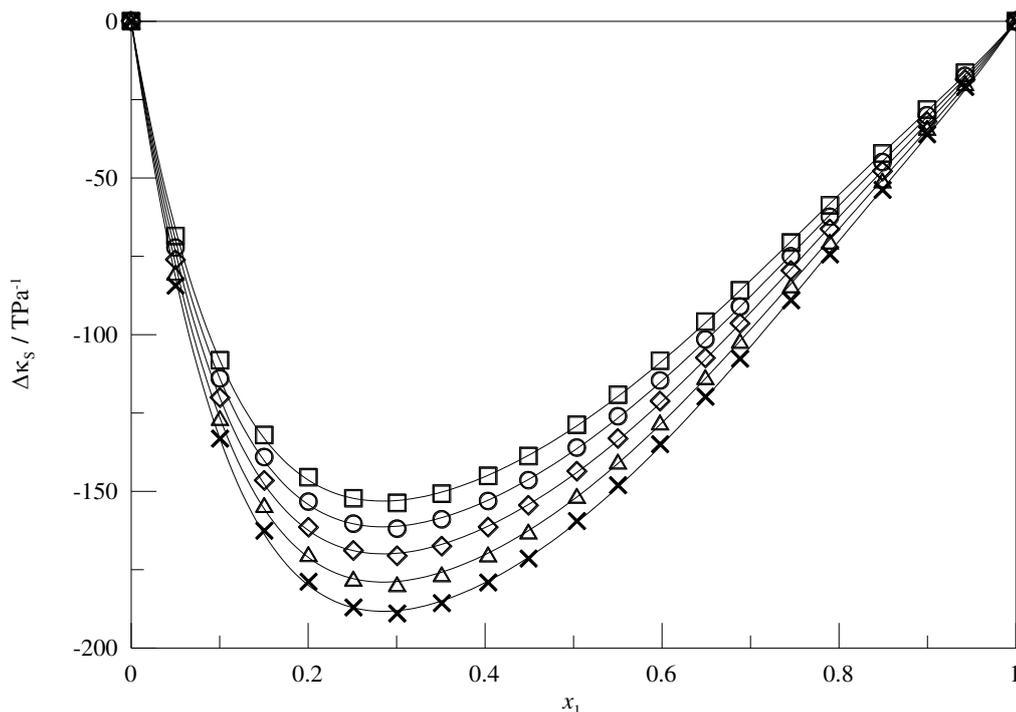


Figura 10.3 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ hexanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

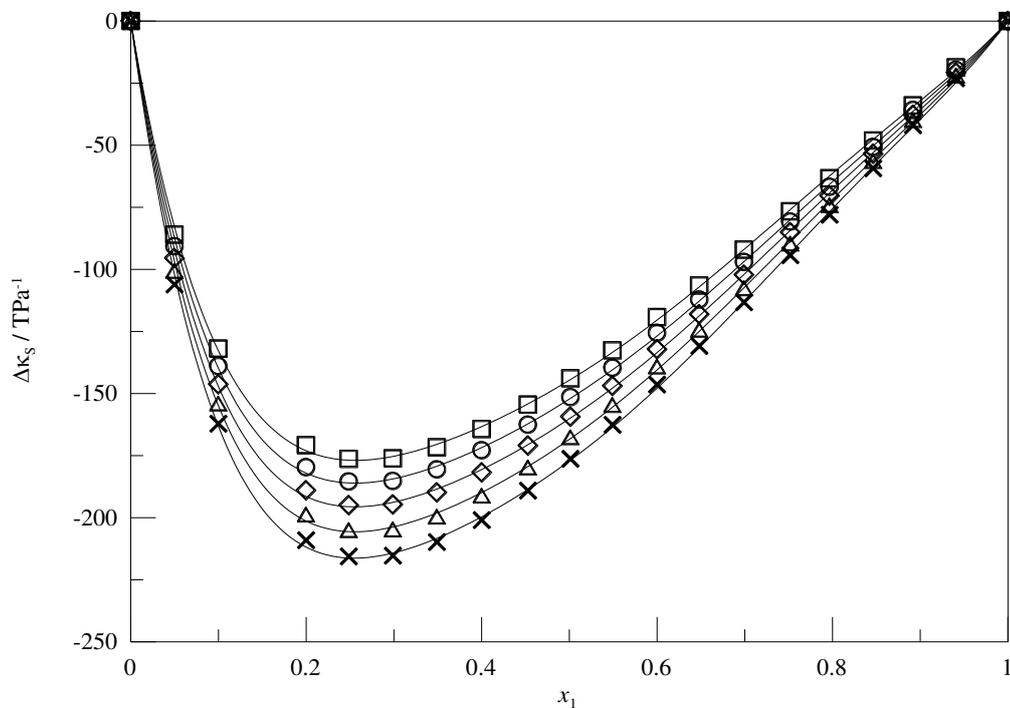


Figura 10.4 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ decanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

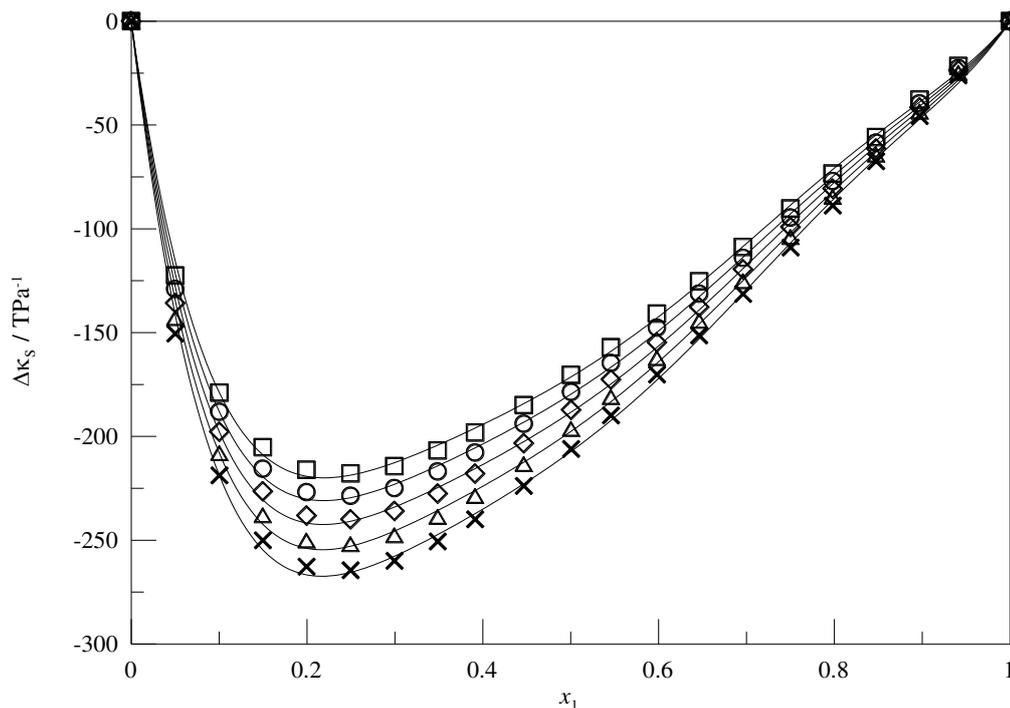


Figura 10.5 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ oleato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

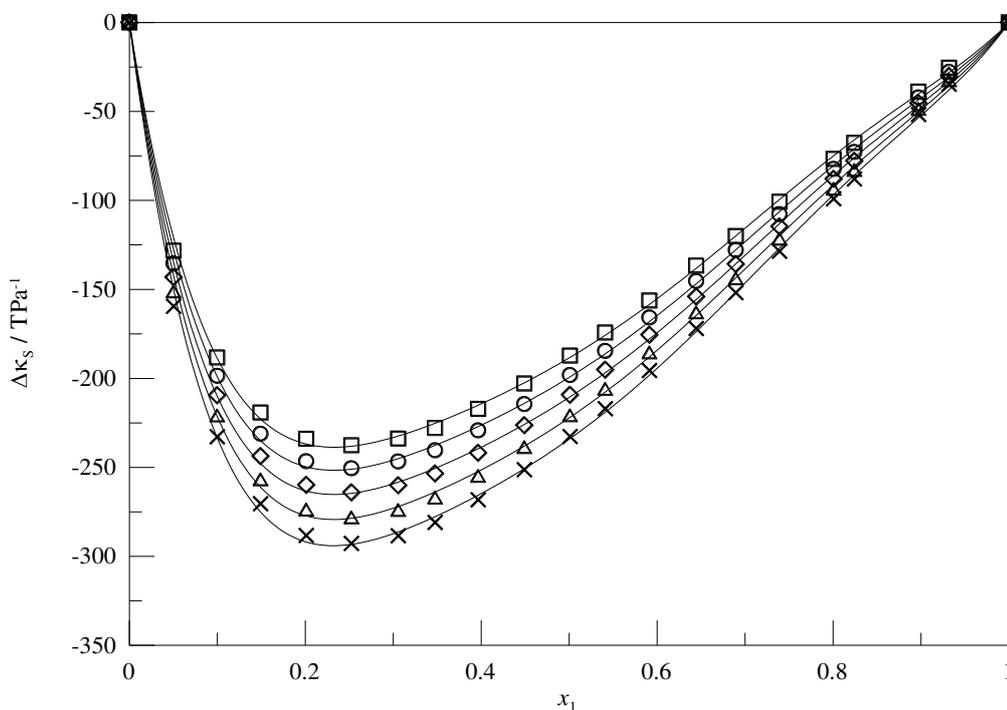


Figura 10.6- Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

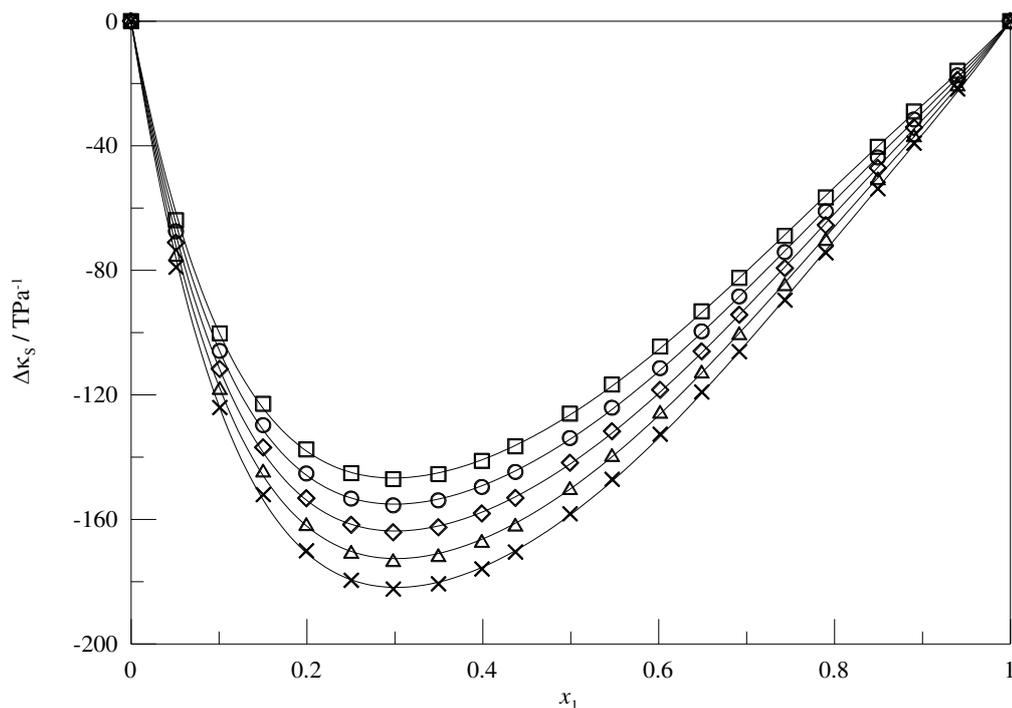


Figura 10.7 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

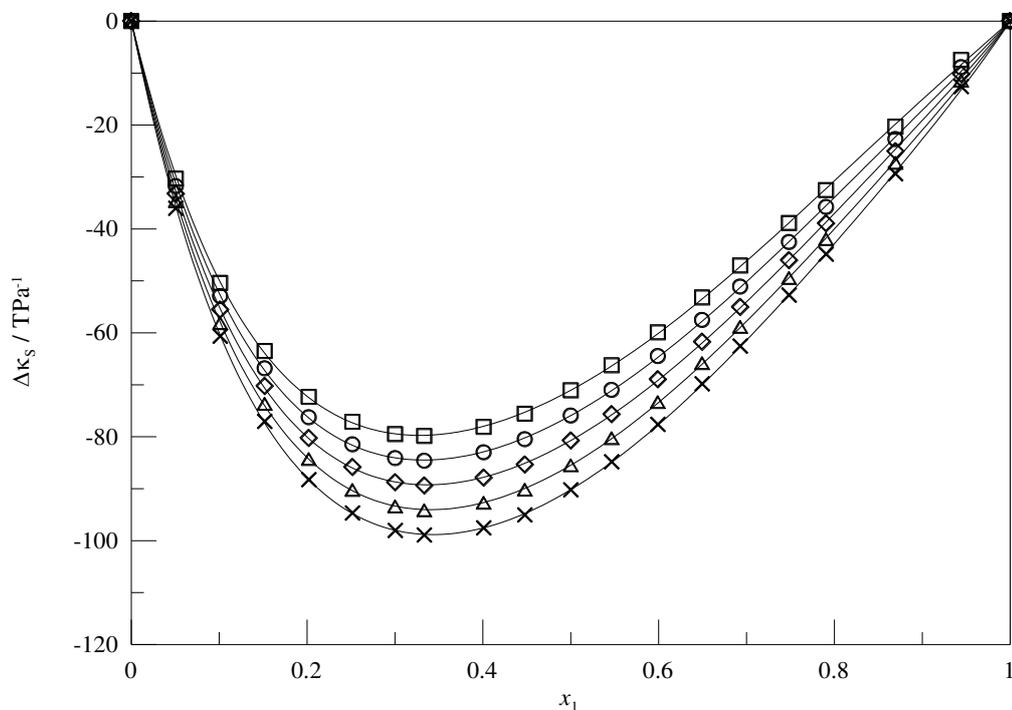


Figura 10.8 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

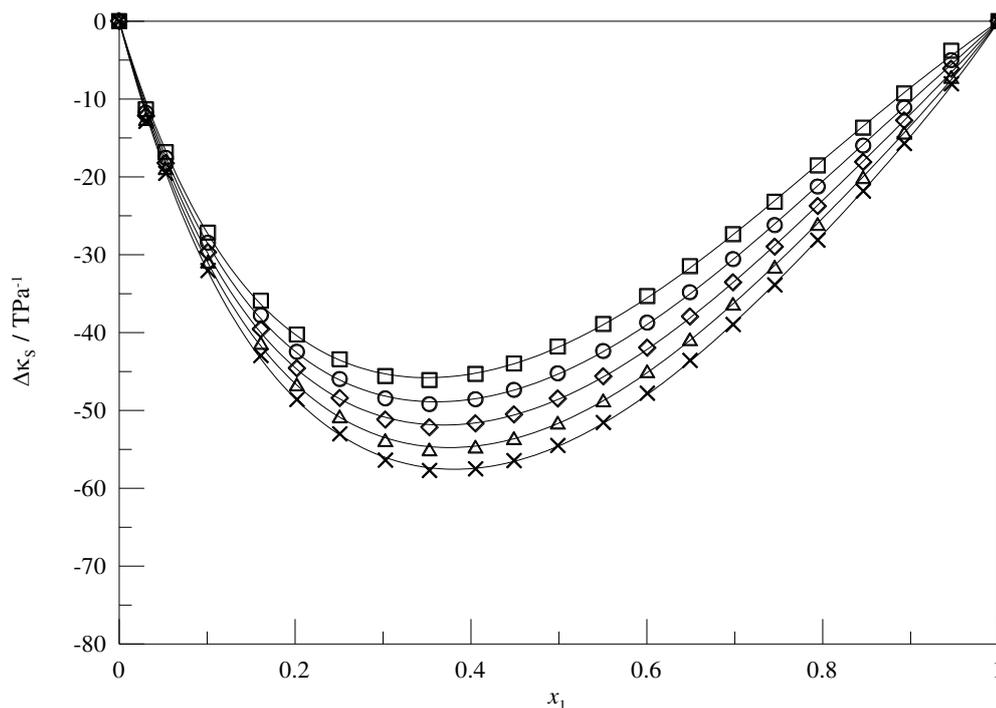


Figura 10.9 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

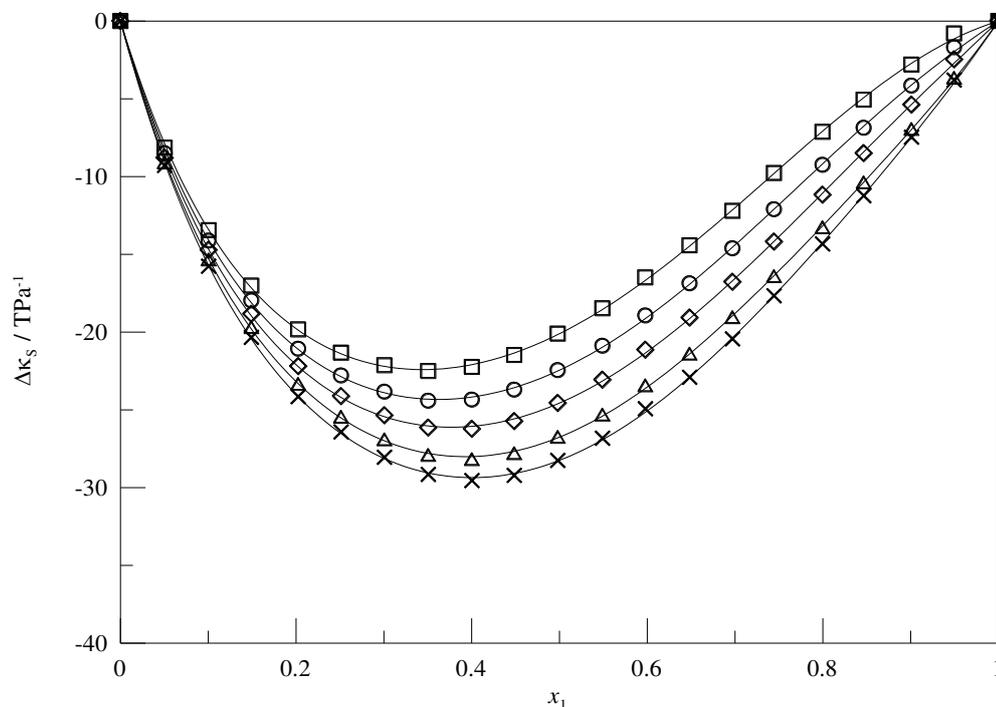


Figura 10.10 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-pentanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

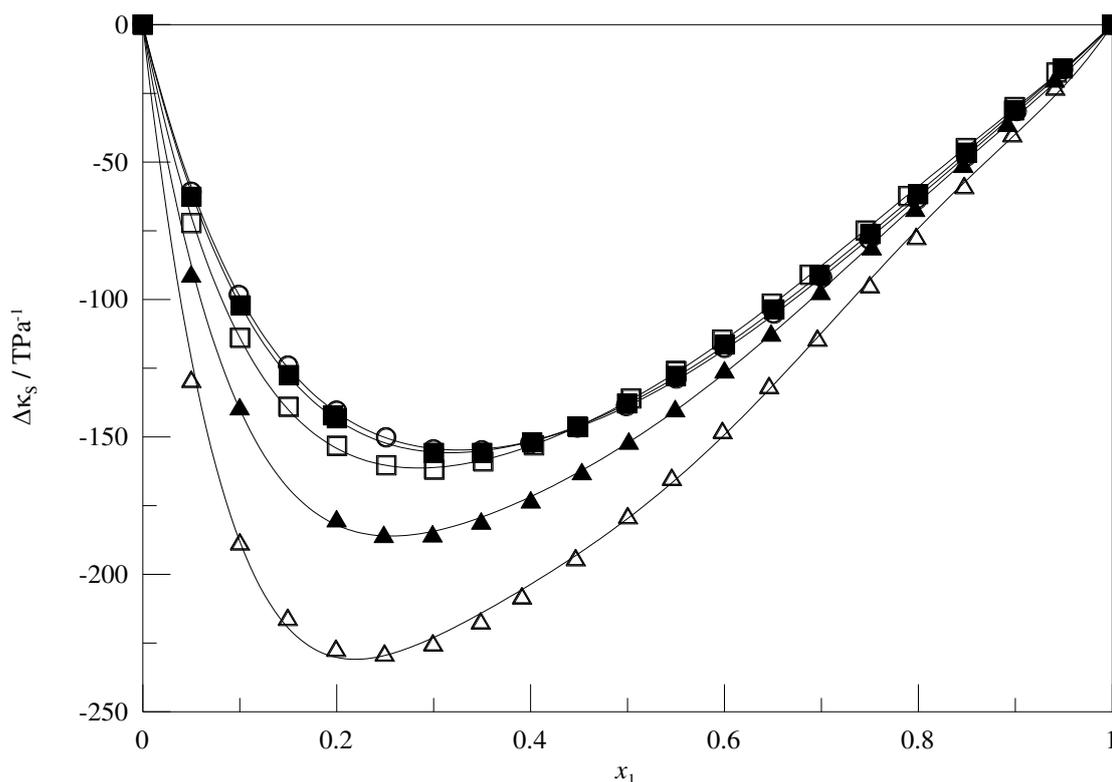


Figura 10.11 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica: ● metanoato *n*-butilamônio, ○ acetato *n*-butilamônio, ■ propanoato *n*-butilamônio, □ hexanoato *n*-butilamônio, ▲ decanoato *n*-butilamônio, △ oleato *n*-butilamônio, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

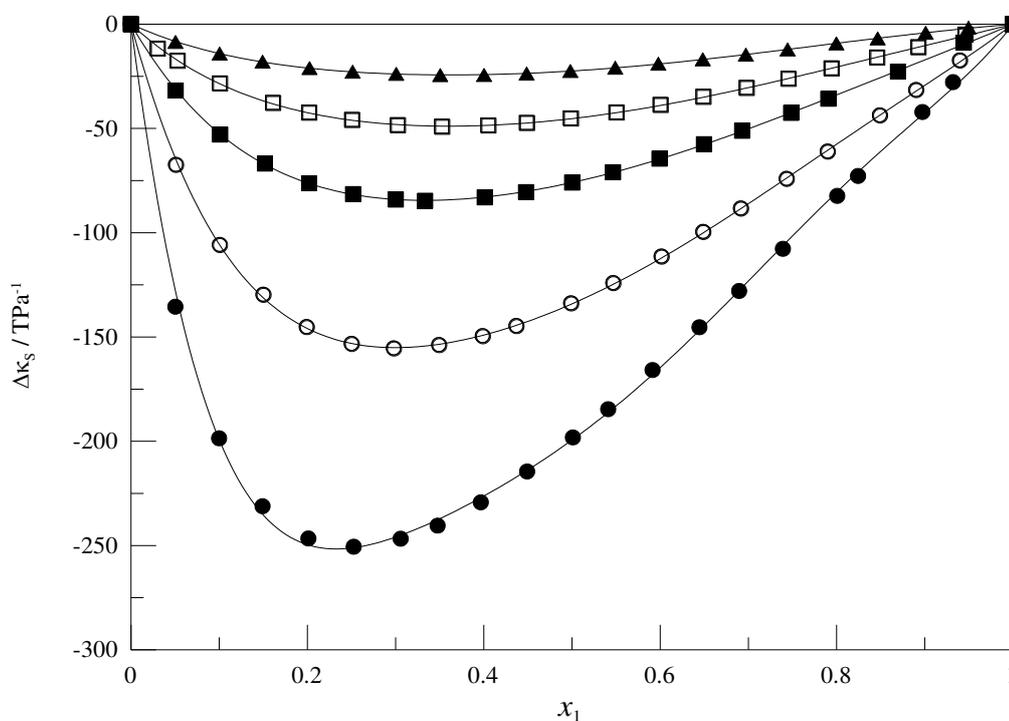


Figura 10.12 - Desvio da compressibilidade isentrópica, em função da composição, para os sistemas estudados $\{x_1$ butanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica: ●, metanol; ○, etanol; ■, 1-propanol; □, 1-butanol; ▲, 1-pentanol, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

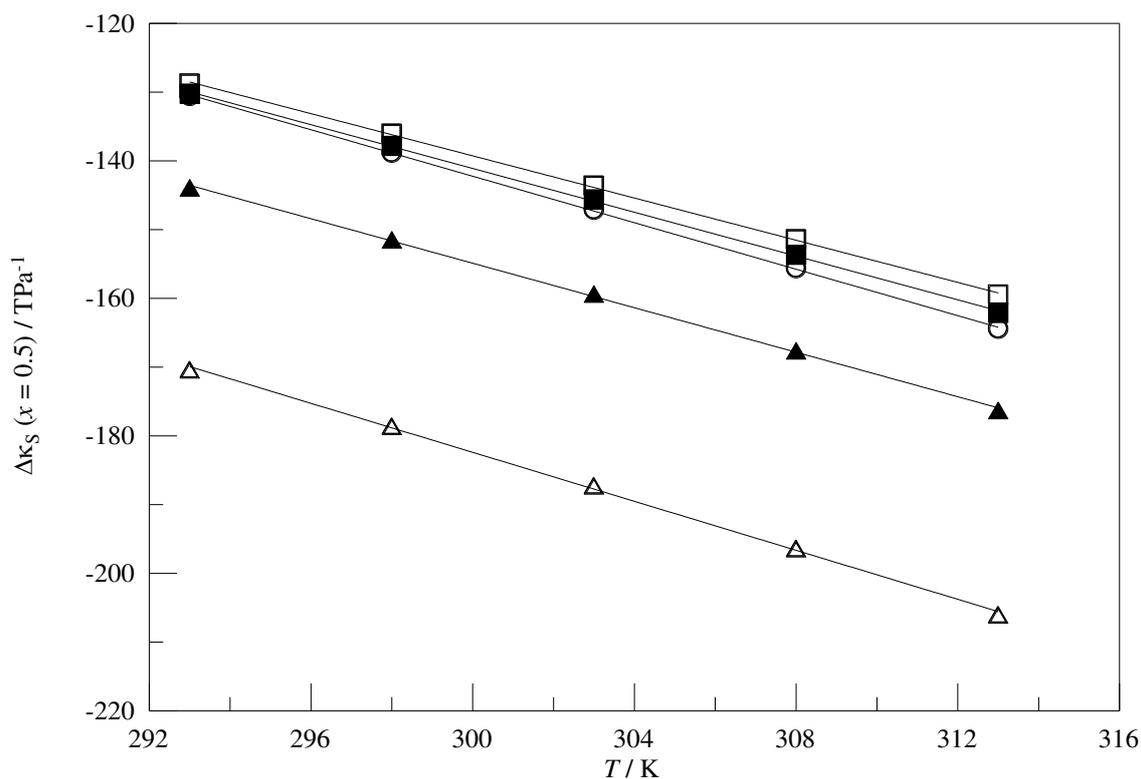


Figura 10.13 - Desvio da compressibilidade isentrópica em função da temperatura a ($x = 0,5$), para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} à pressão atmosférica: ● metanoato *n*-butilamônio, ○ acetato *n*-butilamônio, ■ propanoato *n*-butilamônio, □ hexanoato *n*-butilamônio, ▲ decanoato *n*-butilamônio, △ oleato *n*-butilamônio

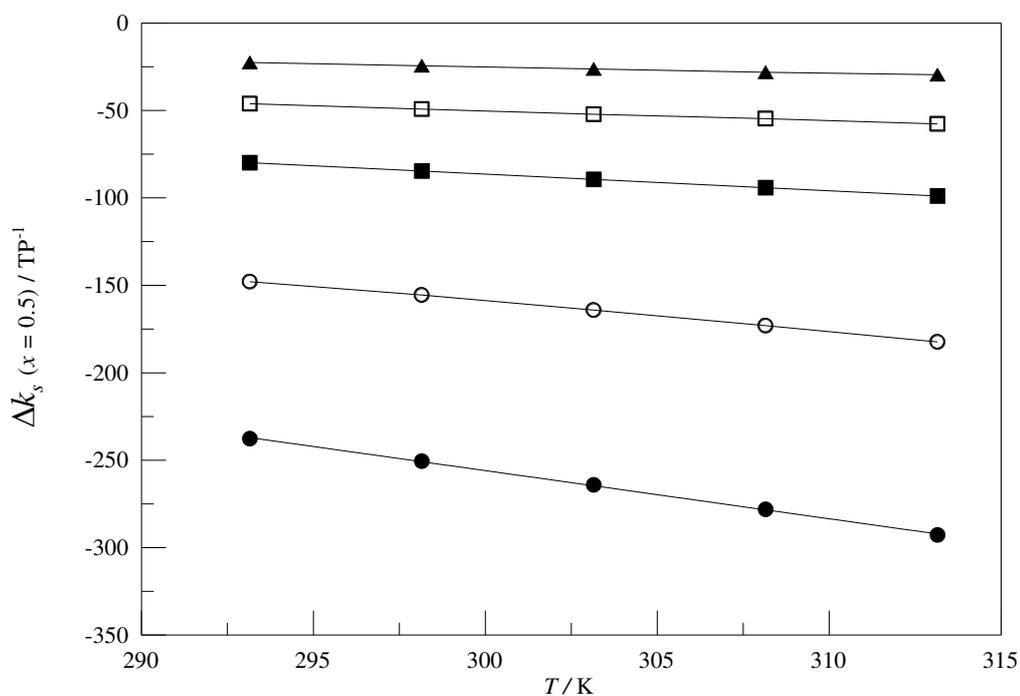


Figura 10.14 - Desvio da compressibilidade isentrópica em função da temperatura a ($x = 0,5$), para os sistemas estudados $\{x_1$ butanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ álcoois} à pressão atmosférica: ●, metanol; ○, etanol; ■, 1-propanol; □, 1-butanol; ▲, 1-pentanol

É possível observar que para todos os sistemas estudados, o $\Delta\kappa_s$ é negativo em toda a faixa de composição e temperatura, o que demonstra que as soluções formadas são menos compressíveis do que a sua correspondente em misturas ideais, indicando que a diminuição do volume livre pode ser resultado das interações específicas ou da acomodação intersticial causada pelas diferenças do volume molar dos componentes puros. Autores como González *et al.* (2012) e Vasanthakumar *et al.* (2016) também chegaram as mesmas conclusões.

As explicações dos autores para os desvios negativos de compressibilidade isentrópica são semelhantes às do volume molar excesso, ou seja, os dados de compressibilidade isentrópica ajudam a afirmar os efeitos encontrados no volume molar excesso. Os autores Garcia-Miaja *et al.* (2008) afirmam que os comportamentos da compressibilidade isentrópica têm uma dependência nos tamanhos dos cátions: quanto maior o tamanho do cátion, mais negativos tendem a ser os valores de desvio de compressibilidade, comportamento já observado para os sistemas binários envolvendo os (LIs + etanol). Já para os sistemas binários (N4But + álcoois), quanto menor a cadeia do álcool, mais negativo o desvio na compressibilidade. Esse comportamento foi semelhante ao encontrado para o V_m^E . Uma análise do efeito da temperatura sobre a grandeza termodinâmicas, os autores concluíram que a compressibilidade isentrópica diminui com o aumento da temperatura, o que pode ser observado nas Figuras 10.11 e 10.12.

11 DESVIO DA VISCOSIDADE

11.1 Método de Cálculo

O desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) foi determinado utilizando a equação 11.1 (Hasan *et al.*, 2011):

$$\Delta\eta = \eta - (x_1\eta_1 + x_2\eta_2), \quad (11.1)$$

sendo η_1 e η_2 as viscosidades dinâmicas dos componentes puros 1 e 2, respectivamente, e η representa a viscosidade da solução.

11.2 Resultado e Discussões

Os resultados de desvio da viscosidade estão apresentados em tabelas do Apêndice D. Já os cálculos das incertezas nas medidas realizadas estão no anexo no Apêndice E.

As Figuras 11.1 a 11.5 representam os dados de $\Delta\eta$ em função da composição de LI (x_1) dos sistemas (etanol + N4Ace, ou + N4Pro, ou + N4Hex, ou + N4Dec, ou + N4Ole), nas temperaturas de 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 K, respectivamente. A Figura 11.6 apresenta dados de $\Delta\eta$ de todos os sistemas binários, exceto com o LI (N4But), em função da composição de LI, a $T = 298,15$ K, enquanto a Figura 11.7 apresenta o efeito da temperatura sobre $\Delta\eta$ na composição de $x_1 = 0,5$.

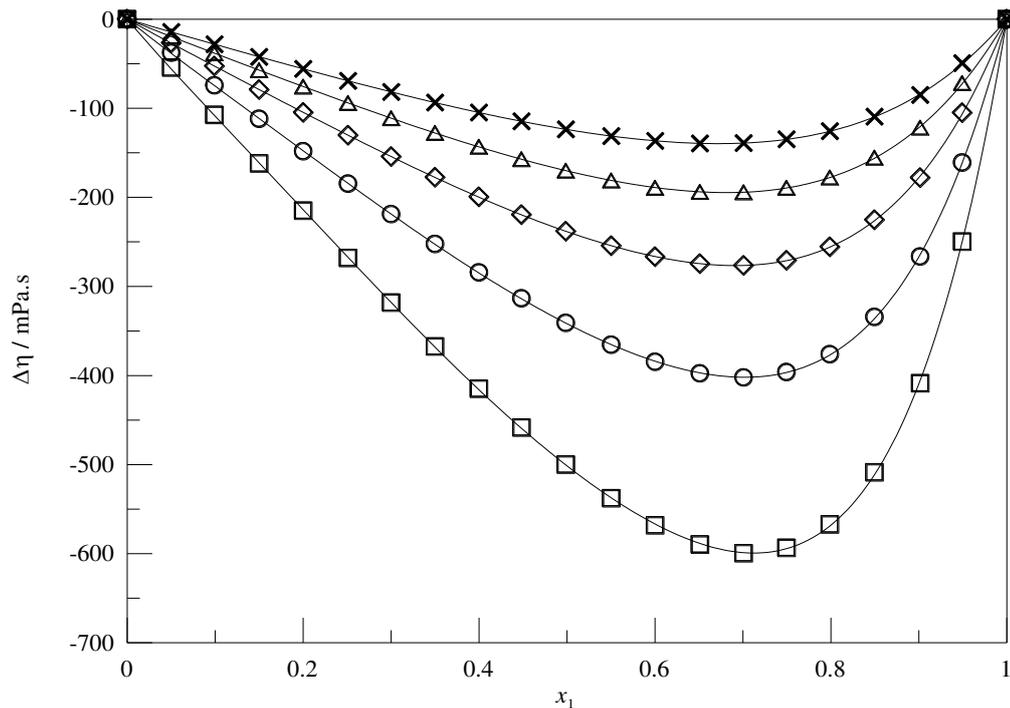


Figura 11.1 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ acetato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

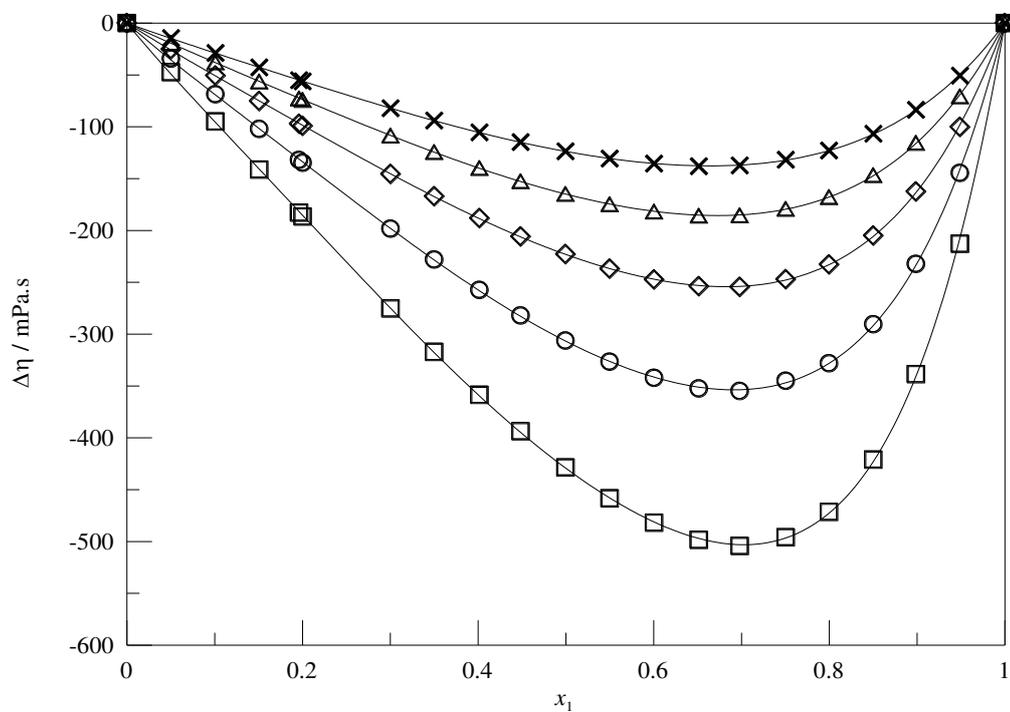


Figura 11.2 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ propanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

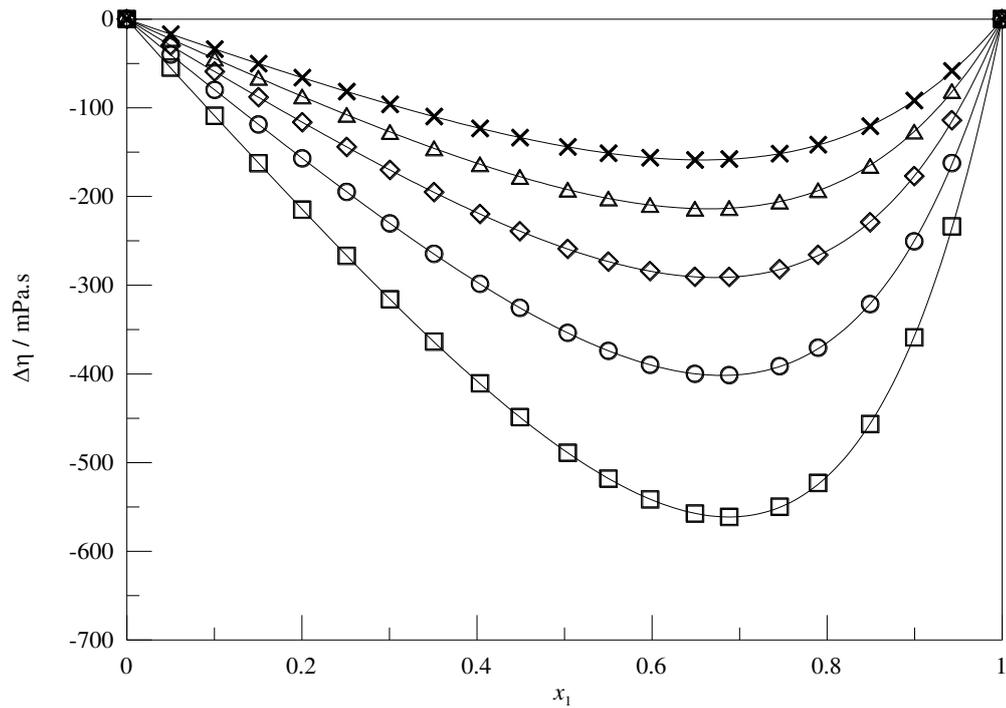


Figura 11.3 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ hexanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

