

iSenseDSC: Reabilitação e Otimização de um Microcalorímetro de Alta Precisão

Rodrigo Miguel Amaro e Silva

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

2021

Orientador

Luís Manuel das Neves Belchior Faia dos Santos

Professor Associado com Agregação

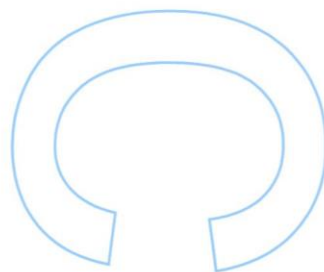
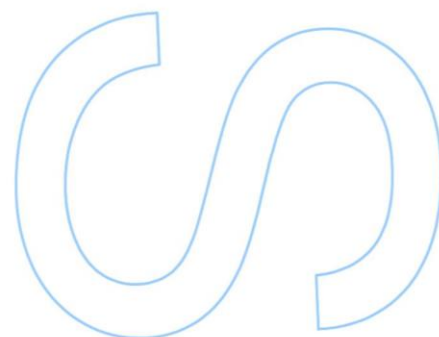
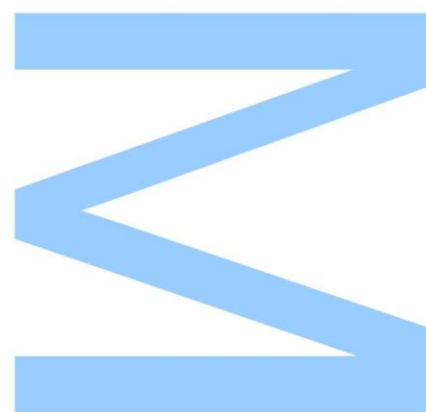
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Ana Isabel Moreira da Cruz Lobo Ferreira

Investigadora

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

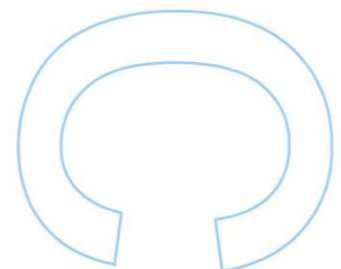
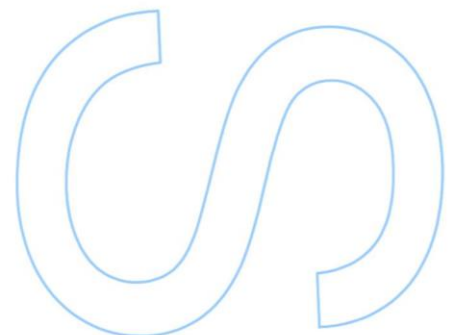
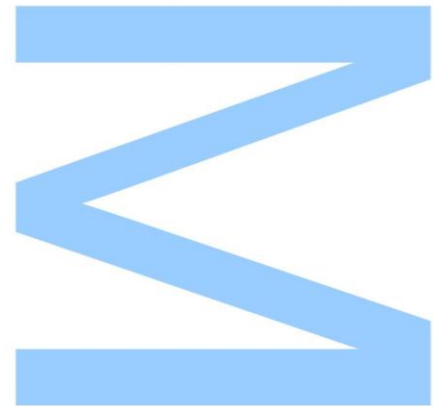




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Manifesto aqui a minha gratidão para com as pessoas que no último ano estiveram presentes no meu percurso académico e, de alguma forma, contribuíram para a elaboração desta dissertação:

Ao meu orientador, Professor Luís Belchior Santos, agradeço a confiança, o apoio e a orientação. Agradeço também as discussões e reflexões que proporcionou e todo o conhecimento que me transmitiu durante este último ano.

À minha coorientadora, Doutora Ana Lobo Ferreira, agradeço a amizade, o apoio e toda a ajuda prestada ao longo deste ano. Agradeço também a exigência e a disponibilidade.

Aos colegas de grupo, Carlos Miranda, Carlos Lima e José Costa, agradeço a companhia, as reflexões, e o apoio.

Ao Senhor Carlos Torres, agradeço toda a ajuda prestada na reabilitação e alterações feitas ao micro DSC III.

A todos os meus amigos do Mestrado em Química e da Residência Universitária do Campo Alegre I, agradeço a companhia e os bons momentos proporcionados.

À minha família, especialmente aos meus pais e ao meu irmão, agradeço o amor, o apoio e a compreensão.

Finalmente, à Margarida, agradeço todo o amor e companhia. Agradeço também a paciência e apoio incansáveis.

A todos vós, o meu maior obrigado.

Resumo

O microcalorímetro diferencial de varrimento micro DSC III (SETARAM) foi reabilitado e melhorado. A versão original do microcalorímetro foi usada para construir uma versão customizada de um microcalorímetro diferencial de varrimento, que se designou *iSenseDSC*. A bomba de calor original foi substituída por um novo conjunto comercial de componentes termoelétricos, foi construído e incorporado um novo módulo de controlo local de temperatura e ainda reforçado o isolamento do calorímetro. Foi também instalado um novo sistema de pré-amplificação do sinal calorimétrico, que veio melhorar significativamente a estabilidade da linha de base e a razão sinal-ruído. Os resultados obtidos nas experiências teste indicaram uma melhoria significativa da repetibilidade e uma diminuição da incerteza. Foi implementada uma metodologia para a medição de capacidades caloríficas de líquidos e sólidos com elevada precisão, que permitirá a medição de capacidades caloríficas de excesso.

O *iSenseDSC* foi depois utilizado para medir a capacidade calorífica isobárica padrão ($p^o = 10^5$ Pa) de duas famílias de líquidos iónicos ($[C_nC_{1im}][FAP]$ com $n = 2, 4, 6$ e $[C_nC_{1im}][OTf]$ com $n = 2, 4, 6, 8, 10$), do cloreto de colina e de quatro complexos metálicos de cobalto (FK102Co(II)[NTF₂]₂, FK102Co(III)[NTf₂]₃, FK209Co(II)[NTf₂]₂ e FK209Co(III)[NTf₂]₃) com alta precisão.

O estudo da série $[C_nC_{1im}][OTf]$ apresentou resolução suficiente para permitir detetar a existência de um *trendshift*, em $n = 6$. Esta observação é mais uma prova da existência de nanoestruturação em líquidos iónicos. Em ambas as séries, $[C_nC_{1im}][FAP]$ e $[C_nC_{1im}][OTf]$, foi determinado um aumento da capacidade calorífica molar por incremento de grupo metileno semelhante ao encontrado em alcanos líquidos e seus derivados.

Verificou-se uma dependência *quasi*-linear da capacidade calorífica padrão do cloreto de colina cristalino (fase α) com a temperatura no intervalo de temperatura entre 283,15 e 333,15 K. O valor obtido, para $T = 298,15$ K apresenta excelente concordância com o determinado por calorimetria de *drop*.

O estudo dos complexos metálicos permitiu estimar o incremento de capacidade calorífica molar provocado pela inserção de grupos *terc*-butilo e pela adição de um anião bistriflimida. A proximidade entre a contribuição do grupo *terc*-butilo no estado sólido e o

valor típico para a mesma contribuição, na fase líquida, sugere um elevado desimpedimento do grupo *tert*-butilo na estrutura cristalina do complexo metálico.

Palavras-chave: microcalorimetria, metodologias, DSC, capacidade calorífica, líquidos iónicos, nanoestruturação, *trendshift*, cloreto de colina, complexos metálicos, cobalto, $[C_nC_{1im}][FAP]$, $[C_nC_{1im}][OTf]$

Abstract

The differential scanning microcalorimeter micro DSC III (SETARAM) was refurbished and upgraded. The original version of the commercial microcalorimeter was used to build a customized version of a differential scanning microcalorimeter, which was designated *iSenseDSC*. The original heat pump was substituted by a new commercial thermoelectric device array, a new local temperature control module was built and integrated and the insulation of the calorimeter was reinforced. A new heat flow signal pre-amplification system was installed, which significantly improved the baseline stability and signal-to-noise ratio. The results obtained in the test experiments indicated a significant improvement of repeatability and reduction of uncertainty. A methodology was implemented for the measuring of the heat capacity of solids and liquids with high precision, which will allow the measuring of excess heat capacities.

The standard isobaric heat capacity ($p^0 = 10^5$ Pa) of two ionic liquid families ($[C_nC_{1im}][FAP]$ with $n = 2, 4, 6$ and $[C_nC_{1im}][OTf]$ with $n = 2, 4, 6, 8, 10$), of choline chloride and of four cobalt-based metallic complexes ($FK102Co(II)[NTF_2]_2$, $FK102Co(III)[NTf_2]_3$, $FK209Co(II)[NTf_2]_2$ and $FK209Co(III)[NTf_2]_3$) was measured with high precision using the *iSenseDSC*.

The study of the $[C_nC_{1im}][OTf]$ series presented enough resolution to allow the detection of the existence of a trendshift at $n = 6$, which is another evidence of the ionic liquids' nanostructuration. In both series, $[C_nC_{1im}][FAP]$ and $[C_nC_{1im}][OTf]$, a molar heat capacity increment per methylene group, similar to that of liquid alkanes and derivatives, was found.

A *quasi*-linear dependence of crystalline (α phase) choline chloride's heat capacity with temperature was verified for the temperature interval between 283.15 and 333.15 K. The value obtained for $T = 298.15$ K is in excellent agreement with that found through drop calorimetry.

The study of the metallic complexes allowed the estimation of the heat capacity increase caused by the insertion of *tert*-butyl groups and by the addition of a bistriflimide anion. The similarity between the contribution of the *tert*-butyl group in the solid state, and

the typical value found for the same contribution in the liquid state, suggests a very small restraint of this group in the crystal lattice.

Keywords: microcalorimetry, methodologies, DSC, heat capacity, ionic liquids, nanostructuring, trendshift, choline chloride, metallic complexes, cobalt, $[C_nC_1im][FAP]$, $[C_nC_1im][OTf]$

Índice

Agradecimentos	III
Resumo	V
Abstract	VII
Índice	IX
Índice de Tabelas	XIII
Índice de Figuras	XVII
Lista de Abreviaturas	XXV
CAPÍTULO 1 - Introdução	1
1.1. Líquidos iónicos	3
1.1.1. Líquidos iónicos: Definição	3
1.1.2. Perspetiva histórica	5
1.1.3. Estruturação em líquidos iónicos	6
1.1.4. Líquidos iónicos fluorados: o 3º domínio	17
1.1.5. Capacidade calorífica de líquidos iónicos	19
1.2. Capacidade calorífica	25
1.2.1. Perspetiva macroscópica	25
1.2.2. Perspetiva molecular	28
1.2.3. Determinação experimental	38
1.3. Motivação e estratégia	42
1.4. Referências	43
CAPÍTULO 2 - Materiais e tratamento de amostras	55
2.1. Compostos de teste e calibrantes	57
2.2. Compostos estudados	58
2.3. Tratamento e acondicionamento de amostras	63
2.3.1. Líquidos iónicos	63
2.3.2. Cloreto de colina	64
2.3.3. Complexos metálicos	64
2.4. Referências	65

CAPÍTULO 3 - Metodologias experimentais	67
3.1. Calorimetria: Conceitos fundamentais	69
3.1.1. Tipos de calorímetro	70
3.1.2. Calorimetria diferencial	76
3.1.3. Efeito termoelétrico	77
3.1.4. Outros conceitos	80
3.2. Calorimetria de <i>drop</i> de alta precisão	82
3.2.1. Descrição	82
3.2.2. Calibração	85
3.3. Microcalorimetria diferencial de varrimento	86
3.3.1. Descrição	86
3.3.2. Medição de capacidade calorífica	90
3.3. Referências	101
CAPÍTULO 4 - Reabilitação e melhoria de um mDSC	103
4.1. Reparação e alterações	105
4.1.1. Permutador e bomba de calor	106
4.1.2. Controlo de temperatura	108
4.1.3. Isolamento térmico	111
4.2. Calibração e teste I	113
4.2.1. Programa térmico e curvas de potência	113
4.2.2. Brancos e calibração	117
4.2.3. Composto de teste	120
4.3. Calibração e teste II	124
4.4. Calibração e teste III	128
4.4.1. Brancos	128
4.4.2. Calibrante	131
4.4.3. Constante de tempo	135
4.4.4. Teste de funcionamento	137
4.5. Referências	148

CAPÍTULO 5 - Resultados e Discussão	152
5.1. Medição da capacidade calorífica de líquidos iônicos	154
5.1.1. Capacidade calorífica da série [C _n C _{1im}][FAP]	154
5.1.2. Capacidade calorífica da série [C _n C _{1im}][OTf]	160
5.2. Medição da capacidade calorífica do cloreto de colina	169
5.2.1. Contextualização	169
5.2.2. Resultados	170
5.3. Medição da capacidade calorífica de complexos metálicos de cobalto	173
5.3.1. Contextualização	173
5.3.2. Resultados	174
5.4. Referências	180
CAPÍTULO 6 - Conclusões e Perspetivas Futuras	184
6.1. Reparação e melhoria de um microcalorímetro diferencial de varrimento	186
6.2. Medições de capacidade calorífica	186
6.3. Referências	186
ANEXO	190
A. Erros e Incertezas	192
A.1. Incertezas experimentais	192
A.2. Desvios de ajustes	195

Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Comparação entre valores estimados e experimentais para a capacidade calorífica molar isocórica, $C_{V,m}$, de gases a $T = 298,15$ K.	36
Tabela 2.1. Informações relativas aos compostos de teste e calibrantes.	57
Tabela 2.2. Dados relativos aos líquidos iônicos estudados	58
Tabela 2.3. Estruturas dos líquidos iônicos estudados	59
Tabela 2.4. Dados relativos aos complexos metálicos de cobalto e ao cloreto de colina.	61
Tabela 2.5. Estruturas químicas dos complexos metálicos de cobalto e do cloreto de colina.	62
Tabela 3.1. Dados relativos às experiências de branco com o <i>Drop Cp</i> .	85
Tabela 3.2. Dados relativos às experiências de calibração do <i>Drop Cp</i> .	86
Tabela 4.1. Especificações dos modos de operação “inferior” e “superior”.	113
Tabela 4.2. Fração da potência, $P(\%)$, debitada no ponto médio de cada passo isotérmico (T_{iso}) e dinâmico ($T_{midscan}$) para o modo inferior ($T_{banho} = 278,15$ K).	115
Tabela 4.3 Fração da potência, $P(\%)$, debitada no ponto médio de cada passo isotérmico (T_{iso}) e dinâmico ($T_{midscan}$) para o modo superior ($T_{banho} = 303,15$ K).	116
Tabela 4.4. Parâmetros de ajuste correspondentes às diferentes experiências de branco, ordenados cronologicamente.	131
Tabela 4.5. Taxa de decaimento do coeficiente de sensibilidade (dS), por ciclo de temperatura realizado.	134
Tabela 4.6. Parâmetros de ajuste correspondentes às diferentes experiências de calibração, ordenados cronologicamente.	135
Tabela 4.7. Constantes de tempo, τ , a diferentes temperaturas, T .	136
Tabela 4.8. Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^o$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^o$) para o ácido benzóico cristalino, a $T = 298,15$ K.	139

- Tabela 4.9.** Parâmetros do ajuste linear dos pontos experimentais relativos ao ácido benzóico. 139
- Tabela 4.10.** Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^{\circ}$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^{\circ}$) para o antraceno cristalino, a $T = 298,15$ K. 141
- Tabela 4.11.** Parâmetros do ajuste linear dos pontos experimentais relativos ao antraceno. 141
- Tabela 4.12.** Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^{\circ}$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^{\circ}$) para o líquido iónico [C₆C₁im][NTf₂] na fase líquida, a $T = 298,15$ K. 143
- Tabela 4.13.** Parâmetros do ajuste linear dos pontos experimentais relativos ao líquido iónico [C₆C₁im][NTf₂]. 143
- Tabela 4.14.** Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^{\circ}$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^{\circ}$) para o líquido iónico [C₆C₁im][PF₆] na fase líquida, a $T = 298,15$ K. 145
- Tabela 4.15.** Parâmetros do ajuste linear dos pontos experimentais relativos ao líquido iónico [C₆C₁im][PF₆]. 145
- Tabela 5.1.** Valores experimentais padrão ($p^{\circ} = 10^5$ Pa) para a capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^{\circ}$, mássica, c_p° , e volumétrica, $C_{p,m}^{\circ}/V_m$, dos líquidos iónicos [C_nC₁im][FAP] na fase líquida. 155
- Tabela 5.2.** Parâmetros dos ajustes lineares das capacidades calorífica molares padrão experimentais da série [C_nC₁im][FAP]. 157
- Tabela 5.3.** Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^{\circ}$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^{\circ}$) para os líquidos iónicos [C_nC₁im][FAP] na fase líquida, a $T = 298,15$ K. 158
- Tabela 5.4.** Valores experimentais padrão ($p^{\circ} = 10^5$ Pa) para a capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^{\circ}$, mássica, c_p° , e volumétrica, $C_{p,m}^{\circ}/V_m$, dos líquidos iónicos [C_nC₁im][OTf] na fase líquida. 161

Tabela 5.5. Parâmetros dos ajustes lineares das capacidades caloríficas molares padrão experimentais da série [C_nC_{1im}][OTf]. 163

Tabela 5.6. Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^{\circ}$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^{\circ}$) para os líquidos iônicos [C_nC_{1im}][OTf] na fase líquida, a $T = 298,15$ K. 164

Tabela 5.7. Valores experimentais padrão ($p^{\circ} = 10^5$ Pa) para a capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^{\circ}$, e mássica, c_p° , do cloreto de colina cristalino (fase α) ([Ch][Cl], $M = 139,6224$ g·mol⁻¹). 170

Tabela 5.8. Parâmetros do ajuste linear da capacidade calorífica molar padrão experimental para o cloreto de colina, [Ch][Cl]. 171

Tabela 5.9. Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^{\circ}$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^{\circ}$) para o cloreto de colina cristalino (fase α), a $T = 298,15$ K. 172

Tabela 5.10. Valores experimentais padrão ($p^{\circ} = 10^5$ Pa) para a capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^{\circ}$, e mássica, c_p° , dos complexos metálicos de cobalto na fase cristalina. 174

Tabela 5.11. Parâmetros dos ajustes lineares das capacidades caloríficas molares padrão experimentais para fase cristalina dos quatro complexos metálicos de cobalto. 176

Tabela 5.12. Capacidades caloríficas molares padrão, $C_{p,m}^{\circ}$, a $T = 298,15$ K, e dados relativos às experiências de calorimetria de *drop* para os quatro complexos metálicos estudados. 177

Tabela 5.13. Capacidades caloríficas molares padrão, $C_{p,m}^{\circ}$, ($T = 298,15$ K) para os quatro complexos metálicos, na fase cristalina, determinados por microcalorimetria diferencial de varrimento (mDSC) e calorimetria de *drop* de alta precisão (*Drop Cp*). 177

Índice de Figuras

- Figura 1.1.** Alguns dos iões utilizados na formação líquidos iónicos. 4
- Figura 1.2.** Representação das zonas polar e apolar num catião $[C_6C_{1im}]^+$. 7
- Figura 1.3.** Caixas de simulação que contêm 700 iões. 7
- Figura 1.4.** Dependência da temperatura de fusão, temperatura de cristalização a frio e temperatura de transição vítrea com o número de átomos de carbono na cadeia alquílica, n . 9
- Figura 1.5.** Representações gráficas da entalpia de vaporização molar padrão, $\Delta_1^g H_m^o$ e entropia de vaporização molar padrão, $\Delta_1^g S_m^o$, ($T = 298,15$ K) para a série de líquidos iónicos $[C_nC_{1im}][NTf_2]$, em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica, n . 12
- Figura 1.6.** Representações gráficas da entalpia de vaporização molar padrão, $\Delta_1^g H_m^o$ e entropia de vaporização molar padrão, $\Delta_1^g S_m^o$, ($T = 298,15$ K) para a série de líquidos iónicos $[{}^2C_{N-2}{}^1C_2py][NTf_2]$, em função do número total de átomos de carbono nas cadeias alquílicas, N . 12
- Figura 1.7.** Representação gráfica da tensão superficial, γ , da série $[C_nC_{1im}][NTf_2]$, $[C_nC_nim][NTf_2]$ e para alcanos lineares em função do número total de átomos de carbono da cadeia alquílica. 14
- Figura 1.8.** Representação gráfica da viscosidade, η , em função do número total de átomos de carbono nas cadeias alquílicas, N , para $[C_{N-1}C_{1im}][NTf_2]$ (esquerda). Representação gráfica do fator pré-exponencial da equação de VTF, A_η , e energia de ativação, E , em função do número total de átomos de carbono nas cadeias alquílicas, N , para $[C_{N-1}C_{1im}][NTf_2]$ (direita). 15
- Figura 1.9.** Entalpia de solução, $\Delta_{soln} H_m^{o,\infty}$, (esquerda) e solvatação, $\Delta_{solv} H_m^{o,\infty}$, (direita) molar padrão a diluição infinita de: 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol em $[C_nC_{1im}][NTf_2]$, e 1-propanol em $[C_nC_{1im}][PF_6]$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica dos líquidos iónicos, n . 16
- Figura 1.10.** Caixa de simulação para o líquido iónico $[C_6C_{1im}][SO_3C_4F_9]$, evidenciando a presença simultânea dos domínios polar, apolar e fluorado. 18