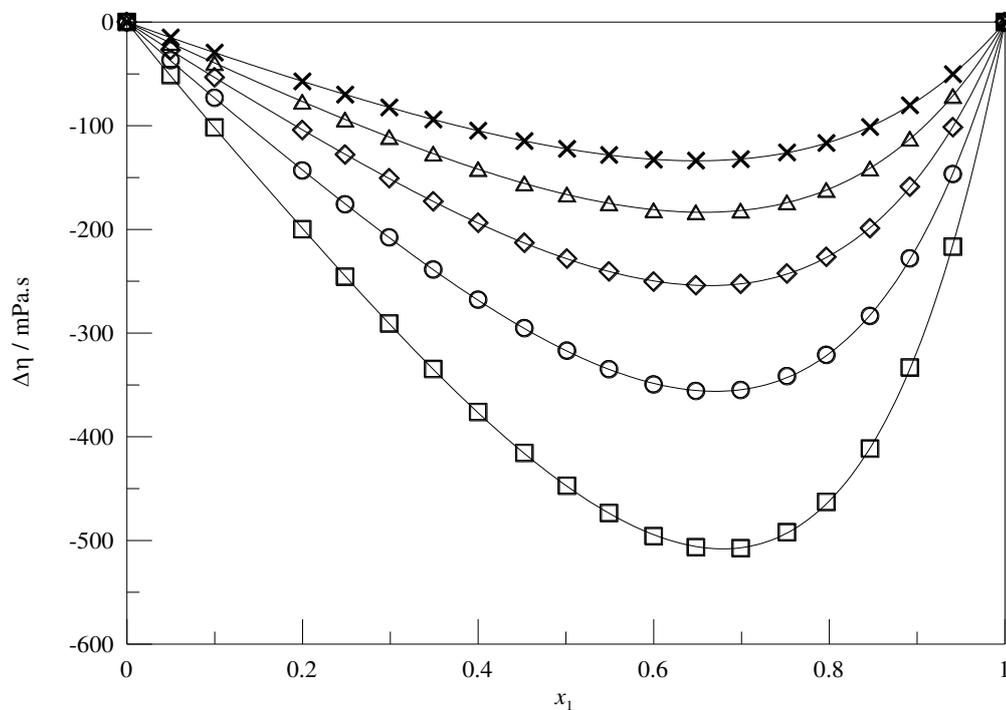


Figura 11.4 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ decanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

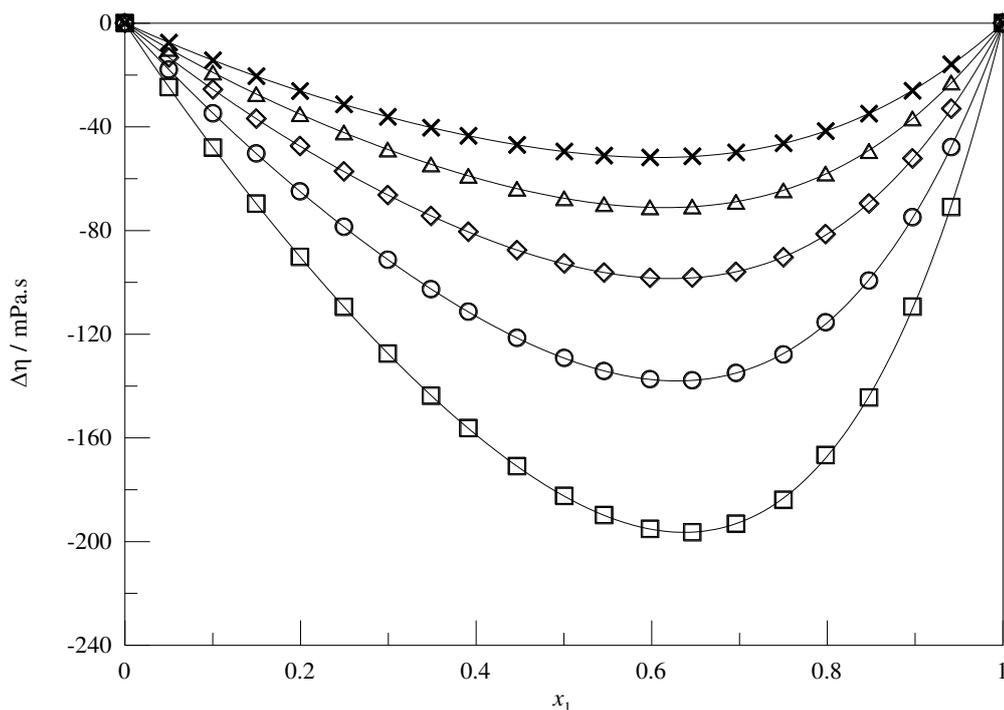


Figura 11.5 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ oleato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

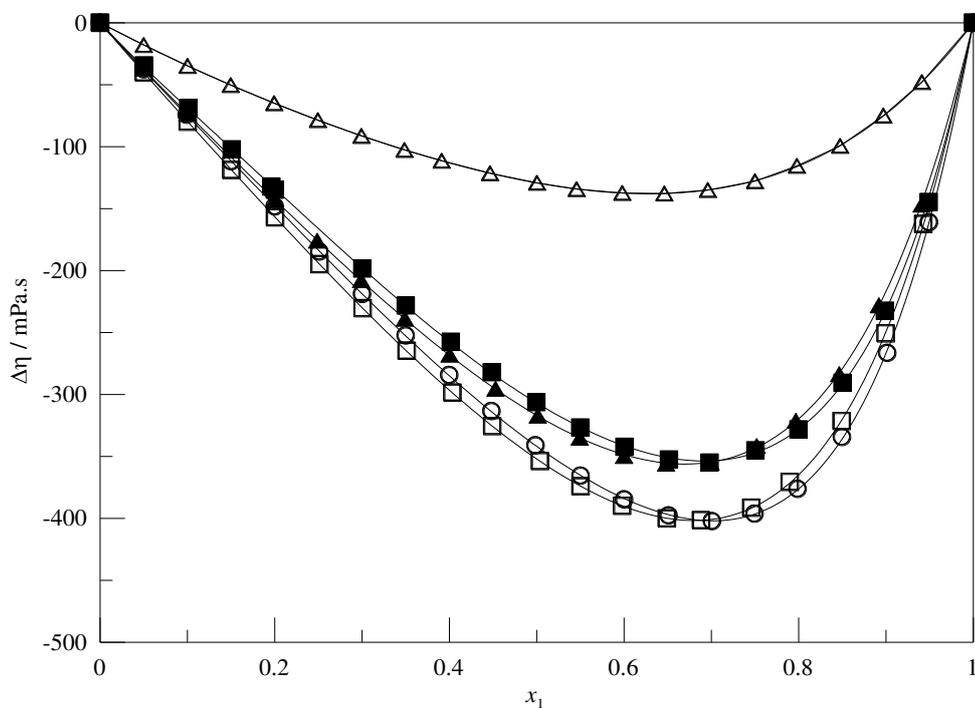


Figura 11.6 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica: \circ acetato *n*-butilamônio, \blacksquare propanoato *n*-butilamônio, \square hexanoato *n*-butilamônio, \blacktriangle decanoato *n*-butilamônio, \triangle oleato *n*-butilamônio, As linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

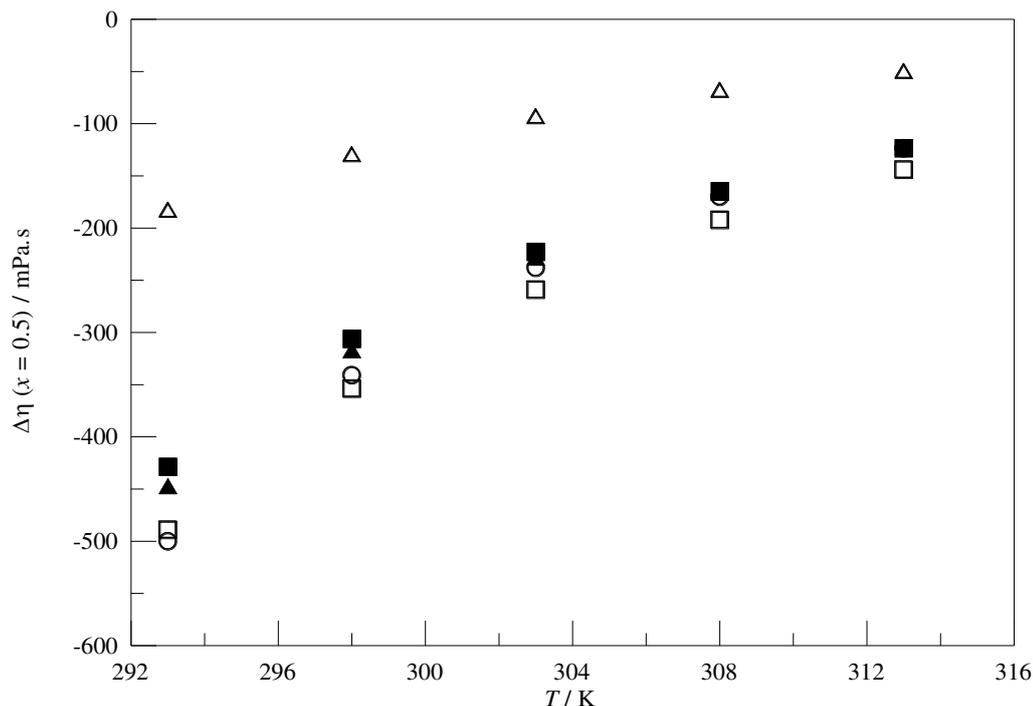


Figura 11.7 - Desvio da viscosidade em função da temperatura a ($x = 0,5$), para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} à pressão atmosférica: ○ acetato *n*-butilamônio, ■ propanoato *n*-butilamônio, □ hexanoato *n*-butilamônio, ▲ decanoato *n*-butilamônio, △ oleato *n*-butilamônio

Para todos os sistemas estudados, os valores de $\Delta\eta$ são negativos em toda faixa de composição e tornam-se menos negativos com o aumento da temperatura, conforme a Figura 11.5.

De acordo com a literatura, os valores do desvio da viscosidade negativos indicam a dominância das interações de van der Waals, enquanto os valores do desvio da viscosidade positivos indicam a dominância da forte interação específica, como a interação da ligação de hidrogênio entre o soluto e o solvente (Chen, F. C. *et al.*, 2015).

Foi observado que o desvio da viscosidade é particularmente mais negativo na região rica em LI, por causa da grande diferença de viscosidade dos componentes puros. Autores como Kurnia *et al.* (2011), Xu *et al.* (2012), Qian *et al.* (2012), Xu *et al.* (2013), e Salinas *et al.* (2015) observaram o mesmo comportamento para o desvio da viscosidade, os quais atribuíram tal comportamento à predominância de interações de van der Waals nos sistemas estudados. Já Vercher *et al.* (2015) observaram que a forte interação de Coulomb existente entre o ânion e o cátion é enfraquecida na mistura com o álcool, conduzida à alta mobilidade dos íons e, conseqüentemente, diminuindo a viscosidade das soluções.

O desvio da viscosidade implica diretamente se a solução formada é mais viscosa ou não aos componentes puros que a constitui. O volume molar excessivo, por sua vez, demonstra se a solução se expande ou se contrai quando essa se forma. Assim, essas propriedades possibilitam a análise da viabilidade e do comportamento dos solventes de forma aplicada na indústria química

12 ENERGIA DE GIBBS DE ATIVAÇÃO EXCESSO

12.1 Método de Cálculo

A teoria de Eyring (Glasstone *et al.*, 1941) permite o cálculo, pela equação 12.1, da viscosidade de líquidos:

$$\eta = \frac{hN}{V} \cdot \exp(\Delta G^* / RT), \quad (12.1)$$

na qual η é a viscosidade dinâmica, h é a constante de Planck, N é o número de Avogadro, V é o volume molar, ΔG^* é a energia de Gibbs de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

A equação 12.1 pode ser escrita também para a viscosidade em soluções ideais:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{hN}{V_{\text{ideal}}} \cdot \exp(\Delta G_{\text{ideal}}^* / RT), \quad (12.2)$$

O formalismo termodinâmico das grandezas excesso citado anteriormente pode ser aplicado também a essa grandeza:

$$\Delta G^{*E} = \Delta G^* - \Delta G_{\text{ideal}}^*, \quad (12.3)$$

E combinando as equações 12.1 a 12.3, obtém-se a equação 12.4:

$$\ln(\eta V) = \ln(\eta V)_{\text{ideal}} + \frac{\Delta G^{*E}}{RT}, \quad (12.4)$$

Logo, a energia de Gibbs de ativação excesso (Besbes *et al.*, 2009) para este trabalho é determinada pela equação 12.5:

$$\Delta G^{*E} / RT = \ln(\eta \cdot V) - x_1 \cdot \ln(\eta_1 \cdot V_1) - x_2 \cdot \ln(\eta_2 \cdot V_2), \quad (12.5)$$

12.2 Resultados e Discussões

Os resultados de energia de Gibbs de ativação excesso estão apresentados em tabelas do Apêndice D. Já os cálculos das incertezas nas medidas realizadas estão no Apêndice E.

Para os dados de energia de Gibbs de ativação excesso (ΔG^{*E}), foram adicionados na Equação (12.5) os valores experimentais de viscosidade e de volume molar. As Figuras 12.1 a 12.5 representam os dados de ΔG^{*E} em função da composição de LI dos sistemas (etanol + N4Ace, ou + N4Pro, ou + N4Hex, ou + N4Dec, ou + N4Ole), nas temperaturas de 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 K, respectivamente.

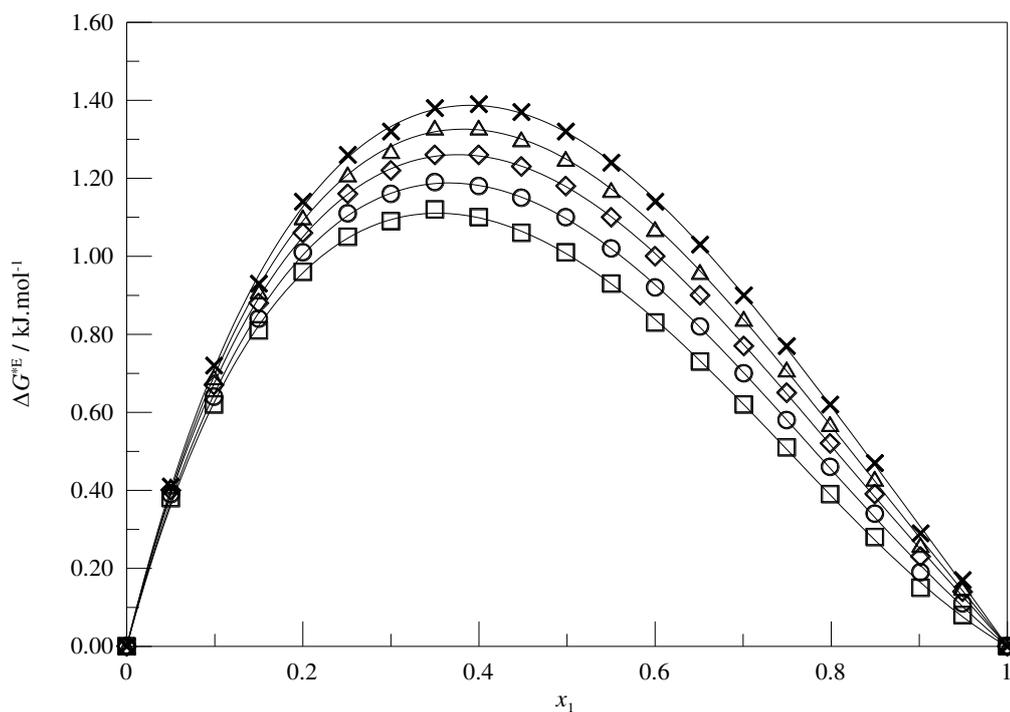


Figura 12.1 - Energia de Gibbs de ativação excessiva, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ acetato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

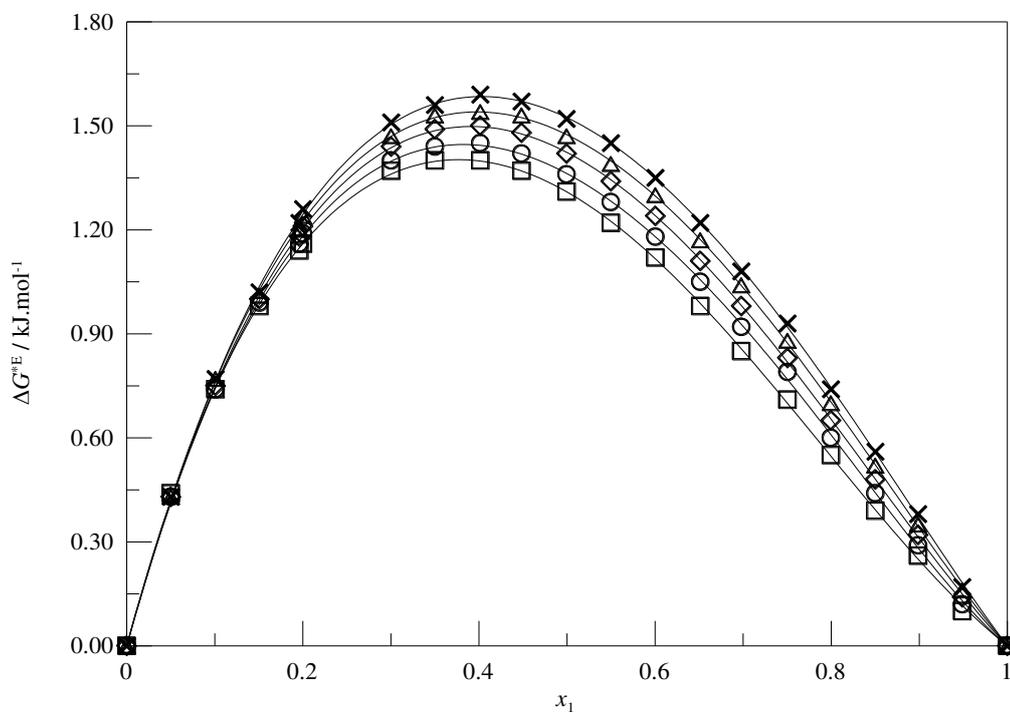


Figura 12.2 - Energia de Gibbs de ativação excessiva, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ propanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

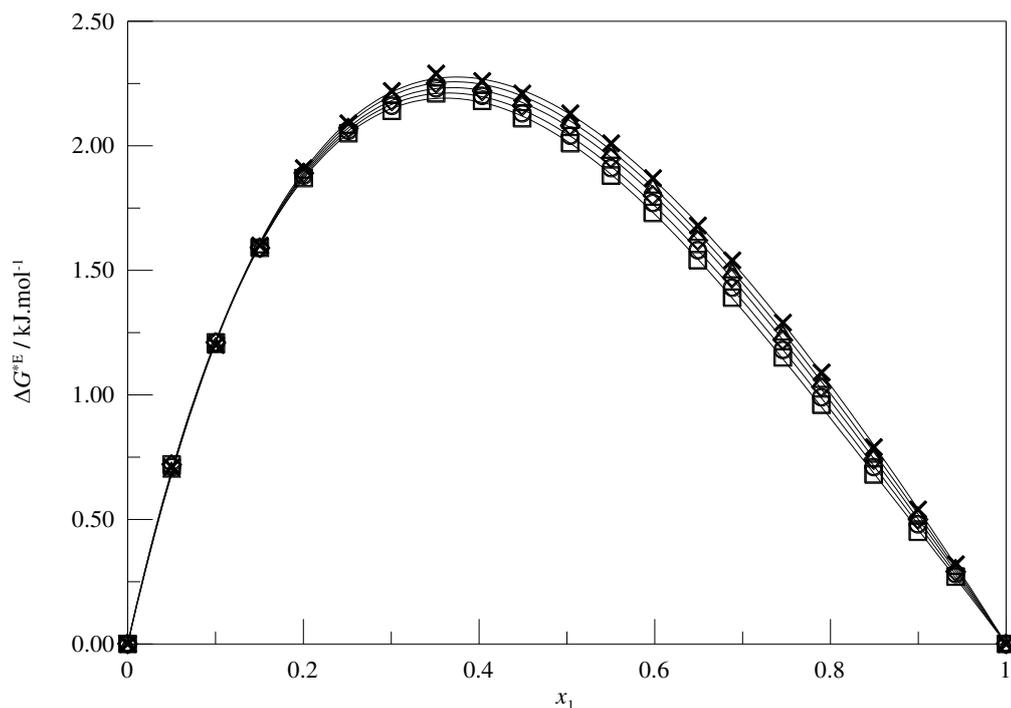


Figura 12.3 - Energia de Gibbs de ativação excessiva, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ hexanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

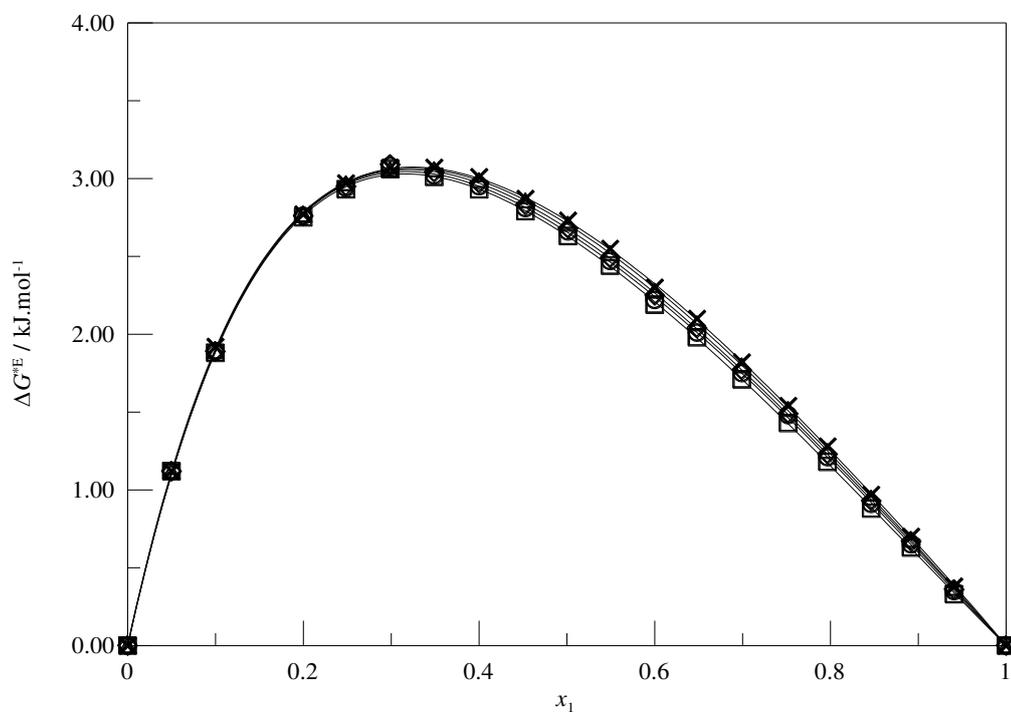


Figura 12.4 - Energia de Gibbs de ativação excessiva, em função da composição, para o sistema $\{x_1 \text{ decanoato } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

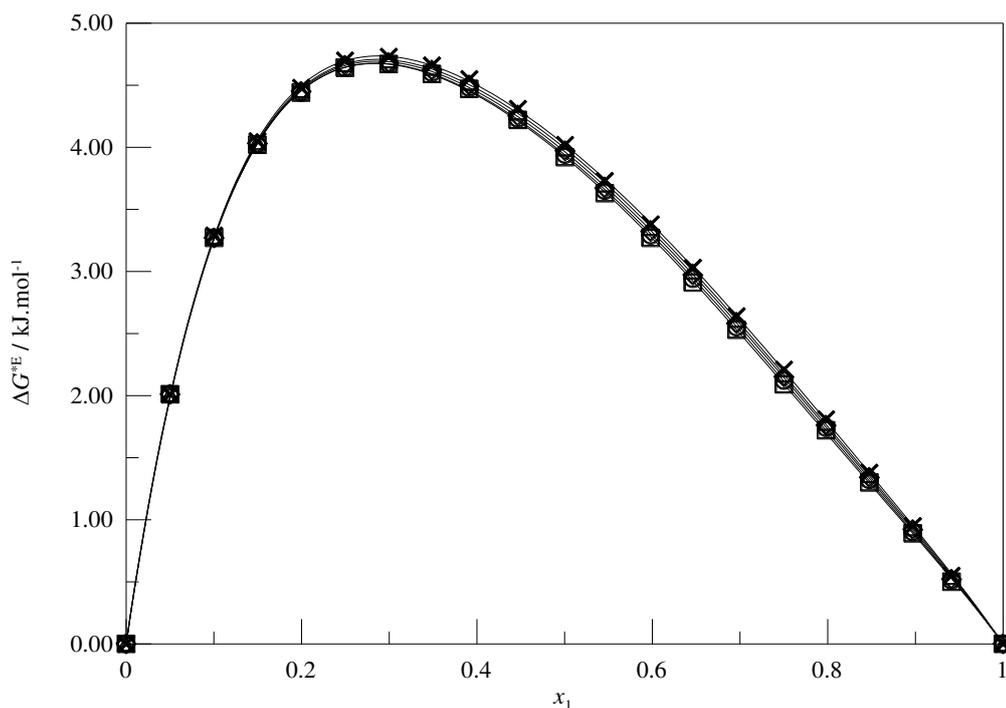


Figura 12.5 - Energia de Gibbs de ativação excessiva, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ oleato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

As Figuras 12.1 a 12.5 representam a energia de Gibbs de ativação excessiva em função da composição para os sistemas binários de LIs + etanol. Para todos os sistemas estudados, a energia de ativação excessiva foi positiva em toda a faixa de composição e em todas as temperaturas.

Segundo Chen *et al.* (2015), os valores positivos de energia de Gibbs de ativação excessiva indicam que há a formação de interações intermoleculares, entre os íons do LI e os álcoois. Outros autores, como Li *et al.* (2009), também afirmam que os valores positivos de ΔG^{*E} indicam interações moleculares entre as espécies químicas.

A Figura 12.6 mostra o comportamento de ΔG^{*E} para os sistemas binários, exceto com o LI (N4But), em função da composição de LI, a $T = 298,15\text{K}$. Já a Figura 12.7 mostra o efeito da temperatura sobre ΔG^{*E} na composição de $x_1 = 0,5$.

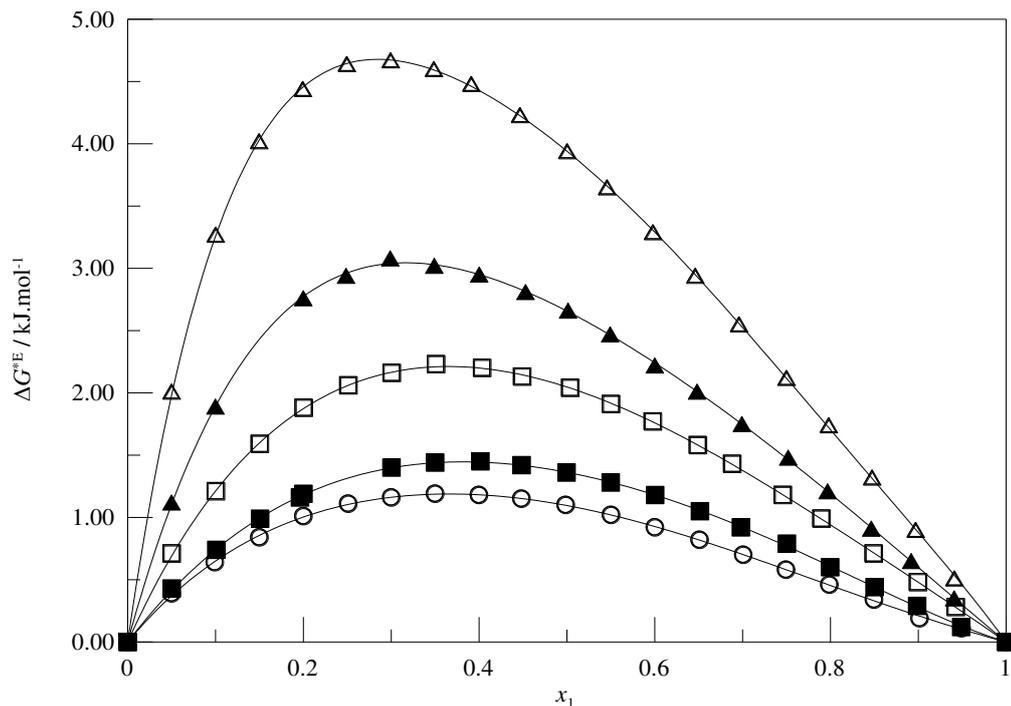


Figura 12.6 - Energia de Gibbs de ativação excessiva, em função da composição, para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica: \circ acetato *n*-butilamônio, \blacksquare propanoato *n*-butilamônio, \square hexanoato *n*-butilamônio, \blacktriangle decanoato *n*-butilamônio, \triangle oleato *n*-butilamônio, as linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister

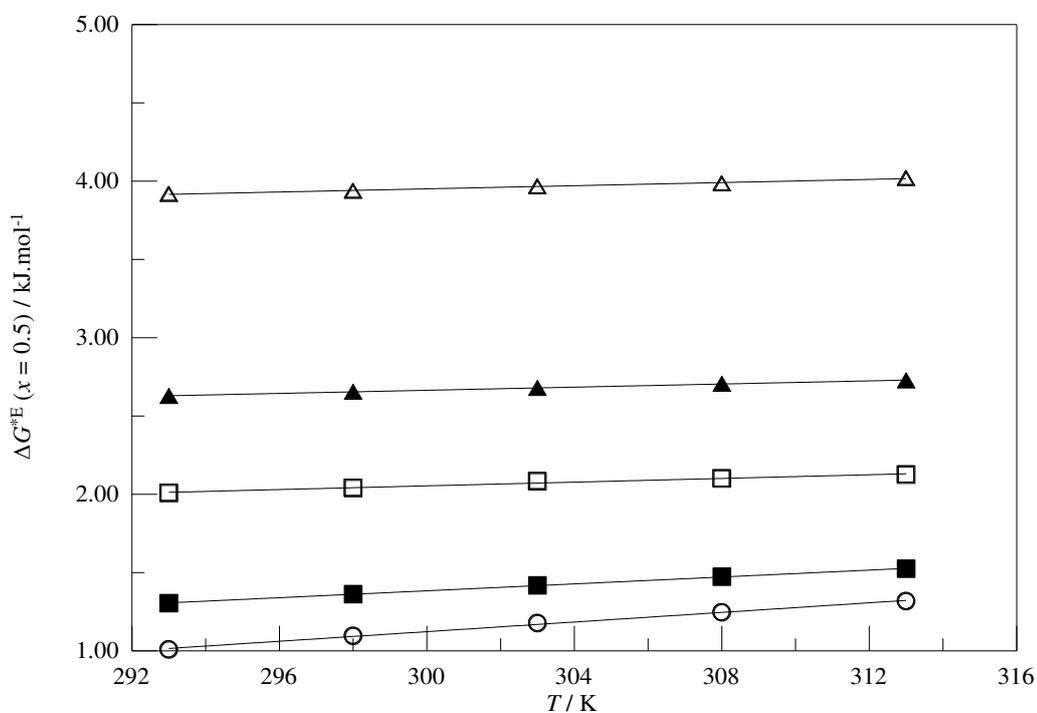


Figura 12.7 - Energia de Gibbs de ativação excessiva em função da temperatura a $(x = 0,5)$, para os sistemas estudados $\{x_1$ líquidos iônicos + $(1 - x_1)$ etanol} à pressão atmosférica: \circ acetato *n*-butilamônio, \blacksquare propanoato *n*-butilamônio, \square hexanoato *n*-butilamônio, \blacktriangle decanoato *n*-butilamônio, \triangle oleato *n*-butilamônio

A Figura 12.6 apresenta o ΔG^{*E} das misturas binárias (LIs + etanol), em função da composição, e a $T = 298,15\text{K}$. É possível observar que quanto maior a cadeia do ânion do LI, maior é a energia de Gibbs de ativação excesso. Os valores de ΔG^{*E} são dependentes fisicamente da viscosidade e do volume, e representam a energia necessária para o escoamento de um líquido. Quanto maior forem os valores de ΔG^{*E} , maior também deve ser a energia envolvida para o escoamento do fluido.

A Figura 12.7 demonstra que, para os sistemas estudados, o efeito da temperatura sobre a ΔG^{*E} parece pouco significativo para os sistemas contendo hexanoato de *n*-butilamônio, decanoato de *n*-butilamônio e oleato de *n*-butilamônio.

12.3 Coeficiente de Atividade

Autores como Besbes *et al.*, em 2009, afirmaram que o coeficiente de atividade pode ser calculado a partir da energia de Gibbs de ativação excesso pela equação 12.6

$$\Delta G^{*E} / RT = x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2), \quad (12.6)$$

sendo que R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, x_i e γ_i representam a fração em mol e o coeficiente de atividade dos componentes i , respectivamente.

A relação de Gibbs-Duhem pode ser escrita como:

$$x_1 d \ln(\gamma_1) + x_2 d \ln(\gamma_2) = 0. \quad (12.7)$$

Relacionando as equações (12.5), (12.6) e a equação (7.1) de Redlich-Kister é possível deduzir os coeficientes de atividade:

$$RT \ln(\gamma_1) = \Delta G^{*E} - x_2 \frac{\partial(\Delta G^{*E})}{\partial x_2} \quad (12.8)$$

$$RT \ln(\gamma_2) = \frac{\Delta G^{*E} - x_1 RT \ln(\gamma_1)}{x_2} \quad (12.9)$$

12.3.1 Correlação entre Energia de Gibbs de ativação excesso ΔG^{*E} e Energia de Gibbs excesso ΔG^E

Autores como Wei e Rowley em 1985 afirmaram que a ΔG^{*E} de uma mistura pode se relacionar com a ΔG^E por meio de um fator de proporcionalidade, eles predisseram essa relação usando o valor de 0,25 para o fator de proporcionalidade (Wei e Rowley, 1985).

Já em 2006, os autores Weirong e Lempe, obtiveram dados de viscosidade de 20 misturas binárias na composição de $x_1=0,5$, por meio de dados de ELV e ΔG^E , para isso, eles usaram a correlação proposta pelos autores Wei e Rowkey em 1985. Eles afirmaram que existe uma relação linear entre ΔG^{*E} e ΔG^E , embora, aparentemente, não tenha sido observada essa relação linear, nos dados apresentados.

Outros autores como (Besbes *et al.*, 2009) afirmam que os dados de coeficiente de atividade (γ) obtidos por meio do ΔG^{*E} , podem ser correlacionados com os dados de coeficiente de atividade obtido por meio do ΔG^E , uma vez conhecida a constante de proporcionalidade (σ).

A partir da Equação 12.1 e sabendo que a energia de fluxo pode ser expressa nos termos de excesso e ideal, na Equação 12.3, tem-se:

$$(\eta.V)_{ID} = N.h \cdot \exp(\Delta G^*_{ID} / RT), \quad (12.10)$$

$$\eta.V = (\eta.V)_{ID} \cdot \exp(\Delta G^{*E} / RT), \quad (12.11)$$

$$\text{e } \Delta G^{*E} = \sigma \cdot \Delta G^E \text{ (}\sigma\text{: constante),} \quad (12.12)$$

sendo ΔG^E a energia de Gibbs excesso.

Por meio dessas afirmações, a equação 12.12 foi testada para o sistema acetato de *n*-butilamônio com etanol. A Figura 12.8 representa os dados de coeficientes de atividade (γ_1 e γ_2) obtidos a partir dos dados de ΔG^{*E} e dos coeficientes A_j da equação de Redlich-Kister.

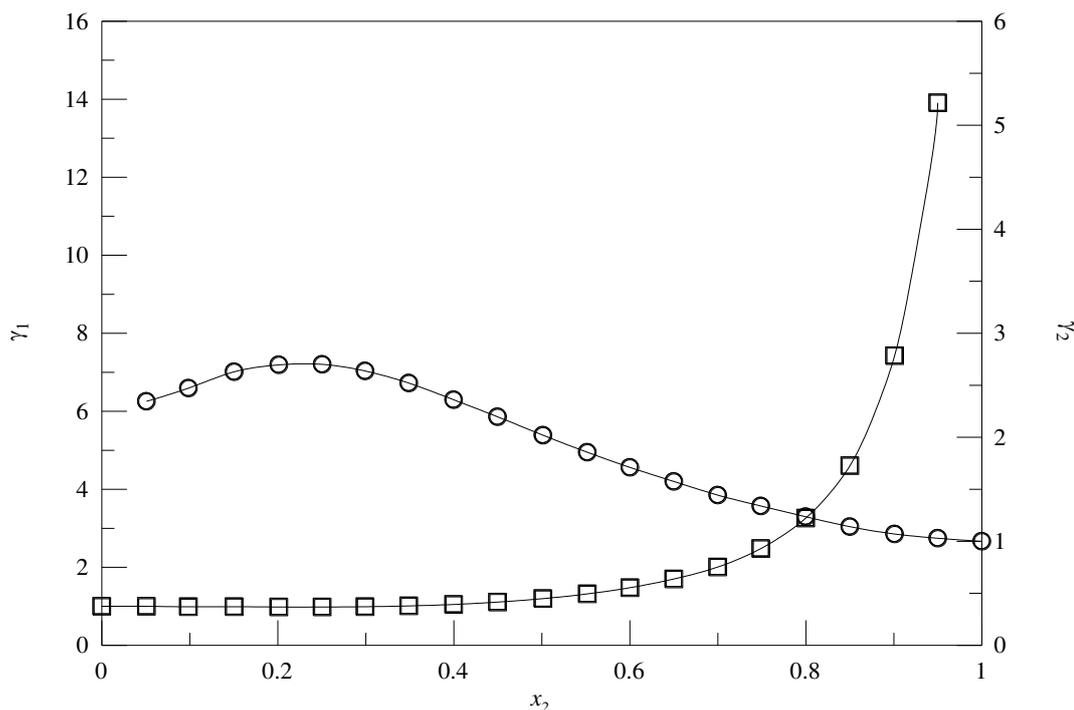


Figura 12.8 - Coeficientes de atividade para acetato de *n*-butilamônio (γ_1), \square , e para etanol (γ_2), \circ , calculada a partir da energia de Gibbs de ativação excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ acetato de *n*-butilamônio + $(1-x_1)$ etanol $\}$ a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica

A afirmação da relação $\Delta G^{*E} = \sigma \cdot \Delta G^E$, não é uma relação válida para toda composição, e sim, para apenas uma composição do sistema binário. Obter dados de coeficiente de atividade, a partir de dados de viscosidade e volume molar, oferece grande facilidade para as práticas em laboratório, em comparação à obtenção por meio de dados experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV). Contudo, para tal aplicação, deve-se obter os dados de ELV do sistema acetato de *n*-butilamônio com etanol e assim observar o comportamento da Energia de Gibbs de ativação excesso e da Energia de Gibbs excesso e, partir disso, verificar como elas se correlacionam.

Portanto, novas propostas de estudos podem ser desenvolvidas em busca da aplicação dos LIs em processos de separação, sendo necessário o conhecimento de coeficientes de atividade.

13 CONCLUSÕES

Os líquidos iônicos sintetizados neste trabalho, com exceção do metanoato de *n*-butilamônio e o acetato de *n*-butilamônio, são compostos cujas informações, como sínteses e/ou dados de propriedades termodinâmicas, não foram encontradas na literatura. Já o estudo espectroscópico de soluções binárias não foi encontrado para nenhum dos líquidos iônicos sintetizados.

A validade dos dados experimentais foi analisada pelas técnicas de caracterização e espectroscopia, mas é importante que os processos de síntese e secagem sejam cada vez mais aprimorados, uma vez que, para cada líquido iônico sintetizado, foi observada a necessidade de uma metodologia de secagem diferenciada.

Todos os líquidos iônicos foram sintetizados a partir da metodologia já desenvolvida por Alvarez (2010), mas para alguns deles o comportamento na síntese foi diferente. Por exemplo, foi observado experimentalmente que os LIs (metanoato de *n*-butilamônio e o acetato de *n*-butilamônio) no processo de síntese são mais exotérmicos do que os outros LIs, já que a reação apresentou um rápido aumento de temperatura proveniente da adição de ácido à amina, o que poderia gerar a degradação do LI formado. Assim, foi necessário estabelecer um tempo maior de síntese do que os outros LIs.

Para o processo de secagem, embora todos os LIs tenham sido submetidos ao mesmo tempo de secagem e temperatura, essa melhor condição de pressão e temperatura foram estabelecidas com base no butanoato de *n*-butilamônio, pois foi o primeiro LI a ser analisado por Karl-Fischer e que apresentou a menor quantidade de água em sua estrutura. Os outros líquidos iônicos também partiram dessa metodologia, mas por apresentarem estruturas moleculares diferentes, não foi possível obter as mesmas porcentagens de água.

Foram obtidos dados de grandezas termodinâmicas, como volume molar excesso, V_m^E , desvio da compressibilidade isentrópica, $\Delta\kappa_s$, desvio da viscosidade, $\Delta\eta$, e energia de Gibbs de ativação excesso, ΔG^{*E} . Esses dados foram correlacionados através de uma equação polinomial de Redlich-Kister, que obteve um melhor ajuste com cinco parâmetros do polinômio. Esses parâmetros também podem ser usados futuramente para obtenção de dados de outras propriedades termodinâmicas, como por exemplo, o volume parcial molar excesso à diluição infinita, sendo necessárias as derivadas parciais do polinômio de Redlich-Kister para o seu cálculo. As técnicas espectroscópicas usadas (RMN- H^1 , RMN- C^{13} e FTIR) contribuiram

para a análise conjunta dos dados de propriedades termodinâmicas e da influência de efeitos, como solvatação, polaridade, ligação-hidrogênio, entre outras.

Os dados de volume molar excesso v_m^E , desvio da compressibilidade isentrópica, $\Delta\kappa_S$, desvio da viscosidade, $\Delta\eta$, foram negativos para todos os sistemas e em todas as composições. Os valores negativos das grandezas termodinâmicas e os resultados do estudo espectroscópico sugerem que, para os sistemas estudados, os efeitos estruturais e as interações do tipo dispersão devem predominar sobre as interações específicas. Contudo, os valores negativos do v_m^E leva a acreditar a predominância dos efeitos estruturais nas soluções estudadas.

Os valores positivos de energia de Gibbs de ativação excesso devem ser decorrentes da predominância dos efeitos estruturais sobre os outros possíveis efeitos presentes nos sistemas estudados.

Os dados termodinâmicos obtidos neste trabalho contribuem não só para levantar informações para uma base de dados de propriedades físico-químicas dos componentes puros, mas também em soluções binárias. Além disso, entender o comportamento e os desvios dessas soluções binárias, como, por exemplo, as propriedades volumétricas, viscosimétricas e, conseqüentemente, a energia de Gibbs de ativação excesso ajuda a compreender o comportamento do escoamento do fluido, ou seja, ter conhecimento acerca da energia necessária para o mesmo escoar.

Como os LIs sintetizados são compostos higroscópicos, eles possuem potencial para serem aplicados como agentes de extração etanol-água, fazendo com que o composto (etanol) possa ser destilado como um material puro. Entre os LIs sintetizados, o propanoato de *n*-butilamônio e o acetato de *n*-butilamônio são sugeridos para o uso dessa possível aplicação, já que apresentam características como uma menor viscosidade, fator que determina a taxa de transferência de calor e massa no processo e afeta fortemente o bombeamento, a mistura e a agitação da operação. Esses LIs são considerados quimicamente estáveis, não reagem ou se decompõem em condições de operação, e apresentam um menor custo em matéria-prima, fator que também foi levado em consideração para a síntese.

A proposta de se obter líquidos iônicos através de síntese, caracterização, propriedades termodinâmicas, espectroscópicas, análise dos dados através da teoria de soluções e a possibilidade de futuras aplicações dos LIs na indústria foram apresentadas de forma satisfatória ao longo do estudo. Embora novas propostas na metodologia de síntese dos LIs possam ser desenvolvidas a partir daquelas estudadas neste trabalho, os objetivos propostos para o estudo foram alcançados.

14 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em continuidade a esse trabalho, sugere-se o estudo de outros métodos de secagem dos líquidos iônicos sintetizados, pois foi verificada a necessidade de melhora dos valores de umidade presentes em cada um dos líquidos iônicos, através de um estudo mais específico na variação de tempo e temperatura de secagem e pressão do vácuo, com o objetivo de obter uma metodologia específica de secagem para cada líquido iônico sintetizado.

Outra possibilidade seria dissolver o LI em um solvente em baixa ebulição e colocá-lo em peneiras moleculares extrassecas. Agentes de secagem química, com o metal potássio, cloreto de magnésio e sulfato de magnésio, podem ser bastante eficientes na remoção da água, porém é preciso considerar as impurezas que esses aditivos provavelmente deixarão no LI.

No que diz respeito aos parâmetros A_j do polinômio de Redlich-Kister, sugere-se o levantamento de dados de derivadas parciais para obtenção de valores de outras grandezas termodinâmicas, como por exemplo, os volumes parciais molares, os volumes parciais molares excesso, os volumes molares aparentes e os correspondentes volumes à diluição infinita.

Quanto aos sistemas estudados de LIs + álcoois, sugere-se o levantamento de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para a obtenção de dados de energia de Gibbs de ativação. Esses dados podem ser usados tanto para a obtenção de coeficientes de atividade quanto para obter o valor da constante que relaciona a energia Gibbs de ativação excesso e a energia de Gibbs de ativação. A partir desses dados, juntamente com os dados de propriedades termodinâmicas apresentadas neste trabalho, sugere-se a aplicação dos LIs em simulação do processo de extração etanol-água como forma de analisar a sua viabilidade na indústria de extração.

REFERÊNCIAS

AL-JIMAZ, A. S.; AL-KANDARY, J. A.; ABDUL-LATIF, A. H. M. Densities and viscosities for binary mixtures of phenetole with 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, and 1-decanol at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 218, n. 2, p. 247-260, Apr 2004. ISSN 0378-3812.

ALFARO, P. et al. Thermophysical properties of the binary mixtures (1,8-cineole+1-alkanol) at T = (298.15 and 313.15) K and at atmospheric pressure. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 2, p. 291-303, Feb 2010. ISSN 0021-9614.

ALVAREZ, V. H. **Termodinâmica e aplicações de líquidos iônicos**. 2010. (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química, Campinas.

ARCE, A.; SOTO, A. Physical and excess properties of binary and ternary mixtures of 1,1-dimethylethoxy-butane, methanol, ethanol and water at 298.15 K. **Thermochimica Acta**, v. 435, n. 2, p. 197-201, Sep 2005. ISSN 0040-6031. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000231783900012 >.

BESBES, R.; OUERFELLI, N.; LATROUS, H. Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of 1,4 dioxane with water at T=298.15 K. **Journal of Molecular Liquids**, v. 145, n. 1, p. 1-4, Mar 2009. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000264508800001 >.

BICAK, N. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. **Journal of Molecular Liquids**, v. 116, n. 1, p. 15-18, Jan 2005. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000225246500003 >.

BITTENCOURT, S. S. **Estudo Experimental e Modelagem de Propriedades Volumétricas de Soluções Líquidas Binárias Contendo Acetonitrila + Aminas a Diferentes Temperaturas e à Pressão Atmosférica**. 2011. (Dissertação de Mestrado). Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros.

BITTENCOURT, S. S. et al. Thermodynamic and spectroscopic properties of binary mixtures of n-butylammonium butanoate ionic liquid with alcohols at T = (293.15-313.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 105, p. 238-252, Feb 2017. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000390495700029 >.

BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. **Aiche Journal**, v. 47, n. 11, p. 2384-2389, Nov 2001. ISSN 0001-1541. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000172159400001 >.

CALVAR, N. et al. Acoustic, volumetric and osmotic properties of binary mixtures containing the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide mixed with primary and secondary alcohols. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 50, p. 19-29, Jul 2012. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000301953200004 >.

CANOSA, J.; RODRIGUEZ, A.; TOJO, J. Binary mixture properties of diethyl ether with alcohols and alkanes from 288.15 K to 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 156, n. 1-2, p. 57-71, Mar 1999. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000079709400006 >.

CAO, W. H. et al. SIMULTANEOUS CORRELATION OF VISCOSITY AND VAPOR-LIQUID-EQUILIBRIUM DATA. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 9, p. 2077-2087, Sep 1993. ISSN 0888-5885. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1993LW54200033 >.

CARVALHO, P. J. et al. High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, n. 2, p. 99-107, Mar 2009. ISSN 0896-8446. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000264250800001 >.

CHAVEZ-ISLAS, L. M.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; FLORES-TLACUAHUAC, A. Optimal Molecular Design of Ionic Liquids for High-Purity Bioethanol Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 9, p. 5153-5168, May 2011. ISSN 0888-5885. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000289764000025 >.

CHEN, F. C. et al. Density, viscosity, speed of sound, excess property and bulk modulus of binary mixtures of gamma-butyrolactone with acetonitrile, dimethyl carbonate, and tetrahydrofuran at temperatures (293.15 to 333.15) K. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 683-692, Sep 2015. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000359958500087 >.

CHEN, J. Y.; CHEN, L. X.; XU, Y. J. Properties of pure 1,1,3,3-tetramethylguanidine imidazole ionic liquid and its binary mixtures with alcohols at T = (293.15 to 313.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 88, p. 110-120, Sep 2015. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000355153800015 >.

CHIRICO, R. D. et al. Improvement of Quality in Publication of Experimental Thermophysical Property Data: Challenges, Assessment Tools, Global Implementation, and Online Support. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 58, n. 10, p. 2699-2716, Oct 2013. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000326367300001 >.

CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. São Paulo: Edusp, 2004.

DAVIS, J. H.; FOX, P. A. From curiosities to commodities: ionic liquids begin the transition. **Chemical Communications**, n. 11, p. 1209-1212, 2003. ISSN 1359-7345. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000182931700001 >.

DEENADAYALU, N.; BAHADUR, I.; HOFMAN, T. Volumetric Properties for (Ionic Liquid plus Methanol or Ethanol or 1-Propanol + Nitromethane) at 298.15 K and Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 4, p. 1682-1686, Apr 2011. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000289403300128 >.

DENG, Y. et al. Volumetric properties and enthalpies of solution of alcohols $C_kH_{2k+1}OH$ ($k=1, 2, 6$) in 1-methyl-3-alkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide $\{C(1)C(n)Im$

NTf2 n=2, 4, 6, 8, 10} ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 11, p. 1708-1718, Nov 2011. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000294037600019 >.

DOCHERTY, K. M.; DIXON, J. K.; KULPA, C. F. Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community. **Biodegradation**, v. 18, n. 4, p. 481-493, Aug 2007. ISSN 0923-9820. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000247929200009 >.

DSA 5000 M Brochure.

EARLE, M. J. et al. The distillation and volatility of ionic liquids. **Nature**, v. 439, n. 7078, p. 831-834, Feb 2006. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000235333600046 >.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1391-1398, Jul 2000. ISSN 0033-4545. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000165247200021 >.

ESTRADA ALEXANDERS, A. F.; TRUSLER, J. P. M.; ZARARI, M. P. DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES FROM THE SPEED OF SOUND. **International Journal of Thermophysics**, v. 16, n. 3, p. 663-673, May 1995. ISSN 0195-928X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1995RE47900008 >.

FRADE, R. F. M.; AFONSO, C. A. M. Impact of ionic liquids in environment and humans: An overview. **Human & Experimental Toxicology**, v. 29, n. 12, p. 1038-1054, Dec 2010. ISSN 0960-3271. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000284762600011 >.

GARCIA-MARDONES, M. et al. Thermodynamic study of binary mixtures containing 1-butylpyridinium tetrafluoroborate and methanol, or ethanol. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 12, p. 1500-1505, Dec 2010. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000282709400013 >.

GARCIA-MIAJA, G.; TRONCOSO, J.; ROMANI, L. Excess properties for binary systems ionic liquid plus ethanol: Experimental results and theoretical description using the ERAS model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 274, n. 1-2, p. 59-67, Dec 2008. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000261566000009 >.

GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. P. Estimation of speed of sound of ionic liquids using surface tensions and densities: A volume based approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 267, n. 2, p. 188-192, May 2008. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000256174400013 >.

GERHARTZ, W.; ULLMANN, F. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. VCH, 2011.

GOFF, M. J. et al. Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 81, n. 4, p. 415-420, Apr 2004. ISSN 0003-021X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000221402200015 >.

GOMEZ, E. et al. Effect of the temperature on the physical properties of pure 1-propyl 3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and characterization of its binary mixtures with alcohols. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 45, n. 1, p. 9-15, Feb 2012. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000297830800002 >.

GONZALEZ, B. et al. Synthesis and Physical Properties of 1-Ethylpyridinium Ethylsulfate and its Binary Mixtures with Ethanol and 1-Propanol at Several Temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 4, p. 1353-1358, Apr 2009. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000265073600030 >.

GONZALEZ, E. J.; DOMINGUEZ, A.; MACEDO, E. A. Excess properties of binary mixtures containing 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid and polar organic compounds. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 47, p. 300-311, Apr 2012. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000299039100041 >.

GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic ionic liquids: Properties and applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 1, p. 206-237, Jan 2008. ISSN 0009-2665. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000252257800005 >.

GREAVES, T. L. et al. Protic ionic liquids: Solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 45, p. 22479-22487, Nov 2006. ISSN 1520-6106. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000241905700028 >.

GRUNBERG, L.; NISSAN, A. H. Mixture Law for Viscosity. **Nature**, p. 799, 1949.

GUGGENHEIM, E. A. **Thermodynamics**. Amsterdam: North-Holland: Publishing Company, 1967.

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement; International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland: This Guide was prepared by ISO Technical Advisory Group 4 (TAG 4) Working Group 3 (WG 3). ISO/TAG 4 has as its sponsors the BIPM IEC, IFCC (International Federation of Clinical Chemistry), ISO IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics), and OIML. Although the individual members of WG 3 were nominated by the BIPM, IEC, ISO, or OIML, the Guide is published by ISO in the name of all seven organizations., 1993.

HASAN, M. et al. Densities, viscosities, speed of sound, and IR spectroscopic studies of binary mixtures of tert-butyl acetate with benzene, methylbenzene, and ethylbenzene at T = (298.15 and 308.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 9, p. 1389-1394, Sep 2011. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000292227800014 >.

HOGA, H. E.; TORRES, R. B. Volumetric and viscometric properties of binary mixtures of {methyl tert-butyl ether (MTBE) plus alcohol} at several temperatures and p=0.1 MPa: Experimental results and application of the ERAS model. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 8, p. 1104-1134, Aug 2011. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000291522900002 >.

JIANG, H. C. et al. Volumetric and surface properties of pure ionic liquid n-octyl-pyridinium nitrate and its binary mixture with alcohol. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 47, p. 203-208, Apr 2012. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000299039100028 >.

KING, A. W. T. et al. Distillable Acid-Base Conjugate Ionic Liquids for Cellulose Dissolution and Processing. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 50, n. 28, p. 6301-6305, 2011. ISSN 1433-7851. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000292642600016 >.

KIRCHNER, B. **Ionic Liquids**. Leipzig, Germany: 2009.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 2005. Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

KREHER, U. P. et al. Self-associated, "distillable" ionic media. **Molecules**, v. 9, n. 6, p. 387-393, Jun 2004. ISSN 1420-3049. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000221935300002 >.

KULHAVY, J. et al. Influence of temperature on thermodynamics of protic ionic liquid 2-hydroxy diethylammonium dilactate (2-HDEAL) + short hydroxylic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p. 92-106, Jan 2016. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000369462300014 >.

KURNIA, K. A.; IBRAHIM, M.; MUTALIB, A. Densities and Viscosities of Binary Mixture of the Ionic Liquid Bis(2-hydroxyethyl)ammonium Propionate with Methanol, Ethanol, and 1-Propanol at T = (293.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K and at P=0.1 MPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 1, p. 79-83, Jan 2011. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000286090400017 >.

KURNIA, K. A. et al. Densities, refractive indices and excess molar volumes for binary mixtures of protic ionic liquids with methanol at T=293.15 to 313.15 K. **Journal of Molecular Liquids**, v. 159, n. 3, p. 211-219, Apr 2011. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000289177400007 >.

LEE, L. S.; LEE, Y. S. The application of the equations of state incorporated with mixing rules for viscosity estimations of binary mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 181, n. 1-2, p. 47-58, May 2001. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000169099600004 >.

LI, X. X. et al. Density, viscosity, and excess properties of the binary mixture of diethylene glycol monomethyl ether plus water at T = (293.15,303.15,313.15,323.15,333.15) K under atmospheric pressure. **Journal of Molecular Liquids**, v. 148, n. 2-3, p. 73-76, Sep 2009. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000269760000004 >.

LU, X. X. et al. Densities and Viscosities of Binary Mixtures of 2-Ethyl-1,1,3,3-tetramethylguanidinium Ionic Liquids with Ethanol and 1-Propanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 9, p. 2618-2628, Sep 2015. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000361253500011 >.

MATKOWSKA, D.; HOFMAN, T. Volumetric properties of the ionic liquids: C(6)mim MeSO₄, C(6)mim EtSO₄, C(4)mim EtSO₄ and their mixtures with methanol or ethanol. **Journal of Molecular Liquids**, v. 177, p. 301-305, Jan 2013. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000313759700045 >.

MCATEE, Z. P.; HEITZ, M. P. Density, viscosity and excess properties in the trihexyltetradecylphosphonium chloride ionic liquid/methanol cosolvent system. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 93, p. 34-44, Feb 2016. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000366078900005 >.

MILLER, A. R. **Fluidized bed reactor for solvent free polymerization of olefins - to polymers with low noncorrosive catalyst residues**: Union Carbide Corp (Unic-C), 1977.

MISSEN, R. W. Use of Term Excess Function. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 8, n. 1, p. 81, 1969.

MOHAMMAD, A.; INAMUDDIN. **Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids**. Berlin: Springer, 2012.

MORAVKOVA, L. et al. Volumetric behavior of the ternary system (methyl tert-butyl ether plus methylbenzene + butan-1-ol) and its binary sub-system (methyl tert-butyl ether + butan-1-ol) within the temperature range (298.15 to 328.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 90, p. 59-70, Nov 2015. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000359308800009 >.

NETO, J. C. D. et al. Synthesis and characterization of new low-cost ILs based on butylammonium cation and application to lignocellulose hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 143, p. 279-287, Jun 2016. ISSN 0144-8617. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000373828300035 >.

PAL, A.; KUMAR, B. Volumetric, acoustic and spectroscopic studies for binary mixtures of ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) with alkoxyalkanols at T = (288.15 to 318.15) K. **Journal of Molecular Liquids**, v. 163, n. 3, p. 128-134, Oct 2011. ISSN 0167-7322.

_____. Densities, speeds of sound and H-1 NMR spectroscopic studies for binary mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with ethylene glycol monomethyl ether at temperature from T = (288.15-318.15) K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 334, p. 157-165, Nov 2012. ISSN 0378-3812.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. Stamford: Cengage Learning, 2010.

PEREIRO, A. B.; RODRIGUEZ, A. Study on the phase behaviour and thermodynamic properties of ionic liquids containing imidazolium cation with ethanol at several temperatures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, n. 6, p. 978-989, Jun 2007. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000247431400015 >.

QIAN, W. et al. Properties of pure 1-methylimidazolium acetate ionic liquid and its binary mixtures with alcohols. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 49, p. 87-94, Jun 2012. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000301130000012 >.

RAJASEKAR, J.; NAIDU, P. R. Speed of sound of 1,3-dichlorobenzene plus methyl ethyl ketone plus 1-alkanols at 303.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 41, n. 3, p. 373-375, May-Jun 1996. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1996UL08600002 >.

REDLICH, O.; KISTER, A. T. THERMODYNAMICS OF NONELECTROLYTE SOLUTIONS - X-Y-T RELATIONS IN A BINARY SYSTEM. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 341-345, 1948. ISSN 0019-7866. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1948UP62300040 >.

REQUEJO, P. F. et al. Effect of the temperature on the physical properties of the pure ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium methylsulfate and characterization of its binary mixtures with alcohols. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 74, p. 193-200, Jul 2014. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000335904400024 >.

RIBEIRO, A. F. et al. Excess molar enthalpy, density, and speed of sound for the mixtures beta-pinene plus 1- or 2-pentanol at (283.15, 298.15, and 313.15) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, n. 5, p. 1846-1851, Sep 2006. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000240496200064 >.

RILO, E.; VAREA, L. M.; CABEZA, O. Density and Derived Thermodynamic Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Alkyl Sulfate Ionic Liquid Binary Mixtures with Water and with Ethanol from 288 K to 318 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, n. 8, p. 2136-2142, Aug 2012. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000307264200007 >.

SALINAS, R. et al. Density, Speed of Sound, Viscosity, and Excess Properties of Binary Mixtures Formed by Ethanol and Bis(trifluorosulfonyl)imide-Based Ionic Liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 3, p. 525-540, Mar 2015. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000351186600010 >.

SASTRY, N. V.; PATEL, S. R. Densities, viscosities, sound speeds, and excess properties of binary mixtures of methyl methacrylate with alkoxyethanols and 1-alcohols at 298.15 and 308.15 K. **International Journal of Thermophysics**, v. 21, n. 5, p. 1153-1174, Sep 2000. ISSN 0195-928X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000165706900010 >.

SCATCHARD, G. Equilibria in non-electrolyte solutions in relation to the vapor pressures and densities of the components. **Chemical Reviews**, v. 8, n. 2, p. 321-333, 1931.

_____. Change of volume on mixing and the equations for non-electrolyte mixtures. **Transactions of the Faraday Society**, v. 33, p. 160-166, 1937.

SCATCHARD, G.; HAMER, W. J. The application of equations for the chemical potentials to partially miscible solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, p. 1805-1809, 1935.

SCATCHARD, G.; RAYMOND, C. L. Vapor-liquid equilibrium. II. Chloroform-ethanol mixtures at 35, 45 and 55° C. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 1278-1287, 1938.

SILVEIRA JUNIOR, N. **Desenvolvimento de ferramenta de cálculo termodinâmico usando o modelo PC-SAFT**. 2008. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 8th Edition. New York: Wiley, 2005.

SINGH, S.; AZNAR, M.; DEENADAYALU, N. Densities, speeds of sound, and refractive indices for binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulphate ionic liquid with alcohols at $T = (298.15, 303.15, 308.15, \text{ and } 313.15) \text{ K}$. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 57, p. 238-247, Feb 2013. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000311429700033 >.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Cengage Learning, 2014.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.

SPAN, R. **Multiparameter equations of state - An accurate source of thermodynamic property data**. New York: Springer, 2000.

SVM 3000 Brochure.

TERRON, L. R. **Termodinâmica Química Aplicada**. 1ª ed. Barueri: Manole, 2009.

THI, P. T. P.; CHO, C. W.; YUN, Y. S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 352-372, Jan 2010. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000275353900002 >.

TORIMOTO, T. et al. New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. **Advanced Materials**, v. 22, n. 11, p. 1196-1221, Mar 2010. ISSN 0935-9648. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000276056500004 >.

TORRES, R. B. **Efeito da hidratação hidrofóbica e da interação hidrofóbica sobre o volume molar em excesso de soluções líquidas binárias de água-alcool a diferentes temperaturas a pressão atmosférica : estudo experimental e modelagem**. 2004. (Tese de Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química, Campinas.

TRESZCZANOWICZ, A. J.; TRESZCZANOWICZ, T.; BENSON, G. C. REVIEW OF EXPERIMENTAL AND RECOMMENDED DATA FOR THE EXCESS MOLAR VOLUMES OF 1-ALKANOL+N-ALKANE BINARY-MIXTURES. **Fluid Phase Equilibria**, v. 89, n. 1, p. 31-56, Aug 1993. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1993LW64200004 >.

TRUSLER, J. P. M. **Physical Acoustic and Metrology of Fluids**. Bristol: Adam Hilger, 1991.

VASANTHAKUMAR, A. et al. Synthesis, characterization and thermophysical properties of ionic liquid N-methyl-N-(2',3'-epoxypropyl)-2-oxopyrrolidinium chloride and its binary

mixtures with water or ethanol at different temperatures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 685-693, 2016.

VERCHER, E. et al. Volumetric properties, viscosities and refractive indices of binary liquid mixtures of tetrafluoroborate-based ionic liquids with methanol at several temperatures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 90, p. 174-184, Nov 2015. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000359308800023 >.

VISWANATH, D. S. et al. **VISCOSITY OF LIQUIDS: Theory, estimation, experiments and data**. Springer, 2007.

WANG, J. Y. et al. Thermophysical properties of pure 1-ethyl-3-methylimidazolium methylsulphate and its binary mixtures with alcohols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 305, n. 2, p. 114-120, Jun 2011. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000292586300004 >.

WASSERSCHIED, P.; GERHARD, D.; ARLT, W. Ionic liquids as operating fluids in high pressure applications. **Chemical Engineering & Technology**, v. 30, n. 11, p. 1475-1480, Nov 2007. ISSN 0930-7516.

WEI, I. C.; ROWLEY, R. L. Binary-liquid mixture viscosities and densities. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 29, n. 3, p. 332-335, 1984. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1984TA66700032 >.

WEIRONG, J.I.; LEMPE D.A. Calculation of Viscosities of Liquid Mixtures Using Eyring's Theory in Combination with Cubic Equations of State. **Chinese J. Chem. Eng.**, v. 14(6), p.770-779,2006.

WELTON, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 8, p. 2071-2083, Aug 1999. ISSN 0009-2665. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000082107800002 >.

WHITE, F. M. **Viscous Fluid Flow**. 2^a ed. Nova York: McGraw-Hill Education, 1991.

WU, D. T. PREDICTION OF VISCOSITIES OF LIQUID-MIXTURES BY A GROUP CONTRIBUTION METHOD. **Fluid Phase Equilibria**, v. 30, p. 149-156, Oct 1986. ISSN 0378-3812. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1986E355900015 >.

XU, Y. J. et al. Properties of pure n-butylammonium nitrate ionic liquid and its binary mixtures of with alcohols at T = (293.15 to 313.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 449-459, Mar 2013. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000313715800054 >.

_____. Density, Viscosity, and Refractive Index Properties for the Binary Mixtures of n-Butylammonium Acetate Ionic Liquid plus Alkanols at Several Temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, n. 2, p. 298-308, Feb 2012. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000299985000010 >.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; TOHIDIFAR, N. Vapor-liquid equilibria, density, speed of sound, and viscosity for the system poly(ethylene glycol) 400+ethanol at different

temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 3, p. 785-793, Mar 2008. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000254008900031 >.

ZHANG, Z. B. et al. Densities and Viscosities of Binary Mixtures Containing 1,3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphate and Alcohols. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 59, n. 8, p. 2377-2388, Aug 2014. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000340442000005 >.

ZHOU, Q. et al. Density and Excess Molar Volume for Binary Mixtures of Naphthenic Acid Ionic Liquids and Ethanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 3, p. 1105-1108, Mar 2010. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000275328000005 >.

ZHU, X. et al. Prediction among spectra data of H-1 NMR, Raman and IR in aqueous solutions of ionic liquid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 190, p. 174-177, Feb 2014. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000349277700026 >.

APÊNDICE A

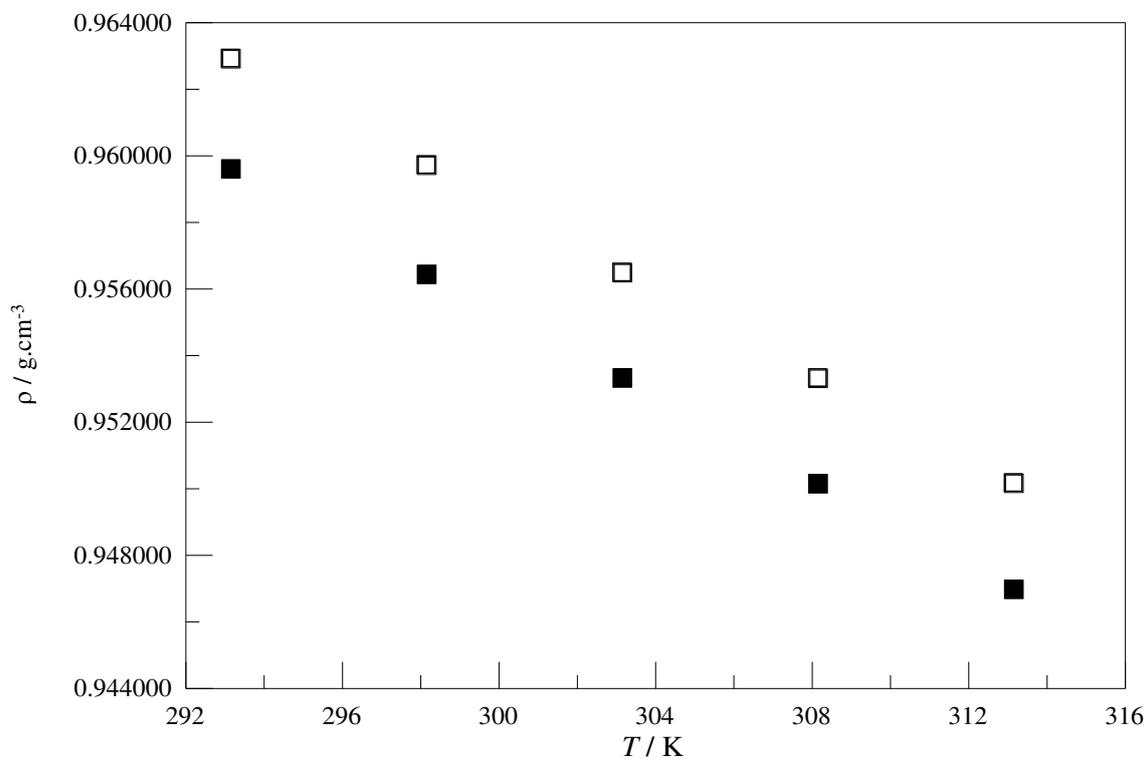


Figura A 1– Densidade em função da composição para o líquido iônico acetato *n*-butilamônio a T= 298,15K. Dados experimentais Bittencourt (2017): □ e Xu et. al (2012): ■.

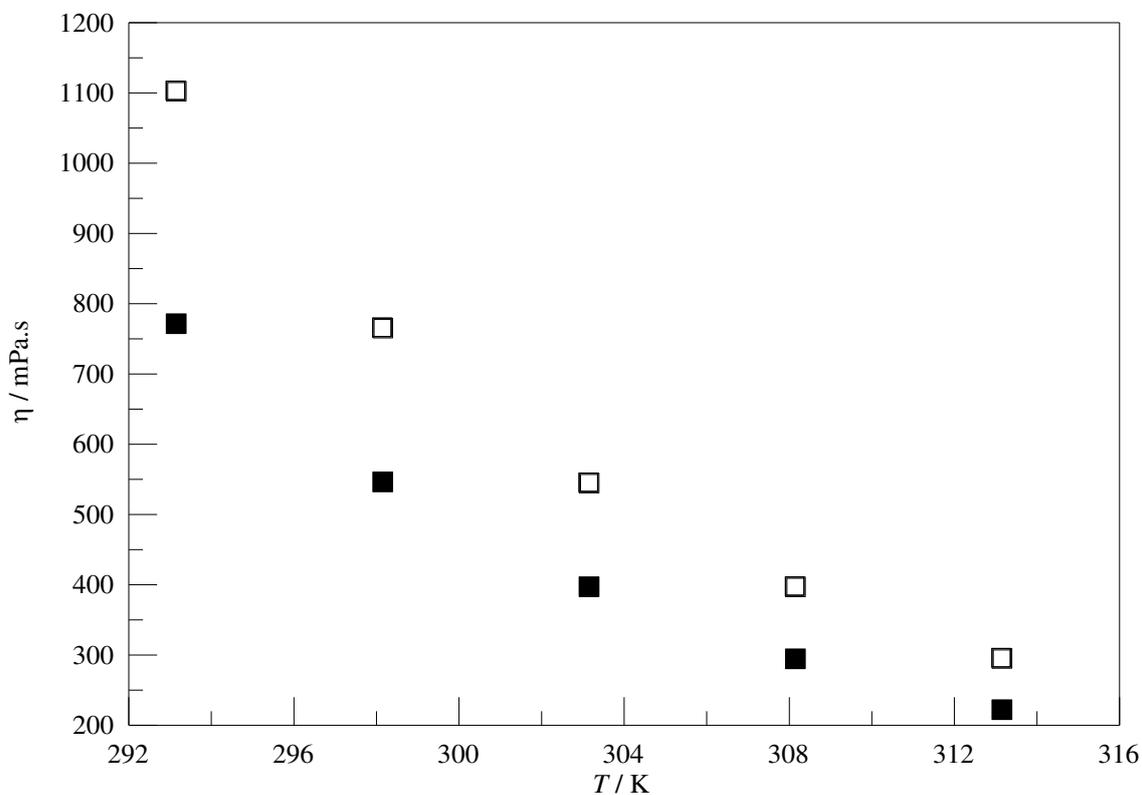


Figura A 2 – Viscosidade em função da composição para o líquido iônico acetato *n*-butilamônio a T= 298,15K. Dados experimentais Bittencourt *et al* (2017): □ e Xu et. al (2012): ■.

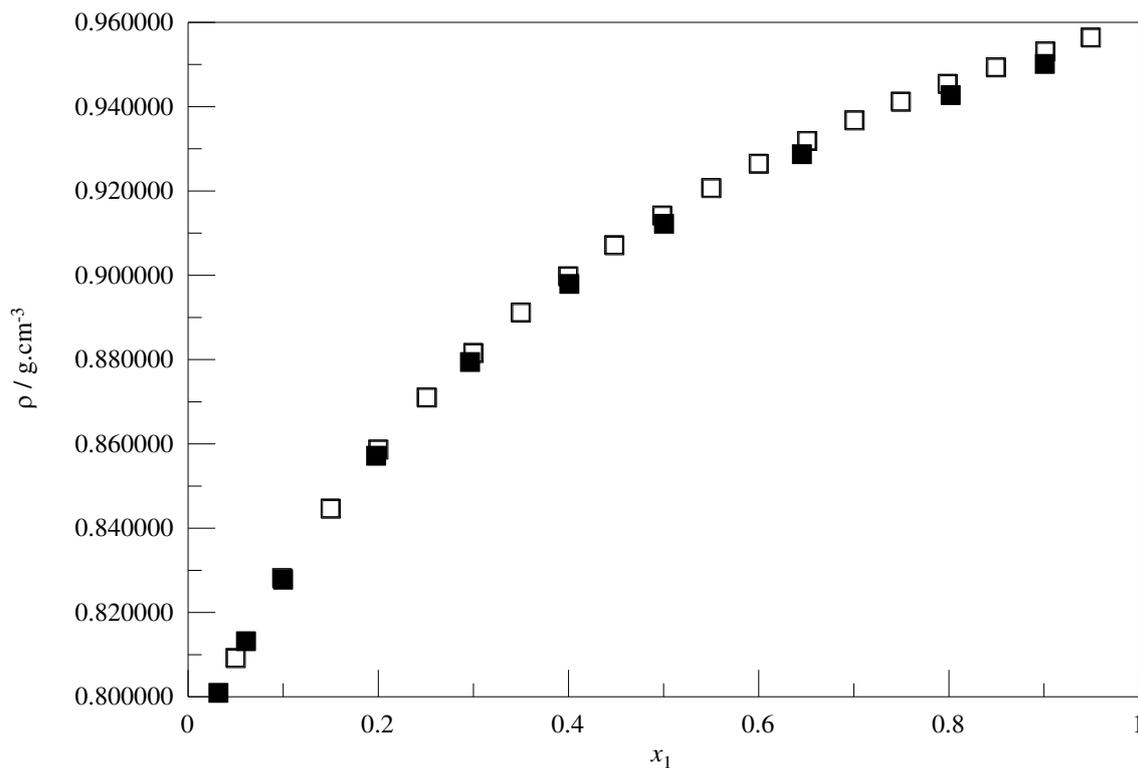


Figura A 3 – Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ acetato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15\text{K}$. Dados experimentais Bittencourt *et al* (2017): \square e Xu *et. al* (2012): \blacksquare .

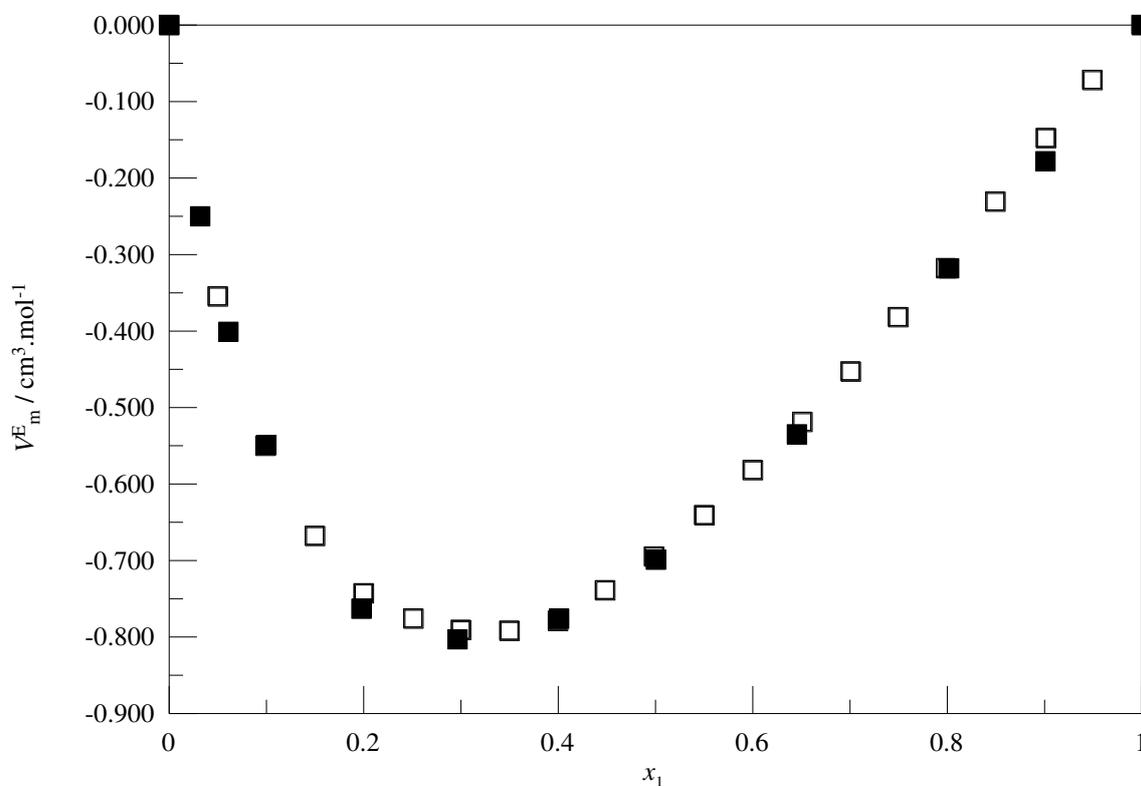


Figura A 4 – Volume molar excesso em função da composição para o sistema $\{x_1$ acetato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15\text{K}$. Dados experimentais Bittencourt *et al* (2017): \square e Xu *et. al* (2012): \blacksquare .

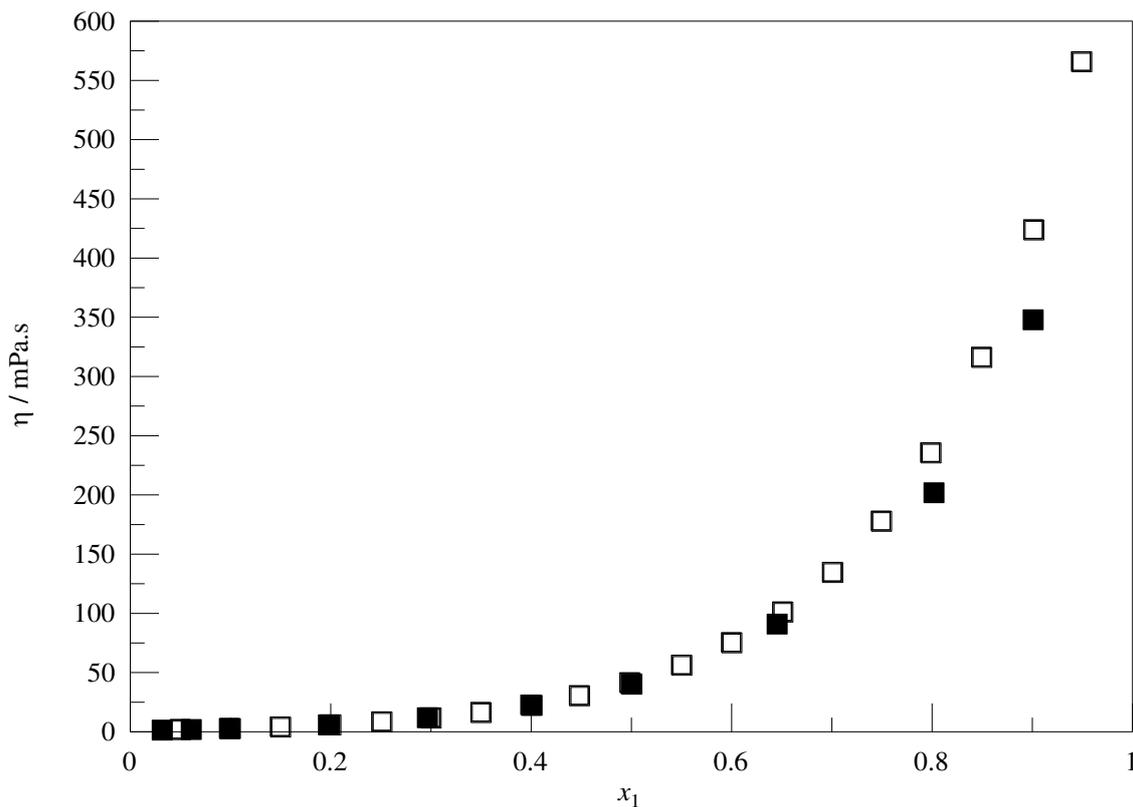


Figura A 5 – Viscosidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ acetato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15K$. Dados experimentais Bittencourt *et al* (2017): \square e Xu *et. al* (2012): \blacksquare .