- Figura 1.11. I:** Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^{\circ}$, para $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, n . **II:** Desvios em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, n . 21
- Figura 1.12. I:** Capacidade calorífica mássica padrão, c_p° , para $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, n . **II:** Capacidade calorífica volumétrica padrão, C_p°/V , para $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, n . 22
- Figura 1.13.** Capacidade calorífica a volume constante, $C_{V,m}$, em função da temperatura, T , para um gás ideal diatômico. 34
- Figura 1.14.** Capacidade calorífica isocórica, $C_{V,m}$, em função da temperatura, T , para oxigénio diatômico gasoso, O_2 (g). 37
- Figura 1.15.** Corte transversal de um calorímetro adiabático. 39
- Figura 1.16.** Representação esquemática de um calorímetro de *drop* de alta precisão. 40
- Figura 1.17.** Representação esquemática de um calorímetro diferencial de varrimento. 41
- Figura 3.1.** Esquema simplificado de um calorímetro. 70
- Figura 3.2.** Representação esquemática de um calorímetro de acumulação de calor. 71
- Figura 3.3.** Variação da temperatura do conteúdo de um calorímetro de acumulação de calor (cima) e do fluxo de calor (baixo) durante um processo exotérmico. 71
- Figura 3.4.** Representação esquemática de um calorímetro de compensação de calor por efeitos termoelétricos. 73
- Figura 3.5.** Cima: Variação de temperatura hipotética da célula calorimétrica ao longo do tempo, no caso de ausência de compensação do evento endotérmico. Baixo: Representação da potência envolvida no processo e da potência fornecida à célula calorimétrica para compensação do evento endotérmico hipotético. 74
- Figura 3.6.** Esquema de um calorímetro de fluxo de calor. 75
- Figura 3.7.** Representação esquemática de um calorímetro diferencial de fluxo de calor. 76

- Figura 3.8.** Representação esquemática do efeito de Seebeck em termopares com fios condutores (esquerda) e com semicondutores (direita). 77
- Figura 3.9.** Representação esquemática do efeito de Seebeck numa termopilha composta por fios condutores (esquerda) e materiais semicondutores (direita). 78
- Figura 3.10.** Representação esquemática do efeito de Peltier em fios condutores (esquerda) e materiais semicondutores (direita). 79
- Figura 3.11.** Representação esquemática do calorímetro de *drop* de alta precisão (*Drop Cp*). 83
- Figura 3.12.** Resultado típico após uma experiência com o *Drop Cp* em que se realizaram 5 *drops*. 84
- Figura 3.13.** Representações esquemáticas do bloco calorimétrico do micro DSC III. 87
- Figura 3.14.** Representação esquemática do circuito do fluido térmico "I". 87
- Figura 3.15.** Representação esquemática do permutador e bomba de calor. 88
- Figura 3.16.** Fotografia da célula do tipo "*batch*" utilizada no micro DSC III. 89
- Figura 3.17.** Termogramas tipicamente obtidos após a realização dos três varrimentos de uma experiência pelo método de contínuo. 91
- Figura 3.18.** Representação das curvas de fluxo de calor, ϕ , num caso ideal e num caso real. A curva a pontilhado representa a temperatura, T . 94
- Figura 3.19.** Termogramas tipicamente obtidos ao utilizar o método de *steps* isotérmicos. 96
- Figura 4.1.** Fotografia da caixa do calorímetro no início da sua reparação. 106
- Figura 4.2.** Fotografias do permutador e bomba de calor original. 107
- Figura 4.3.** Fotografias do novo permutador e bomba de calor. 108
- Figura 4.4.** Fotografia do local onde se situavam os sensores de temperatura Pt100 no sistema de controlo de temperatura original. 109
- Figura 4.5.** Fotografia do módulo de controlo local de temperatura (esquerda), respetivo esboço e dimensões (centro) e sensores de temperatura Pt100 conectados em série (direita). 110

Figura 4.6. Fotografia do novo módulo de controlo local de temperatura.	110
Figura 4.7. Fotografia do vaso expansor (esquerda) e interior da caixa do calorímetro (direita) após reforço do isolamento térmico.	111
Figura 4.8. Fotografia do interior da caixa do calorímetro após isolamento das tubagens.	112
Figura 4.9. Fotografia do aparelho após conclusão das alterações.	112
Figura 4.10. Programa de temperatura de cada um dos modos.	114
Figura 4.11. Bloco emulador da célula calorimétrica e Pt100 utilizada para a calibração de temperatura.	114
Figura 4.12. Representação gráfica da fração da potência, $P(\%)$, em função da temperatura, T , para cada um dos modos.	116
Figura 4.13. Termograma resultante de um dos varrimentos de uma experiência de branco.	117
Figura 4.14. Representação gráfica dos valores experimentais médios da razão da área do branco pela variação de temperatura do <i>step</i> , $A_B^*(T)$, em função da temperatura, T .	118
Figura 4.15. Termograma obtido após a realização de um varrimento com calibrante.	119
Figura 4.16. Representação gráfica do coeficiente de sensibilidade, $S(T)$, em função da temperatura, T , nos modos inferior e superior.	120
Figura 4.17. Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^o$, em função da temperatura, T , para o composto de teste, $[C_6C_{1im}][NTf_2]$.	121
Figura 4.18. Formato em “V” na linha de base em ambos os modos.	122
Figura 4.19. Esquema representativo das alterações realizadas ao isolamento do bloco calorimétrico.	123
Figura 4.20. Representação gráfica do coeficiente de sensibilidade, $S(T)$, em função da temperatura, T , para 16 experiências consecutivas.	124
Figura 4.21. Dependência do coeficiente de sensibilidade, S , com a posição média da linha de base, $\langle \phi \rangle$, para diferentes temperaturas.	125

- Figura 4.22.** Linhas de base obtidas com experiências isotérmicas ($T = 298,15$ K) consecutivas, com duração de 24h. 126
- Figura 4.23.** Termogramas de experiências com calibrante antes e após a substituição do amplificador. 127
- Figura 4.24.** Experiências com duração de 24h ($T = 298,15$ K) realizadas antes e depois da substituição do amplificador (esquerda). Ampliação do eixo do fluxo de calor, ϕ , para a experiência realizada depois da substituição do amplificador (direita). 128
- Figura 4.25.** Termograma de uma experiência de branco após a substituição do amplificador. 129
- Figura 4.26.** Representação gráfica dos valores experimentais médios da razão da área do branco pela variação de temperatura do *step*, $A_B^*(T)$, em função da temperatura, T . 129
- Figura 4.27.** Representação gráfica do coeficiente de sensibilidade, $S(T)$, em função da temperatura, T , após substituição do sistema de pré-amplificação. 131
- Figura 4.28.** Dependência do coeficiente de sensibilidade, S , com o número de ciclos realizados, n_{ciclos} . 133
- Figura 4.29.** Representação gráfica da constante de tempo, τ , em função da temperatura, T . 137
- Figura 4.30.** Representação gráfica dos desvios em percentagem, $\delta (\%)(T)$, em função da temperatura, T , para o teste com ácido benzóico cristalino. 140
- Figura 4.31.** Representação gráfica dos desvios em percentagem, $\delta (\%)(T)$, em função da temperatura, T , para o teste com antraceno cristalino. 142
- Figura 4.32.** Representação gráfica dos desvios em percentagem, $\delta (\%)(T)$, em função da temperatura, T , para o teste com o líquido iónico $[C_6C_{1im}][NTf_2]$ na fase líquida. 144
- Figura 4.33.** Representação gráfica dos desvios em percentagem, $\delta (\%)(T)$, em função da temperatura, T , para o teste com o líquido iónico $[C_6C_{1im}][PF_6]$ na fase líquida. 146
- Figura 5.1.** Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^o(T)$, (esquerda) e desvios dos pontos experimentais médios em relação à reta de ajuste, $\delta (\%)(T)$, (direita), em função da temperatura, T , para os líquidos iónicos $[C_nC_{1im}][FAP]$. 156

Figura 5.2. Representação gráfica dos desvios em percentagem, $\delta (\%)(T)$, em função da temperatura, T , dos valores da capacidade calorífica encontrados na literatura em relação aos obtidos neste trabalho para a fase líquida de $[C_nC_{1im}][FAP]$. 158

Figura 5.3. Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^o$, em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica lateral, n , para $[C_nC_{1im}][FAP]$ na fase líquida. 160

Figura 5.4. Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^o(T)$, (esquerda) e desvios dos pontos experimentais médios em relação à reta de ajuste, $\delta (\%)(T)$, (direita), em função da temperatura, T , para $[C_nC_{1im}][OTf]$. 163

Figura 5.5. Representação gráfica dos desvios em percentagem, $\delta (\%)(T)$, em função da temperatura, T , dos valores da capacidade calorífica selecionados da literatura em relação aos obtidos neste trabalho para a fase líquida de $[C_nC_{1im}][OTf]$. 165

Figura 5.6. Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^o$, em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica lateral, n , para $[C_nC_{1im}][OTf]$. 166

Figura 5.7. Desvio da capacidade calorífica molar experimental em relação ao ajuste da capacidade calorífica molar, em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica lateral, n , para $[C_nC_{1im}][OTf]$. 167

Figura 5.8. Capacidade calorífica mássica padrão, $c_p^o (T = 298,15 \text{ K})$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica lateral, n , para $[C_nC_{1im}][OTf]$. 168

Figura 5.9. Capacidade calorífica volumétrica padrão, $C_{p,m}^o/V_m$, em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica lateral, n , para $[C_nC_{1im}][OTf]$. 169

Figura 5.10. Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^o(T)$, (esquerda) e desvios dos pontos experimentais médios em relação à reta de ajuste, $\delta (\%)(T)$, (direita), em função da temperatura, T , para o cloreto de colina cristalino (fase α). 171

Figura 5.11. Representação gráfica dos desvios em percentagem, δ , em função da temperatura, T , dos valores da capacidade calorífica selecionados da literatura em relação aos obtidos neste trabalho para o cloreto de colina cristalino (fase α). 172

Figura 5.12. Matriz de adição para os quatro complexos metálicos de cobalto estudados. 173

Figura 5.13. Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^{\circ}(T)$, (esquerda) e desvios dos pontos experimentais médios em relação à reta de ajuste, $\delta (\%)(T)$, (direita), em função da temperatura, T , para os complexos metálicos de cobalto na fase cristalina. 175

Figura 5.14. Capacidade calorífica molar padrão dos quatro complexos metálicos e respetivos valores estimados para os incrementos de capacidade calorífica molar (em $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) produzidos pela adição de um anião e pela adição de um grupo *terc*-butilo, para $T = 298,15 \text{ K}$. 178

Figura 5.15. Capacidades caloríficas molares padrão (em $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$) e respetivos incrementos provocados pela adição do substituinte *terc*-butilo para alguns líquidos. 179

Lista de Abreviaturas

Propriedades físicas e constantes

A	área integrada
A^*	área integrada normalizada para a variação de temperatura ΔT
c_p^o	capacidade calorífica específica isobárica padrão
C_p	capacidade calorífica isobárica
C_V	capacidade calorífica isocórica
$C_{p,m}^o$	capacidade calorífica molar isobárica padrão
$C_{V,m}$	capacidade calorífica molar isocórica
C_p^o/V	capacidade calorífica volumétrica isobárica padrão
$C_{p,m}^o/V_m$	capacidade calorífica volumétrica isobárica padrão (calculada a partir do volume molar)
S	coeficiente de sensibilidade
N_A	constante de Avogadro
k_B	constante de Boltzmann
R	constante dos gases ideais
h	constante de Planck
τ	constante de tempo
g_j	degenerescência do nível j
ρ	densidade
U	diferença de potencial
G	energia de Gibbs
F	energia de Helmholtz
E_j	energia do nível j
U	energia interna
H	entalpia

H^y	entalpia de superfície
$\Delta_{\text{soln}} H_m^{o,\infty}$	entalpia molar de solução padrão a diluição infinita
$\Delta_{\text{solv}} H_m^{o,\infty}$	entalpia molar de solvatação padrão a diluição infinita
$\Delta_l^g H_m^o$	entalpia molar de vaporização padrão
S	entropia
S^y	entropia de superfície
$\Delta_l^g S_m^o$	entropia molar de vaporização padrão
A_η	fator pré-exponencial da equação de Vogel-Fulcher-Tammann
ϕ	fluxo de calor
Z	função de partição
m	massa
M	massa molar
P	potência
p	pressão
p_j	probabilidade de um sistema se encontrar no estado j
β	taxa de aquecimento ou arrefecimento
T	temperatura
Θ_{rot}	temperatura característica de rotação
Θ_{vib}	temperatura característica de vibração
t	tempo
γ	tensão superficial
η	viscosidade
V	volume

Metodologias

DSC	calorimetria diferencial de varrimento
TMDSC	calorimetria diferencial de varrimento com temperatura modulada
<i>Drop Cp</i>	calorímetro para a determinação de capacidades caloríficas pelo método de <i>drop</i>
mDSC	microcalorimetria diferencial de varrimento

Nomenclatura de líquidos iónicos

n	número de átomos de carbono na cadeia alquílica lateral do catião
N	número total de átomos de carbono nas cadeias alquílicas do catião
CAS	tamanho alquílico crítico
$-\text{CH}_2-$	grupo metileno

Catiões

$[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]^+$	1-alkil-3-metilimidazólio
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$	1-etil-3-metilimidazólio
$[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}]^+$	1-metil-3-propilimidazólio
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$	1-butil-3-metilimidazólio
$[\text{C}_5\text{C}_1\text{im}]^+$	1-metil-3-pentilimidazólio
$[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}]^+$	1-hexil-3-metilimidazólio
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]^+$	1-metil-3-octilimidazólio
$[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}]^+$	1-decil-3-metilimidazólio

$[C_nC_1pip]^+$	1-alkuil-1-metilpiperidínio
$[^4C_n^1C_2py]^+$	4-alkuil-1-etilpiridínio
$[^2C_n^1C_2py]^+$	2-alkuil-1-etilpiridínio
$[C_nC_nim]^+$	1,3-dialquilimidazólio
$[C_2C_2im]^+$	1,3-dimetilimidazólio
$[C_3C_3im]^+$	1,3-dipropilimidazólio
$[C_4C_4im]^+$	1,3-dibutilimidazólio
$[C_nC_1C_1im]^+$	1-alkuil-2,3-dimetilimidazólio
$[C_nC_1pyrr]^+$	1-alkuil-3-metilpirrolidínio
$[C_npy]^+$	alkuilpiridínio
$[C_2py]^+$	etilpiridínio
$[C_4py]^+$	butilpiridínio
$[iC_4C_1im]^+$	1- <i>iso</i> -butilo-3-metilimidazólio
$[C_nC_1pip]^+$	1-alkuil-3-metilpiperidínio
$[C_2H_5NH_3]^+$	etilamónio
$[N(C_4H_9)_4]^+$	tetrabutilamónio

Aniões

$[NTf_2]^-$	bis(trifluorometilsulfonil)imida ou bistriflimida
Cl^-	cloreto
$[PF_6]^-$	hexafluorofosfato
$[BF_4]^-$	tetrafluoroborato
$[OTf]^-$	trifluorometanosulfonato ou triflato
$[OTs]^-$	tosilato
$[Me_2PO_4]^-$	dimetilfosfato
$[MeSO_4]^-$	metilsulfato

[Ac] ⁻	acetato
[TCM] ⁻	tricianometanoato
[NO ₃] ⁻	nitrato
[SCN] ⁻	tiocianato
[FAP] ⁻	tri(pentafluoroetil)trifluorofosfato
[SO ₃ C ₄ F ₉] ⁻	fluorobutilsulfonato

Nomenclatura de complexos metálicos

FK102Co(II)[NTf ₂] ₂	Dibis(trifluorometilsulfonil)imida de Tris(2-(1H-pirazol-1-il)piridina)cobalto(II)
FK102Co(III)[NTf ₂] ₃	Tribis(trifluorometilsulfonil)imida de Tris(2-(1H-pirazol-1-il)piridina)cobalto(III)
FK209Co(II)[NTf ₂] ₂	Dibis(trifluorometilsulfonil)imida de Tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-terc-butilpiridina)cobalto(II)
FK209Co(III)[NTf ₂] ₃	Tribis(trifluorometilsulfonil)imida de Tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-terc-butilpiridina)cobalto(III)
<i>t</i> -Bu	grupo <i>terc</i> -butilo

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1. Líquidos iónicos

- 1.1.1. Líquidos iónicos: Definição
- 1.1.2. Estruturação em líquidos iónicos
- 1.1.3. Capacidade calorífica de líquidos iónicos
- 1.1.4. Líquidos iónicos fluorados: o 3º domínio
- 1.1.5. Capacidade calorífica de líquidos iónicos

1.2. Capacidade calorífica

- 1.2.1. Perspetiva macroscópica
- 1.2.2. Perspetiva molecular
- 1.2.3. Determinação experimental

1.3. Motivação e Estratégia

1.4. Referências

Um dos principais focos deste trabalho foi a determinação da capacidade calorífica de líquidos iónicos. Neste capítulo é feita uma introdução em que, na primeira parte, é apresentada a definição de líquido iónico, a sua origem e evolução, e discutido o efeito da nanoestruturação em algumas das propriedades termofísicas destes compostos. Também são apresentadas algumas das relações encontradas entre a estrutura molecular dos líquidos iónicos e as suas capacidades caloríficas. A segunda parte centra-se na apresentação de conceitos relacionados com a capacidade calorífica, onde são apresentadas duas perspetivas: macroscópica (termodinâmica clássica) e microscópica (termodinâmica estatística). São ainda discutidas as técnicas mais comuns utilizadas na determinação experimental de capacidades caloríficas. Na parte final do capítulo 1 são apresentados o objetivo e a estratégia adotada no trabalho experimental realizado.

1.1. Líquidos iónicos

A procura por novos solventes, como alternativa aos solventes orgânicos tradicionais, tem sido um dos principais interesses da química nos últimos anos. Um dos exemplos das classes de materiais apontadas como promissoras, e já em vasto uso, são os líquidos iónicos [1]. Algumas das propriedades destes compostos permitiram que fossem apontados como potenciais solventes “verdes”, nomeadamente a sua estabilidade térmica, não-inflamabilidade e reduzida volatilidade. Graças a isso, o interesse nesta classe de materiais disparou no início do século XXI e manteve-se até aos dias de hoje [2-4].

Nesta secção pretende-se realizar uma breve contextualização em relação ao tema dos líquidos iónicos, mais especificamente no que toca às suas propriedades termofísicas, que os tornam numa classe de materiais única, de elevado interesse e vasta aplicabilidade.

1.1.1. Líquidos iónicos: Definição

O termo “líquido iónico” define todo e qualquer sal que, ao fundir, origina um líquido estável composto na sua totalidade por iões. No entanto, este tem sido utilizado para definir uma classe de sais orgânicos que são líquidos iónicos a temperaturas baixas, tipicamente próximas da temperatura ambiente. Por vezes são também definidos como *room*

temperature ionic liquids (líquidos iônicos a temperatura ambiente) de modo a criar uma distinção entre estes e os sais fundidos (*molten salts*), que normalmente apresentam pontos de fusão elevados.

Os líquidos iônicos, como classe de substâncias, podem ser definidos como sais geralmente compostos por um catião orgânico e um anião, orgânico ou inorgânico, cujas temperaturas de fusão são destacadamente mais baixas que as dos sais fundidos. É comum encontrar na literatura a premissa de que estes têm que fundir a temperaturas inferiores a 100 °C para serem considerados líquidos iônicos, mas visto esta restrição não possuir qualquer significado físico, tem sido lentamente abandonada. A figura 1.1 apresenta alguns dos catiões e aniões normalmente utilizados para produzir líquidos iônicos.

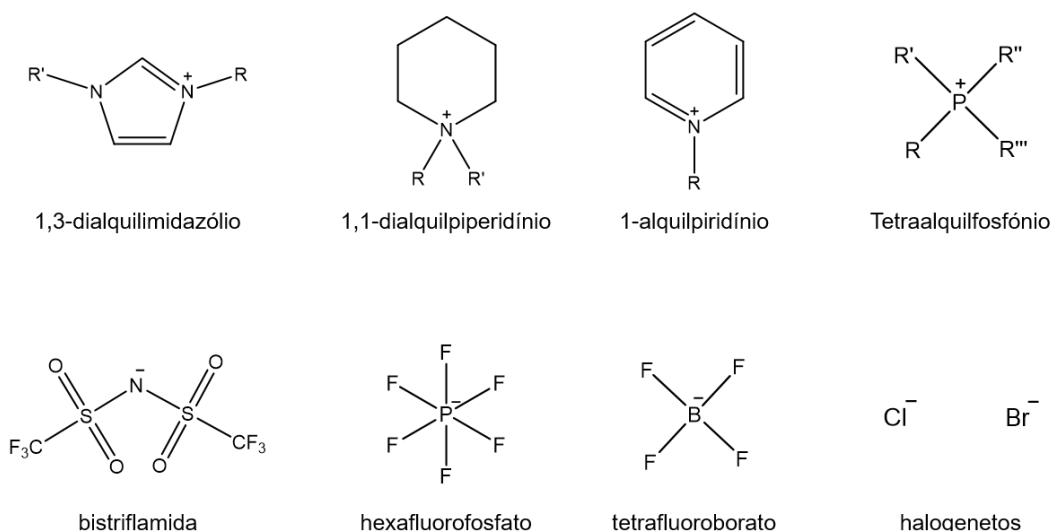


Figura 1.1. Alguns dos iões utilizados na formação líquidos iônicos.

A utilização de catiões orgânicos com baixa simetria, como o caso do 1,3-dialquilimidazólio, é uma das razões pelas quais estas substâncias apresentam pontos de fusão baixos. Nos catiões orgânicos a carga é distribuída por um maior número de átomos, fazendo com que as interações coulômbicas realizadas entre os iões sejam mais fracas que aquelas encontradas em “sais comuns” (cujos iões são normalmente pequenos e esféricos, como o caso do NaCl), resultando em pontos de fusão mais baixos [4, 5].

Os aniões também têm impacto na temperatura de fusão, uma vez que líquidos iônicos compostos por aniões maiores e menos simétricos como a bistriflimida, $[\text{NTf}_2]^-$, apresentam pontos de fusão menores quando comparados, por exemplo, com líquidos iônicos em que o anião é um halogeneto ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]: T_{\text{fus}} = 271 \text{ K}$ [6]; $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Cl}]: T_{\text{fus}} = 357 \text{ K}$ [7]). Além disso, a utilização de iões com baixa simetria dificulta o empacotamento cristalino, resultando numa maior estabilidade relativa da fase líquida. Os líquidos iônicos são também conhecidos por serem *glass-forming liquids*, ou seja, quando se encontram na fase líquida e se realiza uma descida de temperatura, têm tendência a sobrearrefecer e conseqüentemente uma maior facilidade de ser observada a vitrificação [8], evidenciando ainda mais o difícil empacotamento cristalino.

1.1.2. Perspetiva histórica

Os líquidos iônicos compostos pelos iões representados na figura 1.1 têm recebido especial atenção nos últimos 20 anos, no entanto, a origem deste tipo de substâncias remonta a 1914 quando Paul Walden descreveu “sais anidros que fundem a temperaturas relativamente baixas” obtidos através da neutralização da etilamina com ácido nítrico concentrado [9]. O líquido iónico descrito por Walden tratava-se do nitrato de etilamónio, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$, com $T_{\text{fus}} = 287 \text{ K}$. Apesar da descoberta de uma nova classe de materiais, o trabalho de Walden não teve grande impacto, ficando sem qualquer desenvolvimento durante as décadas seguintes.

Em meados do século XX surgem as misturas de halogenetos de alquilpiridínio com tricloroaluminato. Certas composições destas misturas encontravam-se no estado líquido a temperatura ambiente, como o caso da mistura $[\text{C}_2\text{py}][\text{Br}]:\text{AlCl}_3$, que quando na proporção 2:1 apresentava $T_{\text{fus}} = 233 \text{ K}$ [10]. Estes, por sua vez, despertaram o interesse da comunidade científica, tendo sido desenvolvidos novos sistemas nos anos seguintes, como por exemplo $[\text{C}_4\text{py}][\text{Cl}]:\text{AlCl}_3$ [11] e $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Cl}]:\text{AlCl}_3$ [12]. O último surgiu devido à necessidade de alargar a janela eletroquímica destes sistemas e foi responsável pela introdução do catião 1,3-dialquilimidazólio nos estudos de líquidos iónicos.

Os sistemas baseados em cloroaluminatos tiveram extrema importância para o desenvolvimento da área dos líquidos iónicos, mas a sua sensibilidade à água apresentava

uma enorme barreira, que impediu a utilização generalizada desta geração de líquidos iónicos, pois não poderiam ser expostos à atmosfera.

Em 1992, quando Wilkes e Zaworotko [13] decidem combinar “aniões mais inertes como nitrato, sulfato e carbonato”, que já eram utilizados em sais com temperaturas de fusão mais altas, com o catião 1-etil-3-metilimidazólio, esta barreira é ultrapassada. A combinação resulta na síntese de líquidos iónicos estáveis quando expostos à humidade atmosférica, desbloqueando um conjunto de potenciais aplicações para esta nova geração de líquidos iónicos e facilitando o seu estudo.

Esta perspetiva histórica permite evidenciar outra das qualidades dos líquidos iónicos: serem *designer solvents*. Isto é, a possibilidade de através da escolha de diferentes combinações de aniões e catiões obter líquidos com diferentes propriedades, podendo ser ajustados para uma finalidade específica. Dada a grande variedade de catiões e aniões que podem ser emparelhados para formar líquidos iónicos, torna-se fácil imaginar que o número destes que é possível sintetizar é enorme [4]. As propriedades dos líquidos iónicos, em conjunto com a possibilidade de as otimizar para certos fins, fazem com que estes sejam compostos altamente versáteis, sendo hoje em dia aplicados em diversas áreas como a síntese [14], eletroquímica [15, 16], captura de CO₂ [17], entre outras [18].

1.1.3. Estruturação em líquidos iónicos

Todos os catiões representados na figura 1.1 apresentam a possibilidade de incluir uma ou mais cadeias alquílicas, representadas por R, que podem apresentar tamanhos variáveis. Os catiões mais comuns em líquidos iónicos são o 1-álquil-3-metilimidazólio e o 1-álquil-1-metilpiperidínio, $[C_nC_1im]^+$ e $[C_nC_1pip]^+$, em que n representa o número de átomos de carbono da cadeia alquílica, sendo normalmente um valor par entre 2 e 16. Considerando o exemplo de um ião de 1-hexil-3-metilimidazólio, $[C_6C_1im]^+$, a zona que compreende o anel de imidazólio e os átomos de carbono diretamente ligados a este compõem uma zona carregada (polar), e a cadeia alquílica restante uma zona apolar, como representado na figura 1.2. Os catiões presentes nos líquidos iónicos podem então ser considerados anfifílicos.

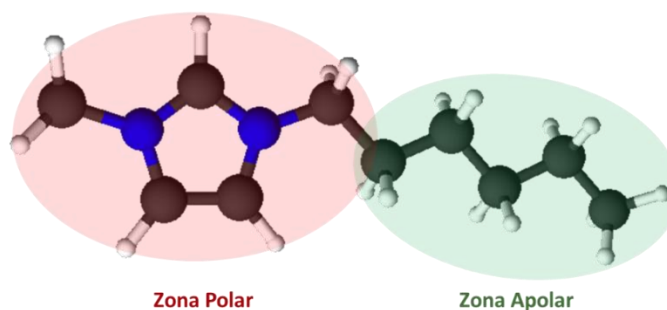


Figura 1.2. Representação das zonas polar e apolar num cátion $[C_6C_1im]^+$.

A anfifilicidade dos líquidos iônicos faz com que as zonas apolares se segreguem devido ao efeito hidrofóbico, formando líquidos nanoestruturados. A nanoestruturação em líquidos iônicos foi primeiro demonstrada através de um estudo computacional realizado por Canongia Lopes e Pádua [19], que simularam a família $[C_nC_1im][PF_6]$ com um código de cores específico. A figura 1.3 apresenta as caixas de simulação obtidas nesse trabalho.

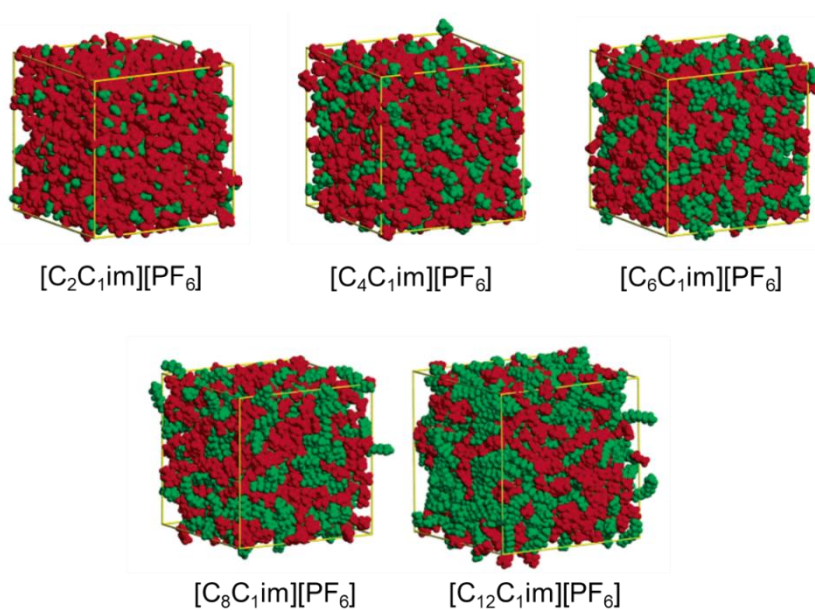


Figura 1.3. Caixas de simulação que contêm 700 íons. O par carregado, cabeça do cátion e respetivo anião, são representados a vermelho e cauda apolar é representada a verde. Adaptado de Canongia Lopes e Pádua [19].

Este estudo computacional permitiu evidenciar que, dependendo do tamanho da cadeia alquílica, o comportamento de agregação do líquido iónico era diferente. Primeiro,

no caso de cadeias mais curtas, com 2 e 4 carbonos de comprimento, as caudas apolares dos líquidos iônicos agrupam-se formando “ilhas” apolares num meio polar, constituído pelas zonas carregadas dos catiões e os respetivos aniões. Depois, para cadeias com mais de quatro átomos de carbono, os *clusters* com as caudas apolares coalescem formando um meio apolar contínuo permeado por um meio polar, também contínuo.

O primeiro trabalho experimental que corroborou o observado nas simulações computacionais foi um estudo de raio-X realizado por Triolo *et al.* [20], que evidenciou a presença de ordem à nanoescala, dependente do tamanho da cadeia alquílica, para duas famílias de líquidos iônicos, $[C_nC_{1im}][Cl]$ e $[C_nC_{1im}][BF_4]$.

1.1.3.1. Efeito da nanoestruturação no comportamento de fase

Dada a alteração do grau de ordem do *bulk* do líquido provocada pela nanoestruturação, é esperado que a coalescência das “ilhas” hidrofóbicas num domínio apolar contínuo produza um efeito nas propriedades termofísicas dos líquidos iônicos. O efeito da nanoestruturação no comportamento dos líquidos iônicos foi observado, provavelmente pela primeira vez, em 1999 por Holbrey e Seddon [21], quando os autores estudaram o comportamento de fase dos compostos da família do tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metilimidazólio, $[C_nC_{1im}][BF_4]$, em que $n = 0-18$. Os autores reportaram a observação de três tipos de comportamento, dependente do tamanho da cadeia alquílica lateral do catião.

Para cadeias curtas, $n < 2$, os líquidos iônicos cristalizam na realização de descidas de temperatura, não tendo tendência a sobrearrefecer e vitrificar. As cadeias de comprimento intermédio, $n = 2-9$, apresentam uma forte tendência a sobrearrefecer e, conseqüentemente, vitrificar. Para líquidos iônicos cuja cadeia apresenta mais que nove carbonos de comprimento, observa-se novamente cristalização e o ponto de fusão torna-se mais elevado à medida que o número de carbonos da cadeia aumenta. Uma das observações interessantes neste trabalho é a de que “para sais com $n > 10$, o grau de sobrearrefecimento diminui com o aumento da cadeia alquílica”. Este é um dos primeiros indícios de nanoestruturação na fase líquida de líquidos iônicos. O aumento da cadeia alquílica provoca uma maior organização do líquido, havendo menor tendência a

sobrarrefecer e maior prontidão a cristalizar. No entanto estas observações não são correlacionadas com a nanoestruturação em líquidos iônicos visto, à data, esta não ser um fenómeno conhecido.

Resultados semelhantes foram obtidos para outras séries de líquidos iônicos, em que foi variado apenas o comprimento da cadeia, como por exemplo $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ [22], $[C_nC_{1im}][PF_6]$ [23] e $[^1C_2^4C_npy][NTf_2]$ [8]. Em todos estes trabalhos há a evidência de uma alteração na tendência dos pontos de fusão, formando um “V”, centrado em $n = 6$. Este tamanho de cadeia, em que ocorre a alteração de tendência, é conhecido como *critical alkyl size* (CAS, tamanho alquílico crítico), visto representar um limite a partir do qual as propriedades termofísicas dos líquidos iônicos quebram a tendência que apresentavam até este comprimento. Líquidos iônicos com cadeias inferiores a seis átomos de carbono apresentam uma diminuição no ponto de fusão com o aumento da cadeia alquílica. Cadeias superiores a seis átomos de carbono apresentam o comportamento contrário, uma vez que ponto de fusão aumenta à medida que a cadeia alquílica aumenta. Um exemplo deste tipo de comportamento é apresentado na figura 1.4.

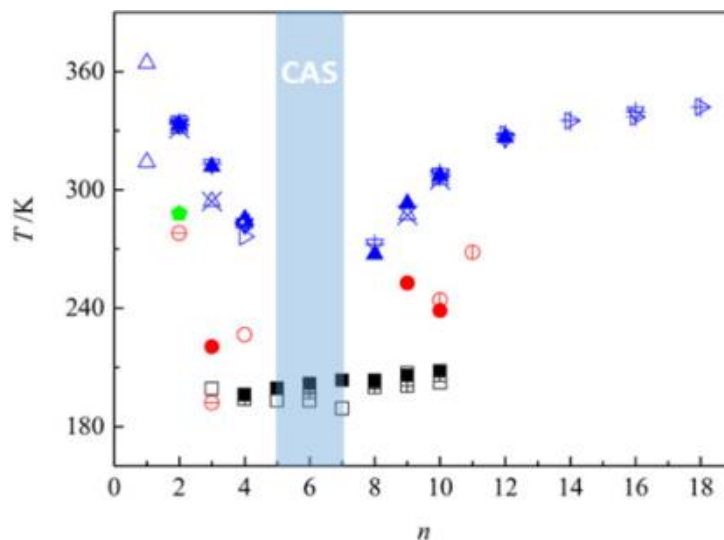


Figura 1.4. Dependência da temperatura de fusão (▲ azuis), temperatura de cristalização a frio (● vermelhos) e temperatura de transição vítrea (■ pretos) com o número de átomos de carbono na cadeia alquílica, n . Adaptado de Serra *et al.* [23].

Os trabalhos citados permitem delinear três tipos de comportamento para os líquidos iônicos, em função do tamanho da cadeia alquílica:

Cadeias curtas ($n < \text{CAS}$): O ponto de fusão diminui com o aumento da cadeia alquílica. O aumento da região apolar contribui para uma diminuição da densidade coesiva que se reflete numa maior diferenciação entre a fase líquida e a fase cristalina conduzindo a uma diminuição do ponto de fusão. Este comportamento é governado pela diminuição da intensidade das interações eletrostáticas, que se sobrepõe ao aumento das interações de Van der Waals.

Cadeias intermédias ($n \approx \text{CAS}$): Dá-se uma alteração de regime em que se verifica uma intensificação da nanoestruturação, acompanhada por uma modificação da tendência do potencial de interação eletrostática. A proximidade entre os requerimentos energéticos para a ocorrência da cristalização a frio e da fusão faz com que, em alguns casos, seja difícil observar a cristalização dos líquidos iónicos. Esta dificuldade é regida por fatores cinéticos, dado que, à temperatura de fusão hipotética, a energia térmica disponível é inferior à barreira energética associada à cristalização.

Cadeias longas ($n > \text{CAS}$): O ponto de fusão aumenta com o aumento da cadeia alquílica. O aumento das interações de Van der Waals sobrepõe a contribuição das interações eletrostáticas o que conduz a uma estabilização da densidade de energia coesiva. A temperatura de fusão passa a ser governada pelo aumento da entalpia de fusão relativamente à evolução da entropia de fusão na série.

É importante referir que o tipo de comportamento dos líquidos iónicos não é apenas governado pelo comprimento da cadeia alquílica. Um estudo semelhante, com diferentes catiões e aniões, realizado por Fredlake *et al.* [24], também evidencia três tipos de comportamento quando se mantém o catião $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]^+$ constante. Para o anião $[\text{OTf}]^-$, o líquido iónico cristaliza na descida de temperatura, não vitrificando. No caso do anião $[\text{BF}_4]^-$, apenas se observa a transição vítrea, tal como no estudo de Holbrey e Seddon [21]. Já com o anião $[\text{NTf}_2]^-$ o líquido iónico vitrifica durante a descida de temperatura, mas com a seguinte subida observa-se a transição vítrea e posteriormente cristalização a frio. Além disto, existem famílias de líquidos iónicos que, independentemente do tamanho da cadeia, não foi possível até à data cristalizar, como o caso do $[\text{}^2\text{C}_n\text{}^1\text{C}_2\text{py}][\text{NTf}_2]$ [8].

1.1.3.2. Efeito da nanoestruturação na vaporização

As pressões de vapor extremamente baixas destes compostos foram uma das propriedades que atraiu grande interesse. Chegou a ser, inclusive, afirmado que os líquidos iónicos não possuíam pressão de vapor mensurável, uma vez que se decompunham antes de esta se tornar significativa. Isto foi depois desmentido através de um estudo em que foram destilados alguns líquidos iónicos [25]. Posteriormente foi verificado, por diversas técnicas experimentais, que os líquidos iónicos se encontram na fase gasosa sob a forma de um par iónico [26, 27]. O efeito da nanoestruturação é também observado nas propriedades de vaporização destes compostos.

As primeiras medições de pressão de vapor de líquidos iónicos foram realizadas por Zaitsau *et al.* [28] para quatro compostos, $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ com $n = 2, 4, 6$ e 8 . Apesar de ser um trabalho marcante, a técnica utilizada (método de efusão de Knudsen) em conjunto com o pequeno número de amostras, não conferia a resolução necessária para observação do efeito da nanoestruturação.

Mais tarde, Rocha *et al.* [29] apresentaram um estudo da mesma série de líquidos iónicos, $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ (com $n = 2-6, 8, 10$ e 12), com um método de efusão de Knudsen acoplado a uma microbalança de quartzo. Este estudo, por sua vez, permitiu detetar o *trendshift*, observado em $n = 6$. A análise da energia de Gibbs de vaporização, $\Delta_1^g G_m^o$, em função do número de carbonos da cadeia alquílica não evidencia a presença de *trendshift*, uma vez que esta aumenta linearmente. No entanto, os valores de entalpia e entropia molares de vaporização padrão, $\Delta_1^g H_m^o$ e $\Delta_1^g S_m^o$, cujas representações gráficas estão presentes na figura 1.5, indicam a existência de um efeito da nanoestruturação, uma vez que a sua tendência é alterada em $n = 6$.