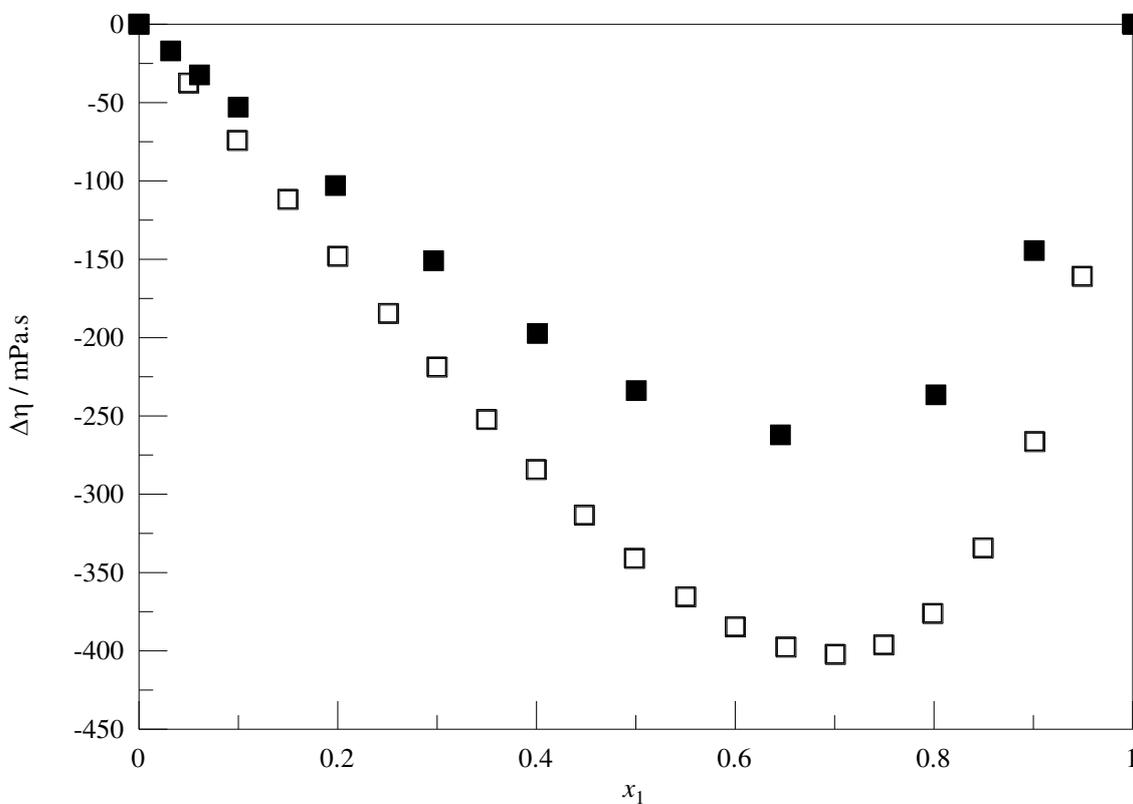
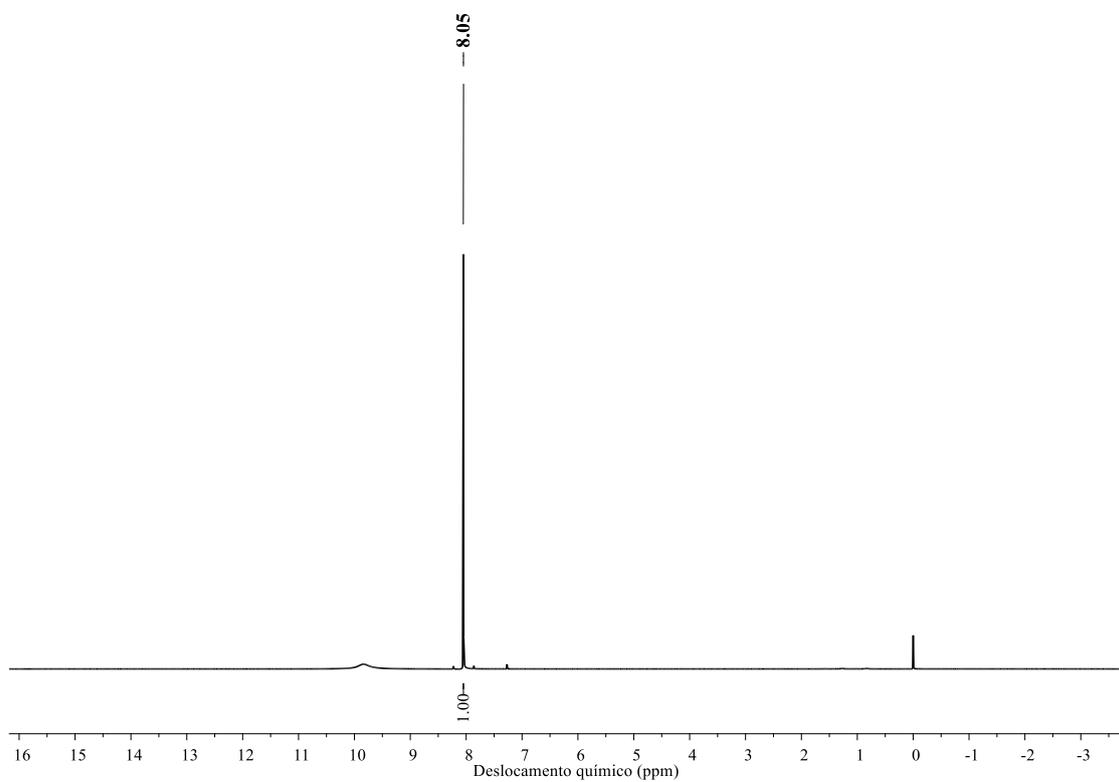
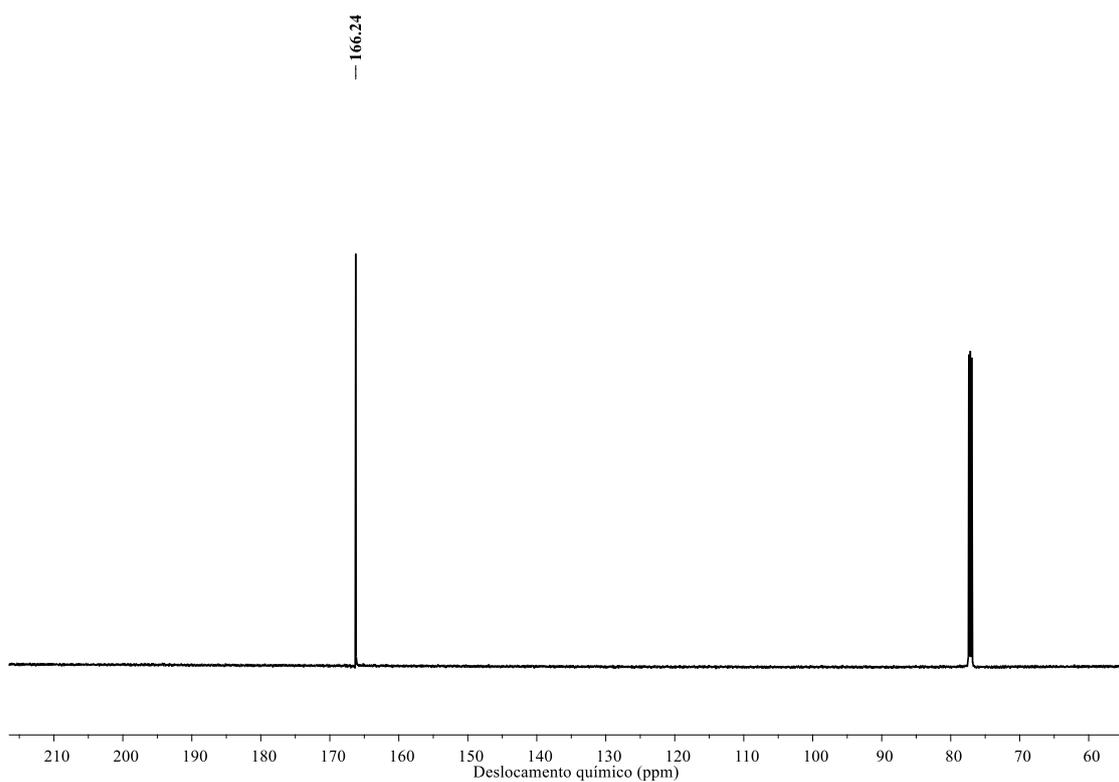
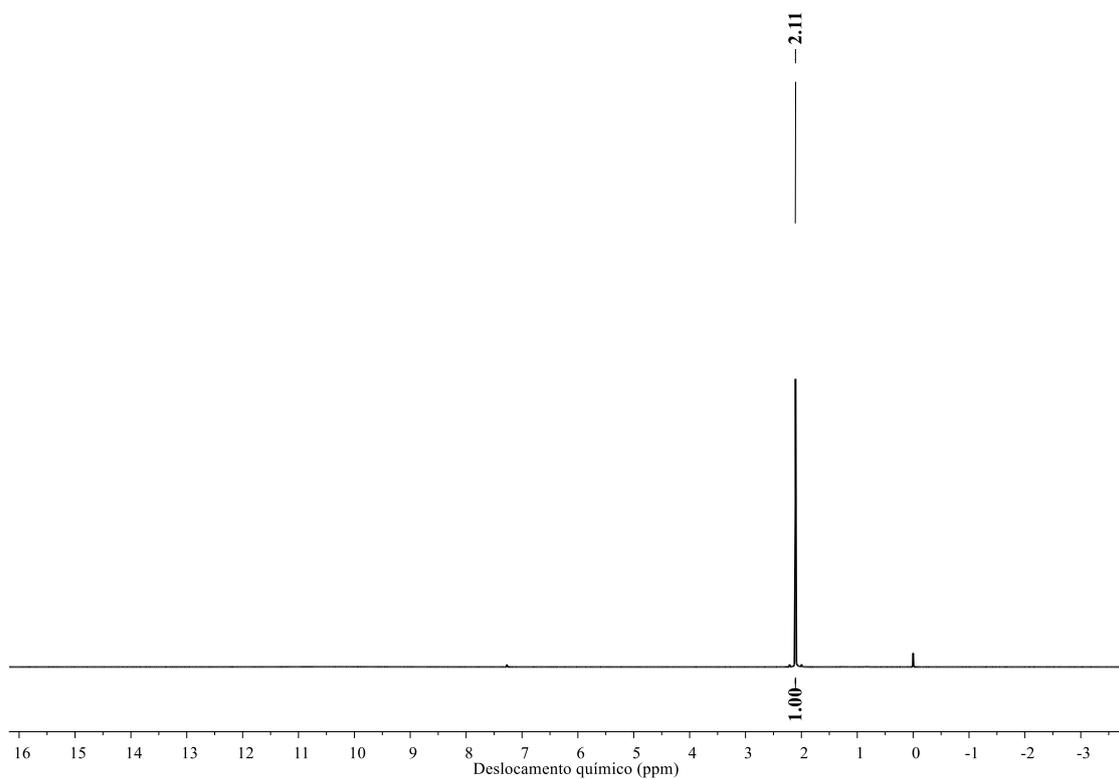
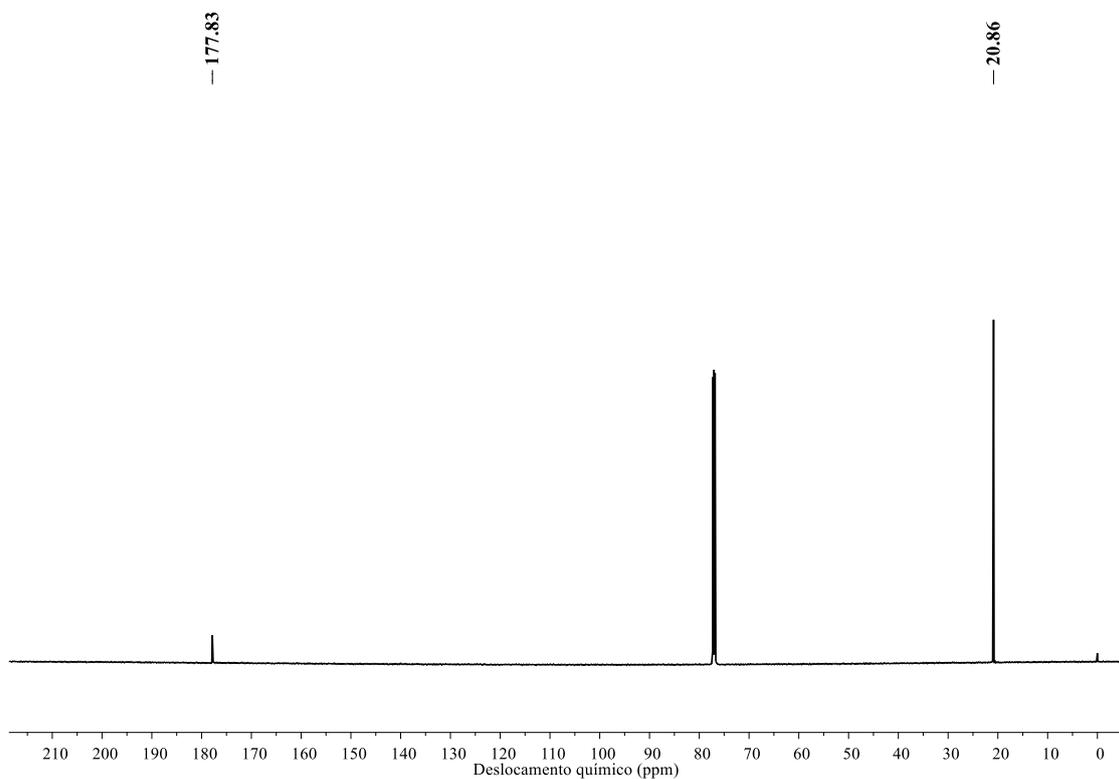
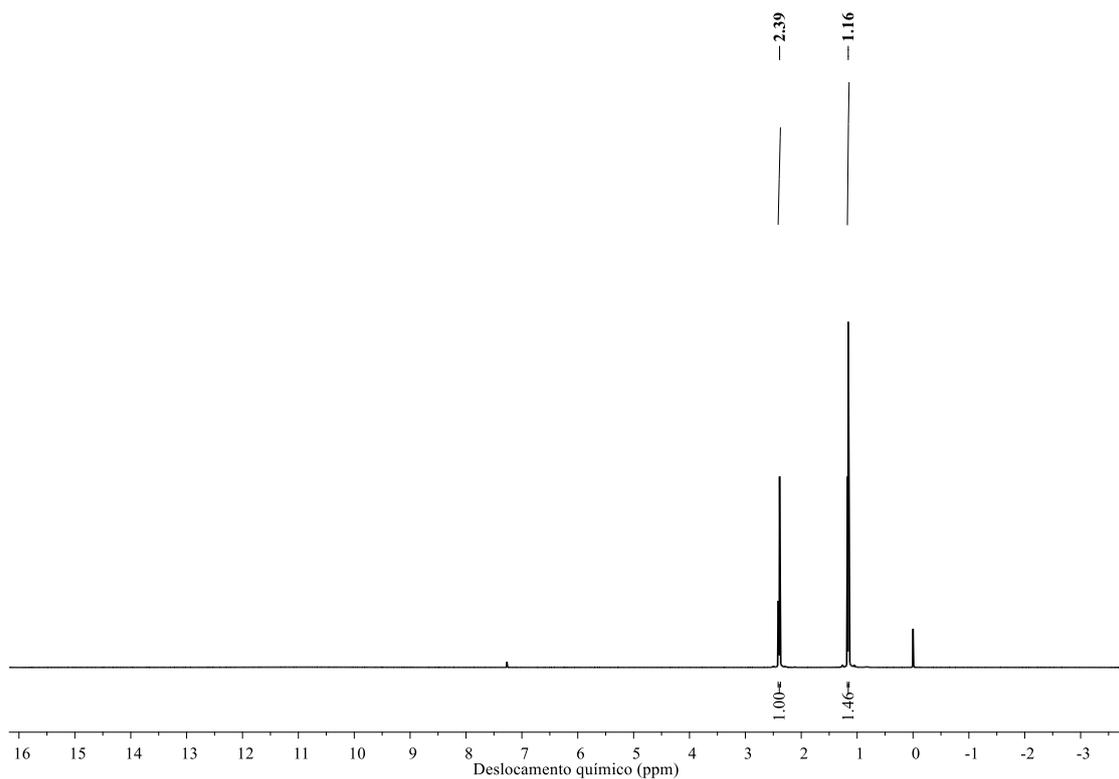
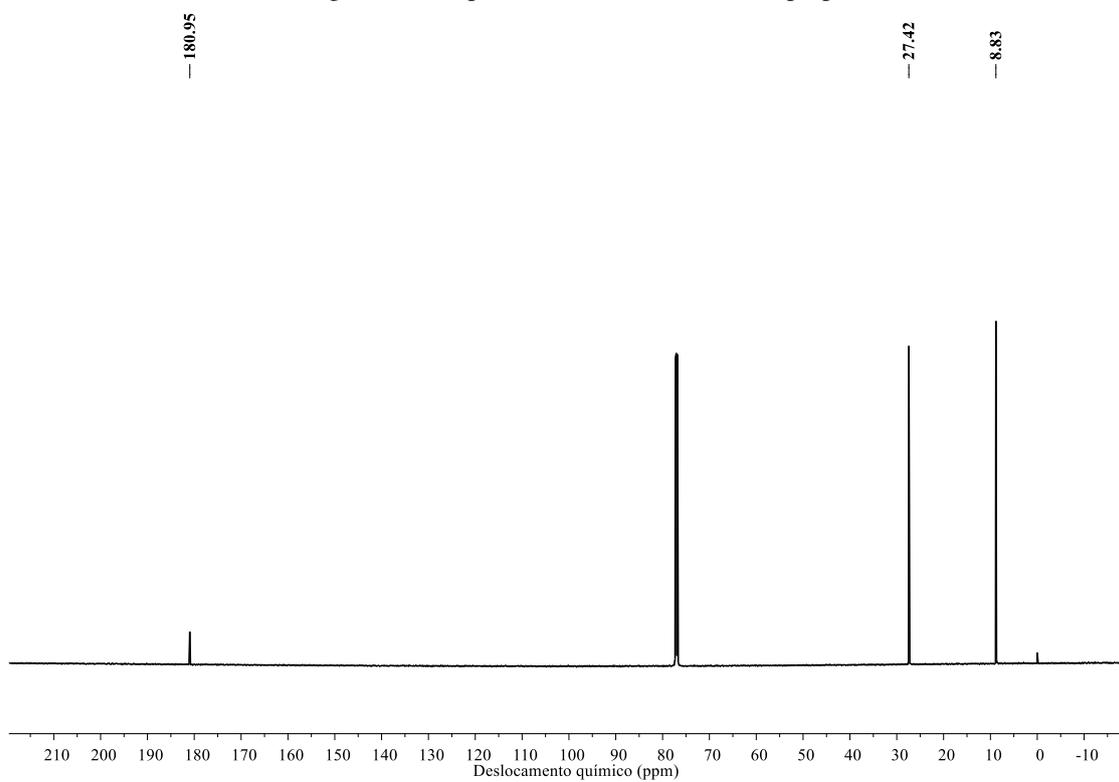


Figura A 6 – Desvio da viscosidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ acetato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15K$. Dados experimentais Bittencourt (2017): \square e Xu *et. al* (2012): \blacksquare .

APÊNDICE B

Figura B1 – Espectros de RMN- H^1 do ácido metanóicoFigura B2 – Espectros de RMN- C^{13} do ácido metanóico

Figura B3 – Espectros de RMN- H^1 do ácido acéticoFigura B4 – Espectros de RMN- C^{13} do ácido acético

Figura B5 – Espectros de RMN- H^1 do ácido propanóicoFigura B6 – Espectros de RMN- C^{13} do ácido propanóico

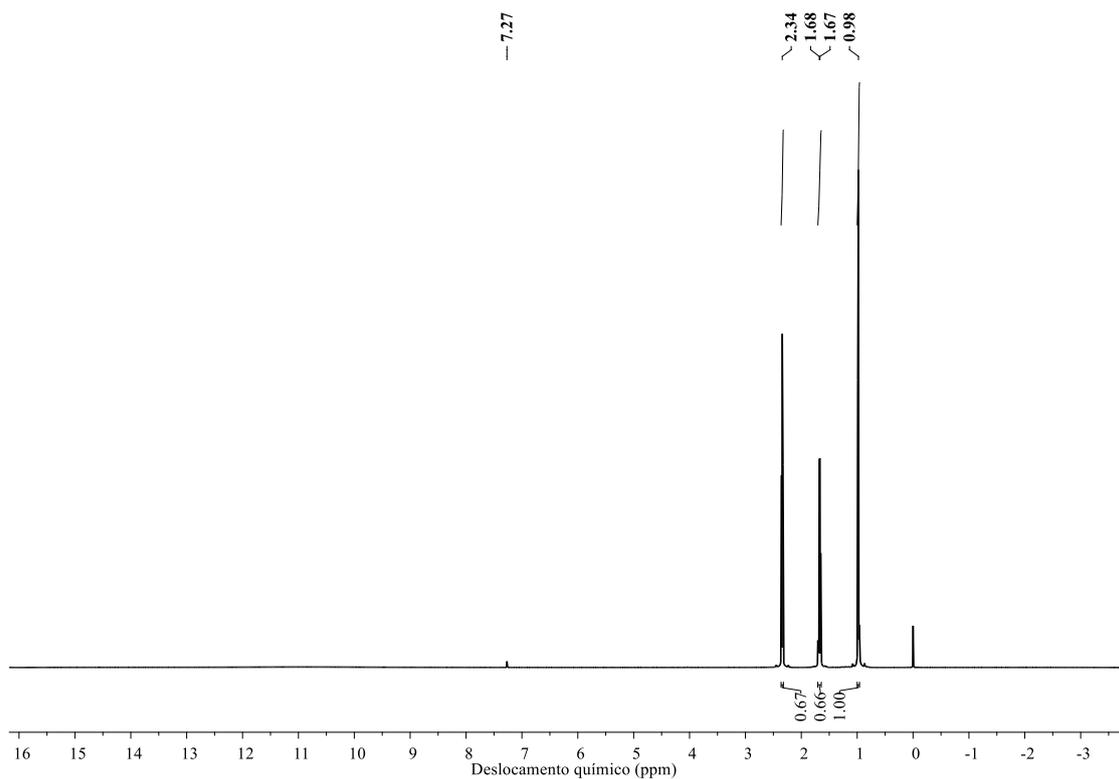


Figura B7 – Espectros de RMN- H^1 do ácido butanóico

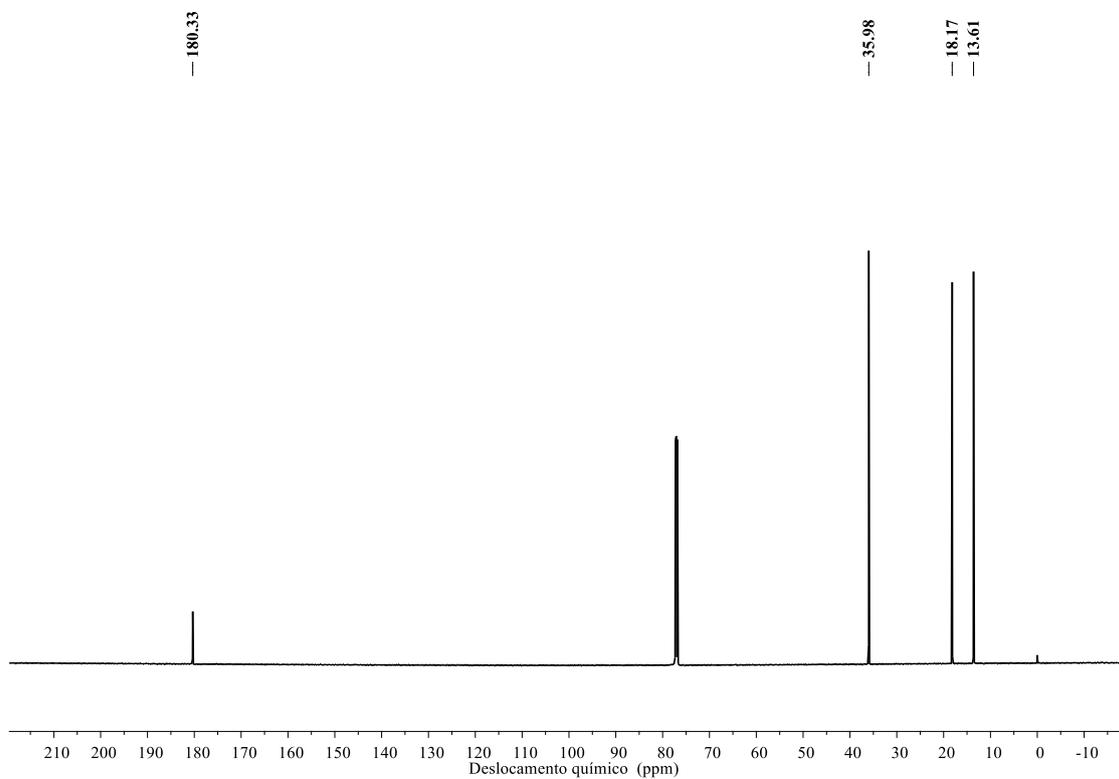


Figura B8 – Espectros de RMN- C^{13} do ácido butanóico

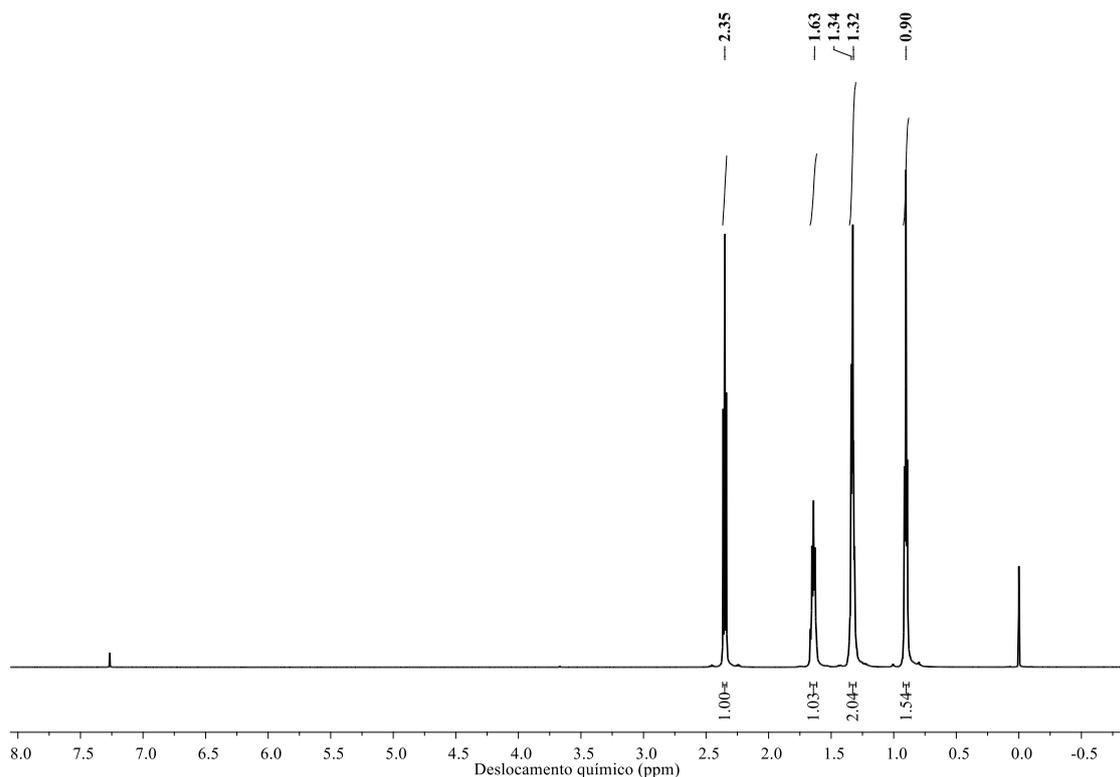


Figura B9 – Espectros de RMN- H^1 do ácido hexanóico

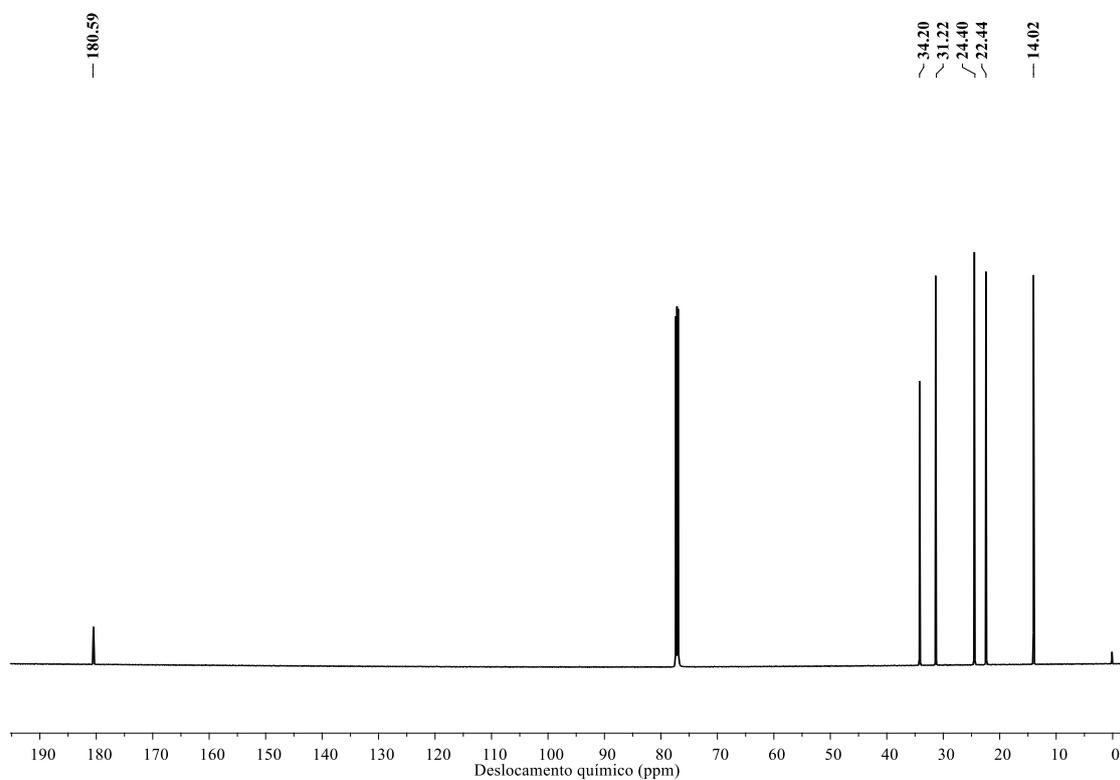


Figura B10 – Espectros de RMN- C^{13} do ácido hexanóico

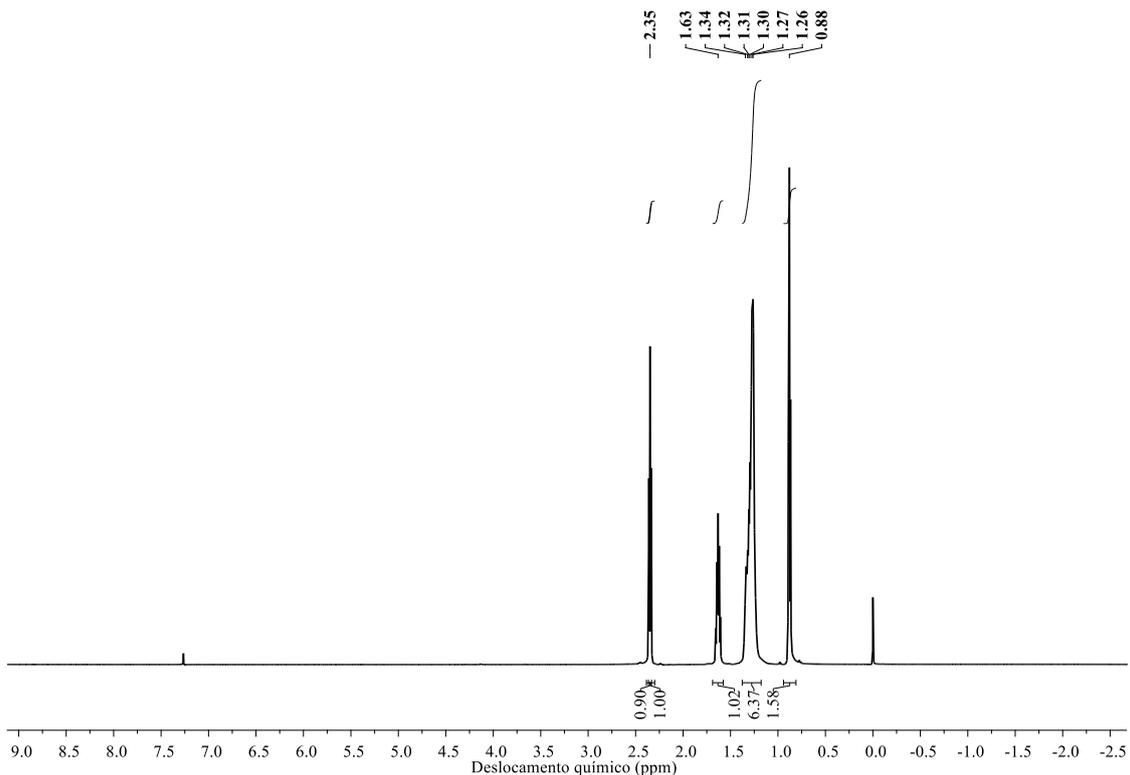


Figura B11 – Espectros de RMN- H^1 do ácido decanóico

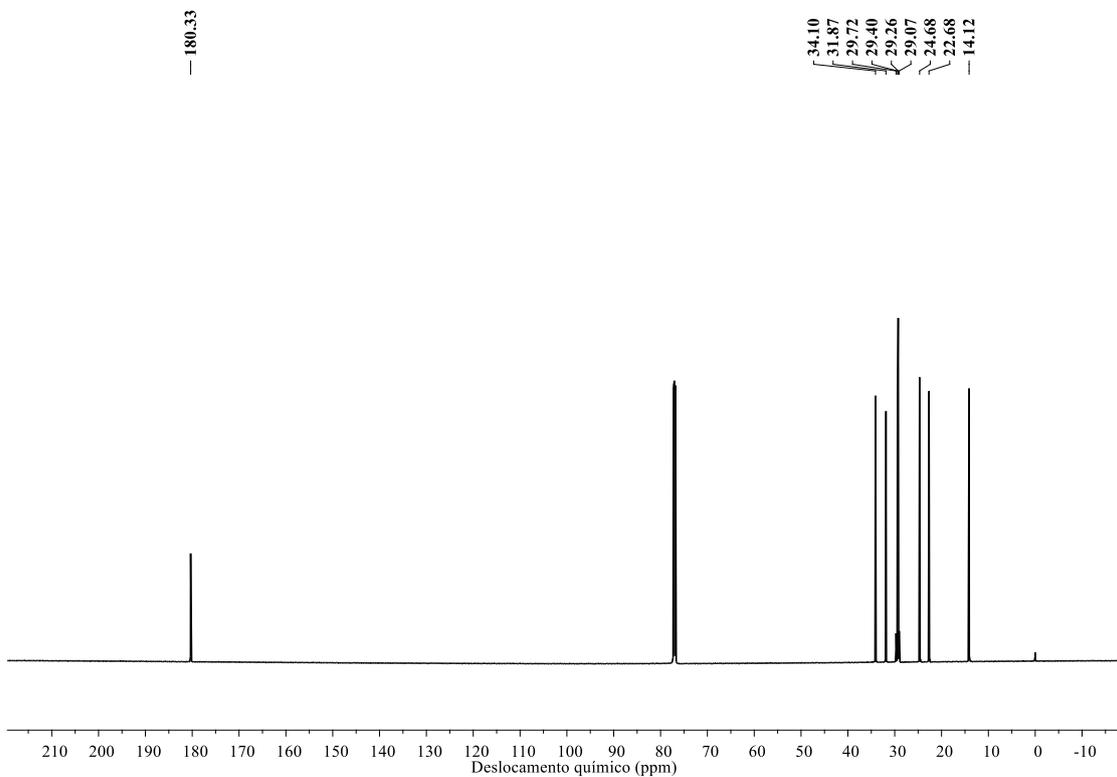


Figura B12 – Espectros de RMN- C^{13} do ácido decanóico

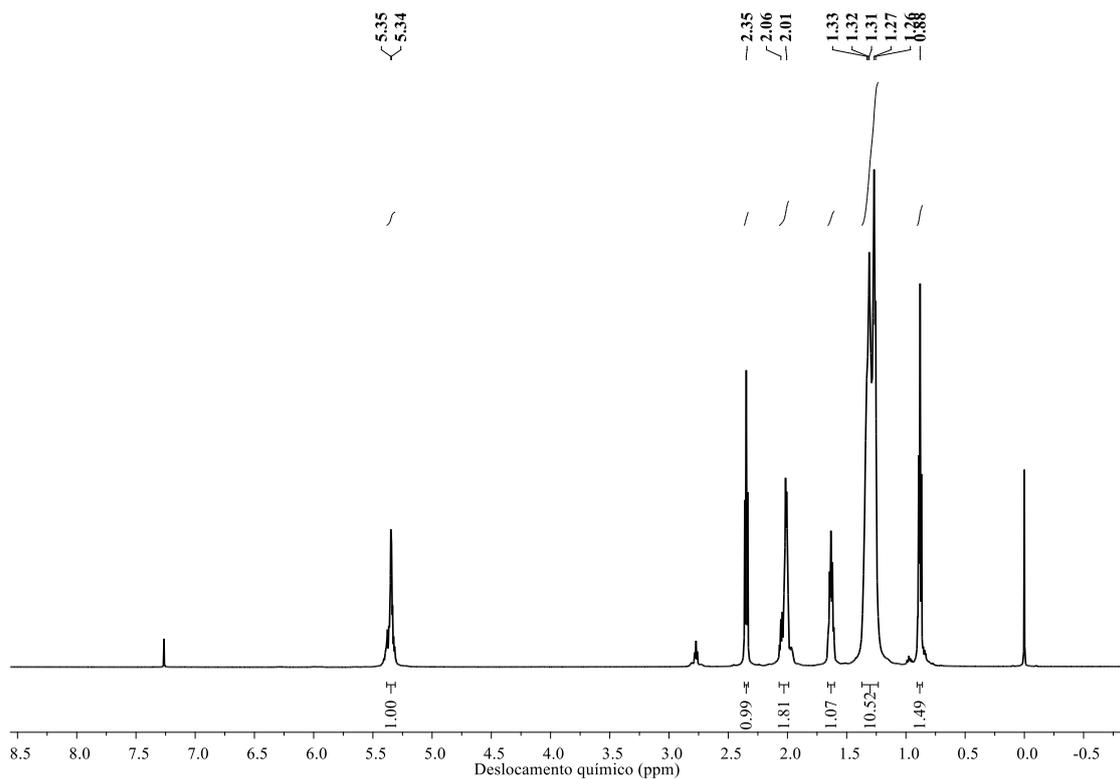


Figura B13 – Espectros de RMN- H^1 do ácido oleico

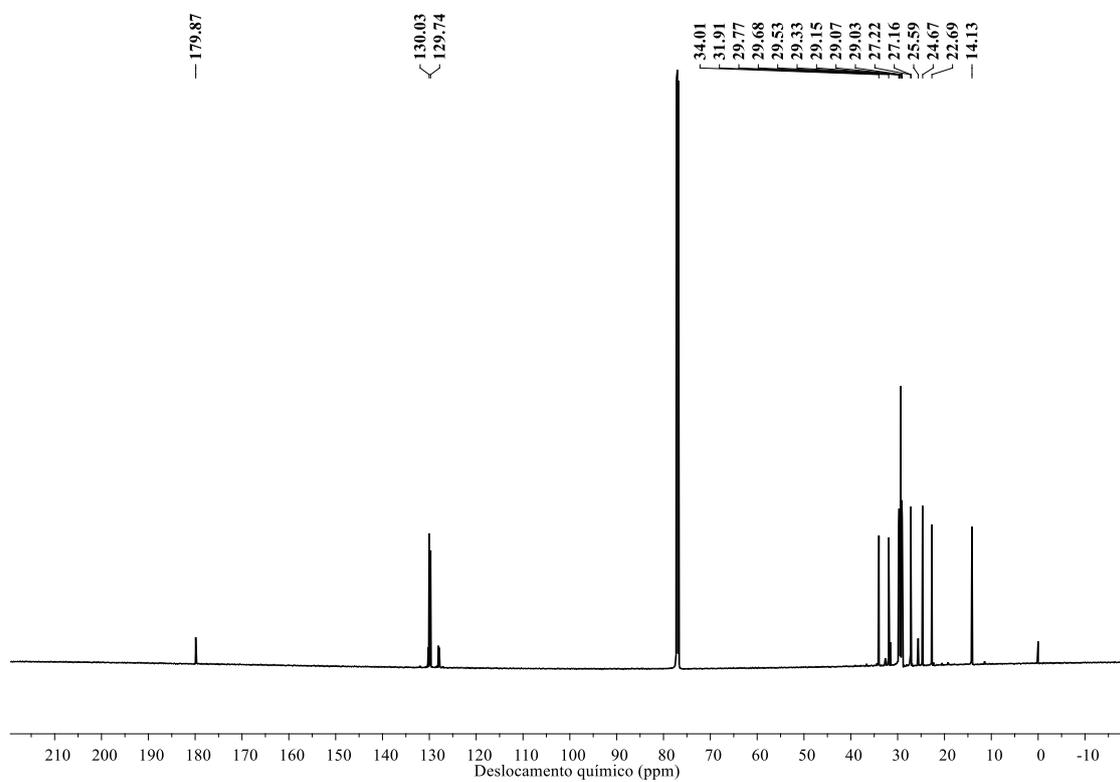


Figura B14 – Espectros de RMN- C^{13} do ácido oleico

APÊNDICE C

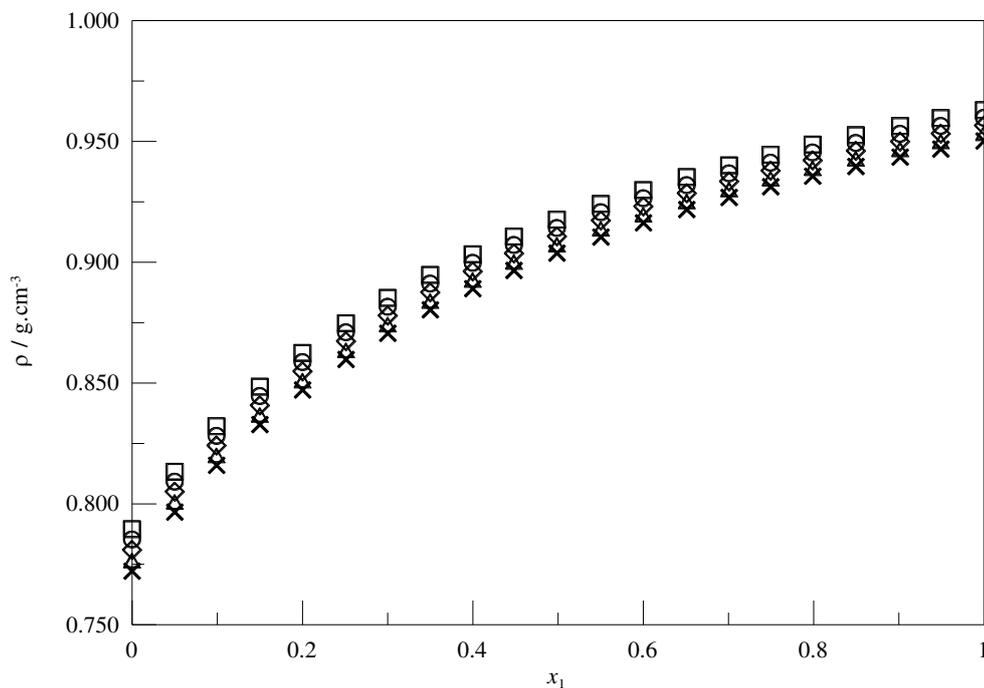


Figura C 1 – Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ acetato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K