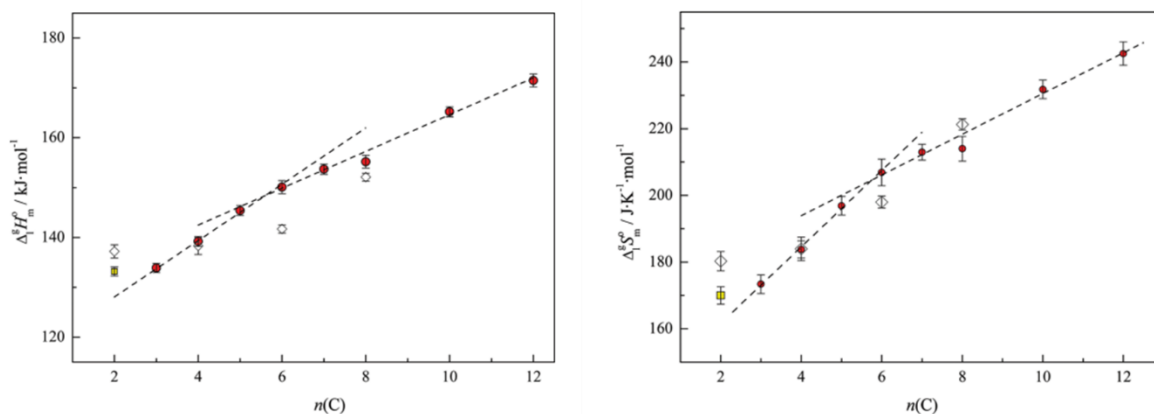


Figura 1.5. Representações gráficas da entalpia de vaporização, $\Delta_v^g H_m^o$ e entropia de vaporização, $\Delta_v^g S_m^o$, ($T = 298,15 \text{ K}$) para a série de líquidos iônicos $[C_nC_1im][NTf_2]$, em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica, n . Símbolos preenchidos – Rocha *et al.*; Símbolos vazios – Zaitsau *et al.* Adaptado de Rocha *et al.* [29].

O estudo de Vilas *et al.* [30] com os líquidos iônicos da série $[^2C_{n-1}C_2py][NTf_2]$ (com $n = 2-10$) também indica a existência de uma alteração de tendência quando o número de átomos de carbono na cadeia alquílica lateral é igual a quatro (o total é igual a seis). As representações gráficas de $\Delta_v^g H_m^o$ e $\Delta_v^g S_m^o$ obtidas por Vilas *et al.* são apresentadas na figura 1.6.

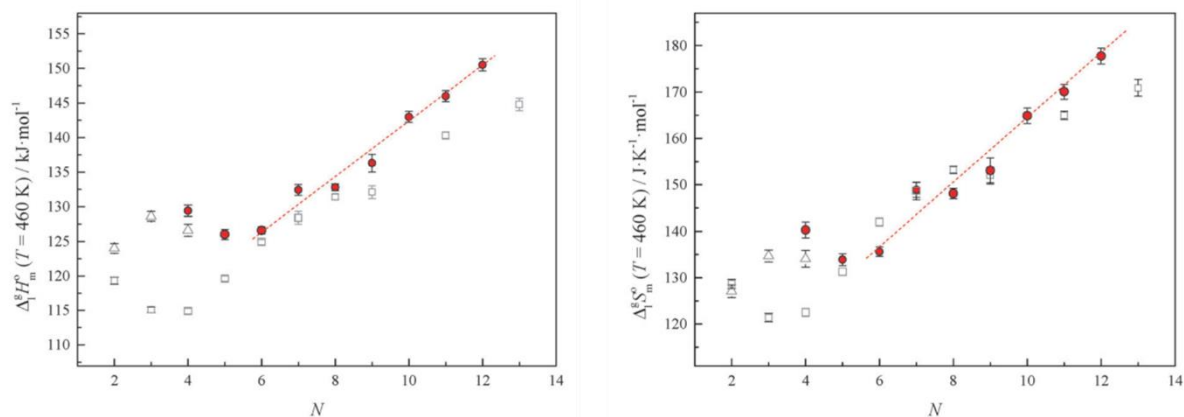


Figura 1.6. Representações gráficas da entalpia de vaporização, $\Delta_v^g H_m^o$ e entropia de vaporização, $\Delta_v^g S_m^o$, ($T = 298,15 \text{ K}$) para a série de líquidos iônicos $[^2C_{N-2}C_2py][NTf_2]$ (● vermelhos), $[C_Npy][NTf_2]$ (Δ) e $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$ (\square) em função do número total de átomos de carbono nas cadeias alquílicas, N . Adaptado de Vilas *et al.* [30].

Ambas as referências indicam, após a alteração de tendência, um aumento de entropia e entalpia regular por grupo metileno adicionado à cadeia alquílica, semelhante ao que acontece nos alcanos lineares. Também comum aos dois trabalhos é a existência de um comportamento de *outlier* por parte dos líquidos iônicos com cadeias menores, uma vez que as amostras em que a cadeia alquílica tem $n = 2$ apresentam menor volatilidade que aquelas em que $n = 3$. Isto indica que o aumento da cadeia alquílica de dois para três carbonos introduz uma perturbação no *bulk* do líquido iônico, que é na sua maioria polar, reduzindo a energia coesiva deste e, conseqüentemente, aumentando a sua volatilidade.

A presença de um *trendshift* indica claramente uma alteração da estrutura do *bulk* do líquido. O mecanismo através do qual esta afeta as propriedades de vaporização é, no entanto, ainda pouco claro, sendo necessários mais estudos de modo a possibilitar uma melhor compreensão dos fenômenos em causa.

O efeito da nanoestruturação nas propriedades termodinâmicas de vaporização também foi observado para líquidos iônicos com cadeias simétricas, mais especificamente para os 1,3-dialquilimidazólios. Rocha *et al.* [31] estudaram a série $[C_nC_nim][NTf_2]$ (com $n = 2-6$), e verificaram que para líquidos iônicos com o mesmo número total de carbonos na cadeia alquílica (por exemplo $[C_5C_1im][NTf_2]$ e $[C_3C_3im][NTf_2]$ – ambos têm um total de 6 átomos de carbono na cadeia alquílica), os da série simétrica eram mais voláteis que os da série assimétrica. Isto indica que a perturbação do meio polar é maior nas cadeias simétricas do que nas cadeias assimétricas, justificando a maior volatilidade da série $[C_nC_nim][NTf_2]$. Tal como para as séries assimétricas, foi possível observar que o líquido iônico $[C_2C_2im][NTf_2]$ apresenta comportamento de *outlier*, sendo menos volátil que o $[C_3C_3im][NTf_2]$ e $[C_4C_4im][NTf_2]$.

No estudo acima referido não foi possível identificar o *trendshift*, mas posteriormente foi publicado um artigo com o intuito de alargar a série estudada. Este descreve a vaporização da mesma série de líquidos iônicos simétricos, $[C_nC_nim][NTf_2]$, mas em que $n = 7-10$ [32]. Com esta maior resolução na dependência do número de carbonos foi possível observar a alteração da tendência a partir de $[C_6C_6im][NTf_2]$.

1.1.3.3. Efeito da nanoestruturação: outras propriedades

Para além dos dois casos já apresentados, a nanoestruturação em líquidos iónicos pode ser detetada em muitas mais propriedades. De seguida apresentam-se, de forma mais breve, alguns exemplos de propriedades em que foi observado o *trendshift* provocado pela formação do domínio apolar contínuo.

- Tensão superficial

O estudo da tensão superficial das séries, $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ e $[C_nC_nim][NTf_2]$ por Almeida *et al.* [33] permitiu demonstrar a alteração de tendência a partir de $n = 6$. A tensão superficial de ambas diminui à medida que o número de átomos de carbono na cadeia alquílica aumenta, até atingir um valor constante quando $n > 6$. Os valores de tensão superficial obtidos no trabalho referido são apresentados, como função do número total de carbonos da cadeia alquílica, na figura 1.7.

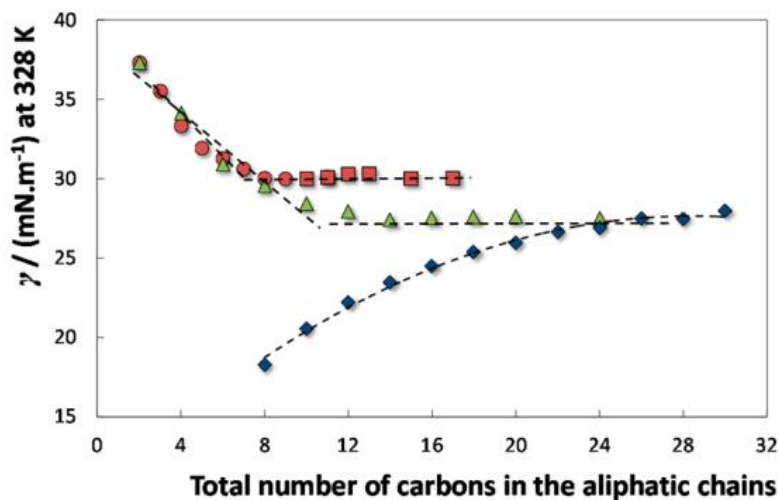


Figura 1.7. Representação gráfica da tensão superficial, γ , da série $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ (● e ■ vermelhos), $[C_nC_nim][NTf_2]$ (▲ verdes) e para alcanos lineares (◆ azuis) em função do número total de átomos de carbono da cadeia alquílica. Adaptado de Almeida *et al.* [33].

O *trendshift* é também observado em todas as propriedades derivadas a partir da tensão superficial, como por exemplo a entalpia e entropia de superfície (H^f e S^f). Tanto a entalpia como a entropia de superfície tendem para os valores determinados para alcanos lineares, indicando que a superfície dos líquidos iônicos expostos ao ar é maioritariamente composta pelas caudas apolares destes.

- Viscosidade

A viscosidade constitui outra das propriedades através da qual é possível detetar o efeito da nanoestruturação. Este é observável em ambos os trabalhos de Rocha *et al.* com as famílias de $[C_nC_{1im}][NTf_2]$, $[C_nC_{n1im}][NTf_2]$ [34] e $[C_nC_{1im}][PF_6]$ [35]. A figura 1.8 representa graficamente os valores de viscosidade e do parâmetro pré-exponencial da equação de Vogel–Tammann–Fulcher em função do comprimento da cadeia alquílica para os líquidos iônicos com $[NTf_2]^-$, onde é possível observar o *trendshift* em $n = 7$. Para o estudo com o anião $[PF_6]^-$ foi observada a alteração de tendência em $n = 5$.

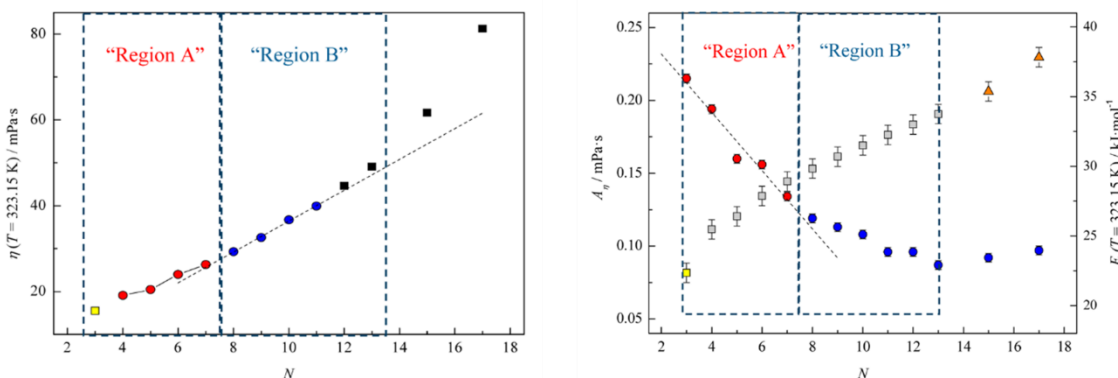


Figura 1.8. Representação gráfica da viscosidade, η , em função do número total de átomos de carbono nas cadeias alquílicas, N , para $[C_{N-1}C_{1im}][NTf_2]$ (esquerda). Representação gráfica do fator pré-exponencial da equação de VTF, A_0 , (●) e energia de ativação, E , (■) em função do número total de átomos de carbono nas cadeias alquílicas, N , para $[C_{N-1}C_{1im}][NTf_2]$ (direita). Adaptado de Rocha *et al.* [34]

Para o mesmo grupo catiónico, diferentes aniões podem implicar a observação do *trendshift* em comprimentos de cadeia ligeiramente diferentes, uma vez que estes também têm um papel nas interações presentes no líquido e em como este se organiza [36].

- Solução e solvatação

Uma vez que a nanoestruturação afeta as propriedades do líquido iónico, é esperado que afete também o comportamento das substâncias que são misturadas com líquidos iónicos. Isto foi evidenciado por Vaz *et al.* [37] num estudo em que três álcoois lineares, propanol, butanol e pentanol, são misturados com duas famílias de líquidos iónicos, $[C_nC_1im][NTf_2]$ (em que $n = 2-11$) e $[C_nC_1im][PF_6]$ (com $n = 4-9$). Isto permitiu a observação do *trendshift* em $n = 6$ nas entalpias molares de solução e solvatação padrão a diluição infinita, $\Delta_{soln}H_m^{0,\infty}$ e $\Delta_{solv}H_m^{0,\infty}$ respetivamente, para a série $[C_nC_1im][NTf_2]$ com os vários álcoois (figura 1.9). No entanto, não foi observado *trendshift* para a família com o anião $[PF_6]^-$. Isto pode dever-se ao menor número de líquidos iónicos estudados não permitir a resolução necessária visto que, para o anião em questão, a coalescência dos domínios ocorrer em cadeias mais curtas.

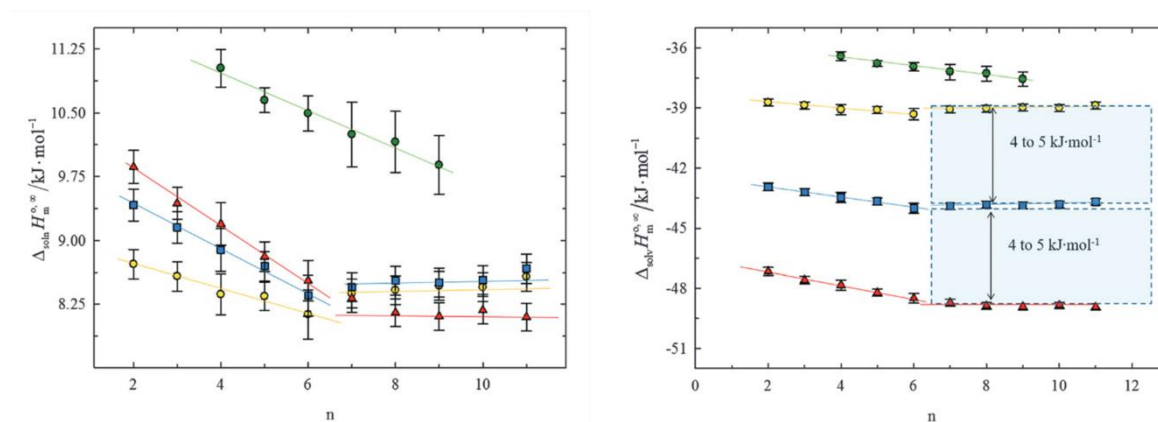


Figura 1.9. Entalpia de solução, $\Delta_{soln}H_m^{0,\infty}$, (esquerda) e solvatação, $\Delta_{solv}H_m^{0,\infty}$, (direita) padrão molar a diluição infinita de: 1-propanol (● amarelos), 1-butanol (■ azuis) e 1-pentanol (▲ vermelhos) em $[C_nC_1im][NTf_2]$, e 1-propanol em $[C_nC_1im][PF_6]$ (● verdes) em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica dos líquidos iónicos, n . Adaptado de Vaz *et al.* [37].

A utilização de um soluto anfílico permite a observação do efeito da nanoestruturação, uma vez que este se situa preferencialmente no limite entre o domínio polar e apolar. No caso dos álcoois lineares, o grupo hidroxilo situa-se no domínio polar e a cauda alquílica no domínio apolar [38]. O mesmo efeito foi verificado por Kurnia *et al.* [39] num estudo com etano, um soluto apolar que se situa preferencialmente no domínio apolar,

tendo sido detetado o *trendshift* na constante de Henry em $n = 6$ para os líquidos iónicos $[C_nC_{1im}][NTf_2]$. Já no caso dos solutos polares, a dependência da solubilidade com o número de carbonos na cadeia alquílica aparenta ser linear [40].

Além dos exemplos apresentados, o efeito da nanoestruturação em líquidos iónicos foi ainda observado na sua temperatura de transição vítrea [8], na velocidade do som [41, 42] e índices de refração [35]. No entanto nem todas as propriedades refletem este efeito. Casos como o da densidade [41, 43, 44] e volume molar [43, 44] não possibilitam a observação do *trendshift*.

A nanoestruturação em líquidos iónicos é um fenómeno fascinante, que os torna uma classe de substâncias única. A existência de domínios polares e apolares à nanoescala, em conjunto com a possibilidade de ajustar as propriedades do solvente através da escolha de diferentes famílias catiónicas e diferentes aniões permite explorar o fenómeno da nanoestruturação de modo a tornar possível “fazer, processar e transportar coisas” [45] consoante seja necessário para uma determinada aplicação.

1.1.4. Líquidos iónicos fluorados: o 3º domínio

Os líquidos iónicos fluorados são uma das subclasses dos líquidos iónicos. Esta consiste em líquidos iónicos cujos aniões ou catiões contenham cadeias, relativamente longas ($n > 4$), parcial ou totalmente fluoradas. A utilização de cadeias de carbono fluoradas confere-lhes uma maior rigidez, quando comparadas com as hidrogenadas, o que se reflete em propriedades diferentes, como por exemplo a maior capacidade de dissolver gases [46].

Um dos fenómenos de elevado interesse que ocorre neste tipo de líquidos iónicos é o da segregação da zona fluorada do meio polar, formando um domínio fluorado à nanoescala, semelhante ao que acontece com as cadeias hidrogenadas. Isto foi verificado pela primeira vez em líquidos iónicos próticos, através de um estudo de raio-X realizado por Shen *et al.* [47]. O mesmo foi observado, posteriormente, para líquidos iónicos apróticos por Pereira *et al.* [48] com estudos de dinâmica molecular. A análise dos líquidos iónicos $[C_6C_{1im}][SO_3C_4F_9]$ e $[N(C_4H_9)_4][SO_3C_4F_9]$ permitiu evidenciar a presença simultânea de três nanodomínios: polar, apolar e fluorado. A figura 1.10 apresenta a caixa de simulação obtida no estudo referido.

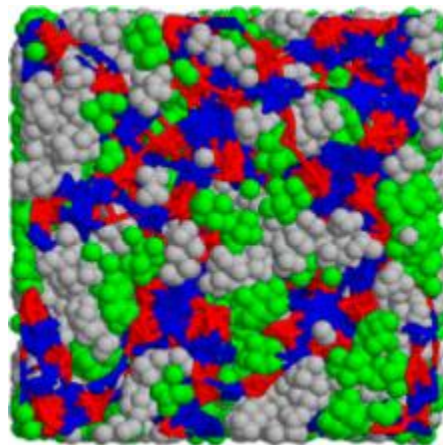


Figura 1.10. Caixa de simulação para o líquido iónico $[C_6C_{1im}][SO_3C_4F_9]$, evidenciando a presença simultânea dos domínios polar (azul e vermelho), apolar (cinza) e fluorado (verde). Adaptado de Pereira *et al.* [48].

Ambos os trabalhos de Vieira *et al.* [49] e Lo Celso *et al.* [50] indicam que, no caso da utilização de uma cadeia fluorada com quatro carbonos de comprimento e cadeias alquílicas curtas, há a formação de dois domínios contínuos, polar e fluorado, sendo o domínio apolar descontínuo. No entanto, para cadeias alquílicas longas (que ultrapassam o CAS) o domínio contínuo fluorado é quebrado, passando a existir dois domínios contínuos (polar e apolar) e um descontínuo (fluorado). Estas observações foram verificadas experimentalmente num estudo de tensão superficial, realizado por Luís *et al.* [51]. O estudo da série $[C_nC_{1im}][SO_3C_4F_9]$ (com $n = 2-12$) permitiu observar um mínimo na tensão superficial para $n = 8$, indicando a existência de competição entre as caudas fluoradas e as caudas alquílicas pelo posicionamento à superfície.

Apesar de interessante e com aplicações promissoras [52] esta classe de líquidos iónicos carece de estudos sistemáticos [53, 54], semelhantes aos apresentados para os hidrogenados. Estes permitirão compreender melhor a organização e interações que ocorrem à nanoescala nestas substâncias, e o papel que a competição entre os domínios apolar e fluorado tem para as características termofísicas destes compostos.

1.1.5. Capacidade calorífica de líquidos iónicos

Visto ter sido um dos focos principais do trabalho realizado, a presente secção será dedicada, exclusivamente, à capacidade calorífica de líquidos iónicos.

A capacidade calorífica é uma das propriedades termodinâmicas fundamentais. Através desta, é possível determinar outras propriedades como a entalpia, entropia e energia de Gibbs [55]. A determinação rigorosa da capacidade calorífica é importante não só do ponto de vista fundamental, mas também prático, sendo necessário conhecê-la para desenhar diversos processos industriais.

No que aos líquidos iónicos diz respeito, algumas das suas propriedades, como o grande intervalo de temperatura em que se encontram no estado líquido, baixas pressões de vapor e elevada estabilidade térmica levaram a que fossem apontados como possíveis substitutos de fluídos de armazenamento térmico [56, 57]. Isto torna necessária a obtenção de medições fiáveis da sua capacidade calorífica, e considerando que através destas é possível obter informação em relação à natureza destas substâncias, a necessidade de rigor é reforçada.

A maioria das determinações de capacidade calorífica realizadas para os líquidos iónicos são feitas recorrendo à calorimetria diferencial de varrimento (DSC) de baixa sensibilidade. Esta técnica emprega pequenas quantidades de substância e aquecimentos rápidos, resultando em incertezas significativas [58, 59]. Para além disso, o incorreto manuseamento de amostras pode resultar em contaminações, produzindo resultados incorretos [60]. O conjunto destes dois fatores reflete-se na existência de elevada dispersão nos resultados existentes na literatura de líquidos iónicos [61], que é tornada evidente na *review* de Paredes *et al.* [62] onde são avaliados os dados existentes para as diferentes propriedades termofísicas do líquido iónico $[C_6C_{1im}][NTf_2]$. Visto ter sido recomendado pela IUPAC como referência [63], este é um dos líquidos iónicos para o qual mais valores estão disponíveis na literatura. Dos dezoito conjuntos de dados de capacidade calorífica analisados por Paredes, alguns apresentam desvios em relação à média na ordem dos 10 %, e apenas seis são considerados ter qualidade suficiente para definir um novo valor de referência, demonstrando a escassez de resultados fiáveis para a capacidade calorífica isobárica de líquidos iónicos.

No entanto, alguns dos estudos sistemáticos presentes na literatura permitem delinear correlações, nomeadamente com o comprimento da cadeia alquílica e as famílias catiónica e aniónica. Estas são de seguida discutidas.

1.1.5.1. Efeito da cadeia alquílica

Como foi apresentado na secção 1.1.2, o estudo de séries homólogas de líquidos iónicos permite a observação que o efeito do número de carbonos da cadeia alquílica tem nas suas propriedades. Do mesmo modo, Paulechka *et al.* [6] mediram, recorrendo a calorimetria adiabática, a capacidade calorífica de dois líquidos iónicos, $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e $[C_8C_{1im}][NTf_2]$ no estado cristalino e líquido. Anteriormente os mesmos autores tinham reportado a capacidade calorífica para o $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ e $[C_6C_{1im}][NTf_2]$, tornando possível a análise dos valores determinados para a capacidade calorífica molar (a $T = 298,15$ K) em função do número de carbonos da cadeia alquílica, para a qual foi observada uma tendência linear. Através do declive da reta de ajuste foi calculado que, por cada incremento de $-CH_2-$ na cadeia alquílica, a capacidade calorífica molar do líquido aumenta $31,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor compara excepcionalmente bem com o aumento de capacidade calorífica molar por incremento de grupo metileno para os alcanos lineares na fase líquida, $31 \pm 2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [64] e derivados destes, sugerindo a existência de zonas apolares, semelhantes a alcanos líquidos, no *bulk* do líquido iónico. A medição das capacidades caloríficas de $[C_nC_{1im}][NTf_2]$, com $n = 2, 4, 6$ e 18 , permitiram a Shimiziu *et al.* [65] observar uma dependência idêntica. Também Zorębski *et al.* [66] determinaram um valor semelhante, $33,3 \pm 0,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, através da medição da mesma família de líquidos iónicos, com $n = 2-8$.

O aumento de capacidade calorífica molar por incremento de $-CH_2-$, na fase líquida para $T = 298,15$ K, aparenta ser independente da família catiónica e do anião utilizado. Valores semelhantes foram determinados em estudos com diferentes séries: $[C_nC_{1im}][PF_6]$ ($32,2 \pm 0,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) [23], $[C_nC_{1pyrr}][NTf_2]$ ($31,4 \pm 5,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) [66], $[C_nC_{1im}][BF_4]$ ($31,7 \pm 1,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) [67], $[C_nC_{1im}][Br]$ ($30,6 \pm 1,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) [67], $[C_npy][NTf_2]$ ($30,6 \pm 1,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) [42] e $[C_nC_1C_{1im}][NTf_2]$ ($32,4 \pm 2,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) [68].

Rocha *et al* [69]., no estudo da série $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ (com $n = 2-8, 10$ e 12), indicam a observação do *trendshift* em $n = 6$ nas capacidades caloríficas molares padrão. Estas aparentam ter uma dependência linear em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica no catião, no entanto, através do gráfico de resíduos dos pontos experimentais em relação ao ajuste linear da capacidade calorífica molar dos líquidos iónicos mais pequenos (com $n = 2-5$) é possível observar a existência de um efeito da nanoestruturação. As representações gráficas dos valores experimentais e dos desvios e obtidos no trabalho referido são apresentadas, na figura 1.11.

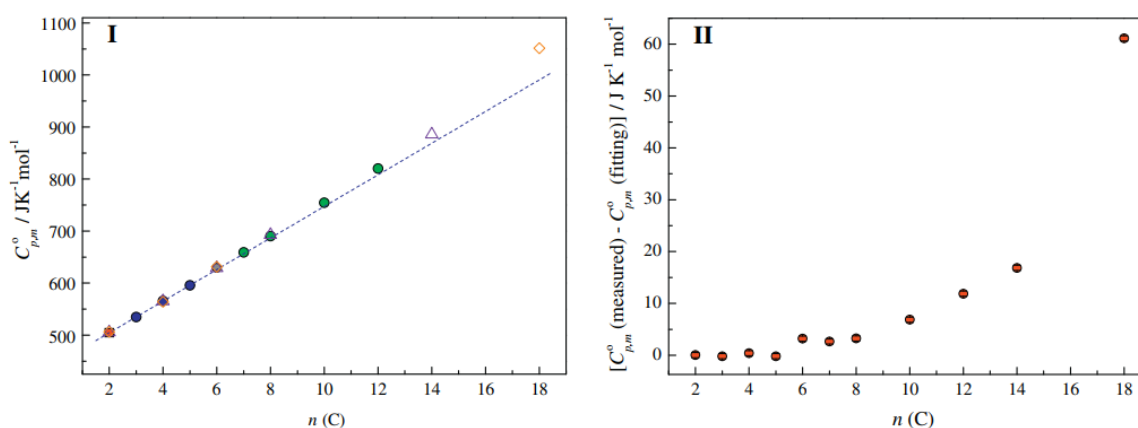


Figura 1.11. I: Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^0$, para $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, n . Rocha *et al.* (●/● azuis e verdes), Paulechka *et al.* (△ azuis) e Shimizu *et al.* (◇ laranja). **II:** Desvios em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, n . Adaptado de Rocha *et al.* [69].

O gráfico de desvios indica que, após $n = 6$, a contribuição para a capacidade calorífica molar por grupo $-CH_2-$ aumenta. No mesmo artigo são avaliadas as capacidades caloríficas mássicas e volumétricas e em ambas é possível detetar o *trendshift*. No caso das capacidades caloríficas volumétricas, estas decrescem até $n = 6$ onde atingem o valor constante de $1,92 J \cdot K^{-1} \cdot cm^{-3}$. O decréscimo inicial é atribuído à diminuição da densidade à medida que a cadeia alquílica aumenta [70] e o valor constante a um equilíbrio entre o aumento de capacidade calorífica e a diminuição de densidade. A figura 1.12 apresenta os gráficos de capacidade calorífica mássica e volumétrica em função do número de carbonos obtidos nesse trabalho.

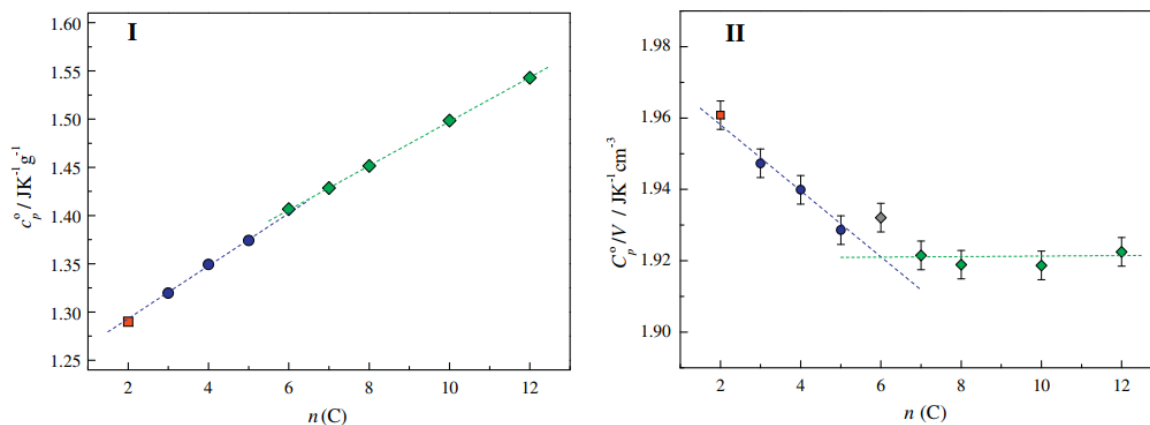


Figura 1.12. I: Capacidade calorífica mássica padrão, C_p^o , para $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, n . **II:** Capacidade calorífica volumétrica padrão, C_p^o/V , para $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, n . Adaptado de Rocha *et al.* [69].

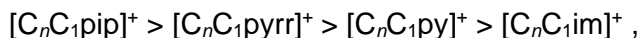
Apesar do observado por Rocha *et al.* [69], outros estudos indicam que o valor das capacidades caloríficas volumétricas é independente do par catião-anião, apresentando o valor médio de $1,95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ [23, 66-68, 71, 72].

O efeito do isomerismo da cadeia alquílica foi estudado por Rodrigues *et al.* [73]. Foi verificado que, independentemente da cadeia ser *n*-butilo ou *iso*-butilo, o valor da capacidade calorífica seria aproximadamente o mesmo. Por exemplo, para os líquidos iónicos $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{iC}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, as capacidades caloríficas determinadas foram respetivamente $565,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $565,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

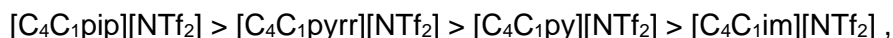
1.1.5.2. Efeito da família catiónica

Assim como os diferentes tamanhos de cadeia alquílica influenciam a capacidade calorífica dos líquidos iónicos, também a utilização de diferentes catiões se reflete nos valores desta propriedade.

A relação determinada é: para o mesmo anião e cadeia alquílica, maiores catiões implicam maiores capacidades caloríficas molares. O tamanho das famílias catiónicas, tendo em conta o número de átomos (considerando que todas contêm um grupo metilo), evolui da seguinte forma:



Esta sequência foi verificada experimentalmente por Rodrigues *et al.* [73], que obtiveram a seguinte tendência de capacidade calorífica molar:

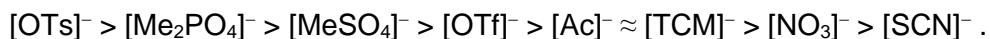


Resultados análogos são observados noutros trabalhos [42, 66, 74, 75]. A relação da capacidade calorífica molar com o tamanho dos catiões surge graças à existência de mais modos de armazenamento de energia para catiões que são compostos por mais átomos (discutido na secção 1.2.2.3).

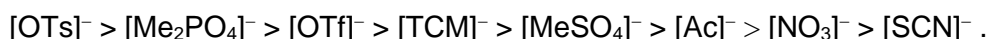
1.1.5.3. Efeito do anião

O efeito do anião é idêntico ao da família catiónica, uma vez que no caso de líquidos iónicos compostos pelo mesmo catião, os que são emparelhados com aniões maiores (compostos por mais átomos) geralmente têm capacidades caloríficas molares mais elevadas.

Um dos exemplos é o trabalho realizado por Štejfa *et al.* [60], em que é feita a medição da capacidade calorífica de vários líquidos iónicos em que o catião, 1-etil-3-metilimidazólio é mantido constante. Para os aniões utilizados nesse trabalho, a sequência de tamanhos é:



A tendência de capacidade calorífica obtida experimentalmente no trabalho de Štejfa *et al.* foi,



A tendência observada é a esperada, com a exceção do líquido iônico que contém o anião metilsulfato ($[\text{MeSO}_4]^-$), uma vez que apresenta uma capacidade calorífica menor que aqueles compostos pelo anião triflato ($[\text{OTf}]^-$) e tricianometanoato ($[\text{TCM}]^-$), que são mais pequenos que este. No entanto os autores não apresentam qualquer tipo de discussão em relação a esta observação. O mesmo comportamento excepcional foi observado, para o $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{MeSO}_4]$, por Yu *et al.* [76].

A relação entre o tamanho do anião e a capacidade calorífica é verificada em diversos casos apresentados na literatura [24, 41, 66, 68, 72, 74, 77, 78].

1.1.5.4. Métodos de previsão para a capacidade calorífica de líquidos iônicos

Visto ser possível sintetizar um grande número de líquidos iônicos diferentes, a caracterização experimental das suas várias propriedades é uma tarefa virtualmente impossível. Graças a isto, os métodos de previsão tornam-se uma ferramenta particularmente aliciante para a indústria. Estes possibilitam, através de um número limitado de parâmetros, estimar as propriedades de líquidos iônicos, poupando o investimento na determinação experimental, pelo que vários métodos de previsão têm sido desenvolvidos nos últimos anos [79].

Naturalmente, também têm sido desenvolvidos métodos destinados a prever a capacidade calorífica. Destes, os métodos de adição de grupos são possivelmente os mais comuns. Os métodos empíricos de adição de grupos consistem em estimar a contribuição que um determinado conjunto de átomos tem para a capacidade calorífica [79] (por exemplo $-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OH}$ ou anéis aromáticos). Ao somar as contribuições dos vários grupos presentes na estrutura estima-se a capacidade calorífica, como por exemplo no método proposto por Gardas e Coutinho [71]. Outros métodos de adição de grupos apresentam relações mais gerais, sendo alguns relacionados apenas com a massa molar, temperatura e número de átomos, de cada identidade, que compõem o líquido iônico [80, 81].

Uma aproximação interessante é a indicada por Soriano *et al.* [82] e por Müller *et al.* [83], que pretendem estimar a contribuição que cada ião tem, individualmente, para a

capacidade calorífica, sendo a capacidade calorífica do líquido iónico a soma de cada uma destas contribuições.

Os métodos de previsão sofrem de uma relação inversa entre o quanto gerais são e a precisão que possuem. Normalmente, métodos capazes de descrever mais líquidos iónicos têm precisões mais baixas [80]. Para além disso, estes métodos dependem sempre dos dados disponíveis na literatura. A dispersão existente nesta, em conjunto com a escassez de dados experimentais reportados para certos líquidos iónicos, são alguns dos fatores que contribuem para as incertezas destes métodos.

1.2. Capacidade calorífica

Nesta secção são apresentados alguns dos conceitos relacionados com a capacidade calorífica. Primeiro é apresentada a definição baseada na termodinâmica clássica e de seguida uma perspetiva baseada em termodinâmica estatística e demonstradas as estimativas para gases ideais. Também nesta secção são apresentadas as metodologias mais comuns utilizadas na determinação experimental de capacidades caloríficas.

1.2.1. Perspetiva macroscópica

A capacidade calorífica de um sistema descreve a capacidade que um sistema fechado tem de acumular a energia que recebe sobre a forma de calor. Pode então definir-se a capacidade calorífica de um sistema, C ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$), para um processo infinitesimal quando não ocorrem transições de fase, como o calor que é necessário trocar, dq (J), de modo a produzir uma alteração na temperatura desse sistema, dT (K), como apresentado na equação 1.1

$$C = \frac{dq}{dT} . \quad (1.1)$$

Dependendo das condições em que se dá o processo de transferência de calor, a definição de capacidade calorífica pode ser refinada. Para um processo que ocorre a pressão constante pode-se definir capacidade calorífica isobárica,

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} . \quad (1.2)$$

Do mesmo modo, para processos que se deem a volume constante, é possível definir capacidade calorífica isocórica,

$$C_V = \frac{dq_V}{dT} . \quad (1.3)$$

Considerando que $dq_p = dH$ para pressão constante e que $dq_V = dU$ para volume constante, as equações 1.2 e 1.3 podem ser reescritas como

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V , \quad (1.4)$$

demonstrando que a capacidade calorífica isobárica e isocórica representam, respetivamente, a taxa de variação que a entalpia e a energia interna apresentam com a temperatura.

Ao atribuir ao sistema uma quantidade de substância, n (mol), uma massa, m (g), ou um volume, V (dm³) é ainda possível definir capacidade calorífica molar, $C_{p,m}$ (J·K⁻¹·mol⁻¹), capacidade calorífica específica (ou mássica), c_p (J·K⁻¹·g⁻¹), e capacidade calorífica volumétrica, C_p/V (J·K⁻¹·dm⁻³), como apresentado nas seguintes equações

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n} \quad c_p = \frac{C_p}{m} \quad C_p/V = \frac{C_p}{V}, \quad (1.5)$$

Através de C_V e C_p é ainda possível derivar outras propriedades termodinâmicas como a entropia (S), a energia de Helmholtz (F) e a energia de Gibbs (G), como demonstrado nas equações 1.6 e 1.7. Para composição constante:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, n_i} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, n_i}, \quad (1.6)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, n_i}. \quad (1.7)$$

Para além disto, é possível relacionar C_V e C_p

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (1.8)$$

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Através desta relação e da diferenciação total de $U(T, V)$, impondo a restrição de que os processos ocorrem a pressão constante, é possível determinar

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.9)$$

O termo $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p$ da equação 1.9 corresponde a uma equação de estado conhecida como pressão interna. Esta descreve a energia potencial intermolecular, visto alterações no volume implicarem afastamento ou aproximação das moléculas, e consequentemente alterações à forma como estas interagem.

1.2.2. Perspetiva molecular

O fator de Boltzmann é uma das quantidades mais fundamentais e úteis em química-física. Este postula que para um sistema que tenha estados com energias $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$, a probabilidade de um sistema se encontrar no estado j , p_j , com energia E_j , depende exponencialmente da energia desse estado, ou seja

$$p_j \propto e^{-\frac{E_j}{k_B T}}, \quad (1.10)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura, em Kelvin.

Matematicamente, a soma de todas as probabilidades associadas aos acontecimentos possíveis é igual a 1. Deste modo, a constante de normalização de p_j é $\frac{1}{Z}$, em que

$$Z = \sum_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}}. \quad (1.11)$$

A probabilidade p_j é então descrita como

$$p_j(N, V, T) = \frac{e^{-\frac{E_j(N, V)}{k_B T}}}{Z(N, V, T)}. \quad (1.12)$$

$Z(N, V, T)$ é chamado de função de partição. Através desta é possível determinar diversas propriedades de um sistema, como por exemplo a sua energia, pressão e capacidade calorífica, sendo esta última o foco desta secção.

Considera-se que a energia média do *ensemble* é igual à energia observada de um sistema. Deste modo,

$$\langle E \rangle = \sum_j p_j(N, V, \beta) E_j(N, V) = \sum_j \frac{E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}}{Z(N, V, \beta)}, \quad (1.13)$$

em que $\beta = 1 / k_B T$. Ao derivar o logaritmo natural da função de partição em ordem a β , obtém-se

$$\left(\frac{\partial \ln Z(N, V, \beta)}{\partial \beta} \right) = - \sum_j \frac{E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}}{Z(N, V, \beta)}. \quad (1.14)$$

Comparando as equações 1.13 e 1.14,

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N, V} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N, V}, \quad (1.15)$$

indicando que, desde que se conheça a função de partição que descreve o sistema e a sua temperatura, é possível descrever a sua energia.