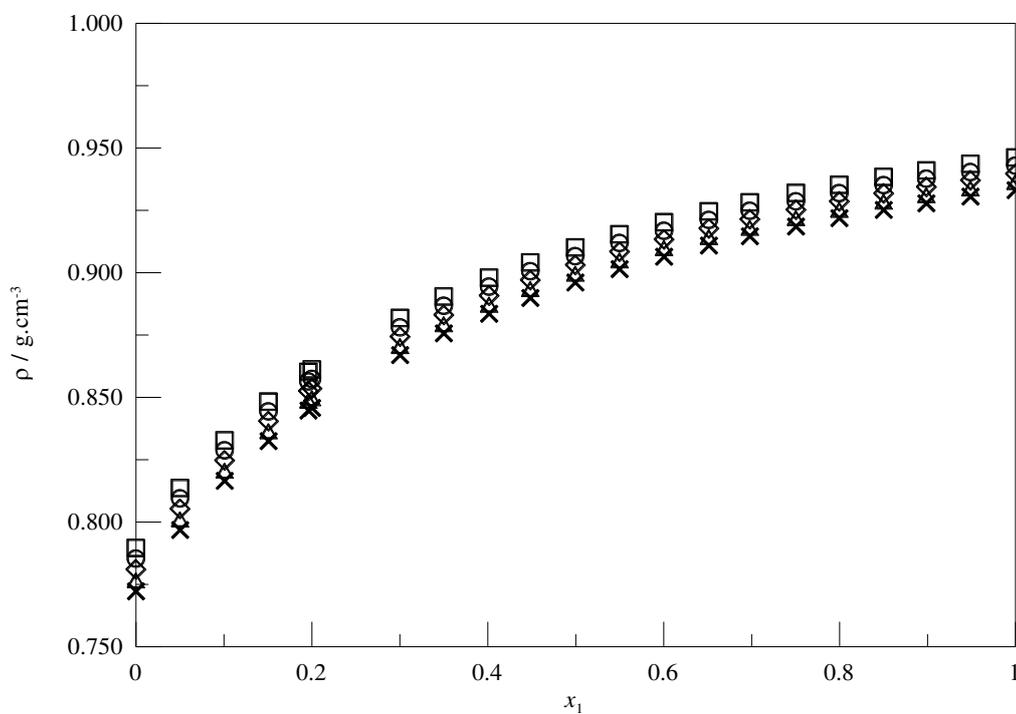


Figura C 2 – Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ propanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; \diamond , 303,15 K; \triangle , 308,15 K; \times , 313,15 K

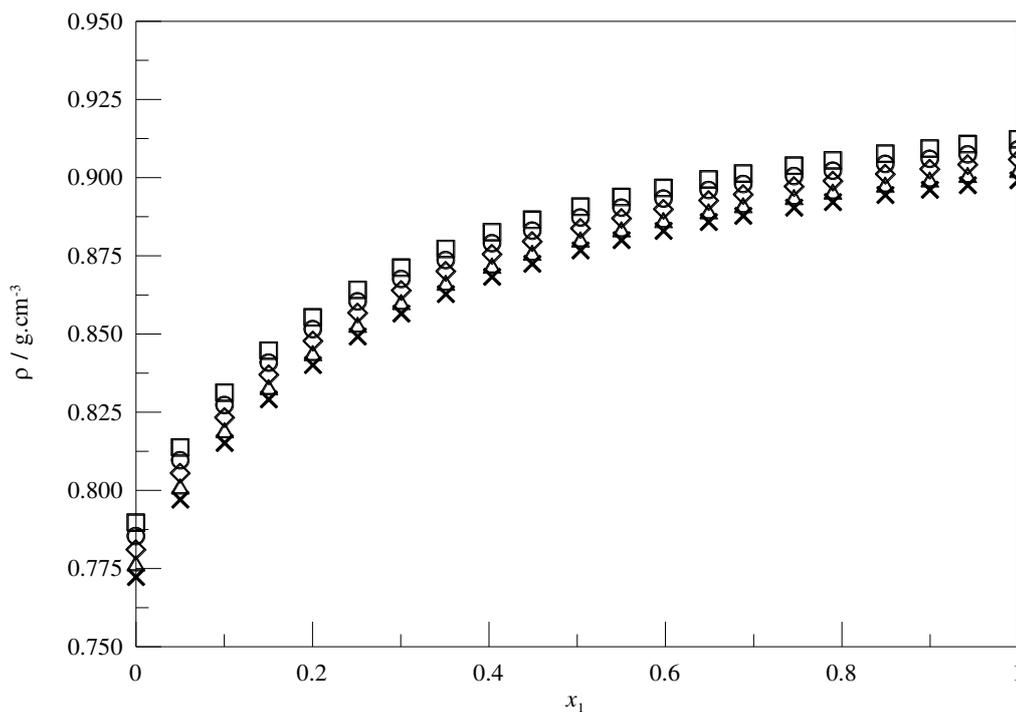


Figura C 3 – Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ hexanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: □, 293.15 K; ○, 298.15 K; ◇, 303.15 K; △, 308.15 K; ×, 313.15 K.

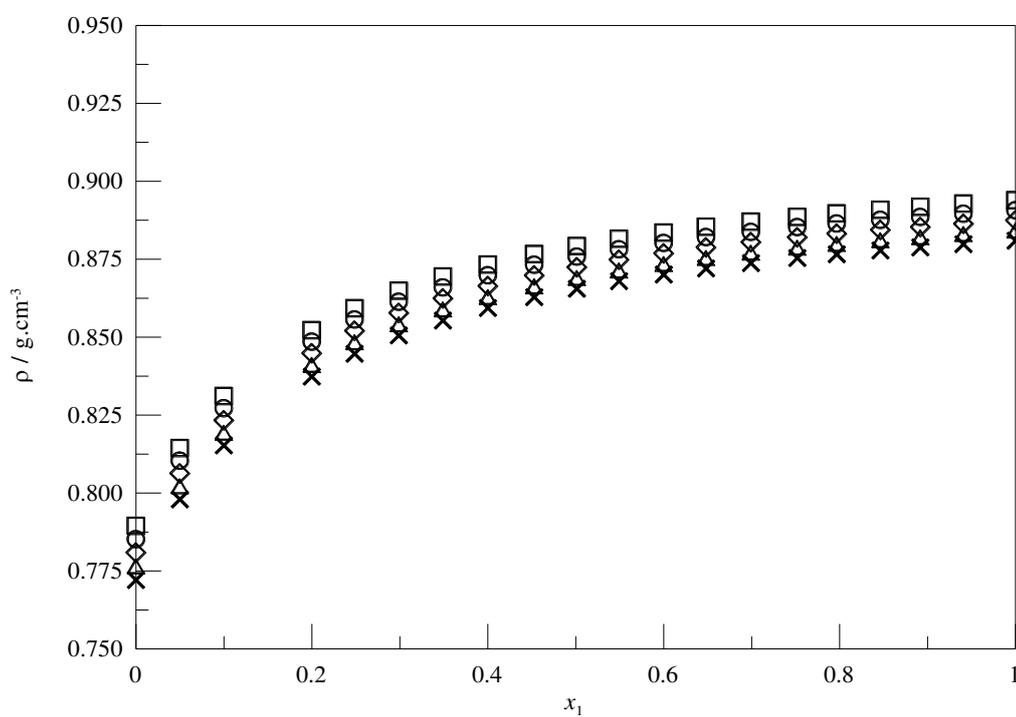


Figura C 4 – Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ decanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: □, 293.15 K; ○, 298.15 K; ◇, 303.15 K; △, 308.15 K; ×, 313.15 K.

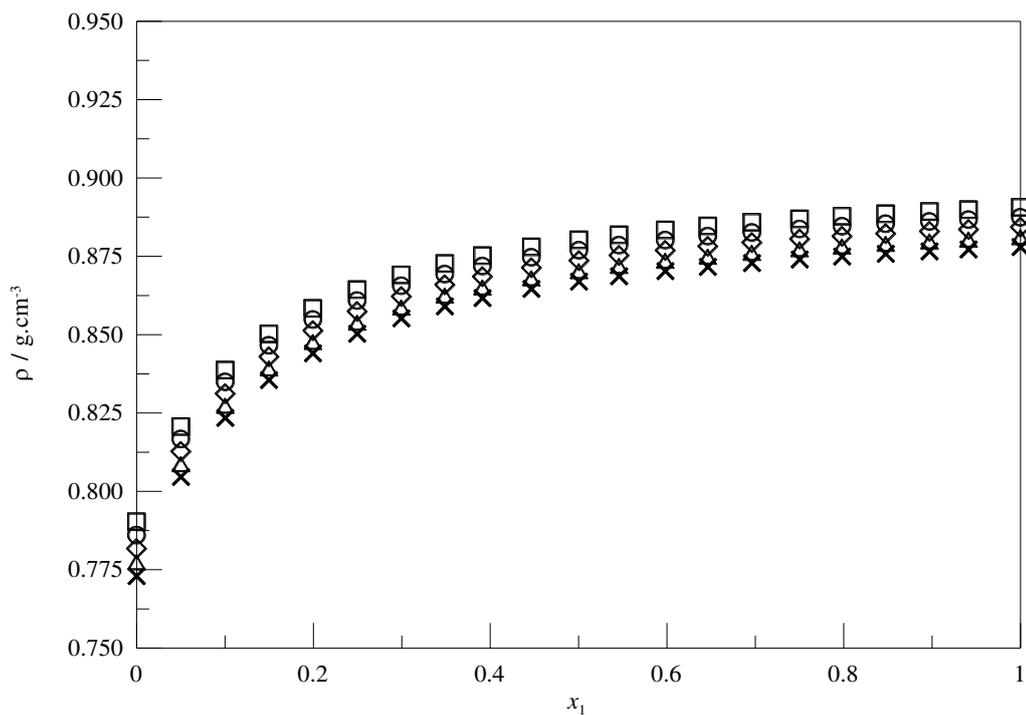


Figura C 5 – Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ oleato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

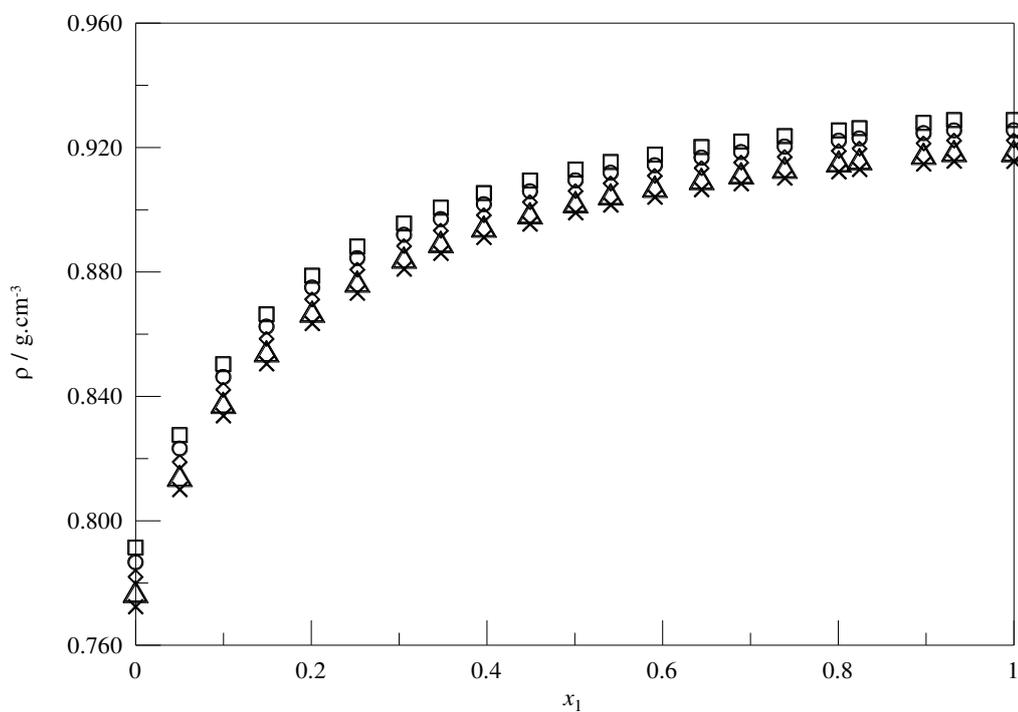


Figura C 6 – Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ butanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ metanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

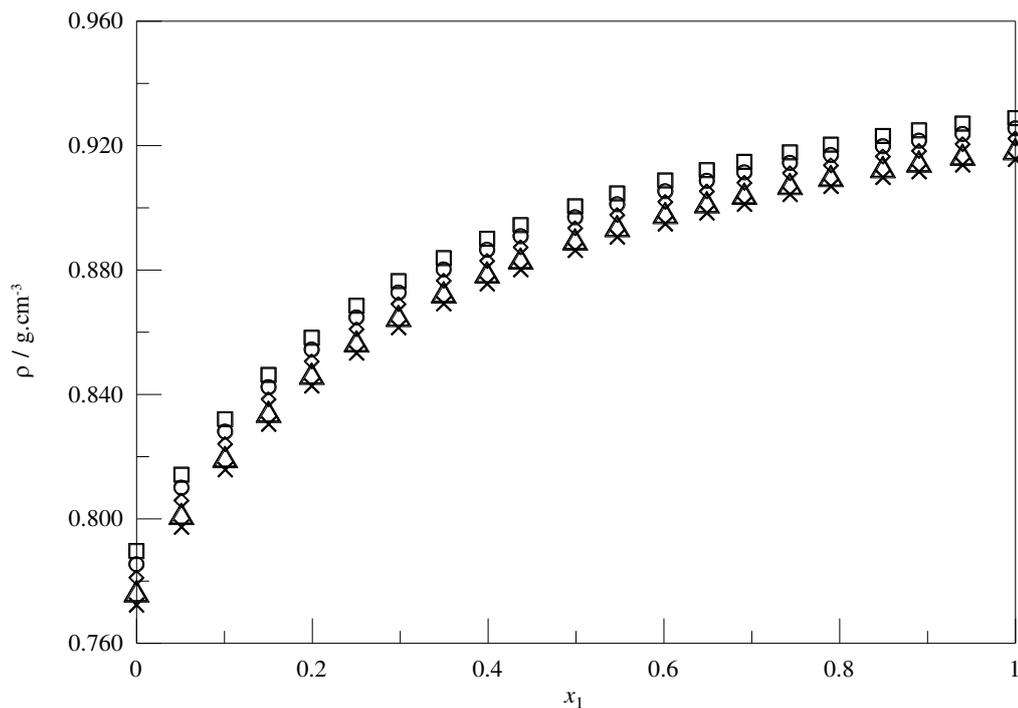


Figura C 7 – Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato } n\text{-butilamônio} + (1-x_1) \text{ etanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K

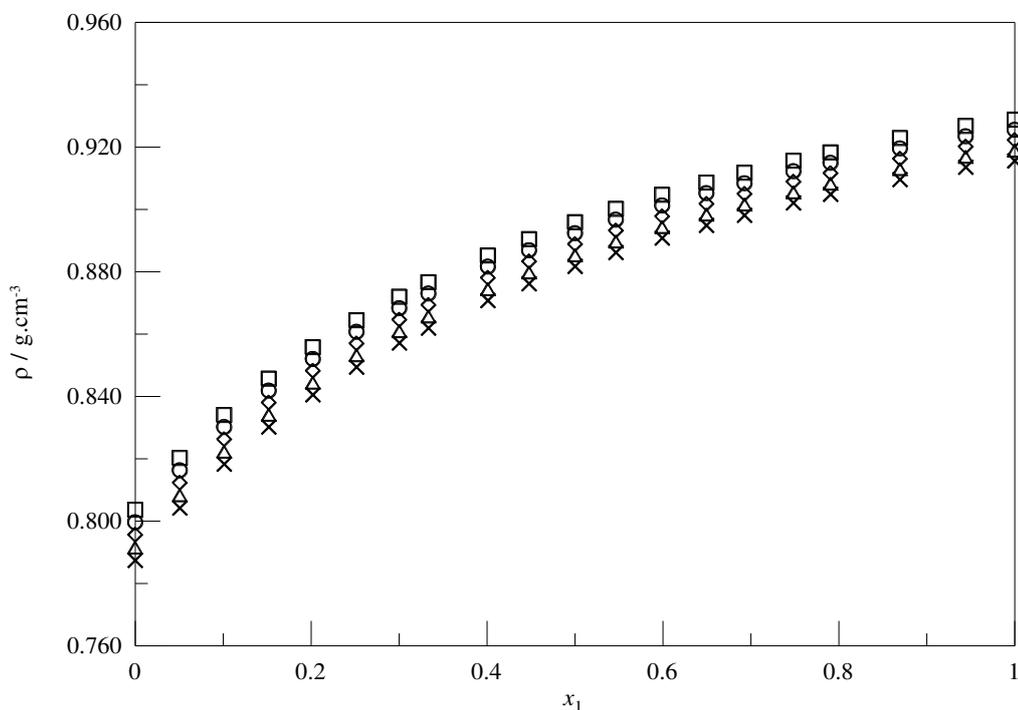


Figura C 8 – Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato } n\text{-butilamônio} + (1-x_1) \text{ 1-propanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

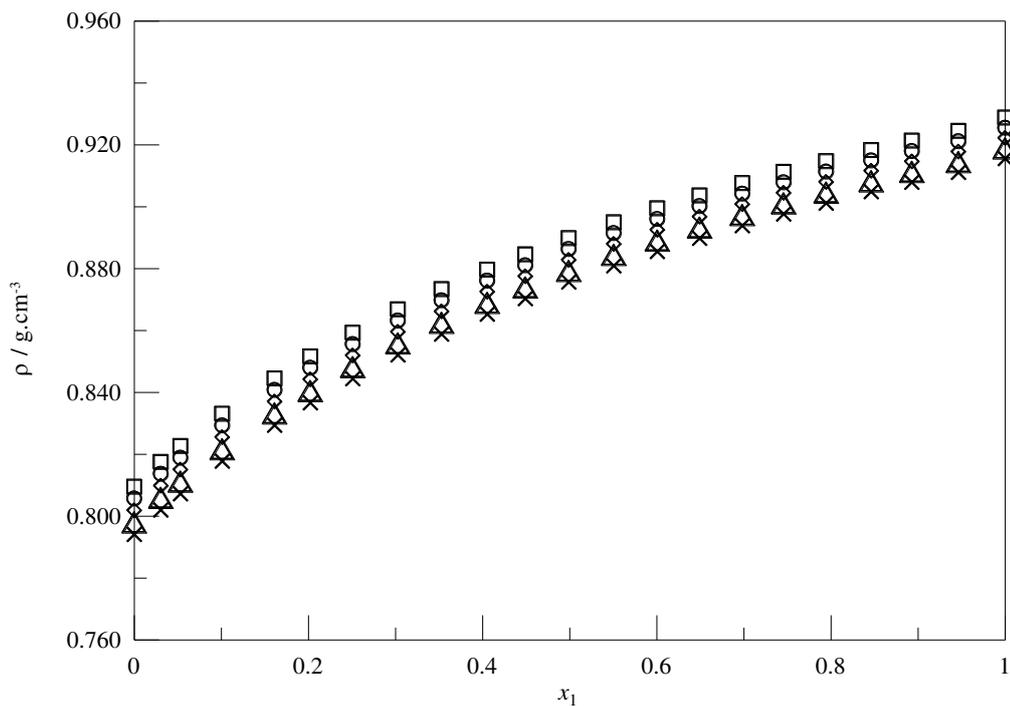


Figura C 9 – Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-butanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K

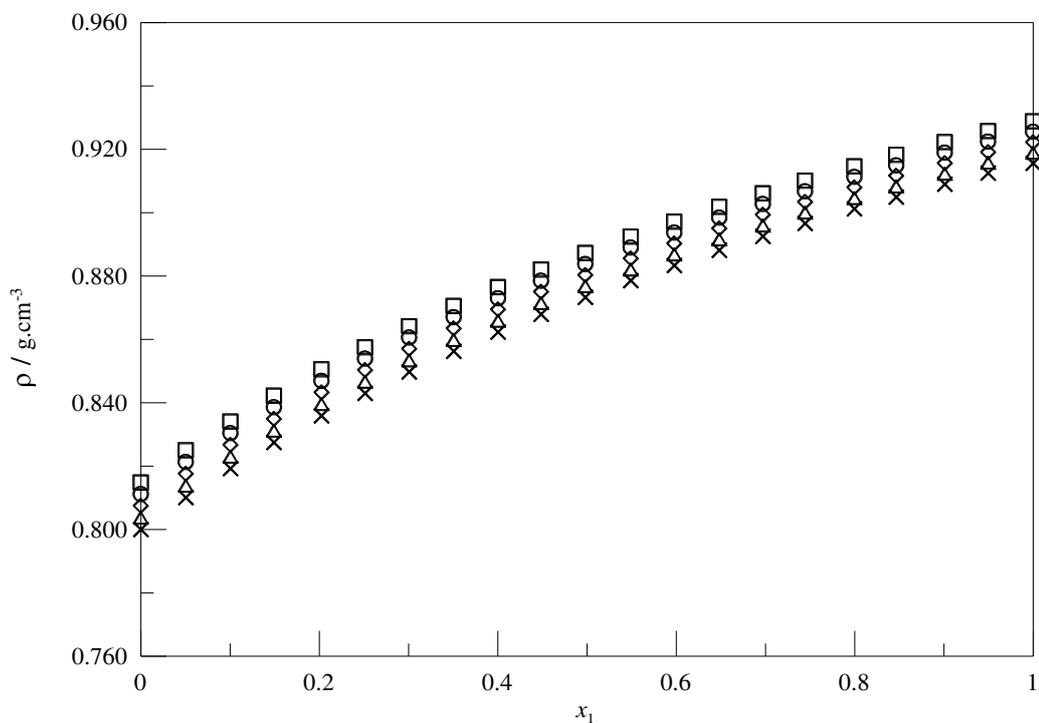


Figura C 10 – Densidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ butanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-pentanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

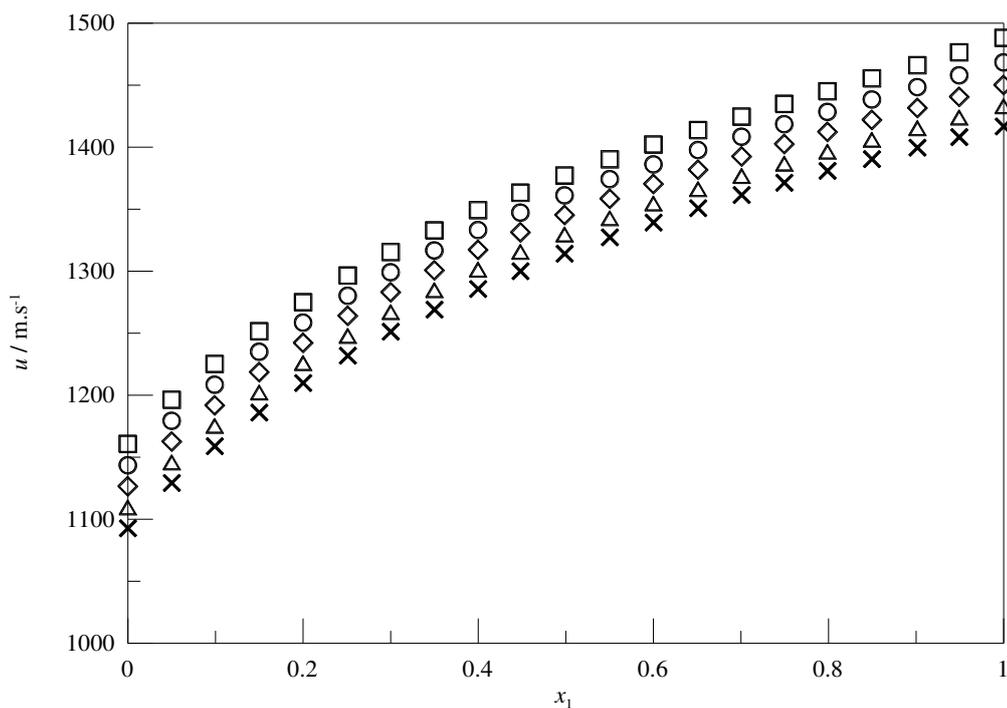


Figura C 11 – Velocidade do som em função da composição para o sistema $\{x_1$ acetato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

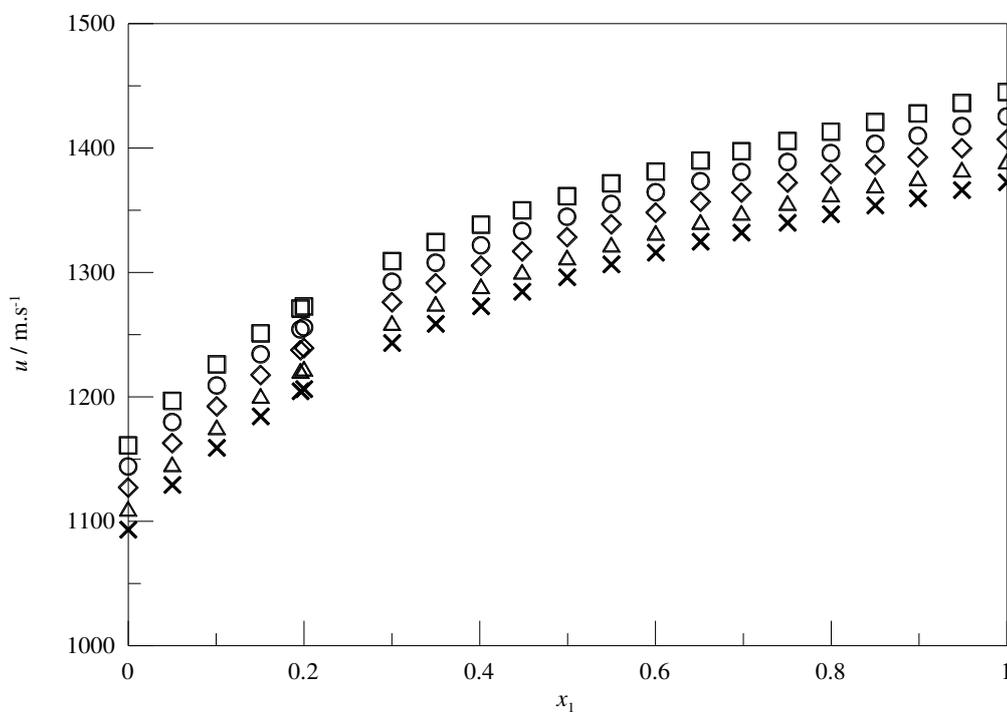


Figura C 12 – Velocidade do som em função da composição para o sistema $\{x_1$ propanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

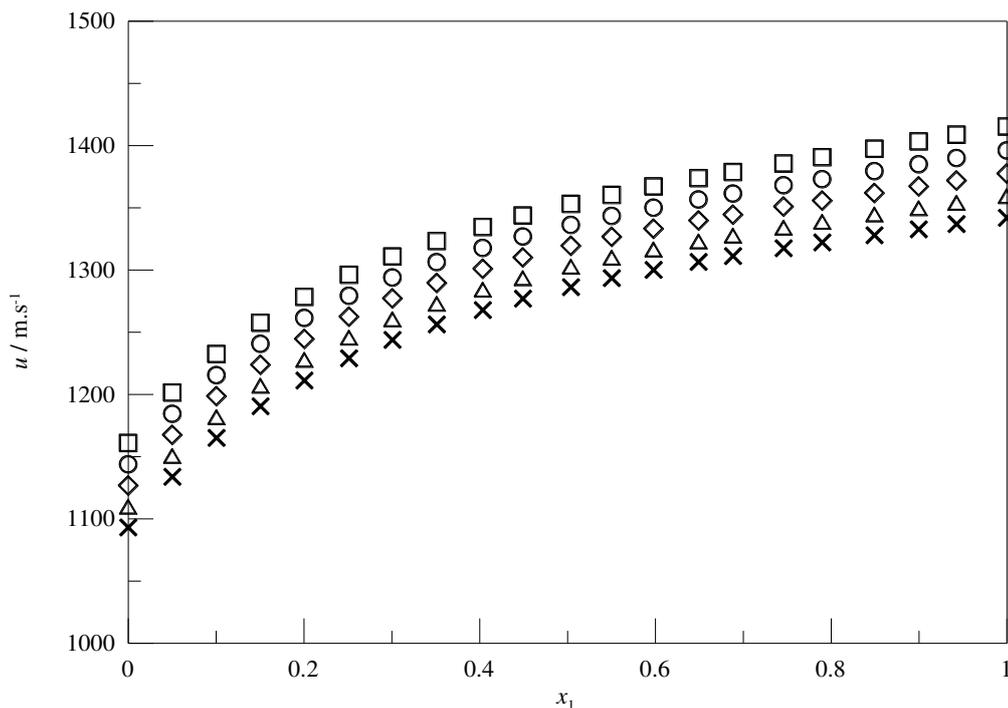


Figura C 13 – Velocidade do som em função da composição para o sistema $\{x_1$ hexanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

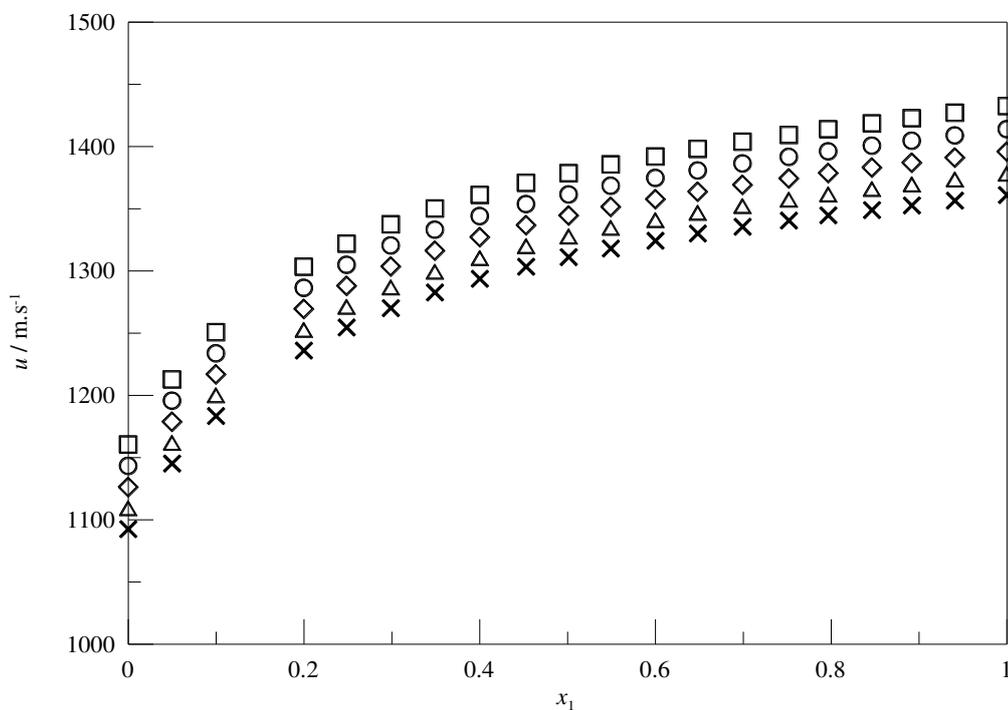


Figura C 14 – Velocidade do som em função da composição para o sistema $\{x_1$ decanoato n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

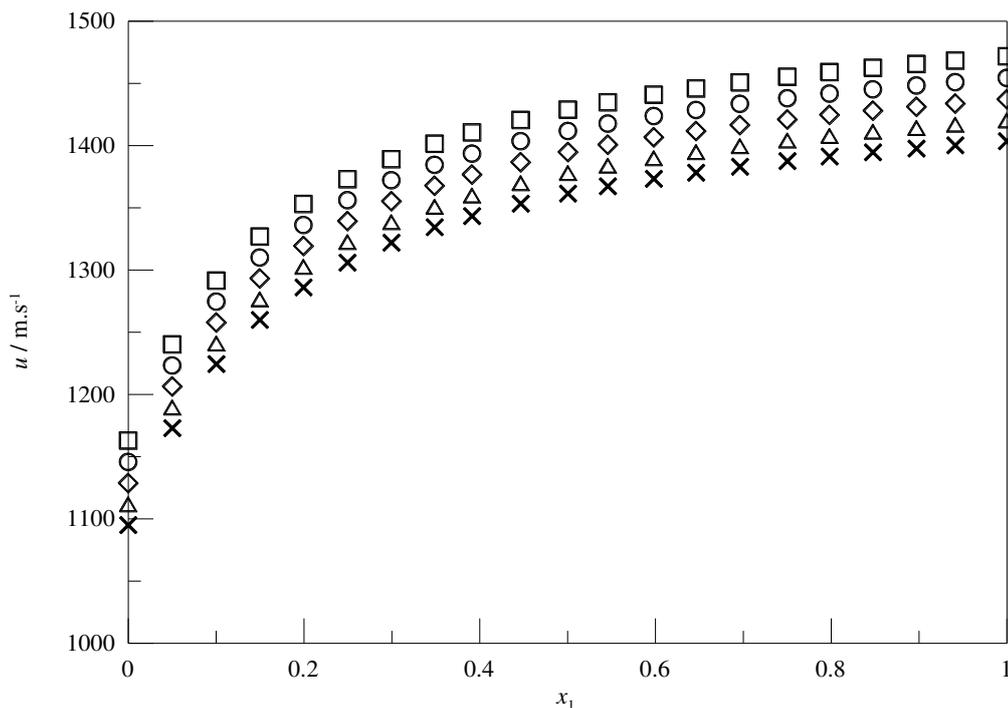


Figura C 15 – Velocidade do som em função da composição para o sistema $\{x_1$ oleato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: □, 293.15 K; ○, 298.15 K; ◇, 303.15 K; △, 308.15 K; ×, 313.15 K.

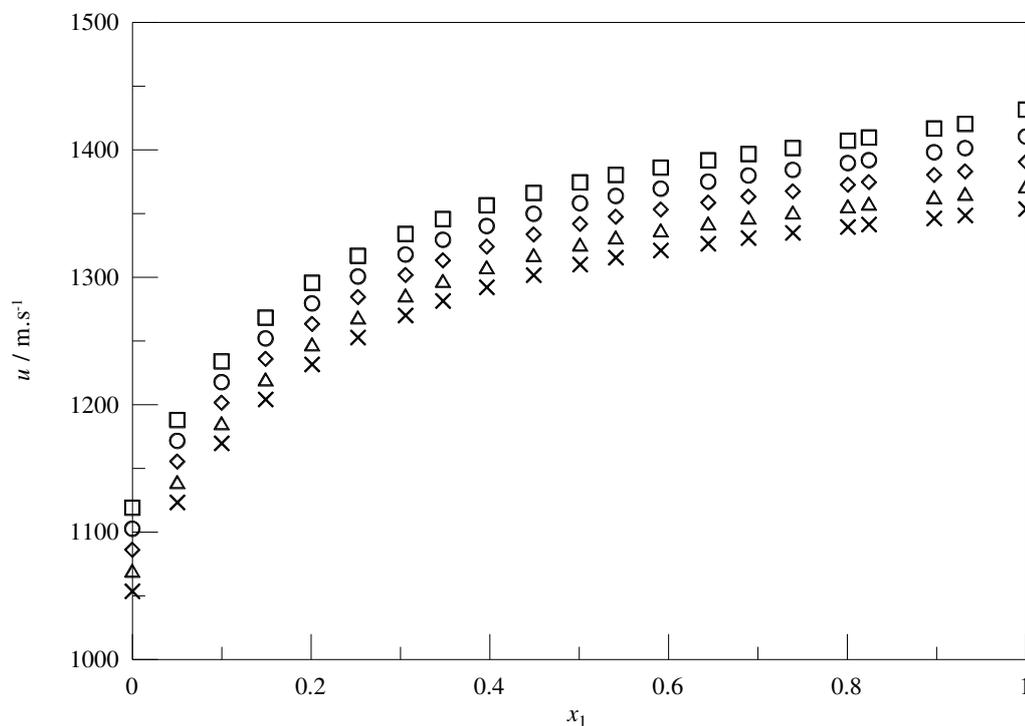


Figura C 16 – Velocidade do som em função da composição para o sistema $\{x_1$ butanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ metanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: □, 293.15 K; ○, 298.15 K; ◇, 303.15 K; △, 308.15 K; ×, 313.15 K.