1.2.2.1. Gás ideal monoatômico

A função de partição associada a um sistema é composta pelas funções de partição individuais de cada partícula. Tendo em conta que as partículas são indistinguíveis, é necessário incorporar um termo $N!$ para evitar a sobrecontagem de termos. A função de partição associada a um sistema composto por N partículas indistinguíveis é então,

$$Z(N, V, \beta) = \frac{[z(V, \beta)]^N}{N!}, \quad (1.16)$$

em que,

$$z(V, \beta) = \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j \beta}, \quad (1.17)$$

e representa a função de partição para cada partícula que compõe o sistema. O termo g_j representa o número de níveis degenerados (com a mesma energia) que existem para o nível j . A probabilidade de uma partícula se encontrar num determinado nível aumenta com o número de níveis degenerados que este contém.

A energia de uma partícula, ε , pode ser descrita como a soma das várias componentes desta (translacional, rotacional, vibracional e eletrónica),

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{trans}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{ele}}. \quad (1.18)$$

Os níveis, e respetivas energias, são obtidos através da resolução da equação de Schrödinger para os vários modelos que descrevem as energias individuais: translacional (partícula na caixa), rotacional (rotor rígido), vibracional (oscilador harmónico) e eletrónica (função de onda eletrónica).

Cada uma destas energias pode ser descrita através de uma função de partição. No caso de uma partícula com energia ε , a sua função de partição, z , será obtida através de

$$Z = Z_{\text{trans}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}} Z_{\text{ele}} . \quad (1.19)$$

Para o caso específico de um gás ideal monoatómico, este apenas apresenta componente energética translacional (movimentação nos eixos x , y e z) e eletrónica. A função de partição total, Z , deste é então

$$Z(N, V, T) = \frac{[z_{\text{trans}}(V, \beta) z_{\text{ele}}(\beta)]^N}{N!} , \quad (1.20)$$

em que

$$z_{\text{trans}}(V, \beta) = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} V , \quad (1.21)$$

$$z_{\text{ele}}(\beta) = g_{e1} + g_{e2} e^{-\varepsilon_{e2}\beta} + \dots . \quad (1.22)$$

É possível, recorrendo às equações 1.15 e 1.20, calcular a energia média do sistema, através de

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N, V} = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N g_{e2} \varepsilon_{e2} e^{-\varepsilon_{e2}\beta}}{z_{\text{ele}}} + \dots . \quad (1.23)$$

Considerando que para temperaturas baixas (próximas da temperatura ambiente), a contribuição do termo eletrónico é muito pequena, esta pode ser ignorada. Para n moles, $N = nN_A$ e $k_B N_A = R$. Deste modo, a energia interna molar, U_m ,

$$U_m = \langle E \rangle = \frac{3}{2} RT. \quad (1.24)$$

Adicionalmente, através da equação 1.4, é possível determinar a capacidade calorífica molar isocórica para um gás ideal monoatômico,

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R. \quad (1.25)$$

Isto permite verificar que, num gás ideal monoatômico, cada grau de liberdade contribui com $\frac{1}{2}R$ para a capacidade calorífica (neste caso três graus de liberdade translacionais).

1.2.2.2. Gás ideal diatômico

Tal como para um gás ideal monoatômico, também é possível calcular a capacidade calorífica molar isocórica para gases ideais diatômicos. Neste, todas as componentes energéticas contribuem, por isso,

$$Z(N, V, T) = \frac{[z_{\text{trans}} z_{\text{rot}} z_{\text{vib}} z_{\text{ele}}]^N}{N!}, \quad (1.26)$$

em que,

$$z_{\text{trans}}(V, T) = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V, \quad (1.27)$$

$$z_{\text{rot}}(T) = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}}, \quad (1.28)$$

$$z_{\text{vib}}(T) = \frac{e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T}}}, \quad (1.29)$$

$$z_{\text{ele}}(\beta) = g_{e1} + g_{e2} e^{-\epsilon_{e2}\beta} + \dots \quad (1.30)$$

Nas equações acima apresentadas, M é a massa da molécula. Θ_{rot} e Θ_{vib} são, respetivamente, a temperatura característica de rotação e vibração. Estas representam as temperaturas próximas das quais as contribuições dos graus de liberdade rotacionais e vibracionais se tornam significativas. Em z_{rot} , σ representa o número de simetria para a molécula em questão, indicando o número de orientações indistinguíveis desta (1 para moléculas diatómicas heteronucleares e 2 para moléculas diatómicas homonucleares).

Assim, considerando apenas o primeiro termo de z_{ele} ,

$$z(V, T) = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \cdot \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \cdot \frac{e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T}}} \cdot g_{e1}. \quad (1.31)$$

A energia interna e a capacidade calorífica volumétrica podem ser descritas por,

$$U = \frac{3}{2}RT + RT + R \frac{\Theta_{\text{vib}}}{2} + \frac{\Theta_{\text{vib}} e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}}, \quad (1.32)$$

$$C_{V, m} = \frac{3}{2}R + R + \left(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}\right)^2} R. \quad (1.33)$$

As equações acima apresentadas consideram que a temperatura característica de rotação Θ_{rot} é extremamente pequena quando comparada com a temperatura a que o gás se encontra ($T \gg \Theta_{\text{rot}}$), daí se obter diretamente a contribuição $\frac{3}{2}R + R$ (três graus de liberdade translacionais, e dois rotacionais). No caso de isto não ser considerado podemos obter num caso ideal, para gases ideais diatómicos, uma dependência de $C_{V, m}$, com a temperatura semelhante à figura 1.13.

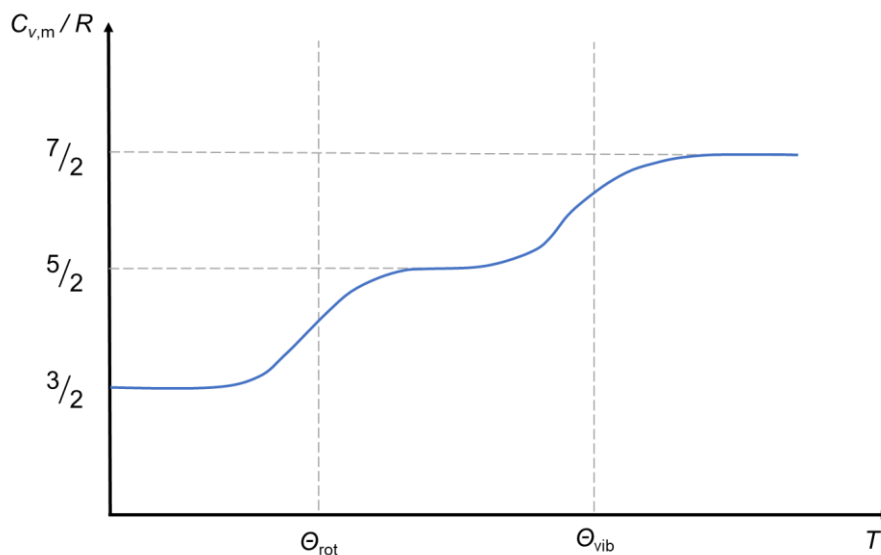


Figura 1.13. Capacidade calorífica a volume constante, $C_{V, m}$, em função da temperatura, T , para um gás ideal diatómico.

Para $T \ll \Theta_{\text{rot}}$, as moléculas encontram-se no estado fundamental dos níveis de energia rotacionais, por isso a capacidade calorífica é determinada apenas pelas contribuições dos graus de liberdade translacionais. Quando $T \approx \Theta_{\text{rot}}$, os estados excitados rotacionais começam a ser ocupados, e por isso esses graus de liberdade começam a contribuir para a capacidade calorífica do gás, fazendo com que esta aumente. Com o aumento de temperatura eventualmente alcança-se $T \gg \Theta_{\text{rot}}$ e neste caso todos os estados estão ocupados, atingindo-se o máximo da contribuição rotacional, para a capacidade calorífica (R para um gás ideal diatômico). Para os modos vibracionais, a descrição é análoga. Considerando $\Theta_{\text{vib}} \gg T \gg \Theta_{\text{rot}}$, apenas os modos translacionais e rotacionais contribuem. À medida que T se aproxima de Θ_{vib} as contribuições vibracionais começam a tornar-se significativas e a capacidade calorífica do gás aumenta. Quando $T \gg \Theta_{\text{vib}}$ todos os estados vibracionais estão ocupados, e a contribuição vibracional atinge o valor máximo de R , no caso de um gás ideal diatômico.

1.2.2.3. Gases ideais poliatômicos

O caso das moléculas poliatômicas é, naturalmente, mais complexo que os dois anteriormente apresentados. Com o aumento do número de átomos que compõem as moléculas surgem questões como a simetria molecular (*tops* esféricos, simétricos ou assimétricos) e os diferentes modos vibracionais ($3N-5$ ou $3N-6$ para moléculas lineares ou não-lineares respetivamente, em que N é o número de átomos que compõem a molécula). Deste modo, considerando uma molécula não-linear, que seja um *top* assimétrico, como por exemplo o amoníaco, a sua função de partição pode ser escrita como,

$$z(V, T) = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot \left(\frac{T^3}{\Theta_{\text{rot},x} \cdot \Theta_{\text{rot},y} \cdot \Theta_{\text{rot},z}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\prod_j^{3N-6} \frac{e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}}\right] \cdot g_{e1} \quad (1.34)$$

Consequentemente a sua capacidade calorífica pode ser descrita pela seguinte equação:

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + R \sum_j^{3N-6} \left(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}} \right)^2} . \quad (1.35)$$

Os dois termos $\frac{3}{2}R$ representam os três graus de liberdade translacionais e os três graus de liberdade rotacionais (para o caso específico de um *top* assimétrico, visto os três momentos de inércia serem diferentes).

Os três exemplos apresentados (gases ideais mono, di e poliatômicos) permitem demonstrar a relação empírica entre a capacidade calorífica isocórica de gases ideais e o número de graus de liberdade ativos:

$$C_{V,m} = \frac{f}{2}R , \quad (1.36)$$

em que f representa o número total de graus de liberdade (translacionais, rotacionais e vibracionais) de uma molécula ativos à temperatura T . Esta relação produz valores bastante próximos dos valores determinados experimentalmente para gases a $T = 298,15$ K, sendo alguns exemplos apresentados na tabela 1.1.

Tabela 1.1. Comparação entre valores estimados e experimentais para a capacidade calorífica molar isocórica, $C_{V,m}$, de gases a $T = 298,15$ K (considera-se $T \ll \Theta_{\text{vib}}$ e $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Substância	Graus de liberdade translacionais	Graus de liberdade rotacionais	f	$C_{V,m}$ (estimado)	$C_{V,m}$ (experimental) [84]
Ar	3	0	3	$12,47 \left(\frac{3}{2}R \right)$	12,67
H ₂	3	2	5	$20,79 \left(\frac{5}{2}R \right)$	20,52
O ₂	3	2	5	$20,79 \left(\frac{5}{2}R \right)$	21,01
NO ₂	3	3	6	$24,94 \left(\frac{6}{2}R \right)$	28,86

Adicionalmente, a descrição da dependência da capacidade calorífica isocórica em função da temperatura através das equações apresentadas ao longo desta secção é também bastante semelhante à determinada experimentalmente. A figura 1.14 apresenta a comparação entre os valores da capacidade calorífica determinados através da equação 1.33 e valores obtidos experimentalmente para o oxigénio molecular, O_2 .

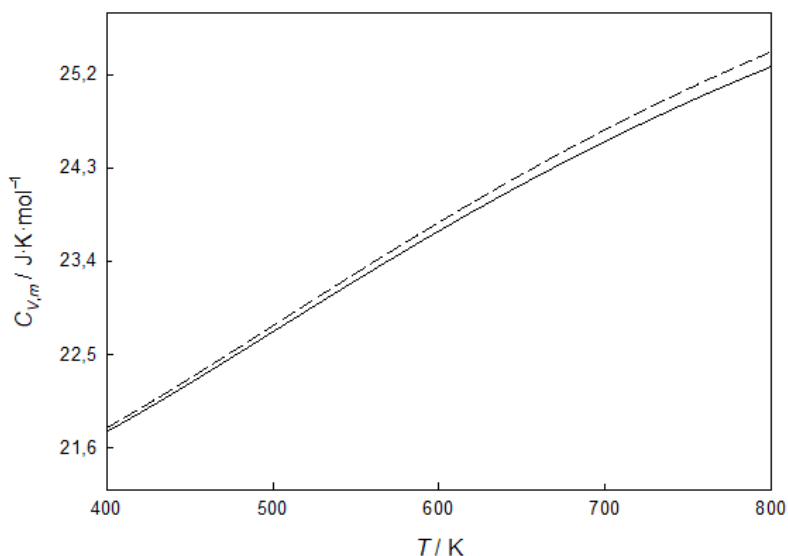


Figura 1.14. Capacidade calorífica isocórica, $C_{V,m}$, em função da temperatura, T , para oxigénio diatômico gasoso, O_2 (g). Linha sólida (—): Teórico; Linha tracejada (- - -): Experimental [85].

1.2.2.4. Estados condensados

Os exemplos apresentados nas três secções anteriores focam-se exclusivamente em gases ideais. Nestes, assume-se que não existem interações intermoleculares, o que simplifica a descrição do seu comportamento.

Para estados condensados (líquido e sólido) as interações moleculares têm que ser, obviamente, consideradas. O estado sólido, apesar de mais complexo de descrever que o gás, é também mais simples de modelar que o estado líquido. As descrições dos estados sólido e gasoso são facilitadas pela existência de modelos ideais: gases ideais para gases e estruturas cristalinas ideais para sólidos. No caso dos sólidos, por exemplo, considera-se

o modelo de Debye, que possibilita descrever a sua capacidade calorífica a temperaturas baixas e obter o valor de $3R$ para temperaturas limite, em cristais atômicos.

Para os líquidos, não existem modelos geralmente aceites. Este estado é consideravelmente mais difícil de descrever, pois, em semelhança com os sólidos, apresenta alguma ordem a curto alcance (as moléculas próximas de uma “molécula central” tendem a organizar-se de acordo com a posição desta). Ao mesmo tempo, os líquidos apresentam movimento constante e desordem a longo alcance, uma vez que as moléculas mais longínquas dessa “molécula central” não são afetadas pelo seu posicionamento, como nos gases.

As interações que ocorrem nos líquidos contribuem, naturalmente, para a capacidade calorífica. Deste modo existe, não só, uma componente “molecular” da capacidade calorífica, que depende exclusivamente da estrutura molecular do composto em causa, mas também uma componente “intermolecular”, influenciada pelo tipo de interações que ocorrem no líquido e a sua intensidade (eletrostáticas, ligações de hidrogénio, dispersivas, etc.). Considerando que alguns líquidos apresentam vários tipos de interações moleculares em simultâneo, estes tornam-se virtualmente impossíveis de descrever através de modelos teóricos, dada a sua complexidade.

1.2.3. Determinação experimental

Atualmente estão disponíveis diversas técnicas calorimétricas para a determinação experimental da capacidade calorífica isobárica de líquidos. Destas, as mais comuns são a calorimetria adiabática, a calorimetria de *drop* e a calorimetria diferencial de varrimento. Estas são, de seguida, sucintamente apresentadas.

- Calorimetria adiabática

Para a medição de capacidade calorífica, a calorimetria adiabática é a técnica que apresenta maior precisão [86]. A qualidade dos resultados obtidos com este tipo de calorímetro permite derivar outras propriedades termodinâmicas como a entropia, entalpia

e energia de Gibbs e, graças à sua elevada precisão, é a técnica mais frequentemente utilizada na determinação de valores de referência [87]. Este tipo de aparelho não se encontra disponível comercialmente, sendo na maior parte dos casos construído nos laboratórios que posteriormente fazem uso do mesmo, existindo por isso diversas configurações [87-89]. Um esquema representativo de um calorímetro adiabático utilizado para medição de capacidade calorífica é apresentado na figura 1.15.

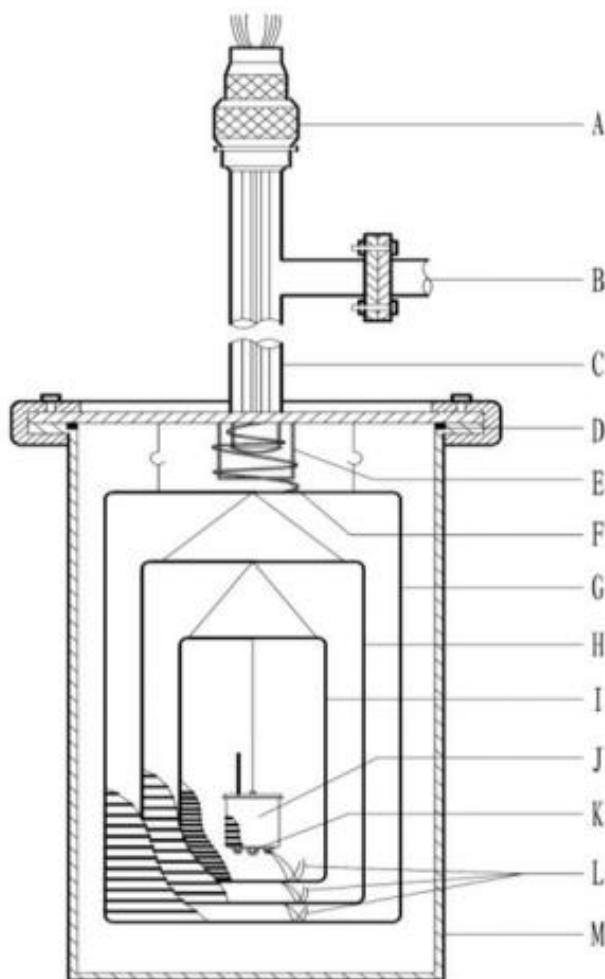


Figura 1.15. Corte transversal de um calorímetro adiabático. A – Junção de selagem; B – Tubagem para sistema de alto-vácuo; C – Tubagem de vácuo; D – Junta de fusível; E – Anel de controlo de temperatura; F – Fios de chumbo; G – Escudo adiabático exterior; H – Escudo adiabático intermédio; I – Escudo adiabático interno; J – Célula calorimétrica; K – Termómetro de resistência de platina; L – Termopares; M – Recipiente de vácuo. Adaptado de Tan *et al.* [90]

Apesar de extremamente precisos, estes calorímetros não são extensamente utilizados em investigação por um conjunto de razões: a sua indisponibilidade comercial,

em conjunto com o elevado custo de construção torna-os inacessíveis à maior parte dos laboratórios e grupos de investigação. Para além de ser uma técnica laboriosa, para se obter a precisão desejada é necessário utilizar quantidades significativas de amostra, geralmente superiores a 10 g, o que por vezes não é possível obter com elevado grau de pureza [88].

- Calorimetria de *drop*

Em conjunto com a calorimetria adiabática, a calorimetria de *drop* é outra das técnicas de elevada precisão utilizada na determinação de capacidades caloríficas. Tal como o exemplo anterior, este tipo de calorímetros não é encontrado comercialmente, existindo também diversas configurações [58, 91]. Um esquema de um calorímetro de *drop* é apresentado na figura 1.16.

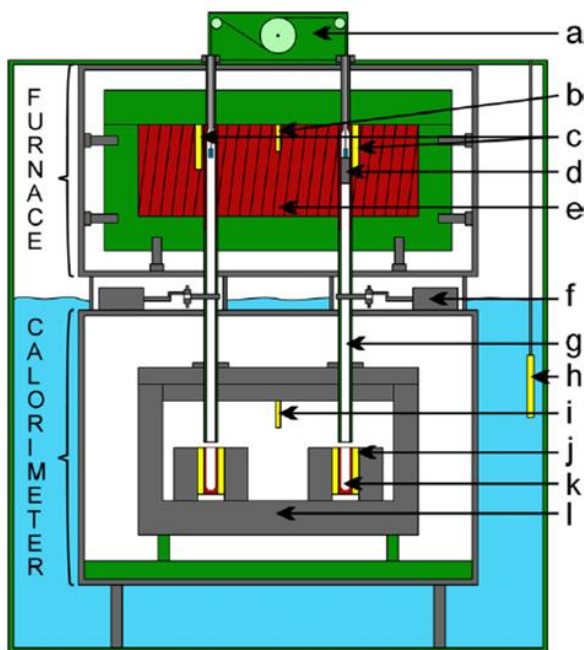


Figura 1.16. Representação esquemática de um calorímetro de *drop* de alta precisão. Materiais: (■): água; (■): PVC; (■): metal; (■): cobre; (■): elementos de medição; a: elevador automático; b: sensor de temperatura Pt100; c: sensores de temperatura Pt100; d: íman para suporte da ampola; e: bloco de cobre enrolado com resistência de manganina; f: obturador eletromecânico; g: tubo para ampola (topo de cobre, fundo de plástico); h: sensor de temperatura Pt100 para controlo de banho; i: sensor de temperatura Pt100 localizado na parede do bloco; j: placas de Peltier; k: recetor da ampola; l: bloco do calorímetro em alumínio. Adaptado de Santos *et al.* [91].

Este tipo de calorímetro apresenta elevada precisão pois é possível realizar uma variação da temperatura da amostra sem alterar as condições em que se encontram os sensores de fluxo de calor (uma vez que se encontram numa zona distinta do forno, a temperatura constante). Neste tipo de calorímetro o fator com a maior contribuição para a variabilidade experimental está relacionado com o transporte da amostra do forno para o calorímetro, pois é durante este que podem ocorrer perdas de calor significativas.

- Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento é a técnica calorimétrica mais frequentemente utilizada na realização de medições de capacidade calorífica, graças à sua disponibilidade comercial, facilidade de utilização e experiências de duração relativamente curta. Um esquema de um calorímetro diferencial de varrimento é apresentado na figura 1.17.

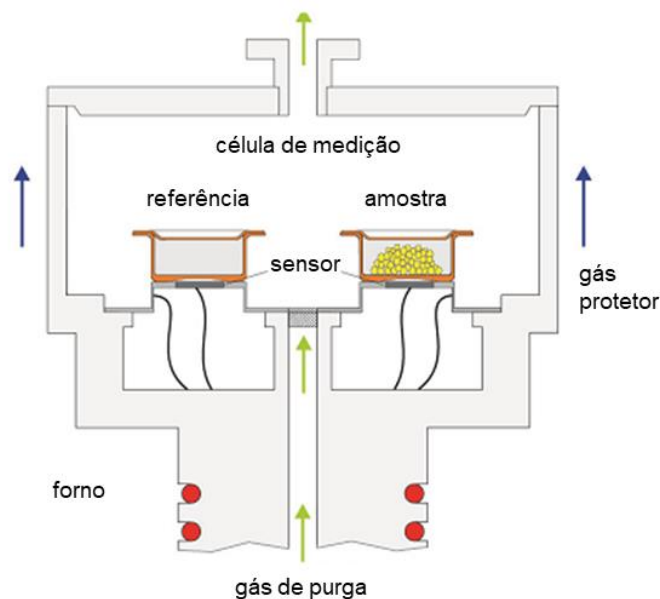


Figura 1.17. Representação esquemática de um calorímetro diferencial de varrimento. Adaptado de um folheto do fabricante (NETZSCH) [92].

Apesar de ser uma técnica que é muito utilizada, as pequenas quantidades de amostra em conjunto com os varrimentos rápidos fazem com que as incertezas das medições realizadas com esta técnica tendam a apresentar valores entre 3 a 5%, mesmo para procedimentos metódicos e rigorosos [93, 94]. Esta incerteza está relacionada com uma baixa fração de calor capturado (calor que flui através dos sensores).

Para além das apresentadas, existem ainda outras técnicas através das quais é possível determinar capacidades caloríficas como por exemplo a calorimetria de Tian-Calvet [95] ou calorimetria de fluxo de Picker [96].

1.3. Motivação e estratégia

Os líquidos iónicos atraíram muito interesse ao longo dos anos, no entanto as propriedades termodinâmicas reportadas na literatura, nomeadamente a capacidade calorífica isobárica, apresentam elevada dispersão. Esta surge, maioritariamente, devido ao uso generalizado de DSC com quantidades pequenas de amostra e velocidades de varrimento altas. A estas medições pode ainda estar associado, em certos casos, um incorreto manuseamento e tratamento de amostras. A falta de dados precisos e exatos impede o delineamento de relações estrutura-propriedade, e impede o refinamento de modelos de previsão, que são úteis para a indústria. Atualmente estão disponíveis diversas técnicas para a determinação de capacidades caloríficas, das quais as mais precisas são a calorimetria adiabática e a calorimetria de *drop*, sendo as normalmente utilizadas para obter dados que são utilizados como referência. Apesar disso estas técnicas não estão ao alcance de todos os laboratórios e grupos de investigação.

A microcalorimetria diferencial de varrimento apresenta-se como uma boa alternativa às técnicas referidas. Apesar de menos precisa que a calorimetria adiabática ou de *drop*, esta possui uma maior sensibilidade que o DSC “comum” graças às maiores quantidades de amostra utilizadas, menores velocidades de varrimento e o seu princípio de construção.

Com isto em mente, foi realizado o restauro e melhoria de um microcalorímetro diferencial de varrimento comercial (SETARAM, modelo: micro DSC III). Este encontrava-se inoperacional devido a avaria do sistema de controlo de temperatura, tendo sido utilizado como base para a construção de uma nova versão.

1.4. Referências

1. Clarke, C.J., Tu, W.C., Levers, O., Brohl, A., e Hallett, J.P., *Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes*. Chemical Reviews, 2018. **118**(2): p. 747-800.
2. Welton, T., *Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis*. Chemical Reviews, 1999. **99**(8): p. 2071-2083.
3. Rogers, R.D. e Seddon, K.R., *Ionic liquids - Solvents of the future?* Science, 2003. **302**(5646): p. 792-793.
4. Plechkova, N.V. e Seddon, K.R., *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(1): p. 123-150.
5. Aparicio, S., Atilhan, M., e Karadas, F., *Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(20): p. 9580-9595.
6. Paulechka, Y.U., Blokhin, A.V., Kabo, G.J., e Strechan, A.A., *Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides)*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2007. **39**(6): p. 866-877.
7. Castro, M.C., Arce, A., Soto, A., e Rodriguez, H., *Liquid-liquid equilibria of mutually immiscible ionic liquids with a common anion of basic character*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2016. **102**: p. 12-21.
8. Ferreira, A.I.M.C.L., Rodrigues, A.S.M.C., Villas, M., Tojo, E., Rebelo, L.P.N., e Santos, L.M.N.B.F., *Crystallization and Glass-Forming Ability of Ionic Liquids: Novel Insights into Their Thermal Behavior*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(3): p. 2989-2997.
9. Walden, P., *Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze*. Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Petersbourg, 1914. **8**(6): p. 405-422.
10. Hurley, F.H. e Wier, T.P., *Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts*. Journal of the Electrochemical Society, 1951. **98**(5): p. 203-206.

11. Gale, R.J., Gilbert, B., e Osteryoung, R.A., *Raman-Spectra of Molten Aluminum-Chloride - 1-Butylpyridinium Chloride Systems at Ambient-Temperatures*. Inorganic Chemistry, 1978. **17**(10): p. 2728-2729.
12. Wilkes, J.S., Levisky, J.A., Wilson, R.A., e Hussey, C.L., *Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts - a New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis*. Inorganic Chemistry, 1982. **21**(3): p. 1263-1264.
13. Wilkes, J.S. e Zaworotko, M.J., *Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1992(13): p. 965-967.
14. Sheldon, R., *Catalytic reactions in ionic liquids*. Chemical Communications, 2001(23): p. 2399-2407.
15. Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D.R., Ohno, H., e Scrosati, B., *Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future*. Nature Materials, 2009. **8**(8): p. 621-629.
16. MacFarlane, D.R., Tachikawa, N., Forsyth, M., Pringle, J.M., Howlett, P.C., Elliott, G.D., Davis, J.H., Watanabe, M., Simon, P., e Angell, C.A., *Energy applications of ionic liquids*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(1): p. 232-250.
17. Ramdin, M., de Loos, T.W., e Vlught, T.J.H., *State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(24): p. 8149-8177.
18. Maase, M., *Chapter 9 - Industrial Applications Of Ionic Liquids*, in *Ionic liquids in synthesis*, P. Wasserscheid and T. Welton, Editors. 2008, Wiley-VCH: Weinheim. p. 663-687.
19. Lopes, J.N.A.C. e Padua, A.A.H., *Nanostructural organization in ionic liquids*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(7): p. 3330-3335.

20. Triolo, A., Russina, O., Bleif, H.J., e Di Cola, E., *Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids*. Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(18): p. 4641-4644.
21. Holbrey, J.D. e Seddon, K.R., *The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals*. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 1999(13): p. 2133-2139.
22. Rodrigues, A.S.M.C. e Santos, L.M.N.B.F., *Nanostructuring Effect on the Thermal Behavior of Ionic Liquids*. Chemphyschem, 2016. **17**(10): p. 1512-1517.
23. Serra, P.B.P., Ribeiro, F.M.S., Rocha, M.A.A., Fulem, M., Ruzicka, K., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Solid-liquid equilibrium and heat capacity trend in the alkyimidazolium PF6 series*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **248**: p. 678-687.
24. Fredlake, C.P., Crosthwaite, J.M., Hert, D.G., Aki, S.N.V.K., e Brennecke, J.F., *Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2004. **49**(4): p. 954-964.
25. Earle, M.J., Esperanca, J.M.S.S., Gilea, M.A., Lopes, J.N.C., Rebelo, L.P.N., Magee, J.W., Seddon, K.R., e Widegren, J.A., *The distillation and volatility of ionic liquids*. Nature, 2006. **439**(7078): p. 831-834.
26. Santos, L.M.N.B.F., Lopes, J.N.C., Coutinho, J.A.P., Esperanca, J.M.S.S., Gomes, L.R., Marrucho, I.M., e Rebelo, L.P.N., *Ionic liquids: First direct determination of their cohesive energy*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(2): p. 284-285.
27. Armstrong, J.P., Hurst, C., Jones, R.G., Licence, P., Lovelock, K.R.J., Satterley, C.J., e Villar-Garcia, I.J., *Vapourisation of ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(8): p. 982-990.
28. Zaitsau, D.H., Kabo, G.J., Strechan, A.A., Paulechka, Y.U., Tschersich, A., Verevkin, S.P., e Heintz, A., *Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imides and a correlation scheme for estimation of*

- vaporization enthalpies of ionic liquids*. Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(22): p. 7303-7306.
29. Rocha, M.A.A., Lima, C.F.R.A.C., Gomes, L.R., Schroder, B., Coutinho, J.A.P., Marrucho, I.M., Esperanca, J.M.S.S., Rebelo, L.P.N., Shimizu, K., Lopes, J.N.C., e Santos, L.M.N.B.F., *High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended [C(n)C(1)im][Ntf(2)] Ionic Liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts*. Journal of Physical Chemistry B, 2011. **115**(37): p. 10919-10926.
30. Vilas, M., Rocha, M.A.A., Fernandes, A.M., Tojo, E., e Santos, L.M.N.B.F., *Novel 2-alkyl-1-ethylpyridinium ionic liquids: synthesis, dissociation energies and volatility*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(4): p. 2560-2572.
31. Rocha, M.A.A., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Cation Symmetry effect on the Volatility of Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry B, 2012. **116**(35): p. 10922-10927.
32. Rocha, M.A.A., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Vapor pressures of 1,3-dialkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids with long alkyl chains*. Journal of Chemical Physics, 2014. **141**(13).
33. Almeida, H.F.D., Freire, M.G., Fernandes, A.M., Lopes-da-Silva, J.A., Morgado, P., Shimizu, K., Filipe, E.J.M., Lopes, J.N.C., Santos, L.M.N.B.F., e Coutinho, J.A.P., *Cation Alkyl Side Chain Length and Symmetry Effects on the Surface Tension of Ionic Liquids*. Langmuir, 2014. **30**(22): p. 6408-6418.
34. Rocha, M.A.A., Neves, C.M.S.S., Freire, M.G., Russina, O., Triolo, A., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Alkylimidazolium Based Ionic Liquids: Impact of Cation Symmetry on Their Nanoscale Structural Organization*. Journal of Physical Chemistry B, 2013. **117**(37): p. 10889-10897.
35. Rocha, M.A.A., Ribeiro, F.M.S., Ferreira, A.I.M.C.L., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Thermophysical properties of [C(N-1)C(1)im][PF6] ionic liquids*. Journal of Molecular Liquids, 2013. **188**: p. 196-202.

36. Shimizu, K., Gomes, M.F.C., Padua, A.A.H., Rebelo, L.P.N., e Lopes, J.N.C., *Three Commentaries on the nano-segregated structure of ionic liquids*. Journal of Molecular Structure-Theochem, 2010. **946**(1-3): p. 70-76.
37. Vaz, I.C.M., Bhattacharjee, A., Rocha, M.A.A., Coutinho, J.A.P., Bastos, M., e Santos, L.M.N.B.F., *Alcohols as molecular probes in ionic liquids: evidence for nanostructuring*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(28): p. 19267-19275.
38. Lopes, J.N.C., Gomes, M.F.C., e Padua, A.A.H., *Nonpolar, polar, and associating solutes in ionic liquids*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(34): p. 16816-16818.
39. Kurnia, K.A., Matheswaran, P., How, C.J., Noh, M.H., e Kusumawati, Y., *A comprehensive study on the impact of chemical structures of ionic liquids on the solubility of ethane*. New Journal of Chemistry, 2020. **44**(26): p. 11155-11163.
40. Raeissi, S. e Peters, C.J., *Carbon Dioxide Solubility in the Homologous 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Family*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2009. **54**(2): p. 382-386.
41. Musial, M., Zorebski, E., Zorebski, M., e Dzida, M., *Effect of alkyl chain length in cation on thermophysical properties of two homologous series: 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl)imides and 1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonates*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **293**.
42. Dzida, M., Musial, M., Zorebski, E., Zorebski, M., Jacquemin, J., Goodrich, P., Wojnarowska, Z., e Paluch, M., *Comparative study of effect of alkyl chain length on thermophysical characteristics of five N-alkylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides with selected imidazolium-based ionic liquids*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **278**: p. 401-412.
43. Tariq, M., Forte, P.A.S., Gomes, M.F.C., Lopes, J.N.C., e Rebelo, L.P.N., *Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect*

- of temperature, alkyl chain length, and anion*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2009. **41**(6): p. 790-798.
44. Kolbeck, C., Lehmann, J., Lovelock, K.R.J., Cremer, T., Paape, N., Wasserscheid, P., Froba, A.P., Maier, F., e Steinruck, H.P., *Density and Surface Tension of Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry B, 2010. **114**(51): p. 17025-17036.
45. Hayes, R., Warr, G.G., e Atkin, R., *Structure and Nanostructure in Ionic Liquids*. Chemical Reviews, 2015. **115**(13): p. 6357-6426.
46. Muldoon, M.J., Aki, S.N.V.K., Anderson, J.L., Dixon, J.K., e Brennecke, J.F., *Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids*. Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(30): p. 9001-9009.
47. Shen, Y., Kennedy, D.F., Greaves, T.L., Weerawardena, A., Mulder, R.J., Kirby, N., Song, G.H., e Drummond, C.J., *Protic ionic liquids with fluorine anions: physicochemical properties and self-assembly nanostructure*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(22): p. 7981-7992.
48. Pereira, A.B., Pastoriza-Gallego, M.J., Shimizu, K., Marrucho, I.M., Lopes, J.N.C., Pineiro, M.M., e Rebelo, L.P.N., *On the Formation of a Third, Nanostructured Domain in Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry B, 2013. **117**(37): p. 10826-10833.
49. Vieira, N.S.M., Reis, P.M., Shimizu, K., Cortes, O.A., Marrucho, I.M., Araujo, J.M.M., Esperanca, J.M.S.S., Lopes, J.N.C., Pereira, A.B., e Rebelo, L.P.N., *A thermophysical and structural characterization of ionic liquids with alkyl and perfluoroalkyl side chains*. Rsc Advances, 2015. **5**(80): p. 65337-65350.
50. Lo Celso, F., Appetecchi, G.B., Simonetti, E., Zhao, M., Castner, E.W., Keiderling, U., Gontrani, L., Triolo, A., e Russina, O., *Microscopic Structural and Dynamic Features in Triphilic Room Temperature Ionic Liquids*. Frontiers in Chemistry, 2019. **7**.
51. Luis, A., Shimizu, K., Araujo, J.M.M., Carvalho, P.J., Lopes-da-Silva, J.A., Lopes, J.N.C., Rebelo, L.P.N., Coutinho, J.A.P., Freire, M.G., e Pereira, A.B., *Influence of*

- Nanosegregation on the Surface Tension of Fluorinated Ionic Liquids*. Langmuir, 2016. **32**(24): p. 6130-6139.
52. Pereiro, A.B., Araujo, J.M.M., Martinho, S., Alves, F., Nunes, S., Matias, A., Duarte, C.M.M., Rebelo, L.P.N., e Marrucho, I.M., *Fluorinated Ionic Liquids: Properties and Applications*. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2013. **1**(4): p. 427-439.
53. Ferreira, M.L., Pastoriza-Gallego, M.J., Araujo, J.M.M., Lopes, J.N.C., Rebelo, L.P.N., Pineiro, M.M., Shimizu, K., e Pereiro, A.B., *Influence of Nanosegregation on the Phase Behavior of Fluorinated Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(9): p. 5415-5427.
54. Pereiro, A.B., Llovell, F., Araujo, J.M.M., Santos, A.S.S., Rebelo, L.P.N., Pineiro, M.M., e Vega, L.F., *Thermophysical Characterization of Ionic Liquids Based on the Perfluorobutanesulfonate Anion: Experimental and Soft-SAFT Modeling Results*. Chemphyschem, 2017. **18**(15): p. 2012-2023.
55. Wilhelm, E., *Chapter 1 - Heat Capacities: Introduction, Concepts and Selected Applications*, in *Heat capacities : liquids, solutions and vapours*, E. Wilhelm and T.M. Letcher, Editors. 2010, Royal Society of Chemistry: Cambridge.
56. Khamooshi, M., Parham, K., e Atikol, U., *Overview of Ionic Liquids Used as Working Fluids in Absorption Cycles*. Advances in Mechanical Engineering, 2013.
57. Bendova, M., Canji, M., Wagner, Z., e Bogdanov, M.G., *Ionic Liquids as Thermal Energy Storage Materials: On the Importance of Reliable Data Analysis in Assessing Thermodynamic Data*. Journal of Solution Chemistry, 2019. **48**(7): p. 949-961.
58. Bernardes, C.E.S., Santos, L.M.N.B.F., e da Piedade, M.E.M., *A new calorimetric system to measure heat capacities of solids by the drop method*. Measurement Science and Technology, 2006. **17**(6): p. 1405-1408.
59. Bernardes, C.E.S., Joseph, A., e da Piedade, M.E.M., *Some practical aspects of heat capacity determination by differential scanning calorimetry*. Thermochimica Acta, 2020. **687**.

60. Stejfa, V., Rohlicek, J., e Cervinka, C., *Phase behaviour and heat capacities of selected 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2020. **142**.
61. de Castro, C.A.N., *Thermophysical properties of ionic liquids: Do we know how to measure them accurately?* Journal of Molecular Liquids, 2010. **156**(1): p. 10-17.
62. Paredes, X., Queiros, C.S.G.P., Santos, F.J.V., Santos, A.F., Santos, M.S.C.S., Lourenco, M.J.V., e de Castro, C.A.N., *Thermophysical Properties of 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, [C(6)mim][(CF₃SO₂)(₂)N]-New Data, Reference Data, and Reference Correlations*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2020. **49**(4).
63. Chirico, R.D., Diky, V., Magee, J.W., Frenkel, M., e Marsh, K.N., *Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Reference Ionic Liquid: 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (including mixtures). Part 2. Critical Evaluation And Recommended Property Values (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2009. **81**(5): p. 791-828.
64. Costa, J.C.S., Mendes, A., e Santos, L.M.N.B.F., *Chain Length Dependence of the Thermodynamic Properties of n-Alkanes and their Monosubstituted Derivatives*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2018. **63**(1): p. 1-20.
65. Shimizu, Y., Ohte, Y., Yamamura, Y., e Saito, K., *Is the liquid or the solid phase responsible for the low melting points of ionic liquids? Alkyl-chain-length dependence of thermodynamic properties of [C(n)mim][Tf₂N]*. Chemical Physics Letters, 2009. **470**(4-6): p. 295-299.
66. Zorebski, E., Zorebski, M., Dzida, M., Goodrich, P., e Jacquemin, J., *Isobaric and Isochoric Heat Capacities of Imidazolium-Based and Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids as a Function of Temperature: Modeling of Isobaric Heat Capacity*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. **56**(9): p. 2592-2606.
67. Paulechka, Y.U., Kabo, A.G., Blokhin, A.V., Kabo, G.J., e Shevelyova, M.P., *Heat Capacity of Ionic Liquids: Experimental Determination and Correlations with Molar Volume*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010. **55**(8): p. 2719-2724.