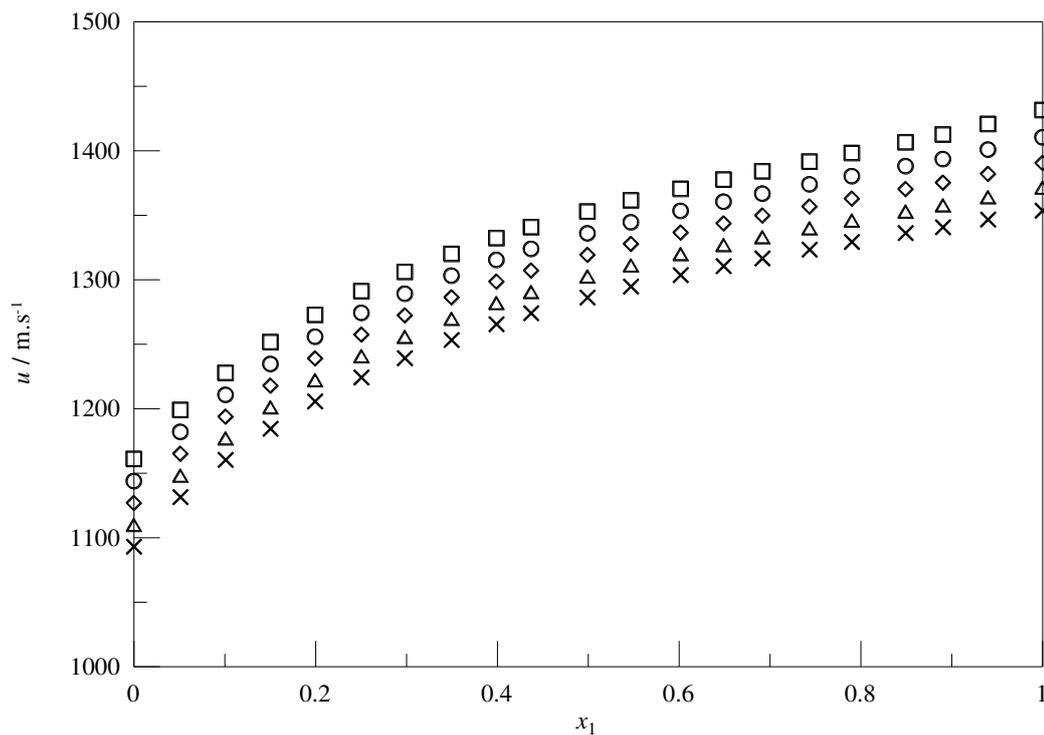


Figura C 17 – Velocidade do som em função da composição para o sistema $\{x_1$ butanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

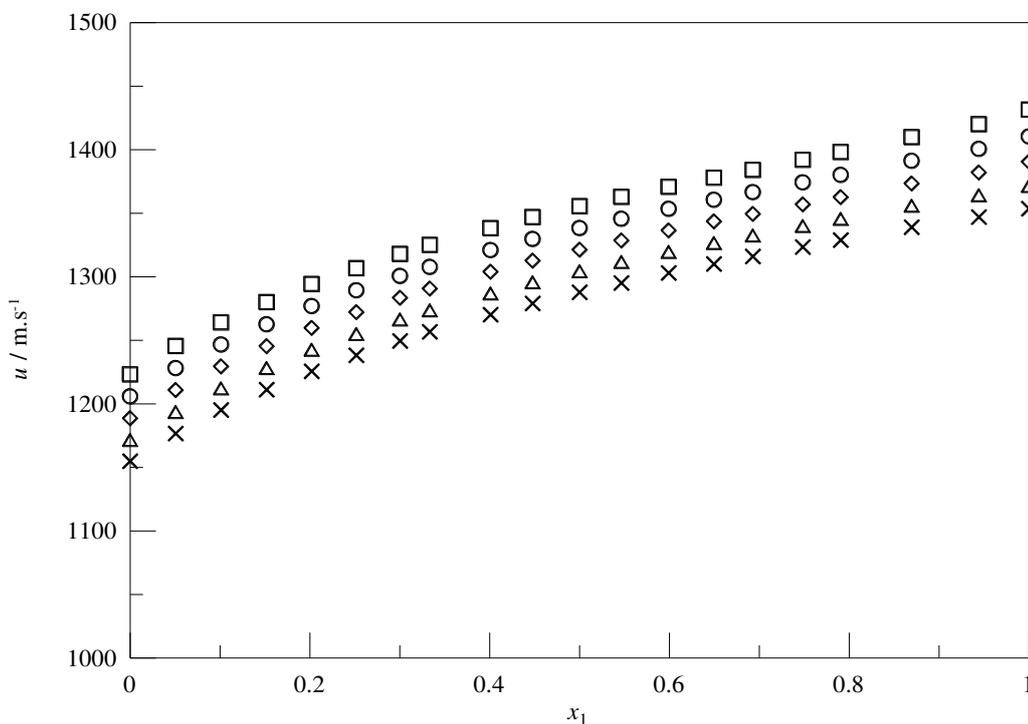


Figura C 18 – Velocidade do som em função da composição para o sistema $\{x_1$ butanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-propanol $\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

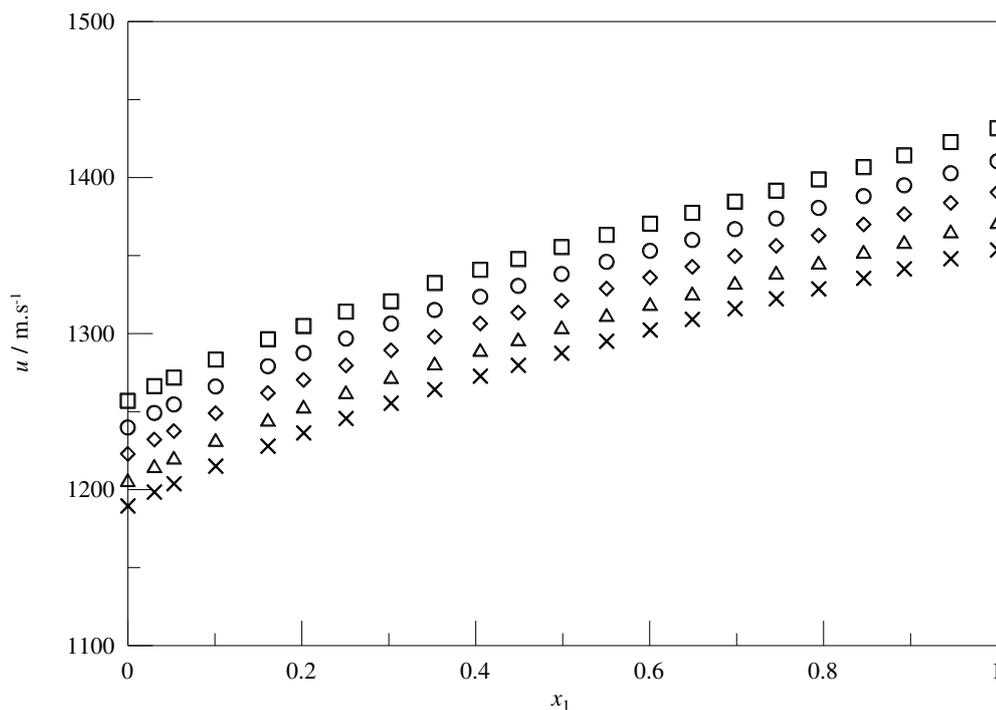


Figura C 19 – Velocidade do som em função da composição para o sistema $\{x_1$ butanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-butanol $\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: □, 293.15 K; ○, 298.15 K; ◇, 303.15 K; △, 308.15 K; ×, 313.15 K.

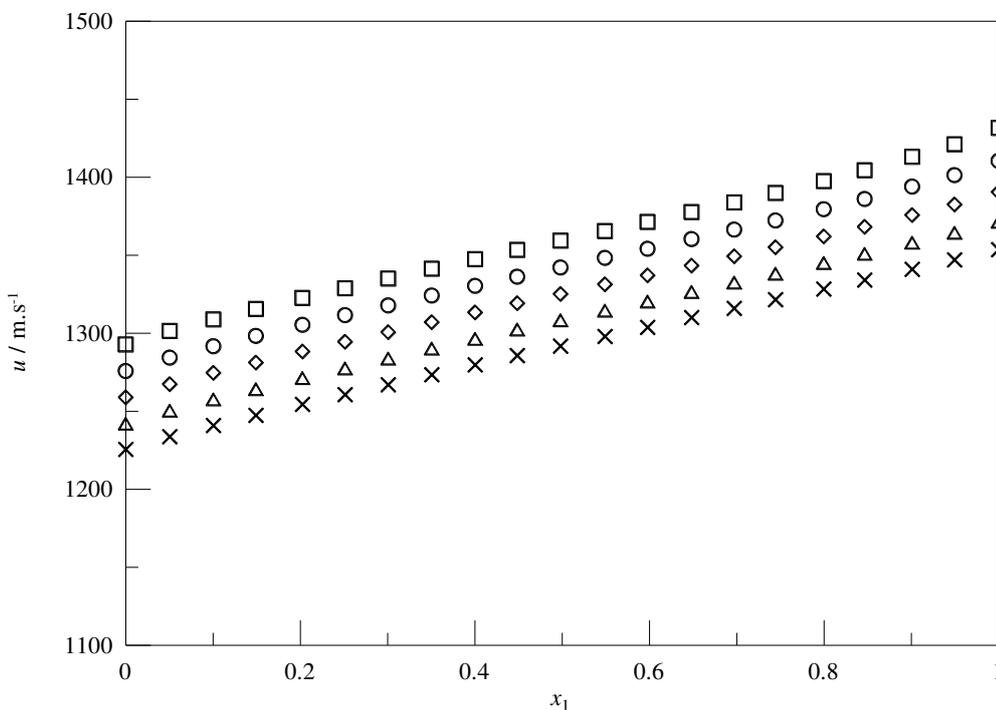


Figura C 20 – Velocidade do som em função da composição para o sistema $\{x_1$ butanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-pentanol $\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: □, 293.15 K; ○, 298.15 K; ◇, 303.15 K; △, 308.15 K; ×, 313.15 K.

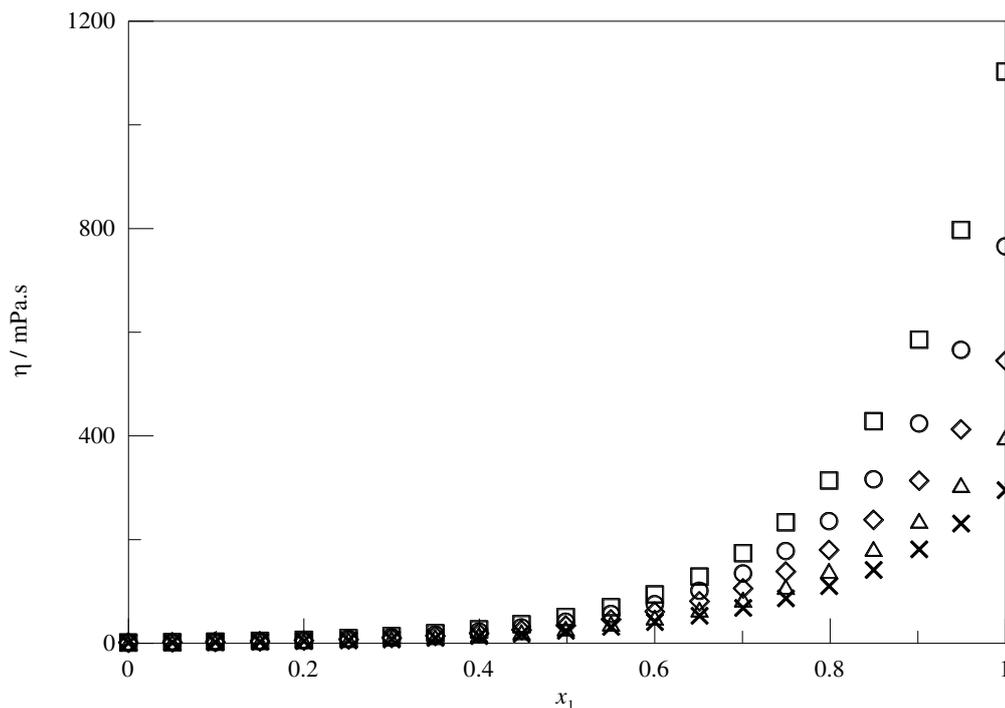


Figura C 21 – Viscosidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ acetato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

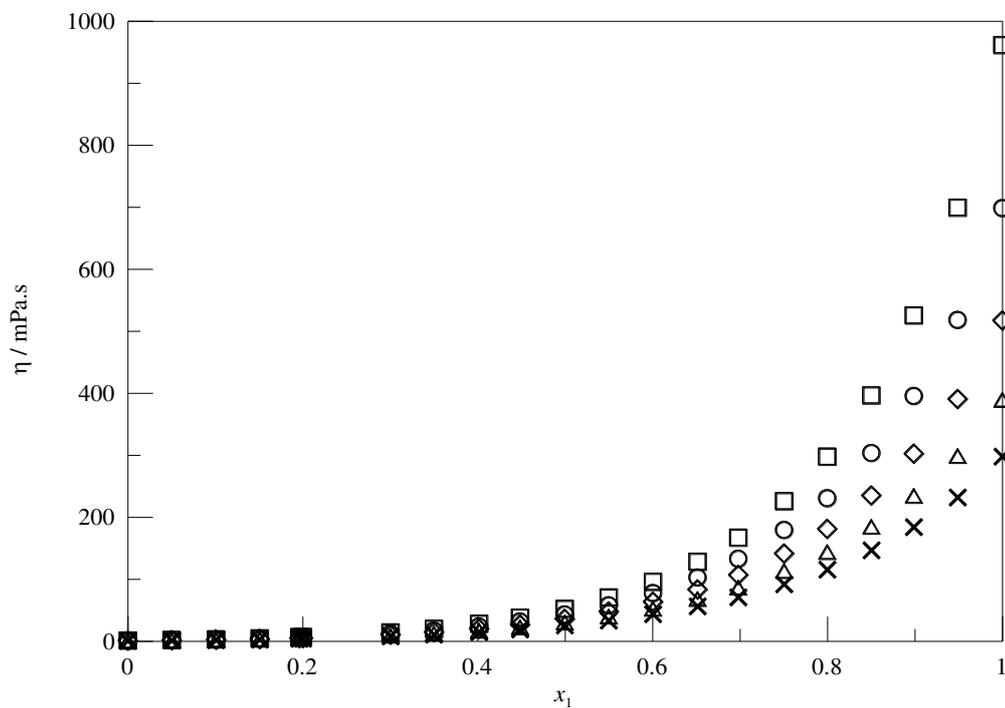


Figura C 22– Viscosidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ propanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

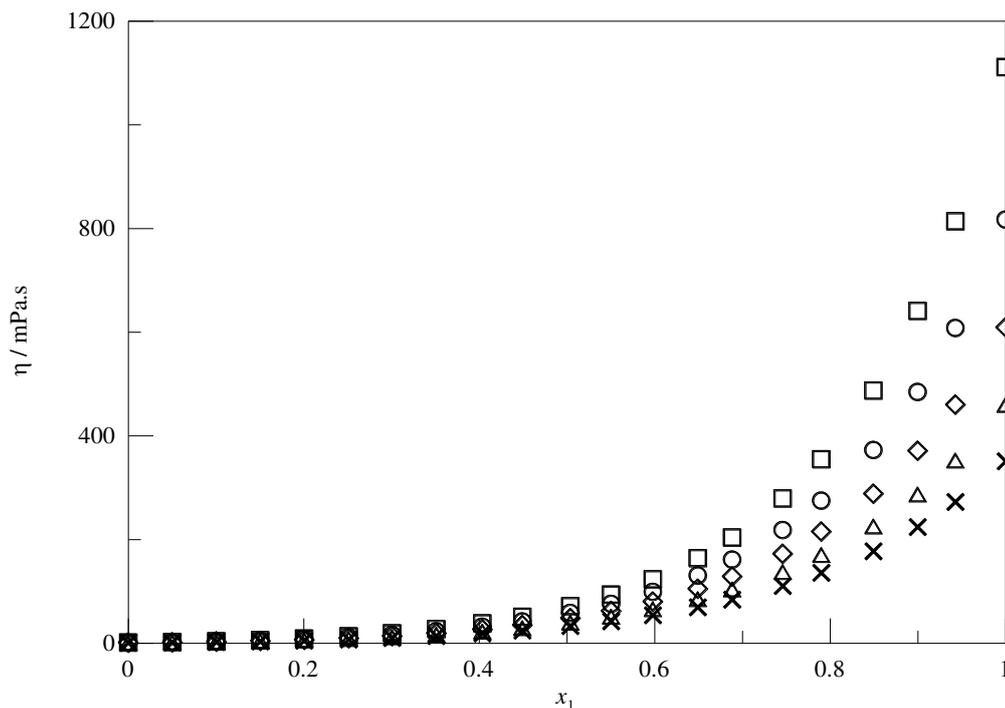


Figura C 23 – Viscosidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ hexanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: □, 293.15 K; ○, 298.15 K; ◇, 303.15 K; △, 308.15 K; ×, 313.15 K

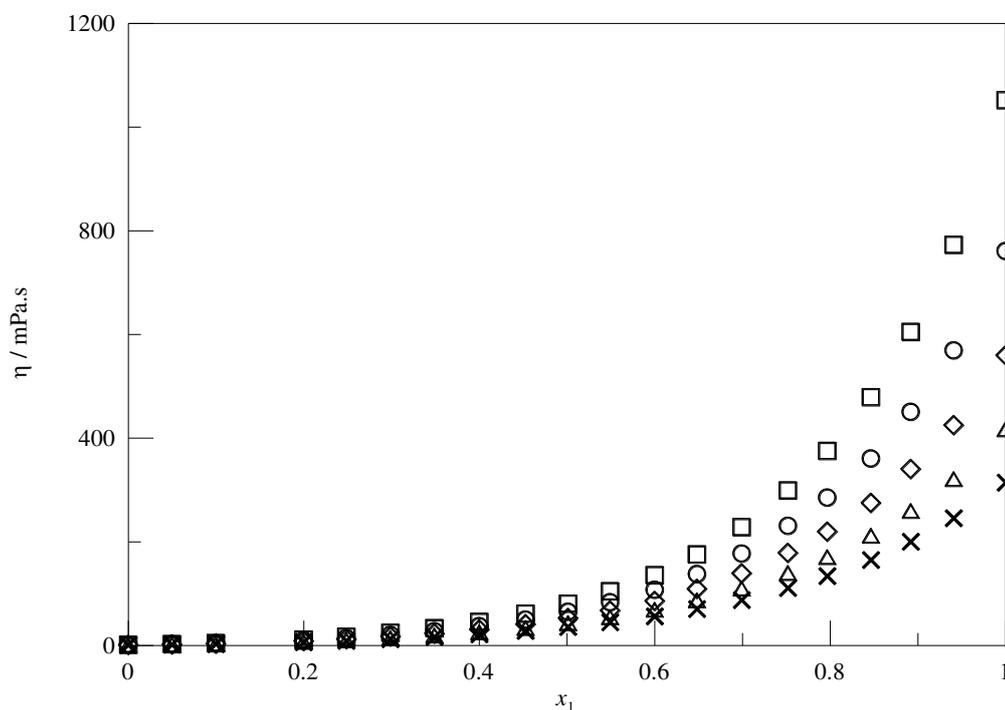


Figura C 24 – Viscosidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ decanoato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: □, 293.15 K; ○, 298.15 K; ◇, 303.15 K; △, 308.15 K; ×, 313.15 K.

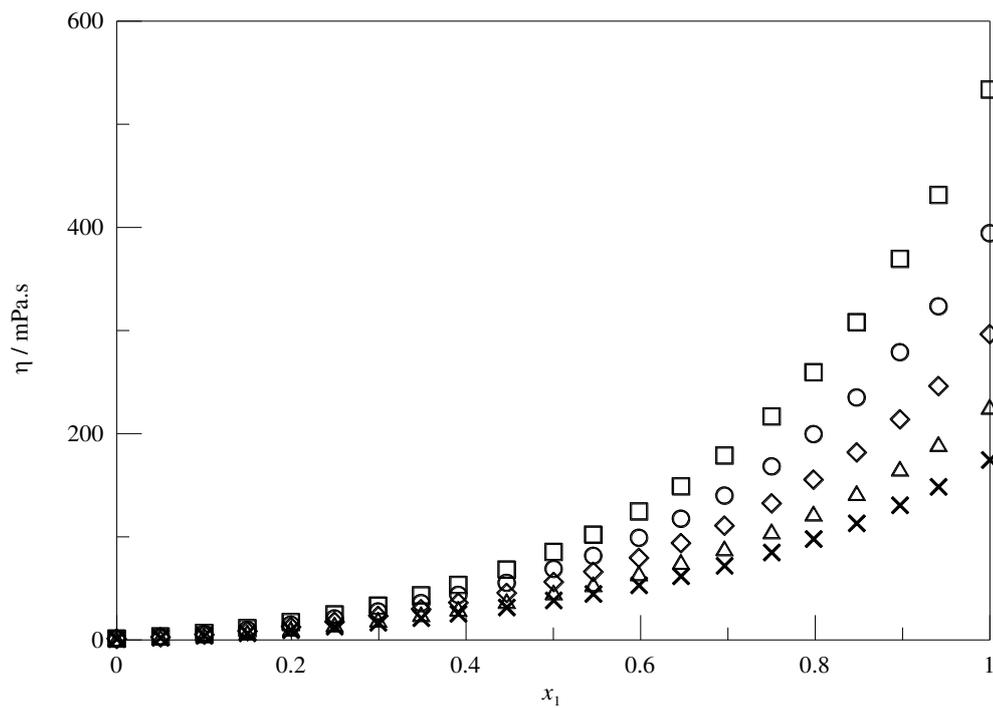


Figura C 25 – Viscosidade em função da composição para o sistema $\{x_1$ oleato *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 293.15 K; \circ , 298.15 K; \diamond , 303.15 K; \triangle , 308.15 K; \times , 313.15 K.

APÊNDICE D

Tabela D 1 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ acetato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9493	0,959627	1476,39	-0,074	-14,85
0,9015	0,956331	1466,03	-0,143	-28,88
0,8496	0,952534	1455,40	-0,221	-44,29
0,7988	0,948632	1445,00	-0,305	-58,99
0,7495	0,944437	1434,80	-0,369	-72,75
0,7008	0,940062	1424,55	-0,439	-85,82
0,6511	0,935210	1413,69	-0,504	-98,44
0,6002	0,929818	1402,05	-0,565	-110,34
0,5503	0,924078	1390,12	-0,622	-120,96
0,4987	0,917584	1377,05	-0,674	-130,56
0,4483	0,910587	1363,18	-0,717	-138,06
0,3999	0,903249	1349,14	-0,756	-143,62
0,3500	0,894717	1332,77	-0,769	-146,13
0,3001	0,885200	1315,28	-0,770	-145,86
0,2511	0,874707	1296,41	-0,755	-141,78
0,2001	0,862423	1274,86	-0,721	-132,59
0,1500	0,848466	1251,48	-0,647	-117,11
0,0992	0,832102	1225,11	-0,534	-92,89
0,0501	0,813263	1196,21	-0,345	-57,43

Tabela D 2 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ acetato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9493	0,956375	1457,85	-0,072	-16,26
0,9015	0,953098	1448,34	-0,148	-31,48
0,8496	0,949301	1438,34	-0,231	-47,99
0,7988	0,945376	1428,35	-0,318	-63,62
0,7495	0,941147	1418,43	-0,382	-78,18
0,7008	0,936738	1408,34	-0,453	-91,93
0,6511	0,931853	1397,58	-0,519	-105,18
0,6002	0,926429	1386,01	-0,582	-117,66
0,5503	0,920659	1374,11	-0,641	-128,79
0,4987	0,914128	1361,03	-0,695	-138,81
0,4483	0,907093	1347,13	-0,739	-146,63
0,3999	0,899708	1333,06	-0,779	-152,41
0,3500	0,891123	1316,61	-0,792	-154,96
0,3001	0,881529	1299,03	-0,791	-154,58
0,2511	0,870971	1280,07	-0,776	-150,21
0,2001	0,858631	1258,41	-0,743	-140,47
0,1500	0,844596	1234,91	-0,668	-124,10
0,0992	0,828107	1208,33	-0,550	-98,38
0,0501	0,809138	1179,25	-0,355	-60,83

Tabela D 3 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ acetato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	u m·s ⁻¹	V_m^E cm ³ ·mol ⁻¹	ΔK_S TPa ⁻¹
0,9493	0,953173	1440,47	-0,081	-17,60
0,9015	0,949893	1431,50	-0,161	-33,91
0,8496	0,946073	1421,91	-0,247	-51,48
0,7988	0,942119	1412,17	-0,335	-68,02
0,7495	0,937856	1402,41	-0,400	-83,38
0,7008	0,933416	1392,42	-0,471	-97,87
0,6511	0,928497	1381,73	-0,539	-111,81
0,6002	0,923046	1370,18	-0,604	-124,92
0,5503	0,917244	1358,28	-0,665	-136,60
0,4987	0,910676	1345,19	-0,721	-147,11
0,4483	0,903597	1331,24	-0,765	-155,30
0,3999	0,896168	1317,11	-0,806	-161,34
0,3500	0,887521	1300,57	-0,819	-163,97
0,3001	0,877855	1282,92	-0,816	-163,53
0,2511	0,867256	1263,86	-0,803	-158,92
0,2001	0,854824	1242,09	-0,767	-148,62
0,1500	0,840700	1218,47	-0,689	-131,34
0,0992	0,824091	1191,72	-0,567	-104,13
0,0501	0,804983	1162,46	-0,365	-64,42

Tabela D 4 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ acetato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	u m·s ⁻¹	V_m^E cm ³ ·mol ⁻¹	ΔK_S TPa ⁻¹
0,9493	0,949996	1423,89	-0,086	-18,83
0,9015	0,946696	1415,30	-0,168	-36,21
0,8496	0,942846	1405,94	-0,256	-54,82
0,7988	0,938857	1396,35	-0,345	-72,29
0,7495	0,934564	1386,71	-0,411	-88,52
0,7008	0,930097	1376,79	-0,485	-103,79
0,6511	0,925146	1366,13	-0,555	-118,48
0,6002	0,919666	1354,57	-0,623	-132,27
0,5503	0,913830	1342,65	-0,685	-144,55
0,4987	0,907224	1329,52	-0,743	-155,61
0,4483	0,900097	1315,53	-0,789	-164,23
0,3999	0,892622	1301,29	-0,831	-170,53
0,3500	0,883914	1284,68	-0,844	-173,30
0,3001	0,874202	1266,94	-0,843	-172,85
0,2511	0,863525	1247,79	-0,828	-168,00
0,2001	0,851001	1225,90	-0,790	-157,13
0,1500	0,836779	1202,14	-0,710	-138,90
0,0992	0,820050	1175,23	-0,583	-110,17
0,0501	0,800798	1145,77	-0,374	-68,15

Tabela D 5 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ acetato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 313,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,9493	0,946824	1408,08	-0,088	-20,12
0,9015	0,943490	1399,61	-0,172	-38,47
0,8496	0,939614	1390,37	-0,262	-58,12
0,7988	0,935592	1380,88	-0,353	-76,58
0,7495	0,931259	1371,34	-0,420	-93,72
0,7008	0,926775	1361,43	-0,498	-109,82
0,6511	0,921790	1350,76	-0,570	-125,28
0,6002	0,916285	1339,19	-0,641	-139,83
0,5503	0,910416	1327,26	-0,706	-152,79
0,4987	0,903761	1314,06	-0,765	-164,42
0,4483	0,896587	1299,97	-0,812	-173,46
0,3999	0,889068	1285,64	-0,856	-180,09
0,3500	0,880309	1268,98	-0,870	-183,07
0,3001	0,870579	1251,19	-0,874	-182,71
0,2511	0,859757	1231,86	-0,851	-177,47
0,2001	0,847155	1209,83	-0,813	-166,03
0,1500	0,832814	1185,95	-0,729	-146,82
0,0992	0,815971	1158,86	-0,599	-116,48
0,0501	0,796577	1129,25	-0,384	-72,11

Tabela D 6 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ propanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9488	0,943596	1436,07	-0,088	-14,59
0,8987	0,940938	1427,72	-0,176	-28,82
0,8502	0,938369	1420,79	-0,288	-43,27
0,7997	0,935181	1412,99	-0,359	-57,50
0,7504	0,931929	1405,56	-0,442	-71,30
0,6980	0,928166	1397,34	-0,527	-85,40
0,6514	0,924536	1389,84	-0,599	-97,44
0,6004	0,920184	1380,97	-0,672	-109,62
0,5498	0,915360	1371,49	-0,731	-120,61
0,4995	0,910085	1361,20	-0,787	-130,22
0,4484	0,904098	1349,80	-0,831	-138,29
0,4015	0,897944	1338,29	-0,860	-143,89
0,3500	0,890397	1324,34	-0,885	-147,70
0,3003	0,881795	1309,00	-0,859	-147,72
0,1961	0,860157	1270,84	-0,798	-134,89
0,2002	0,861170	1272,56	-0,805	-135,89
0,1507	0,848231	1250,94	-0,719	-121,02
0,1008	0,832702	1225,96	-0,580	-97,03
0,0502	0,813587	1196,65	-0,364	-59,66

Tabela D 7 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ propanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9488	0,940297	1417,49	-0,090	-15,93
0,8987	0,937644	1409,77	-0,184	-31,22
0,8502	0,935071	1403,31	-0,300	-46,61
0,7997	0,931858	1395,85	-0,372	-61,68
0,7504	0,928579	1388,65	-0,456	-76,22
0,6980	0,924781	1380,59	-0,541	-91,01
0,6514	0,921121	1373,18	-0,614	-103,61
0,6004	0,916740	1364,37	-0,688	-116,34
0,5498	0,911884	1354,93	-0,749	-127,81
0,4995	0,906579	1344,65	-0,807	-137,81
0,4484	0,900556	1333,25	-0,852	-146,21
0,4015	0,894354	1321,70	-0,880	-151,97
0,3500	0,886681	1307,71	-0,898	-155,81
0,3003	0,878028	1292,40	-0,872	-155,82
0,1961	0,856332	1254,08	-0,818	-142,17
0,2002	0,857349	1255,80	-0,825	-143,22
0,1507	0,844320	1234,11	-0,736	-127,49
0,1008	0,828707	1209,04	-0,595	-102,16
0,0502	0,809442	1179,60	-0,371	-62,65

Tabela D 8 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ propanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9488	0,937021	1399,73	-0,097	-17,16
0,8987	0,934364	1392,51	-0,195	-33,52
0,8502	0,931773	1386,39	-0,313	-49,86
0,7997	0,928531	1379,14	-0,386	-65,77
0,7504	0,925222	1372,09	-0,470	-81,07
0,6980	0,921393	1364,14	-0,556	-96,63
0,6514	0,917707	1356,77	-0,631	-109,82
0,6004	0,913298	1347,99	-0,707	-123,15
0,5498	0,908403	1338,56	-0,768	-135,15
0,4995	0,903073	1328,26	-0,828	-145,60
0,4484	0,897008	1316,83	-0,874	-154,35
0,4015	0,890757	1305,26	-0,902	-160,36
0,3500	0,883020	1291,22	-0,919	-164,32
0,3003	0,874326	1275,87	-0,895	-164,30
0,1961	0,852485	1237,43	-0,839	-149,86
0,2002	0,853510	1239,15	-0,846	-150,96
0,1507	0,840380	1217,40	-0,753	-134,38
0,1008	0,824666	1192,25	-0,609	-107,69
0,0502	0,805264	1162,68	-0,379	-65,96

Tabela D 9 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ propanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	u m·s ⁻¹	V_m^E cm ³ ·mol ⁻¹	ΔK_S TPa ⁻¹
$T = 308,15 \text{ K}$				
0,9488	0,933762	1382,68	-0,101	-18,37
0,8987	0,931084	1375,77	-0,202	-35,74
0,8502	0,928468	1369,91	-0,321	-53,06
0,7997	0,925196	1362,80	-0,395	-69,84
0,7504	0,921859	1355,83	-0,480	-85,94
0,6980	0,918002	1347,94	-0,568	-102,29
0,6514	0,914289	1340,61	-0,645	-116,16
0,6004	0,909851	1331,83	-0,723	-130,15
0,5498	0,904913	1322,37	-0,785	-142,70
0,4995	0,899558	1312,04	-0,848	-153,65
0,4484	0,893439	1300,57	-0,894	-162,81
0,4015	0,887151	1288,97	-0,923	-169,11
0,3500	0,879313	1274,86	-0,936	-173,18
0,3003	0,870557	1259,47	-0,911	-173,16
0,1961	0,848616	1220,90	-0,859	-157,99
0,2002	0,849648	1222,62	-0,866	-159,14
0,1507	0,836394	1200,82	-0,768	-141,69
0,1008	0,820592	1175,57	-0,623	-113,57
0,0502	0,801054	1145,87	-0,387	-69,53

Tabela D 10 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ propanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 313,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	u m·s ⁻¹	V_m^E cm ³ ·mol ⁻¹	ΔK_S TPa ⁻¹
0,9488	0,930500	1366,22	-0,104	-19,52
0,8987	0,927798	1359,63	-0,206	-38,03
0,8502	0,925152	1353,83	-0,326	-56,25
0,7997	0,921854	1346,83	-0,402	-73,97
0,7504	0,918492	1339,88	-0,490	-90,90
0,6980	0,914603	1331,99	-0,579	-108,08
0,6514	0,910868	1324,68	-0,659	-122,68
0,6004	0,906381	1315,88	-0,737	-137,36
0,5498	0,901421	1306,47	-0,802	-150,63
0,4995	0,896029	1296,08	-0,867	-162,12
0,4484	0,889843	1284,54	-0,911	-171,69
0,4015	0,883524	1272,85	-0,944	-178,28
0,3500	0,875653	1258,68	-0,959	-182,58
0,3003	0,866959	1243,26	-0,947	-182,72
0,1961	0,844718	1204,52	-0,879	-166,65
0,2002	0,845758	1206,25	-0,886	-167,86
0,1507	0,832436	1184,31	-0,789	-149,44
0,1008	0,816486	1159,01	-0,637	-119,87
0,0502	0,796798	1129,19	-0,394	-73,41

Tabela D 11 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1$ hexanoato de n-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 293,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9427	0,910702	1408,68	-0,111	-16,43
0,8997	0,909279	1403,28	-0,160	-28,19
0,8493	0,907640	1397,39	-0,247	-42,21
0,7898	0,905488	1390,64	-0,345	-58,74
0,7459	0,903788	1385,54	-0,423	-70,66
0,6883	0,901284	1378,65	-0,515	-85,88
0,6491	0,899391	1373,75	-0,573	-95,86
0,5979	0,896669	1367,06	-0,645	-108,36
0,5503	0,893808	1360,35	-0,702	-119,21
0,5038	0,890675	1353,08	-0,752	-128,78
0,4492	0,886510	1343,73	-0,806	-138,74
0,4035	0,882513	1334,50	-0,841	-145,10
0,3511	0,877166	1323,15	-0,864	-150,77
0,3007	0,871181	1310,83	-0,878	-153,71
0,2513	0,864084	1296,14	-0,857	-152,23
0,2005	0,855276	1278,31	-0,809	-145,53
0,1505	0,844657	1257,54	-0,731	-132,04
0,1004	0,831217	1232,38	-0,595	-108,20
0,0502	0,813699	1201,39	-0,378	-68,57

Tabela D 12 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1$ hexanoato de n-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9427	0,907409	1389,93	-0,108	-17,46
0,8997	0,905981	1384,92	-0,159	-30,03
0,8493	0,904354	1379,39	-0,255	-44,96
0,7898	0,902185	1372,93	-0,355	-62,41
0,7459	0,900468	1368,04	-0,434	-75,02
0,6883	0,897934	1361,37	-0,527	-91,06
0,6491	0,896013	1356,58	-0,584	-101,54
0,5979	0,893264	1350,00	-0,657	-114,66
0,5503	0,890379	1343,41	-0,715	-126,07
0,5038	0,887215	1336,17	-0,766	-136,07
0,4492	0,883019	1326,83	-0,822	-146,46
0,4035	0,878987	1317,64	-0,858	-153,11
0,3511	0,873589	1306,26	-0,881	-158,96
0,3007	0,867545	1293,90	-0,895	-161,95
0,2513	0,860397	1279,20	-0,875	-160,35
0,2005	0,851514	1261,38	-0,826	-153,31
0,1505	0,840807	1240,58	-0,746	-139,09
0,1004	0,827254	1215,39	-0,607	-114,00
0,0502	0,809588	1184,33	-0,386	-72,25

Tabela D 13 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1$ hexanoato de n-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 303,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9427	0,904125	1371,76	-0,114	-18,59
0,8997	0,902701	1367,06	-0,171	-31,98
0,8493	0,901066	1361,83	-0,269	-47,82
0,7898	0,898874	1355,66	-0,370	-66,30
0,7459	0,897134	1350,89	-0,450	-79,56
0,6883	0,894565	1344,36	-0,542	-96,42
0,6491	0,892623	1339,66	-0,599	-107,45
0,5979	0,889849	1333,15	-0,674	-121,22
0,5503	0,886935	1326,59	-0,733	-133,15
0,5038	0,883737	1319,37	-0,784	-143,61
0,4492	0,879512	1310,05	-0,842	-154,48
0,4035	0,875443	1300,87	-0,879	-161,44
0,3511	0,869995	1289,48	-0,902	-167,53
0,3007	0,863893	1277,08	-0,915	-170,59
0,2513	0,856687	1262,38	-0,895	-168,90
0,2005	0,847729	1244,54	-0,845	-161,48
0,1505	0,836929	1223,73	-0,763	-146,54
0,1004	0,823258	1198,50	-0,620	-120,13
0,0502	0,805441	1167,36	-0,393	-76,13

Tabela D 14 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1$ hexanoato de n-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 308,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9427	0,900849	1354,07	-0,121	-19,73
0,8997	0,899420	1349,65	-0,181	-33,99
0,8493	0,897770	1344,67	-0,281	-50,78
0,7898	0,895544	1338,73	-0,381	-70,30
0,7459	0,893785	1334,05	-0,462	-84,25
0,6883	0,891186	1327,63	-0,554	-101,99
0,6491	0,889218	1322,96	-0,612	-113,55
0,5979	0,886422	1316,49	-0,689	-128,00
0,5503	0,883476	1309,95	-0,748	-140,50
0,5038	0,880239	1302,71	-0,799	-151,42
0,4492	0,875988	1293,41	-0,861	-162,82
0,4035	0,871882	1284,24	-0,898	-170,12
0,3511	0,866388	1272,82	-0,922	-176,47
0,3007	0,860219	1260,39	-0,934	-179,62
0,2513	0,852952	1245,67	-0,913	-177,84
0,2005	0,843915	1227,81	-0,863	-170,03
0,1505	0,833020	1206,99	-0,779	-154,35
0,1004	0,819230	1181,72	-0,633	-126,57
0,0502	0,801260	1150,53	-0,400	-80,24

Tabela D 15 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1$ hexanoato de n-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 313,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9427	0,897574	1336,94	-0,126	-20,95
0,8997	0,896127	1332,73	-0,186	-36,07
0,8493	0,894451	1327,93	-0,286	-53,81
0,7898	0,892178	1322,17	-0,384	-74,40
0,7459	0,890418	1317,50	-0,469	-89,03
0,6883	0,887786	1311,17	-0,563	-107,69
0,6491	0,885795	1306,52	-0,621	-119,81
0,5979	0,882977	1300,07	-0,700	-134,96
0,5503	0,880000	1293,52	-0,761	-148,05
0,5038	0,876735	1286,25	-0,813	-159,46
0,4492	0,872433	1276,97	-0,875	-171,43
0,4035	0,868287	1267,81	-0,913	-179,09
0,3511	0,862762	1256,29	-0,940	-185,66
0,3007	0,856532	1243,85	-0,953	-188,96
0,2513	0,849189	1229,09	-0,931	-187,04
0,2005	0,840069	1211,22	-0,879	-178,85
0,1505	0,829077	1190,49	-0,793	-162,54
0,1004	0,815162	1165,07	-0,644	-133,15
0,0502	0,797034	1133,82	-0,405	-84,36

Tabela D 16 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1$ decanoato de n-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 293,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9408	0,892828	1427,10	-0,089	-18,69
0,8918	0,891799	1422,66	-0,147	-34,00
0,8464	0,890851	1418,53	-0,225	-48,14
0,7967	0,889692	1413,82	-0,302	-63,35
0,7519	0,888551	1409,22	-0,372	-76,65
0,6992	0,887030	1403,79	-0,444	-92,11
0,6482	0,885396	1398,05	-0,515	-106,53
0,6000	0,883535	1391,93	-0,553	-119,27
0,5492	0,881545	1385,57	-0,636	-132,67
0,5013	0,879210	1378,49	-0,671	-143,92
0,4528	0,876628	1370,71	-0,726	-154,51
0,4001	0,873292	1361,05	-0,769	-164,35
0,3490	0,869434	1350,07	-0,799	-171,68
0,2988	0,864889	1337,41	-0,818	-176,15
0,2486	0,859241	1321,83	-0,809	-176,33
0,1999	0,852193	1303,30	-0,751	-170,83
0,0999	0,831076	1250,68	-0,557	-131,97
0,0499	0,814410	1212,70	-0,362	-86,07

Tabela D 17 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ decanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9408	0,889563	1408,84	-0,083	-19,70
0,8918	0,888537	1404,58	-0,147	-35,85
0,8464	0,887601	1400,62	-0,233	-50,76
0,7967	0,886439	1396,06	-0,314	-66,78
0,7519	0,885282	1391,59	-0,384	-80,77
0,6992	0,883738	1386,31	-0,456	-97,04
0,6482	0,882077	1380,67	-0,528	-112,18
0,6000	0,880190	1374,67	-0,565	-125,59
0,5492	0,878173	1368,38	-0,648	-139,65
0,5013	0,875814	1361,39	-0,685	-151,48
0,4528	0,873204	1353,64	-0,741	-162,57
0,4001	0,869834	1344,00	-0,786	-172,88
0,3490	0,865935	1333,06	-0,816	-180,58
0,2988	0,861322	1320,41	-0,833	-185,24
0,2486	0,855637	1304,83	-0,827	-185,44
0,1999	0,848514	1286,32	-0,768	-179,71
0,0999	0,827177	1233,69	-0,569	-138,96
0,0499	0,810348	1195,64	-0,370	-90,69

Tabela D 18 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ decanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9408	0,886316	1391,00	-0,094	-20,79
0,8918	0,885295	1386,89	-0,164	-37,80
0,8464	0,884352	1383,05	-0,251	-53,49
0,7967	0,883176	1378,63	-0,334	-70,36
0,7519	0,882001	1374,29	-0,404	-85,10
0,6992	0,880429	1369,12	-0,474	-102,21
0,6482	0,878746	1363,57	-0,546	-118,12
0,6000	0,876832	1357,65	-0,582	-132,20
0,5492	0,874791	1351,40	-0,666	-146,95
0,5013	0,872407	1344,46	-0,704	-159,37
0,4528	0,869767	1336,71	-0,761	-170,98
0,4001	0,866362	1327,09	-0,806	-181,79
0,3490	0,862418	1316,16	-0,837	-189,86
0,2988	0,857733	1303,51	-0,850	-194,72
0,2486	0,852014	1287,95	-0,848	-194,98
0,1999	0,844807	1269,44	-0,786	-188,98
0,0999	0,823276	1216,81	-0,585	-146,30
0,0499	0,806257	1178,70	-0,378	-95,52

Tabela D 19 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ decanoato de n-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	u m·s ⁻¹	V_m^E cm ³ ·mol ⁻¹	ΔK_S TPa ⁻¹
0,9408	0,883076	1373,53	-0,101	-21,91
0,8918	0,882047	1369,59	-0,173	-39,87
0,8464	0,881094	1365,83	-0,262	-56,37
0,7967	0,879896	1361,51	-0,344	-74,11
0,7519	0,878703	1357,26	-0,414	-89,61
0,6992	0,877105	1352,18	-0,484	-107,60
0,6482	0,875398	1346,71	-0,556	-124,33
0,6000	0,873462	1340,84	-0,594	-139,13
0,5492	0,871397	1334,62	-0,680	-154,60
0,5013	0,868984	1327,69	-0,718	-167,63
0,4528	0,866318	1319,93	-0,777	-179,78
0,4001	0,862873	1310,32	-0,823	-191,13
0,3490	0,858885	1299,38	-0,854	-199,58
0,2988	0,854137	1286,74	-0,866	-204,70
0,2486	0,848367	1271,18	-0,865	-205,00
0,1999	0,841083	1252,67	-0,803	-198,74
0,0999	0,819327	1200,03	-0,597	-154,01
0,0499	0,802130	1161,88	-0,385	-100,62

Tabela D 20 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ decanoato de n-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 313,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	u m·s ⁻¹	V_m^E cm ³ ·mol ⁻¹	ΔK_S TPa ⁻¹
0,9408	0,879831	1356,48	-0,104	-23,06
0,8918	0,878785	1352,63	-0,177	-41,96
0,8464	0,877814	1348,93	-0,266	-59,30
0,7967	0,876596	1344,72	-0,349	-78,00
0,7519	0,875384	1340,51	-0,419	-94,29
0,6992	0,873762	1335,54	-0,490	-113,26
0,6482	0,872036	1330,11	-0,564	-130,84
0,6000	0,870076	1324,27	-0,602	-146,40
0,5492	0,867973	1318,03	-0,688	-162,60
0,5013	0,865524	1311,13	-0,726	-176,30
0,4528	0,862857	1303,39	-0,792	-189,11
0,4001	0,859367	1293,72	-0,838	-200,97
0,3490	0,855331	1282,74	-0,870	-209,82
0,2988	0,850563	1270,13	-0,888	-215,29
0,2486	0,844686	1254,56	-0,881	-215,61
0,1999	0,837345	1236,02	-0,820	-209,07
0,0999	0,815290	1183,38	-0,604	-162,15
0,0499	0,797959	1145,19	-0,391	-106,08

Tabela D 21 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ oleato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9413	0,889863	1468,24	-0,074	-21,60
0,8971	0,889275	1465,55	-0,136	-37,81
0,8475	0,888556	1462,44	-0,207	-55,84
0,7982	0,887770	1458,96	-0,278	-73,47
0,7502	0,886912	1455,24	-0,343	-90,27
0,6962	0,885821	1450,71	-0,412	-108,81
0,6463	0,884667	1445,85	-0,471	-125,32
0,5982	0,883406	1440,84	-0,525	-140,85
0,5458	0,881836	1434,74	-0,584	-157,10
0,5005	0,880225	1428,78	-0,621	-170,38
0,4467	0,878006	1420,54	-0,665	-184,97
0,3913	0,875216	1410,47	-0,698	-198,16
0,3487	0,872686	1401,41	-0,727	-206,80
0,2995	0,869037	1389,00	-0,734	-214,37
0,2496	0,864346	1372,93	-0,721	-217,85
0,1995	0,858361	1353,00	-0,709	-216,12
0,1497	0,850211	1326,85	-0,654	-205,24
0,1003	0,838662	1291,39	-0,544	-178,95
0,0501	0,820636	1240,13	-0,341	-122,54

Tabela D 22 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ oleato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,9413	0,886697	1450,88	-0,082	-22,67
0,8971	0,886104	1448,21	-0,146	-39,65
0,8475	0,885375	1445,13	-0,217	-58,54
0,7982	0,884577	1441,70	-0,289	-77,02
0,7502	0,883699	1437,98	-0,352	-94,61
0,6962	0,882590	1433,47	-0,421	-114,03
0,6463	0,881416	1428,55	-0,479	-131,27
0,5982	0,880134	1423,67	-0,533	-147,63
0,5458	0,878542	1417,60	-0,593	-164,68
0,5005	0,876912	1411,67	-0,631	-178,61
0,4467	0,874669	1403,46	-0,678	-193,93
0,3913	0,871849	1393,45	-0,712	-207,82
0,3487	0,869289	1384,44	-0,742	-216,93
0,2995	0,865591	1372,05	-0,748	-224,92
0,2496	0,860857	1356,00	-0,738	-228,64
0,1995	0,854808	1336,06	-0,726	-226,89
0,1497	0,846573	1309,94	-0,671	-215,61
0,1003	0,834898	1274,50	-0,559	-188,18
0,0501	0,816677	1223,16	-0,351	-129,04

Tabela D 23 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_j \text{ oleato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_j) \text{ etanol}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	u m·s ⁻¹	V_m^E cm ³ ·mol ⁻¹	ΔK_S TPa ⁻¹
0,9413	0,883530	1433,72	-0,084	-23,76
0,8971	0,882928	1431,09	-0,149	-41,57
0,8475	0,882183	1428,01	-0,219	-61,35
0,7982	0,881369	1424,60	-0,291	-80,72
0,7502	0,880476	1420,90	-0,354	-99,15
0,6962	0,879347	1416,39	-0,423	-119,49
0,6463	0,878154	1411,61	-0,481	-137,67
0,5982	0,876854	1406,65	-0,537	-154,74
0,5458	0,875242	1400,60	-0,599	-172,62
0,5005	0,873591	1394,71	-0,638	-187,27
0,4467	0,871321	1386,53	-0,687	-203,35
0,3913	0,868467	1376,56	-0,722	-217,97
0,3487	0,865878	1367,56	-0,755	-227,56
0,2995	0,862131	1355,19	-0,760	-235,98
0,2496	0,857354	1339,16	-0,753	-239,97
0,1995	0,851236	1319,23	-0,742	-238,22
0,1497	0,842909	1293,11	-0,686	-226,49
0,1003	0,831107	1257,67	-0,573	-197,84
0,0501	0,812685	1206,28	-0,361	-135,84

Tabela D 24 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_j \text{ oleato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_j) \text{ etanol}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	u m·s ⁻¹	V_m^E cm ³ ·mol ⁻¹	ΔK_S TPa ⁻¹
0,9413	0,880360	1416,81	-0,084	-24,89
0,8971	0,879744	1414,19	-0,149	-43,56
0,8475	0,878986	1411,13	-0,219	-64,30
0,7982	0,878154	1407,73	-0,290	-84,60
0,7502	0,877245	1404,06	-0,353	-103,94
0,6962	0,876098	1399,56	-0,423	-125,26
0,6463	0,874887	1394,79	-0,483	-144,33
0,5982	0,873572	1389,85	-0,541	-162,25
0,5458	0,871937	1383,82	-0,604	-181,02
0,5005	0,870267	1377,94	-0,645	-196,40
0,4467	0,867968	1369,80	-0,696	-213,32
0,3913	0,865075	1359,85	-0,732	-228,69
0,3487	0,862456	1350,86	-0,766	-238,79
0,2995	0,858661	1338,46	-0,773	-247,64
0,2496	0,853834	1322,46	-0,767	-251,92
0,1995	0,847645	1302,53	-0,757	-250,17
0,1497	0,839225	1276,41	-0,702	-237,98
0,1003	0,827288	1240,96	-0,586	-208,04
0,0501	0,808659	1189,51	-0,369	-143,01

Tabela D 25 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ oleato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 313,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	u m·s ⁻¹	V_m^E cm ³ ·mol ⁻¹	ΔK_S TPa ⁻¹
0,9413	0,877181	1400,18	-0,083	-26,09
0,8971	0,876553	1397,58	-0,148	-45,68
0,8475	0,875784	1394,58	-0,220	-67,47
0,7982	0,874935	1391,23	-0,290	-88,79
0,7502	0,874009	1387,48	-0,353	-108,99
0,6962	0,872847	1383,01	-0,425	-131,38
0,6463	0,871617	1378,24	-0,486	-151,38
0,5982	0,870282	1373,31	-0,545	-170,19
0,5458	0,868626	1367,30	-0,610	-189,90
0,5005	0,866928	1361,42	-0,651	-206,03
0,4467	0,864604	1353,30	-0,705	-223,83
0,3913	0,861666	1343,33	-0,741	-239,95
0,3487	0,859022	1334,36	-0,778	-250,61
0,2995	0,855193	1321,95	-0,788	-259,94
0,2496	0,850296	1305,94	-0,782	-264,48
0,1995	0,844035	1285,98	-0,772	-262,71
0,1497	0,835517	1259,87	-0,716	-250,05
0,1003	0,823443	1224,42	-0,599	-218,78
0,0501	0,804599	1172,89	-0,377	-150,51

Tabela D 26 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1 \text{ acetato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	$\Delta\eta$ mPa·s	ΔG^{*E} kJ·mol ⁻¹
0,9493	0,959627	796,94	-249,77	0,08
0,9015	0,956331	585,41	-408,75	0,15
0,8496	0,952534	428,09	-508,81	0,28
0,7988	0,948632	313,72	-567,25	0,39
0,7495	0,944437	233,11	-593,57	0,51
0,7008	0,940062	173,54	-599,57	0,62
0,6511	0,935210	128,45	-589,83	0,73
0,6002	0,929818	94,020	-568,23	0,83
0,5503	0,924078	69,471	-537,84	0,93
0,4987	0,917584	50,388	-500,11	1,01
0,4483	0,910587	36,528	-458,43	1,06
0,3999	0,903249	26,717	-414,91	1,10
0,3500	0,894717	19,183	-367,56	1,12
0,3001	0,885200	13,546	-318,24	1,09
0,2511	0,874707	9,6006	-268,12	1,05
0,2001	0,862423	6,5988	-215,01	0,96
0,1500	0,848466	4,4641	-162,00	0,81
0,0992	0,832102	2,9662	-107,48	0,62
0,0501	0,813263	1,9579	-54,39	0,38

Tabela D 27 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ acetato de *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9493	0,956375	565,63	-160,99	0,11
0,9015	0,953098	423,70	-266,46	0,19
0,8496	0,949301	316,08	-334,34	0,34
0,7988	0,945376	235,43	-376,18	0,46
0,7495	0,941147	177,71	-396,23	0,58
0,7008	0,936738	134,50	-402,26	0,70
0,6511	0,931853	101,07	-397,64	0,82
0,6002	0,926429	75,117	-384,71	0,92
0,5503	0,920659	56,165	-365,54	1,02
0,4987	0,914128	41,245	-341,03	1,10
0,4483	0,907093	30,316	-313,42	1,15
0,3999	0,899708	22,395	-284,33	1,18
0,3500	0,891123	16,258	-252,39	1,19
0,3001	0,881529	11,613	-218,89	1,16
0,2511	0,870971	8,3159	-184,67	1,11
0,2001	0,858631	5,7747	-148,27	1,01
0,1500	0,844596	3,9442	-111,83	0,84
0,0992	0,828107	2,6453	-74,26	0,64
0,0501	0,809138	1,7628	-37,61	0,39

Tabela D 28 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ acetato de *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 303,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9493	0,953173	412,25	-105,04	0,14
0,9015	0,949893	313,37	-177,97	0,23
0,8496	0,946073	237,81	-225,26	0,39
0,7988	0,942119	179,85	-255,60	0,52
0,7495	0,937856	137,93	-270,71	0,65
0,7008	0,933416	105,68	-276,50	0,770
0,6511	0,928497	80,632	-274,47	0,90
0,6002	0,923046	60,680	-266,76	1,00
0,5503	0,917244	45,902	-254,41	1,10
0,4987	0,910676	34,116	-238,14	1,18
0,4483	0,903597	25,365	-219,46	1,23
0,3999	0,896168	18,933	-199,56	1,26
0,3500	0,887521	13,875	-177,51	1,26
0,3001	0,877855	10,004	-154,25	1,22
0,2511	0,867256	7,2414	-130,31	1,16
0,2001	0,854824	5,0805	-104,76	1,06
0,1500	0,840700	3,4966	-79,11	0,88
0,0992	0,824091	2,3701	-52,58	0,67
0,0501	0,804983	1,5907	-26,64	0,40

Tabela D 29 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ acetato de *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 308,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	g·cm ⁻³	mPa·s	mPa·s	kJ·mol ⁻¹
0,9493	0,949996	305,30	-71,63	0,15
0,9015	0,946696	236,26	-121,77	0,26
0,8496	0,942846	182,03	-155,41	0,43
0,7988	0,938857	139,59	-177,73	0,57
0,7495	0,934564	108,61	-189,19	0,71
0,7008	0,930097	84,221	-194,31	0,84
0,6511	0,925146	64,974	-193,84	0,96
0,6002	0,919666	49,492	-189,17	1,07
0,5503	0,913830	37,884	-181,02	1,17
0,4987	0,907224	28,444	-170,02	1,25
0,4483	0,900097	21,386	-157,11	1,30
0,3999	0,892622	16,139	-143,18	1,33
0,3500	0,883914	11,940	-127,64	1,33
0,3001	0,874202	8,6725	-111,14	1,27
0,2511	0,863525	6,3403	-94,03	1,21
0,2001	0,851001	4,4916	-75,70	1,10
0,1500	0,836779	3,1117	-57,24	0,91
0,0992	0,820050	2,1299	-38,08	0,69
0,0501	0,800798	1,4431	-19,31	0,41

Tabela D 30 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ acetato de *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 313,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	g·cm ⁻³	mPa·s	mPa·s	kJ·mol ⁻¹
0,9493	0,946824	230,97	-49,23	0,17
0,9015	0,943490	181,15	-85,01	0,29
0,8496	0,939614	141,48	-109,39	0,47
0,7988	0,935592	110,24	-125,68	0,62
0,7495	0,931259	86,621	-134,79	0,77
0,7008	0,926775	68,081	-139,02	0,90
0,6511	0,921790	53,009	-139,44	1,03
0,6002	0,916285	40,899	-136,58	1,14
0,5503	0,910416	31,580	-131,22	1,24
0,4987	0,903761	23,986	-123,63	1,32
0,4483	0,896587	18,177	-114,60	1,37
0,3999	0,889068	13,851	-104,68	1,39
0,3500	0,880309	10,321	-93,54	1,38
0,3001	0,870579	7,5595	-81,62	1,32
0,2511	0,859757	5,5777	-69,15	1,26
0,2001	0,847155	3,9876	-55,75	1,14
0,1500	0,832814	2,7771	-42,22	0,93
0,0992	0,815971	1,9306	-28,10	0,72
0,0501	0,796577	1,3029	-14,28	0,41

Tabela D 31 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ propanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 293,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9488	0,943596	699,28	-212,88	0,10
0,8987	0,940938	525,39	-338,64	0,26
0,8502	0,938369	396,49	-421,06	0,39
0,7997	0,935181	297,57	-471,48	0,55
0,7504	0,931929	225,80	-495,92	0,71
0,6980	0,928166	167,00	-504,36	0,85
0,6514	0,924536	128,12	-498,50	0,98
0,6004	0,920184	95,782	-481,93	1,12
0,5498	0,915360	70,681	-458,43	1,22
0,4995	0,910085	52,127	-428,62	1,31
0,4484	0,904098	38,002	-393,73	1,37
0,4015	0,897944	28,145	-358,59	1,40
0,3500	0,890397	20,034	-317,17	1,40
0,3003	0,881795	14,241	-275,32	1,37
0,1961	0,860157	6,6190	-182,87	1,14
0,2002	0,861170	6,8598	-186,59	1,16
0,1507	0,848231	4,6327	-141,31	0,98
0,1008	0,832702	3,0713	-94,93	0,74
0,0502	0,813587	1,9796	-47,39	0,44

Tabela D 32 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ propanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9488	0,940297	518,14	-144,56	0,12
0,8987	0,937644	395,46	-232,28	0,29
0,8502	0,935071	303,52	-290,47	0,44
0,7997	0,931858	230,62	-328,14	0,60
0,7504	0,928579	179,39	-345,00	0,79
0,6980	0,924781	132,96	-354,85	0,92
0,6514	0,921121	102,88	-352,44	1,05
0,6004	0,916740	77,639	-342,16	1,18
0,5498	0,911884	57,921	-326,59	1,28
0,4995	0,906579	43,137	-306,24	1,36
0,4484	0,900556	31,756	-282,03	1,42
0,4015	0,894354	23,717	-257,38	1,45
0,3500	0,886681	17,045	-228,08	1,44
0,3003	0,878028	12,221	-198,31	1,40
0,1961	0,856332	5,7876	-132,06	1,16
0,2002	0,857349	6,0010	-134,73	1,19
0,1507	0,844320	4,0853	-102,14	0,99
0,1008	0,828707	2,7327	-68,67	0,74
0,0502	0,809442	1,7801	-34,30	0,43

Tabela D 33 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_j$ propanoato de n -butilamônio + $(1 - x_j)$ etanol $\}$ a $T = 303,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	$\Delta\eta$ mPa·s	ΔG^{*E} kJ·mol ⁻¹
0,9488	0,937021	390,55	-100,23	0,14
0,8987	0,934364	302,40	-162,50	0,32
0,8502	0,931773	234,93	-204,98	0,48
0,7997	0,928531	181,02	-232,81	0,65
0,7504	0,925222	141,31	-247,08	0,83
0,6980	0,921393	106,84	-254,47	0,98
0,6514	0,917707	83,440	-253,82	1,11
0,6004	0,913298	63,608	-247,35	1,24
0,5498	0,908403	47,928	-236,91	1,34
0,4995	0,903073	35,985	-222,84	1,42
0,4484	0,897008	26,731	-205,75	1,48
0,4015	0,890757	20,123	-188,16	1,50
0,3500	0,883020	14,589	-167,07	1,49
0,3003	0,874326	10,545	-145,50	1,44
0,1961	0,852485	5,0840	-97,15	1,18
0,2002	0,853510	5,2772	-99,09	1,21
0,1507	0,840380	3,6143	-75,21	1,00
0,1008	0,824666	2,4388	-50,61	0,75
0,0502	0,805264	1,6030	-25,30	0,43
0,0502	0,801054	1,4471	-18,96	0,43

Tabela D 34 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_j$ propanoato de n -butilamônio + $(1 - x_j)$ etanol $\}$ a $T = 308,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	$\Delta\eta$ mPa·s	ΔG^{*E} kJ·mol ⁻¹
0,9488	0,933762	298,88	-70,64	0,16
0,8987	0,931084	234,61	-115,43	0,35
0,8502	0,928468	184,63	-146,60	0,52
0,7997	0,925196	143,86	-167,75	0,70
0,7504	0,921859	113,38	-179,08	0,88
0,6980	0,918002	86,728	-185,35	1,04
0,6514	0,914289	68,325	-185,66	1,17
0,6004	0,909851	52,471	-181,72	1,30
0,5498	0,904913	39,900	-174,63	1,39
0,4995	0,899558	30,248	-164,71	1,47
0,4484	0,893439	22,648	-152,48	1,53
0,4015	0,887151	17,179	-139,74	1,54
0,3500	0,879313	12,561	-124,32	1,53
0,3003	0,870557	9,1479	-108,45	1,47
0,1961	0,848616	4,4794	-72,63	1,20
0,2002	0,849648	4,6586	-74,05	1,24
0,1507	0,836394	3,2075	-56,28	1,01
0,1008	0,820592	2,1936	-37,90	0,77
0,0502	0,801054	1,4471	-18,96	0,43

Tabela D 35 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ propanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 313,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9488	0,930500	232,08	-50,62	0,17
0,8987	0,927798	184,15	-83,65	0,38
0,8502	0,925152	146,74	-106,68	0,56
0,7997	0,921854	115,51	-122,91	0,74
0,7504	0,918492	92,003	-131,77	0,93
0,6980	0,914603	70,954	-137,24	1,08
0,6514	0,910868	56,373	-137,98	1,22
0,6004	0,906381	43,745	-135,47	1,35
0,5498	0,901421	33,492	-130,69	1,45
0,4995	0,896029	25,609	-123,61	1,52
0,4484	0,889843	19,299	-114,75	1,57
0,4015	0,883524	14,769	-105,36	1,59
0,3500	0,875653	10,839	-93,97	1,56
0,3003	0,866959	7,9710	-82,09	1,51
0,1961	0,844718	3,9590	-55,14	1,22
0,2002	0,845758	4,1139	-56,21	1,26
0,1507	0,832436	2,8536	-42,78	1,02
0,1008	0,816486	1,9706	-28,83	0,77
0,0502	0,796798	1,3097	-14,44	0,43

Tabela D 36 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ hexanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 293,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9427	0,910702	813,73	-233,83	0,27
0,8997	0,909279	640,78	-358,98	0,45
0,8493	0,907640	487,20	-456,66	0,68
0,7898	0,905488	354,69	-523,08	0,96
0,7459	0,903788	279,12	-549,95	1,15
0,6883	0,901284	203,76	-561,35	1,39
0,6491	0,899391	163,98	-557,62	1,54
0,5979	0,896669	123,08	-541,69	1,73
0,5503	0,893808	93,666	-518,30	1,88
0,5038	0,890675	71,315	-489,06	2,01
0,4492	0,886510	50,888	-448,83	2,11
0,4035	0,882513	38,270	-410,82	2,18
0,3511	0,877166	27,219	-363,68	2,21
0,3007	0,871181	18,877	-316,03	2,14
0,2513	0,864084	13,117	-267,03	2,05
0,2005	0,855276	8,7712	-214,96	1,87
0,1505	0,844657	5,6956	-162,50	1,59
0,1004	0,831217	3,5827	-109,07	1,21
0,0502	0,813699	2,1631	-54,74	0,72

Tabela D 37– Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ hexanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	$\Delta\eta$ mPa·s	ΔG^{*E} kJ·mol ⁻¹
0,9427	0,907409	607,94	-162,38	0,28
0,8997	0,905981	484,52	-250,66	0,48
0,8493	0,904354	372,61	-321,47	0,71
0,7898	0,902185	274,90	-370,60	0,99
0,7459	0,900468	218,27	-391,43	1,18
0,6883	0,897934	161,18	-401,50	1,43
0,6491	0,896013	130,61	-400,08	1,58
0,5979	0,893264	98,980	-389,94	1,77
0,5503	0,890379	75,940	-374,15	1,91
0,5038	0,887215	58,324	-353,84	2,04
0,4492	0,883019	41,929	-325,65	2,13
0,4035	0,878987	31,797	-298,56	2,20
0,3511	0,873589	22,847	-264,73	2,23
0,3007	0,867545	16,005	-230,41	2,16
0,2513	0,860397	11,234	-194,93	2,06
0,2005	0,851514	7,5920	-157,10	1,88
0,1505	0,840807	4,9796	-118,88	1,59
0,1004	0,827254	3,1681	-79,86	1,21
0,0502	0,809588	1,9396	-40,10	0,71

Tabela D 38 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ hexanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 303,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	$\Delta\eta$ mPa·s	ΔG^{*E} kJ·mol ⁻¹
0,9427	0,904125	460,11	-114,12	0,29
0,8997	0,902701	370,96	-177,08	0,50
0,8493	0,901066	288,26	-229,16	0,74
0,7898	0,898874	215,35	-265,86	1,03
0,7459	0,897134	172,39	-282,14	1,22
0,6883	0,894565	128,72	-290,78	1,47
0,6491	0,892623	104,96	-290,70	1,62
0,5979	0,889849	80,265	-284,26	1,80
0,5503	0,886935	62,072	-273,52	1,95
0,5038	0,883737	48,264	-259,07	2,08
0,4492	0,879512	34,850	-239,25	2,16
0,4035	0,875443	26,634	-219,73	2,22
0,3511	0,869995	19,309	-195,18	2,25
0,3007	0,863893	13,655	-170,16	2,18
0,2513	0,856687	9,6611	-144,16	2,07
0,2005	0,847729	6,6111	-116,30	1,89
0,1505	0,836929	4,3685	-88,12	1,59
0,1004	0,823258	2,8103	-59,25	1,21
0,0502	0,805441	1,7481	-29,77	0,72

Tabela D 39 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ hexanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 308,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9427	0,900849	352,43	-80,99	0,31
0,8997	0,899420	286,94	-126,73	0,52
0,8493	0,897770	225,18	-165,38	0,76
0,7898	0,895544	170,34	-192,90	1,06
0,7459	0,893785	137,39	-205,72	1,25
0,6883	0,891186	103,73	-212,95	1,50
0,6491	0,889218	85,004	-213,69	1,65
0,5979	0,886422	65,653	-209,55	1,84
0,5503	0,883476	51,113	-202,26	1,98
0,5038	0,880239	39,828	-192,22	2,10
0,4492	0,875988	29,162	-177,81	2,19
0,4035	0,871882	22,408	-163,64	2,24
0,3511	0,866388	16,408	-145,59	2,27
0,3007	0,860219	11,727	-127,12	2,20
0,2513	0,852952	8,3596	-107,86	2,08
0,2005	0,843915	5,7735	-87,12	1,90
0,1505	0,833020	3,8537	-66,09	1,60
0,1004	0,819230	2,4997	-44,48	1,20
0,0502	0,801260	1,5665	-22,37	0,70

Tabela D 40– Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ hexanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol $\}$ a $T = 313,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9427	0,897574	272,60	-58,34	0,32
0,8997	0,896127	224,11	-91,75	0,54
0,8493	0,894451	177,48	-120,75	0,79
0,7898	0,892178	135,78	-141,60	1,09
0,7459	0,890418	110,35	-151,66	1,29
0,6883	0,887786	84,101	-157,74	1,54
0,6491	0,885795	69,361	-158,75	1,68
0,5979	0,882977	53,989	-156,19	1,87
0,5503	0,880000	42,340	-151,18	2,01
0,5038	0,876735	33,170	-144,08	2,13
0,4492	0,872433	24,539	-133,57	2,21
0,4035	0,868287	18,975	-123,16	2,26
0,3511	0,862762	13,994	-109,79	2,29
0,3007	0,856532	10,116	-96,00	2,22
0,2513	0,849189	7,2415	-81,60	2,09
0,2005	0,840069	5,0612	-65,98	1,91
0,1505	0,829077	3,3984	-50,12	1,60
0,1004	0,815162	2,2251	-33,77	1,20
0,0502	0,797034	1,4160	-16,99	0,71

Tabela D 41 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ decanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 293,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9408	0,892828	772,68	-216,77	0,33
0,8918	0,891799	604,66	-333,30	0,63
0,8464	0,890851	478,81	-411,45	0,88
0,7967	0,889692	375,05	-462,97	1,18
0,7519	0,888551	298,85	-492,17	1,43
0,6992	0,887030	228,11	-507,56	1,71
0,6482	0,885396	175,44	-506,61	1,98
0,6000	0,883535	135,47	-495,97	2,19
0,5492	0,881545	104,39	-473,64	2,44
0,5013	0,879210	80,454	-447,34	2,63
0,4528	0,876628	61,191	-415,65	2,79
0,4001	0,873292	45,254	-376,22	2,93
0,3490	0,869434	33,052	-334,73	3,01
0,2988	0,864889	24,228	-290,85	3,06
0,2486	0,859241	16,608	-245,74	2,93
0,1999	0,852193	11,313	-199,91	2,75
0,0999	0,831076	4,3876	-101,79	1,88
0,0499	0,814410	2,4453	-51,19	1,12

Tabela D 42 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ decanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9408	0,889563	569,06	-146,69	0,35
0,8918	0,888537	450,51	-228,00	0,65
0,8464	0,887601	360,48	-283,54	0,91
0,7967	0,886439	285,12	-321,12	1,21
0,7519	0,885282	230,64	-341,61	1,48
0,6992	0,883738	177,23	-355,00	1,75
0,6482	0,882077	137,57	-355,88	2,01
0,6000	0,880190	107,23	-349,62	2,22
0,5492	0,878173	83,282	-334,94	2,47
0,5013	0,875814	64,853	-317,05	2,66
0,4528	0,873204	49,753	-295,30	2,81
0,4001	0,869834	37,142	-267,87	2,95
0,3490	0,865935	27,393	-238,80	3,02
0,2988	0,861322	20,296	-207,78	3,08
0,2486	0,855637	14,057	-175,88	2,94
0,1999	0,848514	9,7012	-143,27	2,76
0,0999	0,827177	3,8623	-73,15	1,89
0,0499	0,810348	2,1852	-36,83	1,12

Tabela D 43 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ decanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 303,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9408	0,886316	424,82	-101,57	0,36
0,8918	0,885295	340,13	-158,88	0,67
0,8464	0,884352	274,76	-198,90	0,93
0,7967	0,883176	219,32	-226,56	1,23
0,7519	0,882001	178,29	-242,61	1,49
0,6992	0,880429	138,91	-252,56	1,77
0,6482	0,878746	108,99	-253,97	2,04
0,6000	0,876832	85,644	-250,41	2,25
0,5492	0,874791	67,110	-240,55	2,49
0,5013	0,872407	52,725	-228,23	2,68
0,4528	0,869767	40,817	-213,05	2,83
0,4001	0,866362	30,737	-193,69	2,97
0,3490	0,862418	22,906	-172,98	3,04
0,2988	0,857733	17,121	-150,74	3,09
0,2486	0,852014	11,974	-127,86	2,95
0,1999	0,844807	8,3560	-104,30	2,76
0,0999	0,823276	3,4096	-53,40	1,89
0,0499	0,806257	1,9575	-26,92	1,12

Tabela D 44 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_1$ decanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ etanol} a $T = 308,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9408	0,883076	320,99	-71,38	0,37
0,8918	0,882047	259,53	-112,45	0,68
0,8464	0,881094	211,87	-141,21	0,95
0,7967	0,879896	170,51	-161,88	1,25
0,7519	0,878703	139,91	-173,86	1,52
0,6992	0,877105	110,01	-181,84	1,80
0,6482	0,875398	87,149	-183,46	2,07
0,6000	0,873462	69,075	-181,48	2,28
0,5492	0,871397	54,616	-174,78	2,52
0,5013	0,868984	43,214	-166,29	2,71
0,4528	0,866318	33,716	-155,60	2,86
0,4001	0,862873	25,626	-141,76	2,99
0,3490	0,858885	19,261	-126,86	3,06
0,2988	0,854137	14,283	-110,96	3,06
0,2486	0,848367	10,293	-94,06	2,97
0,1999	0,841083	7,2187	-76,89	2,77
0,0999	0,819327	3,0173	-39,48	1,89
0,0499	0,802130	1,7583	-19,92	1,12

Tabela D 45 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_j \text{ decanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_j) \text{ etanol}\}$ a $T = 313,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9408	0,879831	245,50	-50,22	0,38
0,8918	0,878785	200,07	-80,28	0,70
0,8464	0,877814	164,90	-101,22	0,97
0,7967	0,876596	133,85	-116,68	1,28
0,7519	0,875384	110,78	-125,73	1,54
0,6992	0,873762	87,720	-132,27	1,82
0,6482	0,872036	70,342	-133,65	2,10
0,6000	0,870076	56,138	-132,75	2,30
0,5492	0,867973	44,793	-128,16	2,55
0,5013	0,865524	35,673	-122,29	2,73
0,4528	0,862857	28,042	-114,72	2,87
0,4001	0,859367	21,511	-104,73	3,01
0,3490	0,855331	16,293	-93,93	3,07
0,2988	0,850563	12,190	-82,30	3,07
0,2486	0,844686	8,8340	-69,92	2,97
0,1999	0,837345	6,2770	-57,23	2,77
0,0999	0,815290	2,7138	-29,45	1,92
0,0499	0,797959	1,5855	-14,90	1,12

Tabela D 46 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_j \text{ oleato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_j) \text{ etanol}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9413	0,889863	431,35	-70,93	0,50
0,8971	0,889275	369,34	-109,38	0,89
0,8475	0,888556	307,90	-144,44	1,30
0,7982	0,887770	259,42	-166,65	1,72
0,7502	0,886912	216,61	-183,92	2,09
0,6962	0,885821	178,66	-193,14	2,53
0,6463	0,884667	148,81	-196,42	2,91
0,5982	0,883406	124,50	-195,13	3,27
0,5458	0,881836	101,93	-189,80	3,63
0,5005	0,880225	85,233	-182,40	3,92
0,4467	0,878006	68,019	-170,94	4,22
0,3913	0,875216	53,234	-156,26	4,47
0,3487	0,872686	43,073	-143,75	4,59
0,2995	0,869037	33,117	-127,51	4,67
0,2496	0,864346	24,598	-109,47	4,64
0,1995	0,858361	17,220	-90,19	4,44
0,1497	0,850211	11,246	-69,65	4,02
0,1003	0,838662	6,5717	-48,04	3,27
0,0501	0,820636	3,2168	-24,67	2,01

Tabela D 47 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_j \text{ oleato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_j) \text{ etanol}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	$\Delta\eta$ mPa·s	ΔG^{*E} kJ·mol ⁻¹
0,9413	0,886697	323,31	-47,82	0,51
0,8971	0,886104	278,85	-74,89	0,90
0,8475	0,885375	234,93	-99,33	1,32
0,7982	0,884577	199,43	-115,42	1,74
0,7502	0,883699	168,15	-127,84	2,12
0,6962	0,882590	139,81	-134,97	2,55
0,6463	0,881416	117,37	-137,79	2,94
0,5982	0,880134	98,892	-137,36	3,29
0,5458	0,878542	81,425	-134,23	3,65
0,5005	0,876912	68,674	-129,18	3,94
0,4467	0,874669	55,233	-121,45	4,23
0,3913	0,871849	43,590	-111,33	4,48
0,3487	0,869289	35,526	-102,65	4,60
0,2995	0,865591	27,536	-91,30	4,67
0,2496	0,860857	20,640	-78,57	4,64
0,1995	0,854808	14,629	-64,91	4,44
0,1497	0,846573	9,6702	-50,28	4,02
0,1003	0,834898	5,7419	-34,80	3,27
0,0501	0,816677	2,8622	-17,94	2,01

Tabela D 48 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_j \text{ oleato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_j) \text{ etanol}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	$\Delta\eta$ mPa·s	ΔG^{*E} kJ·mol ⁻¹
0,9413	0,883530	246,02	-33,00	0,52
0,8971	0,882928	213,75	-52,20	0,92
0,8475	0,882183	181,73	-69,58	1,34
0,7982	0,881369	155,33	-81,40	1,76
0,7502	0,880476	132,23	-90,33	2,15
0,6962	0,879347	110,66	-95,96	2,58
0,6463	0,878154	93,722	-98,16	2,97
0,5982	0,876854	79,421	-98,26	3,32
0,5458	0,875242	65,936	-96,26	3,67
0,5005	0,873591	56,081	-92,75	3,97
0,4467	0,871321	45,336	-87,58	4,25
0,3913	0,868467	36,061	-80,51	4,50
0,3487	0,865878	29,596	-74,40	4,62
0,2995	0,862131	23,118	-66,34	4,68
0,2496	0,857354	17,507	-57,21	4,66
0,1995	0,851236	12,514	-47,42	4,45
0,1497	0,842909	8,3722	-36,85	4,03
0,1003	0,831107	5,0437	-25,59	3,27
0,0501	0,812685	2,5545	-13,26	2,01

Tabela D 49 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_j \text{ oleato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_j) \text{ etanol}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9413	0,880360	189,89	-22,88	0,54
0,8971	0,879744	166,05	-36,76	0,93
0,8475	0,878986	142,36	-49,30	1,36
0,7982	0,878154	122,53	-58,02	1,78
0,7502	0,877245	105,25	-64,50	2,17
0,6962	0,876098	88,701	-68,90	2,61
0,6463	0,874887	75,665	-70,71	3,00
0,5982	0,873572	64,511	-71,04	3,35
0,5458	0,871937	53,925	-69,83	3,70
0,5005	0,870267	45,990	-67,57	3,99
0,4467	0,867968	37,587	-63,85	4,28
0,3913	0,865075	30,107	-58,88	4,52
0,3487	0,862456	24,888	-54,51	4,64
0,2995	0,858661	19,567	-48,76	4,70
0,2496	0,853834	14,947	-42,14	4,67
0,1995	0,847645	10,778	-35,05	4,46
0,1497	0,839225	7,2858	-27,33	4,04
0,1003	0,827288	4,4451	-19,05	3,28
0,0501	0,808659	2,2833	-9,92	2,01

Tabela D 50 – Densidade, viscosidade, desvio da viscosidade e energia de Gibbs de ativação excesso para o sistema $\{x_j \text{ oleato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_j) \text{ etanol}\}$ a $T = 313,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	η	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,9413	0,877181	148,39	-15,87	0,55
0,8971	0,876553	130,51	-26,06	0,95
0,8475	0,875784	113,07	-34,90	1,38
0,7982	0,874935	97,792	-41,61	1,81
0,7502	0,874009	84,767	-46,31	2,21
0,6962	0,872847	71,828	-49,88	2,64
0,6463	0,871617	61,686	-51,35	3,03
0,5982	0,870282	52,907	-51,78	3,38
0,5458	0,868626	44,537	-51,06	3,73
0,5005	0,866928	38,235	-49,50	4,02
0,4467	0,864604	31,430	-46,95	4,31
0,3913	0,861666	25,346	-43,43	4,55
0,3487	0,859022	21,076	-40,30	4,66
0,2995	0,855193	16,695	-36,14	4,73
0,2496	0,850296	12,855	-31,32	4,70
0,1995	0,844035	9,3403	-26,14	4,48
0,1497	0,835517	6,3764	-20,46	4,05
0,1003	0,823443	3,9411	-14,32	3,29
0,0501	0,804599	2,0502	-7,49	2,01

Tabela D 51 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0503	0,827536	1187,89	-0,607	-128,32
0,0999	0,850303	1233,88	-0,914	-188,29
0,1491	0,866376	1268,15	-1,099	-219,26
0,2011	0,878773	1295,60	-1,204	-233,95
0,2525	0,888142	1316,72	-1,260	-237,67
0,3057	0,895564	1333,91	-1,263	-233,87
0,3476	0,900631	1345,56	-1,273	-227,91
0,3966	0,905316	1356,39	-1,238	-217,14
0,4491	0,909413	1366,08	-1,176	-202,96
0,5010	0,912930	1374,44	-1,114	-187,28
0,5410	0,915316	1380,18	-1,064	-174,30
0,5913	0,917715	1386,02	-0,962	-156,32
0,6445	0,920109	1391,65	-0,874	-136,68
0,6895	0,921905	1396,63	-0,796	-120,10
0,7391	0,923626	1401,28	-0,699	-100,83
0,8007	0,925470	1407,11	-0,566	-76,74
0,8243	0,926211	1409,57	-0,530	-67,69
0,8973	0,927898	1416,66	-0,345	-38,85
0,9320	0,928804	1420,33	-0,288	-25,40

Tabela D 52 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0503	0,823196	1171,54	-0,623	-135,47
0,0999	0,846198	1217,61	-0,937	-198,57
0,1491	0,862414	1251,94	-1,125	-231,14
0,2011	0,874958	1279,39	-1,233	-246,60
0,2525	0,884423	1300,51	-1,290	-250,56
0,3057	0,891923	1317,75	-1,292	-246,72
0,3476	0,896968	1329,33	-1,295	-240,45
0,3966	0,901759	1340,12	-1,265	-229,27
0,4491	0,905905	1349,73	-1,201	-214,48
0,5010	0,909441	1358,04	-1,136	-198,15
0,5410	0,911864	1363,71	-1,085	-184,60
0,5913	0,914276	1369,44	-0,980	-165,82
0,6445	0,916724	1374,94	-0,893	-145,31
0,6895	0,918523	1379,77	-0,811	-127,91
0,7391	0,920287	1384,15	-0,714	-107,72
0,8007	0,922166	1389,54	-0,581	-82,34
0,8243	0,922909	1391,80	-0,543	-72,77
0,8973	0,924584	1398,04	-0,348	-42,11
0,9320	0,925491	1401,25	-0,289	-27,78

Tabela D 53 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1$ butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ metanol} a $T = 303,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0503	0,818837	1155,33	-0,639	-143,17
0,0999	0,842076	1201,49	-0,960	-209,54
0,1491	0,858459	1235,87	-1,152	-243,74
0,2011	0,871116	1263,31	-1,262	-259,92
0,2525	0,880696	1284,43	-1,320	-264,11
0,3057	0,888274	1301,69	-1,323	-260,14
0,3476	0,893253	1313,23	-1,314	-253,48
0,3966	0,898192	1323,97	-1,292	-241,85
0,4491	0,902401	1333,54	-1,229	-226,41
0,5010	0,905946	1341,80	-1,158	-209,31
0,5410	0,908414	1347,41	-1,108	-195,16
0,5913	0,910846	1353,09	-0,999	-175,53
0,6445	0,913329	1358,48	-0,911	-154,06
0,6895	0,915128	1363,19	-0,824	-135,81
0,7391	0,916930	1367,39	-0,728	-114,62
0,8007	0,918855	1372,46	-0,596	-87,92
0,8243	0,919611	1374,58	-0,557	-77,83
0,8973	0,921292	1380,17	-0,357	-45,34
0,9320	0,922195	1383,02	-0,293	-30,11

Tabela D 54 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1$ butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ metanol} a $T = 308,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0503	0,814456	1139,27	-0,655	-151,13
0,0999	0,837934	1185,49	-0,985	-220,88
0,1491	0,854490	1219,92	-1,182	-256,79
0,2011	0,867265	1247,36	-1,293	-273,72
0,2525	0,876953	1268,47	-1,354	-278,10
0,3057	0,884609	1285,78	-1,356	-273,99
0,3476	0,889680	1297,23	-1,351	-266,96
0,3966	0,894632	1307,95	-1,325	-254,77
0,4491	0,898901	1317,49	-1,261	-238,62
0,5010	0,902476	1325,73	-1,188	-220,75
0,5410	0,904968	1331,28	-1,137	-205,90
0,5913	0,907442	1336,94	-1,028	-185,40
0,6445	0,909923	1342,26	-0,934	-162,91
0,6895	0,911737	1346,88	-0,845	-143,78
0,7391	0,913559	1350,94	-0,747	-121,54
0,8007	0,915534	1355,77	-0,616	-93,48
0,8243	0,916299	1357,79	-0,577	-82,87
0,8973	0,918007	1362,92	-0,374	-48,57
0,9320	0,918913	1365,48	-0,307	-32,42

Tabela D 55 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ metanol}\}$ a $T = 313,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0503	0,810048	1123,35	-0,671	-159,46
0,0999	0,833767	1169,65	-1,009	-232,79
0,1491	0,850482	1204,11	-1,210	-270,43
0,2011	0,863431	1231,64	-1,326	-288,27
0,2525	0,873199	1252,74	-1,386	-292,77
0,3057	0,880930	1270,01	-1,388	-288,40
0,3476	0,886019	1281,42	-1,379	-280,95
0,3966	0,891100	1292,12	-1,359	-268,22
0,4491	0,895415	1301,68	-1,295	-251,33
0,5010	0,899051	1309,95	-1,223	-232,67
0,5410	0,901531	1315,42	-1,166	-217,04
0,5913	0,904079	1321,05	-1,060	-195,61
0,6445	0,906495	1326,32	-0,952	-171,98
0,6895	0,908371	1330,78	-0,866	-151,85
0,7391	0,910183	1334,81	-0,761	-128,55
0,8007	0,912194	1339,45	-0,629	-99,05
0,8243	0,912971	1341,42	-0,590	-87,92
0,8973	0,914707	1346,19	-0,384	-51,76
0,9320	0,915625	1348,53	-0,316	-34,69

Tabela D 56 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0512	0,814143	1199,04	-0,408	-63,96
0,1009	0,832020	1227,67	-0,625	-100,30
0,1503	0,846238	1251,58	-0,755	-122,90
0,1994	0,858208	1272,65	-0,866	-137,54
0,2504	0,868474	1291,14	-0,927	-145,15
0,2982	0,876405	1305,97	-0,932	-147,90
0,3495	0,883788	1319,99	-0,923	-145,48
0,3990	0,890046	1332,16	-0,904	-141,25
0,4372	0,894397	1340,73	-0,889	-136,57
0,4992	0,900420	1352,83	-0,820	-126,06
0,5470	0,904601	1361,45	-0,772	-116,72
0,6017	0,908757	1370,38	-0,691	-104,53
0,6490	0,912071	1377,60	-0,628	-93,19
0,6917	0,914760	1383,98	-0,559	-82,49
0,7436	0,917782	1391,45	-0,476	-68,99
0,7901	0,920284	1398,15	-0,403	-56,65
0,8493	0,923093	1406,46	-0,289	-40,36
0,8904	0,924887	1412,45	-0,207	-29,03
0,9400	0,927026	1420,67	-0,128	-15,98

Tabela D 57 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0512	0,810002	1181,96	-0,415	-67,51
0,1009	0,828016	1210,68	-0,638	-105,92
0,1503	0,842335	1234,62	-0,771	-129,77
0,1994	0,854396	1255,74	-0,885	-145,28
0,2504	0,864721	1274,24	-0,945	-153,35
0,2982	0,872722	1289,09	-0,952	-155,52
0,3495	0,880151	1303,10	-0,941	-153,92
0,3990	0,886464	1315,29	-0,923	-149,62
0,4372	0,890847	1323,84	-0,907	-144,79
0,4992	0,896912	1335,92	-0,836	-133,91
0,5470	0,901123	1344,48	-0,787	-124,18
0,6017	0,905303	1353,33	-0,703	-111,48
0,6490	0,908660	1360,45	-0,641	-99,64
0,6917	0,911378	1366,67	-0,571	-88,43
0,7436	0,914431	1373,87	-0,489	-74,21
0,7901	0,916950	1380,23	-0,414	-61,13
0,8493	0,919763	1387,99	-0,294	-43,79
0,8904	0,921547	1393,46	-0,206	-31,61
0,9400	0,923730	1400,84	-0,130	-17,45

Tabela D 58 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0512	0,805829	1164,99	-0,423	-71,18
0,1009	0,823986	1193,80	-0,651	-111,74
0,1503	0,838406	1217,79	-0,787	-136,91
0,1994	0,850551	1238,93	-0,903	-153,25
0,2504	0,860912	1257,44	-0,961	-161,75
0,2982	0,869017	1272,33	-0,972	-164,17
0,3495	0,876505	1286,35	-0,961	-162,57
0,3990	0,882862	1298,54	-0,941	-158,14
0,4372	0,887284	1307,10	-0,926	-153,14
0,4992	0,893396	1319,19	-0,854	-141,85
0,5470	0,897636	1327,73	-0,802	-131,71
0,6017	0,901834	1336,52	-0,715	-118,43
0,6490	0,905237	1343,57	-0,654	-106,07
0,6917	0,907983	1349,69	-0,584	-94,31
0,7436	0,911071	1356,70	-0,501	-79,36
0,7901	0,913616	1362,85	-0,426	-65,57
0,8493	0,916446	1370,16	-0,302	-47,14
0,8904	0,918232	1375,24	-0,211	-34,15
0,9400	0,920395	1382,00	-0,126	-18,90

Tabela D 59 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0512	0,801613	1148,15	-0,429	-74,99
0,1009	0,819912	1177,04	-0,664	-117,78
0,1503	0,834444	1201,07	-0,804	-144,30
0,1994	0,846681	1222,23	-0,922	-161,51
0,2504	0,857053	1240,76	-0,975	-170,41
0,2982	0,865270	1255,69	-0,991	-173,07
0,3495	0,872836	1269,73	-0,982	-171,47
0,3990	0,879217	1281,95	-0,960	-166,86
0,4372	0,883704	1290,52	-0,948	-161,69
0,4992	0,889863	1302,61	-0,874	-149,91
0,5470	0,894139	1311,15	-0,822	-139,33
0,6017	0,898348	1319,91	-0,731	-125,43
0,6490	0,901798	1326,94	-0,671	-112,52
0,6917	0,904574	1333,01	-0,601	-100,21
0,7436	0,907692	1339,88	-0,518	-84,47
0,7901	0,910264	1345,89	-0,442	-69,96
0,8493	0,913124	1352,89	-0,318	-50,46
0,8904	0,914921	1357,69	-0,224	-36,66
0,9400	0,917090	1363,97	-0,136	-20,32

Tabela D 60– Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ etanol}\}$ a $T = 313,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0512	0,797355	1131,46	-0,435	-79,00
0,1009	0,815802	1160,38	-0,676	-124,06
0,1503	0,830445	1184,50	-0,819	-152,06
0,1994	0,842738	1205,67	-0,936	-170,09
0,2504	0,853310	1224,21	-1,002	-179,55
0,2982	0,861491	1239,24	-1,008	-182,36
0,3495	0,869150	1253,26	-1,003	-180,69
0,3990	0,875544	1265,54	-0,975	-175,90
0,4372	0,880105	1274,08	-0,967	-170,47
0,4992	0,886306	1286,25	-0,891	-158,22
0,5470	0,890621	1294,75	-0,839	-147,10
0,6017	0,894849	1303,61	-0,743	-132,64
0,6490	0,898346	1310,59	-0,685	-119,09
0,6917	0,901145	1316,59	-0,614	-106,14
0,7436	0,904290	1323,37	-0,529	-89,58
0,7901	0,906897	1329,34	-0,453	-74,37
0,8493	0,909786	1336,15	-0,328	-53,80
0,8904	0,911604	1340,72	-0,233	-39,16
0,9400	0,913789	1346,67	-0,143	-21,78

Tabela D 61 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0507	0,820248	1245,49	-0,272	-30,35
0,1012	0,834054	1264,05	-0,451	-50,40
0,1518	0,845668	1279,95	-0,556	-63,51
0,2020	0,855786	1294,25	-0,636	-72,34
0,2517	0,864424	1306,66	-0,670	-77,15
0,3003	0,871964	1317,90	-0,688	-79,52
0,3334	0,876626	1324,95	-0,690	-79,88
0,4010	0,885200	1338,18	-0,679	-78,12
0,4478	0,890446	1346,89	-0,655	-75,58
0,5001	0,895864	1355,47	-0,632	-71,08
0,5465	0,900176	1362,80	-0,593	-66,27
0,5992	0,904688	1370,66	-0,546	-59,92
0,6495	0,908619	1377,90	-0,492	-53,21
0,6928	0,911760	1384,05	-0,442	-47,07
0,7484	0,915581	1391,98	-0,387	-38,89
0,7906	0,918267	1398,11	-0,341	-32,55
0,8695	0,922883	1409,78	-0,250	-20,32
0,9443	0,926755	1420,02	-0,145	-7,49

Tabela D 62 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0507	0,816288	1228,07	-0,273	-31,77
0,1012	0,830162	1246,64	-0,454	-52,95
0,1518	0,841844	1262,56	-0,562	-66,85
0,2020	0,852003	1276,90	-0,641	-76,27
0,2517	0,860713	1289,33	-0,678	-81,48
0,3003	0,868301	1300,60	-0,696	-84,13
0,3334	0,872985	1307,69	-0,699	-84,64
0,4010	0,881621	1320,95	-0,688	-83,01
0,4478	0,886895	1329,67	-0,663	-80,49
0,5001	0,892351	1338,26	-0,640	-75,94
0,5465	0,896692	1345,56	-0,601	-71,00
0,5992	0,901241	1353,39	-0,554	-64,49
0,6495	0,905208	1360,54	-0,501	-57,54
0,6928	0,908377	1366,55	-0,451	-51,12
0,7484	0,912230	1374,25	-0,396	-42,54
0,7906	0,914932	1380,09	-0,350	-35,79
0,8695	0,919552	1391,17	-0,252	-22,73
0,9443	0,923441	1400,57	-0,143	-8,88

Tabela D 63 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0507	0,812295	1210,79	-0,274	-33,23
0,1012	0,826227	1229,37	-0,456	-55,54
0,1518	0,837991	1245,31	-0,568	-70,26
0,2020	0,848218	1259,68	-0,649	-80,27
0,2517	0,856978	1272,13	-0,686	-85,85
0,3003	0,864616	1283,44	-0,705	-88,77
0,3334	0,869329	1290,56	-0,708	-89,40
0,4010	0,878022	1303,87	-0,697	-87,88
0,4478	0,883335	1312,61	-0,673	-85,36
0,5001	0,888828	1321,25	-0,649	-80,74
0,5465	0,893200	1328,55	-0,610	-75,67
0,5992	0,897780	1336,37	-0,562	-68,95
0,6495	0,901781	1343,46	-0,509	-61,73
0,6928	0,904977	1349,40	-0,460	-55,40
0,7484	0,908868	1356,93	-0,406	-46,03
0,7906	0,911595	1362,61	-0,359	-38,92
0,8695	0,916236	1373,26	-0,258	-25,06
0,9443	0,920127	1382,01	-0,143	-10,19

Tabela D 64– Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0507	0,808263	1193,64	-0,274	-34,67
0,1012	0,822265	1212,21	-0,459	-58,12
0,1518	0,834106	1228,17	-0,574	-73,66
0,2020	0,844396	1242,58	-0,657	-84,28
0,2517	0,853215	1255,05	-0,696	-90,23
0,3003	0,860902	1266,40	-0,716	-93,41
0,3334	0,865652	1273,56	-0,719	-94,16
0,4010	0,874402	1286,92	-0,709	-92,72
0,4478	0,879756	1295,70	-0,685	-90,19
0,5001	0,885287	1304,41	-0,662	-85,50
0,5465	0,889694	1311,73	-0,623	-80,28
0,5992	0,894304	1319,57	-0,575	-73,33
0,6495	0,898337	1326,64	-0,522	-65,82
0,6928	0,901561	1332,54	-0,473	-58,85
0,7484	0,905487	1340,00	-0,420	-49,44
0,7906	0,908238	1345,56	-0,374	-41,95
0,8695	0,912916	1355,89	-0,272	-27,28
0,9443	0,916826	1364,19	-0,154	-11,45

Tabela D 65 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-propanol}\}$ a $T = 313,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0507	0,804187	1176,66	-0,273	-36,02
0,1012	0,818288	1195,19	-0,463	-60,65
0,1518	0,830181	1211,19	-0,578	-77,04
0,2020	0,840532	1225,62	-0,662	-88,25
0,2517	0,849411	1238,20	-0,702	-94,68
0,3003	0,857161	1249,53	-0,724	-98,03
0,3334	0,861938	1256,74	-0,727	-98,91
0,4010	0,870759	1270,16	-0,719	-97,54
0,4478	0,876162	1279,04	-0,696	-95,05
0,5001	0,881725	1287,78	-0,671	-90,21
0,5465	0,886168	1295,14	-0,632	-84,82
0,5992	0,890806	1303,01	-0,583	-77,62
0,6495	0,894874	1310,08	-0,530	-69,81
0,6928	0,898121	1315,99	-0,480	-62,55
0,7484	0,902083	1323,42	-0,427	-52,73
0,7906	0,904859	1328,89	-0,381	-44,85
0,8695	0,909578	1339,01	-0,279	-29,37
0,9443	0,913524	1347,00	-0,160	-12,60

Tabela D 66– Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0305	0,817522	1266,23	-0,157	-11,33
0,0530	0,822696	1271,72	-0,217	-16,84
0,1010	0,833099	1283,29	-0,344	-27,18
0,1611	0,844531	1296,31	-0,441	-35,92
0,2022	0,851656	1304,76	-0,494	-40,25
0,2509	0,859278	1314,03	-0,523	-43,44
0,3027	0,866842	1320,60	-0,556	-45,61
0,3528	0,873375	1332,29	-0,552	-46,12
0,4053	0,879699	1340,81	-0,538	-45,32
0,4490	0,884611	1347,70	-0,523	-43,98
0,4988	0,889855	1355,37	-0,503	-41,81
0,5505	0,894968	1363,18	-0,481	-38,92
0,6005	0,899486	1370,38	-0,441	-35,33
0,6491	0,903634	1377,36	-0,403	-31,48
0,6982	0,907626	1384,52	-0,369	-27,38
0,7456	0,911277	1391,52	-0,335	-23,20
0,7944	0,914718	1398,69	-0,281	-18,55
0,8462	0,918325	1406,67	-0,247	-13,69
0,8928	0,921358	1414,19	-0,207	-9,29
0,9463	0,924512	1422,70	-0,134	-3,81

Tabela D 67 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1\}$ butanoato de *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-butanol} a $T = 298,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0305	0,813696	1249,07	-0,155	-11,77
0,0530	0,818886	1254,51	-0,215	-17,56
0,1010	0,829318	1266,02	-0,343	-28,47
0,1611	0,840793	1279,00	-0,441	-37,79
0,2022	0,847949	1287,46	-0,495	-42,48
0,2509	0,855605	1296,72	-0,524	-45,98
0,3027	0,863204	1306,33	-0,558	-48,46
0,3528	0,869771	1315,02	-0,555	-49,21
0,4053	0,876130	1323,54	-0,542	-48,56
0,4490	0,881064	1330,47	-0,527	-47,37
0,4988	0,886337	1338,10	-0,507	-45,25
0,5505	0,891475	1345,88	-0,486	-42,39
0,6005	0,896020	1352,98	-0,446	-38,73
0,6491	0,900198	1359,89	-0,409	-34,84
0,6982	0,904220	1366,86	-0,376	-30,58
0,7456	0,907896	1373,65	-0,343	-26,21
0,7944	0,911354	1380,48	-0,288	-21,26
0,8462	0,914961	1388,00	-0,251	-15,99
0,8928	0,917984	1394,94	-0,205	-11,10
0,9463	0,921173	1402,69	-0,134	-5,02

Tabela D 68 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1\}$ butanoato de *n*-butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-butanol} a $T = 303,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0305	0,809839	1232,04	-0,152	-12,18
0,0530	0,815044	1237,44	-0,212	-18,25
0,1010	0,825508	1248,87	-0,341	-29,69
0,1611	0,837028	1261,82	-0,440	-39,58
0,2022	0,844213	1270,27	-0,495	-44,60
0,2509	0,851908	1279,53	-0,526	-48,41
0,3027	0,859543	1289,17	-0,561	-51,19
0,3528	0,866147	1297,91	-0,559	-52,17
0,4053	0,872540	1306,44	-0,546	-51,67
0,4490	0,877503	1313,35	-0,531	-50,52
0,4988	0,882803	1321,02	-0,512	-48,48
0,5505	0,887969	1328,79	-0,490	-45,63
0,6005	0,892541	1335,88	-0,451	-41,95
0,6491	0,896744	1342,71	-0,413	-37,95
0,6982	0,900798	1349,58	-0,382	-33,55
0,7456	0,904501	1356,20	-0,350	-28,98
0,7944	0,907982	1362,81	-0,295	-23,76
0,8462	0,911608	1369,96	-0,258	-18,09
0,8928	0,914632	1376,48	-0,209	-12,77
0,9463	0,917809	1383,71	-0,132	-6,13

Tabela D 69 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1\}$ butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-butanol} a $T = 308,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0305	0,805950	1215,15	-0,148	-12,58
0,0530	0,811168	1220,49	-0,209	-18,89
0,1010	0,821665	1231,86	-0,339	-30,88
0,1611	0,833231	1244,77	-0,440	-41,32
0,2022	0,840451	1253,21	-0,497	-46,66
0,2509	0,848183	1262,48	-0,528	-50,77
0,3027	0,855853	1272,14	-0,564	-53,81
0,3528	0,862502	1280,92	-0,564	-55,01
0,4053	0,868931	1289,49	-0,552	-54,65
0,4490	0,873925	1296,40	-0,539	-53,55
0,4988	0,879250	1304,11	-0,520	-51,56
0,5505	0,884447	1311,89	-0,499	-48,70
0,6005	0,889046	1318,97	-0,460	-44,96
0,6491	0,893273	1325,78	-0,423	-40,85
0,6982	0,897354	1332,57	-0,393	-36,30
0,7456	0,901087	1339,10	-0,362	-31,54
0,7944	0,904593	1345,55	-0,308	-26,04
0,8462	0,908243	1352,47	-0,271	-20,04
0,8928	0,911284	1358,69	-0,223	-14,32
0,9463	0,914461	1365,52	-0,142	-7,15

Tabela D 70 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1\}$ butanoato de n -butilamônio + $(1 - x_1)$ 1-butanol} a $T = 313,15$ K e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0305	0,802020	1198,40	-0,144	-12,86
0,0530	0,807257	1203,77	-0,205	-19,54
0,1010	0,817785	1215,04	-0,336	-32,03
0,1611	0,829399	1227,86	-0,438	-42,94
0,2022	0,836653	1236,29	-0,496	-48,59
0,2509	0,844427	1245,58	-0,529	-53,01
0,3027	0,852119	1255,34	-0,563	-56,39
0,3528	0,858829	1264,09	-0,568	-57,71
0,4053	0,865297	1272,72	-0,557	-57,50
0,4490	0,870321	1279,65	-0,544	-56,44
0,4988	0,875670	1287,42	-0,524	-54,50
0,5505	0,880900	1295,15	-0,504	-51,55
0,6005	0,885533	1302,30	-0,466	-47,79
0,6491	0,889785	1309,11	-0,429	-43,57
0,6982	0,893894	1315,98	-0,399	-38,97
0,7456	0,897650	1322,32	-0,369	-33,88
0,7944	0,901177	1328,67	-0,314	-28,12
0,8462	0,904860	1335,47	-0,279	-21,82
0,8928	0,907920	1341,46	-0,231	-15,71
0,9463	0,911112	1347,99	-0,148	-8,04

Tabela D 71 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-pentanol}\}$ a $T = 293,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0504	0,824946	1301,46	-0,159	-8,14
0,1004	0,834049	1308,83	-0,262	-13,44
0,1491	0,842190	1315,48	-0,326	-17,02
0,2025	0,850502	1322,58	-0,379	-19,83
0,2513	0,857492	1328,81	-0,395	-21,33
0,3007	0,864133	1335,00	-0,402	-22,14
0,3506	0,870527	1341,31	-0,410	-22,51
0,4003	0,876480	1347,47	-0,404	-22,24
0,4485	0,881984	1353,34	-0,396	-21,48
0,4981	0,887228	1359,24	-0,365	-20,10
0,5490	0,892419	1365,42	-0,340	-18,47
0,5979	0,897108	1371,28	-0,305	-16,49
0,6483	0,901800	1377,61	-0,279	-14,42
0,6971	0,906089	1383,83	-0,246	-12,21
0,7444	0,910065	1389,83	-0,210	-9,78
0,7997	0,914585	1397,40	-0,181	-7,13
0,8466	0,918226	1404,37	-0,149	-5,06
0,9010	0,922256	1413,01	-0,110	-2,80
0,9495	0,925700	1421,08	-0,072	-0,80

Tabela D 72– Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-pentanol}\}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0504	0,821270	1284,32	-0,156	-8,50
0,1004	0,830391	1291,63	-0,259	-14,12
0,1491	0,838550	1298,25	-0,323	-17,97
0,2025	0,846885	1305,34	-0,376	-21,07
0,2513	0,853902	1311,56	-0,394	-22,79
0,3007	0,860568	1317,78	-0,401	-23,83
0,3506	0,866989	1324,12	-0,410	-24,42
0,4003	0,872967	1330,32	-0,404	-24,34
0,4485	0,878492	1336,19	-0,396	-23,70
0,4981	0,883761	1342,10	-0,366	-22,45
0,5490	0,888971	1348,25	-0,340	-20,88
0,5979	0,893686	1354,06	-0,306	-18,93
0,6483	0,898401	1360,30	-0,281	-16,87
0,6971	0,902720	1366,39	-0,250	-14,62
0,7444	0,906721	1372,23	-0,215	-12,10
0,7997	0,911263	1379,46	-0,186	-9,25
0,8466	0,914903	1385,98	-0,151	-6,87
0,9010	0,918920	1393,95	-0,106	-4,15
0,9495	0,922407	1401,29	-0,073	-1,69

Tabela D 73 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-pentanol}\}$ a $T = 303,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0504	0,817568	1267,30	-0,152	-8,79
0,1004	0,826701	1274,56	-0,254	-14,72
0,1491	0,834886	1281,15	-0,320	-18,83
0,2025	0,843247	1288,23	-0,373	-22,19
0,2513	0,850290	1294,45	-0,391	-24,12
0,3007	0,856983	1300,68	-0,399	-25,35
0,3506	0,863432	1307,07	-0,409	-26,14
0,4003	0,869437	1313,30	-0,404	-26,23
0,4485	0,874989	1319,21	-0,397	-25,73
0,4981	0,880283	1325,13	-0,367	-24,56
0,5490	0,885516	1331,29	-0,342	-23,06
0,5979	0,890251	1337,08	-0,308	-21,13
0,6483	0,894993	1343,28	-0,283	-19,07
0,6971	0,899338	1349,28	-0,253	-16,77
0,7444	0,903359	1355,02	-0,219	-14,18
0,7997	0,907929	1362,04	-0,191	-11,16
0,8466	0,911586	1368,20	-0,156	-8,50
0,9010	0,915606	1375,66	-0,107	-5,37
0,9495	0,919075	1382,45	-0,068	-2,47

Tabela D 74 – Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-pentanol}\}$ a $T = 308,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0504	0,813834	1250,42	-0,148	-9,09
0,1004	0,822985	1257,63	-0,251	-15,33
0,1491	0,831191	1264,17	-0,317	-19,68
0,2025	0,839579	1271,25	-0,371	-23,32
0,2513	0,846650	1277,46	-0,390	-25,44
0,3007	0,853372	1283,73	-0,399	-26,90
0,3506	0,859854	1290,16	-0,411	-27,90
0,4003	0,865888	1296,44	-0,407	-28,17
0,4485	0,871466	1302,37	-0,401	-27,78
0,4981	0,876786	1308,34	-0,372	-26,73
0,5490	0,882044	1314,51	-0,347	-25,30
0,5979	0,886802	1320,32	-0,314	-23,43
0,6483	0,891566	1326,51	-0,290	-21,38
0,6971	0,895935	1332,45	-0,260	-19,04
0,7444	0,899982	1338,13	-0,228	-16,40
0,7997	0,904583	1345,01	-0,202	-13,26
0,8466	0,908265	1350,92	-0,168	-10,36
0,9010	0,912298	1358,04	-0,118	-6,94
0,9495	0,915767	1364,40	-0,076	-3,64

Tabela D 75– Densidade, velocidade do som, volume molar excesso e desvio da compressibilidade isentrópica para o sistema $\{x_1 \text{ butanoato de } n\text{-butilamônio} + (1 - x_1) \text{ 1-pentanol}\}$ a $T = 313,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica

x_1	ρ	u	V_m^E	ΔK_S
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	TPa^{-1}
0,0504	0,810063	1233,70	-0,143	-9,28
0,1004	0,819232	1240,86	-0,245	-15,76
0,1491	0,827462	1247,39	-0,311	-20,33
0,2025	0,835881	1254,43	-0,366	-24,14
0,2513	0,842977	1260,65	-0,386	-26,41
0,3007	0,849736	1266,97	-0,397	-28,05
0,3506	0,856248	1273,41	-0,409	-29,15
0,4003	0,862315	1279,75	-0,407	-29,54
0,4485	0,867921	1285,70	-0,402	-29,21
0,4981	0,873270	1291,76	-0,374	-28,25
0,5490	0,878557	1297,95	-0,350	-26,82
0,5979	0,883336	1303,79	-0,316	-24,93
0,6483	0,888123	1310,05	-0,292	-22,90
0,6971	0,892514	1315,93	-0,263	-20,43
0,7444	0,896583	1321,56	-0,230	-17,66
0,7997	0,901213	1328,34	-0,205	-14,33
0,8466	0,904921	1334,12	-0,174	-11,23
0,9010	0,908979	1340,99	-0,124	-7,47
0,9495	0,912465	1347,04	-0,082	-3,79

APÊNDICE E

Cálculos das Incertezas

O resultado de uma medição de uma grandeza física é apenas uma aproximação do valor verdadeiro do mensurado. Uma medida experimental só adquire o verdadeiro significado quando acompanhada de uma indicação das suas incertezas. Os valores obtidos por medidas diretas de várias grandezas são geralmente reunidos em uma fórmula para calcular um resultado final.

Os cálculos demonstrados nesta seção estão em conformidade pelo GUM (**Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement; International Organization for Standardization**, 1993) Em português: Guia para a Expressão de Incerteza de Medição), por recomendação do NIST (em português: Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia) (Chirico *et al.*, 2013).

As incertezas do resultado de uma medição são compostas por fatores que afetam as medições e estes devem ser agrupados em duas categorias, de acordo com o método utilizado para estimar o seu valor numérico: A (determinados pela análise estatística em uma série de observações) e B (não-estatística). Esses valores de incertezas são utilizados para o cálculo da incerteza combinada (ou incerteza padrão combinada) de cada medida.

A avaliação da incerteza de A deve ser baseada em métodos estatísticos válidos para tratamento de dados.

Sabe-se que a média aritmética é calculada por:

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k \quad (\text{E.1})$$

sendo n , observações independentes, q_k , grandeza medida.

Em seguida é estimada a variância:

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2 \quad (\text{E.2})$$

E por fim é calculada a variância da média, como sendo a incerteza tipo A para este trabalho:

$$u_A = \frac{s^2(q_k)}{n} \quad (\text{E.3})$$

A avaliação da incerteza padrão tipo B é baseada por outros meios que não são feitos pela análise estatística, mas sim pelos julgamentos científicos utilizando todas as informações disponíveis, que podem ser obtidas a partir de:

- Dados de medições anteriores;
- Certificado de calibração do instrumento;
- Estabilidade do instrumento;
- Condições ambientais;
- Efeito da variação da temperatura;
- Resolução do instrumento (a).

Se não houver nenhum outro erro sistemático significativo afetando uma medição, a fonte de incerteza tipo B mais importante poderá ser considerada como sendo a incerteza instrumental definida pelo fabricante, ou estimada a partir de sua resolução.

Para o cálculo das incertezas do tipo B, para a densidade, foram consideradas as seguintes contribuições:

- Incerteza nas respostas variadas do instrumento

As medidas da densidade foram determinadas utilizando o analisador de densidade e velocidade do som da Anton Paar (modelo DSA 5000), cuja resolução é $0,000001 \text{ g/cm}^3$. Neste caso, considerou-se a distribuição retangular no cálculo da incerteza:

$$u_{Bi} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (\text{E.4})$$

$$\text{Logo } u_{Bi} = 5,77 \cdot 10^{-7}.$$

- Incerteza do equipamento

Neste caso foi considerado a acurácia do equipamento, descrito no manual, como sendo a incerteza do equipamento.

$$u_{Be} = 5,0 \cdot 10^{-6} \quad (\text{E.5})$$

- Incerteza na temperatura medida

Foi considerado que a incerteza na temperatura medida de $\pm 0,01\text{K}$ obtivesse a sua incerteza de $\pm 1,3 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{Logo } u_{BT} = 1,3 \cdot 10^{-5}.$$

- Incerteza na resolução do equipamento

Foi considerado que a incerteza na resolução do equipamento fosse de $\pm 1,0 \cdot 10^{-6}$.

Logo $u_{BR} = 1,0 \cdot 10^{-6}$.

Considerando todas essas contribuições como sendo estimativas razoáveis, faz-se então o cálculo da incerteza combinada, compondo-se a incerteza tipo A, u_A , com a incerteza tipo B, u_B :

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + u_{Bi}^2 + u_{Be}^2 + u_{BT}^2 + u_{BR}^2} \quad (\text{E.6})$$

O valor da incerteza final dessa grandeza é sempre apresentado como sendo a incerteza combinada expandida, U , com nível de confiança 95% (fator de segurança $k=2$), que é dada por:

$$U = u_C \cdot k \quad (\text{E.7})$$

Logo $U_\rho = 5 \cdot 10^{-4}$

O mesmo cálculo é aplicado para as medidas de velocidade do som e de viscosidade.

Nos artigos, pede-se para fornecer a incerteza na fração molar. O fator principal da incerteza na fração molar é a incerteza na massa.

No cálculo da incerteza na massa, utilizando a balança analítica da Shimadzu (modelo AUY220), não foi considerada a incerteza padrão tipo A, mas na incerteza padrão tipo B foram consideradas a incerteza do equipamento, da calibração, da resolução e da variação da resposta no instrumento. Portanto, o valor da incerteza na massa obtida foi de $u_m = 4,1 \cdot 10^{-3}$.

A fração molar x_1 é considerada como função da massa m_1 e m_2 :

$$x_1 = x_1(m_1, m_2), \quad (\text{E.8})$$

onde m_1 e m_2 são as medidas individuais e as suas incertezas são dadas respectivamente por $u(m_1)$ e $u(m_2)$.

Variações infinitesimais nas medidas produzem a variação dx_1 no resultado final:

$$dx_1 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right) dm_1 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2} \right) dm_2 \quad (\text{E.9})$$

Se os erros forem suficientemente pequenos para que os valores das derivadas parciais não sejam afetados pelas variações infinitesimais, tem-se aproximadamente:

$$u(x_1) = \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right) u(m_1) + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2} \right) u(m_2) \quad (\text{E.10})$$

Uma expressão mais rigorosa e estatisticamente correta seria elevar ao quadrado a equação anterior e desprezar os termos cruzados, isto é:

$$[u(x_1)]^2 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right)^2 [u(m_1)]^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2} \right)^2 [u(m_2)]^2 \quad (\text{E.11})$$

Extraindo a raiz quadrada, a expressão final para a incerteza na fração em mol, $u(x_1)$, é:

$$u(x_1) = \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right)^2 [u(m_1)]^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2} \right)^2 [u(m_2)]^2} \quad (\text{E.12})$$

A incerteza na massa foi definida acima.

A fração molar x_1 foi expressa pela equação:

$$x_1 = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} \quad (\text{E.13})$$

As derivadas parciais das frações em mol foram calculadas através das expressões:

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} = \frac{m_2 M_1 M_2}{(m_2 M_1 + m_1 M_2)^2} \quad (\text{E.14})$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_2} = -\frac{m_1 M_1 M_2}{(m_2 M_1 + m_1 M_2)^2} \quad (\text{E.15})$$

Logo, a incerteza da fração em mol é dada por:

$$u(x_1) = \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right)^2 [u(m_1)]^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2} \right)^2 [u(m_2)]^2} \quad (\text{E.16})$$

Substituindo passo a passo:

$$u(x_1) = u(m_1) \sqrt{\left(\frac{m_2 M_1 M_2}{(m_2 M_1 + m_1 M_2)^2} \right)^2 + \left(\frac{m_1 M_1 M_2}{(m_2 M_1 + m_1 M_2)^2} \right)^2}$$

$$u(x_1) = u(m_1) \sqrt{\frac{(m_2 M_1 M_2)^2}{[(m_2 M_1 + m_1 M_2)^2]^2} + \frac{(m_1 M_1 M_2)^2}{[(m_2 M_1 + m_1 M_2)^2]^2}}$$

$$u(x_1) = u(m_1) \sqrt{\frac{(m_2 M_1 M_2)^2 + (m_1 M_1 M_2)^2}{[(m_2 M_1 + m_1 M_2)^2]^2}}$$

$$u(x_1) = u(m_1) \frac{1}{(m_2 M_1 + m_1 M_2)^2} \sqrt{(m_2 M_1 M_2)^2 + (m_1 M_1 M_2)^2}$$

$$u(x_1) = u(m_1) \frac{M_1 M_2}{(m_2 M_1 + m_1 M_2)^2} \sqrt{(m_2)^2 + (m_1)^2} \quad (\text{E.17})$$

Usando o programa EES (Engineering Equation Solver) para um único sistema {N4Met(1)+Etanol (2)}, o valor da menor incerteza foi de 0,001.

Considerando os cálculos de incertezas já apresentados, foi possível calcular as medidas de incertezas para outras propriedades à $P_{\text{atm}} = 92,35$ kPa, conforme apresentadas na Tabela E1.

Tabela E1– Dados de medidas de incertezas

Propriedade	Incerteza Calculada
$U(\rho)$	$5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$U(u)$	$1,13 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
$U_r(\eta)$	0,015
$u(x_1)$	0,001
$u(T)$	0,02K
$u(p)$	1 kPa