68. Zorebski, E., Musial, M., Baluszynska, K., Zorebski, M., e Dzida, M., *Isobaric and Isochoric Heat Capacities as Well as Isentropic and Isothermal Compressibilities of Di- and Trisubstituted Imidazolium-Based Ionic Liquids as a Function of Temperature*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018. **57**(14): p. 5161-5172.
69. Rocha, M.A.A., Bastos, M., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Heat capacities at 298.15 K of the extended [C(n)C(1)im][Ntf(2)] ionic liquid series*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2012. **53**: p. 140-143.
70. Tariq, M., Serro, A.P., Mata, J.L., Saramago, B., Esperanca, J.M.S.S., Lopes, J.N.C., e Rebelo, L.P.N., *High-temperature surface tension and density measurements of 1-alkyl-3-methylimidazolium bistriflamide ionic liquids*. Fluid Phase Equilibria, 2010. **294**(1-2): p. 131-138.
71. Gardas, R.L. e Coutinho, J.A.P., *A group contribution method for heat capacity estimation of ionic liquids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(15): p. 5751-5757.
72. Paulechka, Y.U., *Heat Capacity of Room-Temperature Ionic Liquids: A Critical Review*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2010. **39**(3).
73. Rodrigues, A.S.M.C., Almeida, H.F.D., Freire, M.G., Lopes-da-Silva, J.A., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *The effect of n vs. iso isomerization on the thermophysical properties of aromatic and non-aromatic ionic liquids*. Fluid Phase Equilibria, 2016. **423**: p. 190-202.
74. Calvar, N., Gomez, E., Macedo, E.A., e Dominguez, A., *Thermal analysis and heat capacities of pyridinium and imidazolium ionic liquids*. Thermochimica Acta, 2013. **565**: p. 178-182.
75. Ge, R., Hardacre, C., Jacquemin, J., Nancarrow, P., e Rooney, D.W., *Heat capacities of ionic liquids as a function of temperature at 0.1 MPa. measurement and prediction*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2008. **53**(9): p. 2148-2153.

76. Yu, Y.H., Soriano, A.N., e Li, M.H., *Heat capacities and electrical conductivities of 1-n-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids*. *Thermochimica Acta*, 2009. **482**(1-2): p. 42-48.
77. Gomez, E., Calvar, N., Dominguez, A., e Macedo, E.A., *Thermal behavior and heat capacities of pyrrolidinium-based ionic liquids by DSC*. *Fluid Phase Equilibria*, 2018. **470**: p. 51-59.
78. Gomez, E., Calvar, N., Dominguez, A., e Macedo, E.A., *Thermal Analysis and Heat Capacities of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids with NTf₂⁻, TFO⁻, and DCA⁻ Anions*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. **52**(5): p. 2103-2110.
79. Coutinho, J.A.P., Carvalho, P.J., e Oliveira, N.M.C., *Predictive methods for the estimation of thermophysical properties of ionic liquids*. *Rsc Advances*, 2012. **2**(19): p. 7322-7346.
80. Ahmadi, A., Haghbakhsh, R., Raeissi, S., e Hemmati, V., *A simple group contribution correlation for the prediction of ionic liquid heat capacities at different temperatures*. *Fluid Phase Equilibria*, 2015. **403**: p. 95-103.
81. Azadfar, R., Shaabanzadeh, M., Hashemi-Moghaddam, H., e Nafchi, A.M., *A New Simple Model to Calculate the Heat Capacity of Pure Ionic Liquids*. *Physical Chemistry Research*, 2020. **8**(1): p. 139-154.
82. Soriano, A.N., Agapito, A.M., Lagumbay, L.J.L.I., Caparanga, A.R., e Li, M.H., *A simple approach to predict molar heat capacity of ionic liquids using group-additivity method*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2010. **41**(3): p. 307-314.
83. Muller, K. e Albert, J., *Contribution of the Individual Ions to the Heat Capacity of Ionic Liquids*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014. **53**(25): p. 10343-10346.
84. Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics, 2003-2004 : a ready-reference book of chemical and physical data*. 2003, Boca Raton, Fla.: CRC Press.

85. Woolley, H.W., *National Bureau Of Standards Report 2611: Thermodynamic Properties of Molecular Oxygen*. 1953.
86. Hemminger, W. e Höhne, G., *Chapter 4 - Heat Transport Phenomena*, in *Calorimetry - fundamentals and practice*. 1984, Verlag Chemie, p. 67-80.
87. Sorai, M., Kaji, K., e Kaneko, Y., *An Automated Adiabatic Calorimeter for the Temperature-Range 13-K to 530-K - the Heat-Capacities of Benzoic-Acid from 15-K to 305-K and of Synthetic Sapphire from 60-K to 505-K*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1992. **24**(2): p. 167-180.
88. Kaji, K., Tochigi, K., Misawa, Y., e Suzuki, T., *An Adiabatic Calorimeter for Samples of Mass Less-Than 0.1 G and Heat-Capacity Measurements on Benzoic-Acid at Temperatures from 19-K to 312-K*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1993. **25**(6): p. 699-709.
89. Moriya, K., Matsuo, T., e Suga, H., *Low-Temperature Adiabatic Calorimeter with a Built-in Cryo-Refrigerator*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1982. **14**(12): p. 1143-1148.
90. Tan, Z.C., Shi, Q., e Liu, X., *Chapter 1 - Construction of High-Precision Adiabatic Calorimeter and Thermodynamic Study on Functional Materials*, in *Calorimetry - Design, Theory and Applications in Porous Solids*, J.C. Moreno-Piraján, Editor. 2018, IntechOpen. p. 1-37.
91. Santos, L.M.N.B.F., Rocha, M.A.A., Rodrigues, A.S.M.C., Stejfa, V., Fulem, M., e Bastos, M., *Reassembling and testing of a high-precision heat capacity drop calorimeter. Heat capacity of some polyphenyls at T=298.15 K*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2011. **43**(12): p. 1818-1823.
92. NETZSCH. *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*. [cited 2021 09/08]; Available from: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/contract-testing/methods/differential-scanning-calorimetry/>.
93. Rudtsch, S., *Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters*. *Thermochimica Acta*, 2002. **382**(1-2): p. 17-25.

94. Richardson, M.J., *Chapter 18 - The Application of Differential Scanning Calorimetry to the Measurement of Specific Heat*, in *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods : Volume 2 Recommended Measurement Techniques and Practices*, A. Cezairliyan, V.E. Peletsky, and K.D. Maglic, Editors. 1992, Springer Science+Business Media: New York. p. 519-545.
95. Handa, Y.P., Hawkins, R.E., e Murray, J.J., *Calibration and Testing of a Tian-Calvet Heat-Flow Calorimeter Enthalpies of Fusion and Heat-Capacities for Ice and Tetrahydrofuran Hydrate in the Range 85 to 270-K*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1984. **16**(7): p. 623-632.
96. Fortier, J.L., Benson, G.C., e Picker, P., *Heat-Capacities of Some Organic Liquids Determined with Picker Flow Calorimeter*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1976. **8**(3): p. 289-299.

CAPÍTULO 2

Materiais e tratamento de amostras

- 2.1. Compostos de teste e calibrantes
- 2.2. Compostos estudados
- 2.3. Tratamento e acondicionamento de amostras
 - 2.3.1. Líquidos iónicos
 - 2.3.2. Cloreto de colina
 - 2.3.3. Complexos metálicos
- 2.4. Referências

Neste capítulo são apresentados todos os compostos utilizados ao longo do trabalho experimental e as estratégias adotadas de modo a garantir um elevado grau de pureza.

2.1. Compostos de teste e calibrantes

Na tabela 2.1 apresentam-se os calibrantes e substâncias de teste utilizados no trabalho experimental realizado.

Tabela 2.1. Informações relativas aos compostos de teste e calibrantes.

Composto	CAS	Fornecedor	Pureza	Função
Safira (α -Al ₂ O ₃) ^{a)}	1344-28-1	NBS (SRM 720)	>99,9 %	Calibrante
Ácido benzóico ^{b)}	65-85-0	NBS (SRM 39j)	>99,9 %	Teste
Antraceno ^{c)}	120-12-7	Aldrich Chemical Company	99,5 %	Teste
bis(trifluorometanosulfonil)amida de 1-hexil-3-metilimidazólio [C ₆ C ₁ im][NTf ₂] ^{d)}	382150- 50-7	IoLiTec	99 %	Teste
hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio [C ₆ C ₁ im][PF ₆] ^{d)}	304680- 35-1	IoLiTec	99 %	Teste

a) Amostra tratada consoante indicado no certificado do material de referência [1].

b) Não foi efetuado nenhum tratamento ou purificação prévio à utilização [2].

c) Amostra sublimada três vezes.

d) Tratados como indicado no ponto 2.3.1.

2.2. Compostos estudados

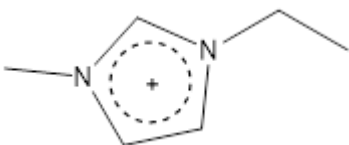
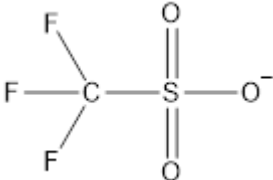
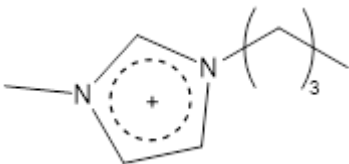
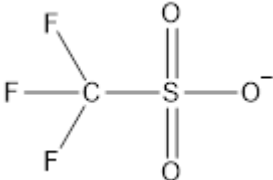
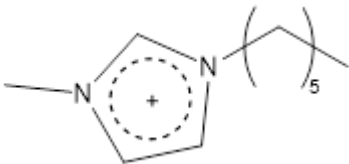
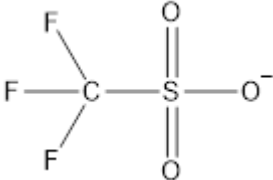
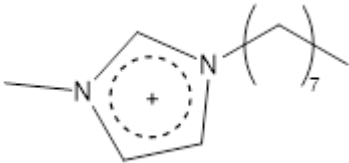
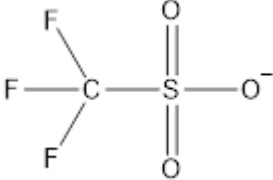
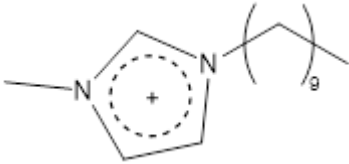
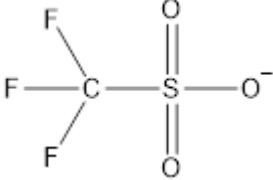
Neste trabalho foram estudadas duas séries de líquidos iónicos. Os compostos da série do trifluorometanosulfonato de 1-alkil-3-metilimidazólio, $[C_nC_1im][OTf]$ (com $n = 2, 4, 6, 8$ e 10), foram adquiridos à IoLiTec (Alemanha), sendo o grau de pureza de 99 %. Os líquidos iónicos pertencentes à série do tri(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-alkil-3-metilimidazólio, $[C_nC_1im][FAP]$ (com $n = 2, 4$ e 6), com pureza ≥ 99 %, foram adquiridos à Merck (Alemanha). Informações relativas aos compostos estudados são apresentados na tabela 2.1 e as suas estruturas na tabela 2.2.

Tabela 2.2. Dados relativos aos líquidos iónicos estudados

Líquido iónico	Abreviatura Fórmula molecular	CAS	Massa Molar / g·mol ⁻¹
Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio	$[C_2C_1im][OTf]$ $C_7H_{11}N_2O_3F_3S$	145022-44-2	260,2365
Trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio	$[C_4C_1im][OTf]$ $C_9H_{15}N_2O_3F_3S$	174899-66-2	288,2896
Trifluorometanosulfonato de 1-hexil-3-metilimidazólio	$[C_6C_1im][OTf]$ $C_{11}H_{19}N_2SO_3F_3$	460345-16-8	316,3427
Trifluorometanosulfonato de 1-metil-3-octilimidazólio	$[C_8C_1im][OTf]$ $C_{13}H_{23}N_2O_3F_3S$	403842-84-2	344,3958
Trifluorometanosulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio	$[C_{10}C_1im][OTf]$ $C_{15}H_{27}N_2O_3F_3S$	412009-62-2	372,4489
Tri(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio	$[C_2C_1im][FAP]$ $C_{12}H_{11}N_2PF_{18}$	377739-43-0	556,1737
Tri(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio	$[C_4C_1im][FAP]$ $C_{14}H_{15}N_2PF_{18}$	917762-91-5	584,2268
Tri(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio	$[C_6C_1im][FAP]$ $C_{16}H_{19}N_2PF_{18}$	713512-19-7	612,2799

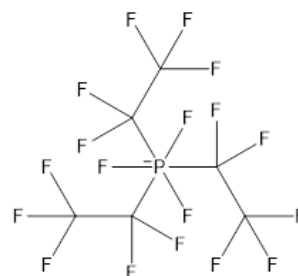
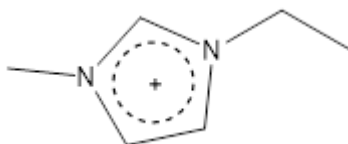
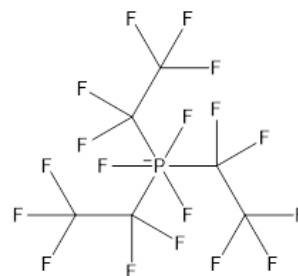
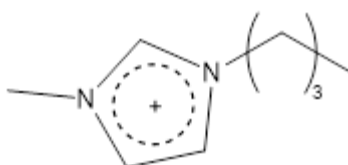
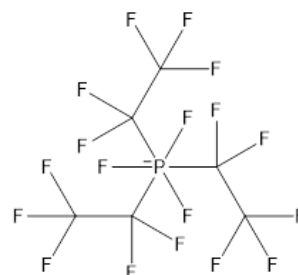
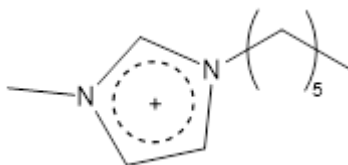
As massas molares dos compostos estudados foram calculadas a partir das massas atômicas indicadas pela IUPAC em 2013 [3].

Tabela 2.3. Estruturas dos líquidos iônicos estudados

Líquido iónico	Estrutura química	
	Catião	Aniã
[C ₂ C ₁ im][OTf]		
[C ₄ C ₁ im][OTf]		
[C ₆ C ₁ im][OTf]		
[C ₈ C ₁ im][OTf]		
[C ₁₀ C ₁ im][OTf]		

... / ...

... / ...

 $[C_2C_{1im}][FAP]$  $[C_4C_{1im}][FAP]$  $[C_6C_{1im}][FAP]$ 

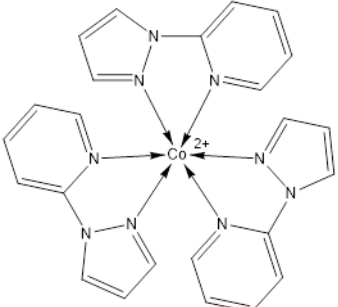
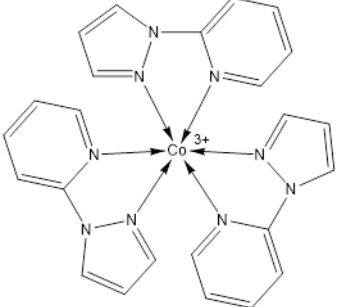
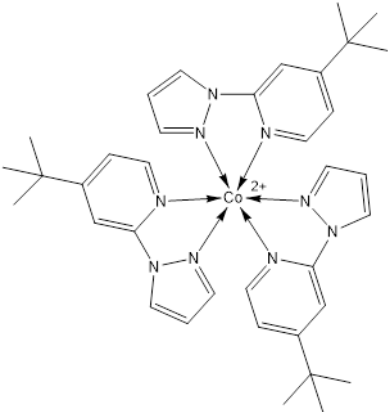
Para além dos líquidos iónicos apresentados, foi ainda medida a capacidade calorífica de quatro complexos metálicos e do cloreto de colina.

Os complexos metálicos de cobalto foram adquiridos à Sigma-Aldrich com pureza indicada de 98 %. O cloreto de colina foi adquirido à Sigma Chemical Company com pureza indicada de 99%. As informações relativas a estes compostos são apresentadas na tabela 2.3 e as estruturas representadas na tabela 2.4.

Tabela 2.4. Dados relativos aos complexos metálicos de cobalto e ao cloreto de colina.

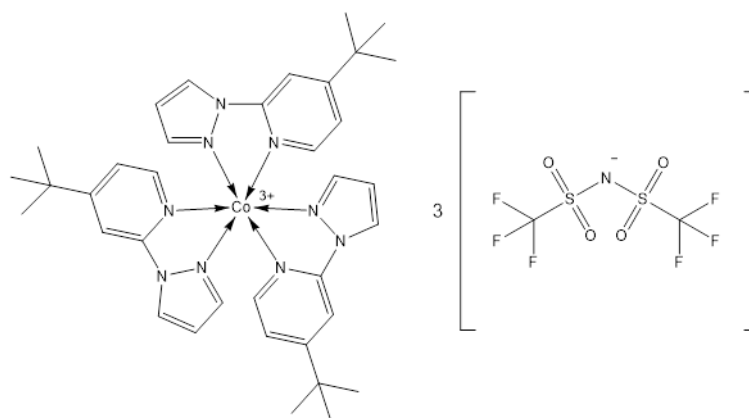
Composto	Abreviatura / Fórmula molecular	CAS	Massa Molar / g·mol ⁻¹
Dibis(trifluorometanosulfonil)amida de tris(2-(1H-pirazol-1-il)piridina)cobalto(II)	FK102Co(II)[NTf ₂] ₂ C ₂₈ H ₂₁ CoN ₁₁ O ₈ S ₄ F ₁₂	n/d	1054,7189
Tribis(trifluorometanosulfonil)amida de tris(2-(1H-pirazol-1-il)piridina)cobalto(III)	FK102Co(III)[NTf ₂] ₃ C ₃₀ H ₂₁ CoN ₁₂ O ₁₂ S ₆ F ₁₈	2057441-94-6	1334,8700
Dibis(trifluorometanosulfonil)amida de tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-terc-butilpiridina)cobalto(II)	FK209Co(II)[NTf ₂] ₂ C ₄₀ H ₄₅ CoF ₁₂ N ₁₁ O ₈ S ₄	1447938-65-9	1223,0375
Tribis(trifluorometanosulfonil)amida de tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-terc-butilpiridina)cobalto(III)	FK209Co(III)[NTf ₂] ₃ C ₄₂ H ₄₅ CoF ₁₈ O ₁₂ N ₁₂ S ₆	1447938-61-5	1503,1886
Cloreto de (2-hidroxietil)-trimetilamónio	ChCl C ₅ H ₁₄ NOCl	67-48-1	139,6224

Tabela 2.5. Estruturas químicas dos complexos metálicos de cobalto e do cloreto de colina.

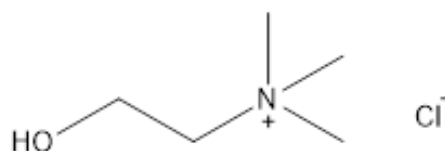
Composto	Estrutura química
FK102Co(II)[NTf ₂] ₂	 <p>The structure shows a central cobalt ion (Co²⁺) coordinated to four nitrogen atoms of a macrocyclic ligand. The ligand consists of two benzimidazole rings and two pyridine rings. To the right, two triflate anions (NTf₂⁻) are shown within large square brackets, with a coefficient of 2 to the left of the brackets.</p>
FK102Co(III)[NTf ₂] ₃	 <p>The structure shows a central cobalt ion (Co³⁺) coordinated to four nitrogen atoms of a macrocyclic ligand, identical to the one in the first row. To the right, three triflate anions (NTf₂⁻) are shown within large square brackets, with a coefficient of 3 to the left of the brackets.</p>
FK209Co(II)[NTf ₂] ₂	 <p>The structure shows a central cobalt ion (Co²⁺) coordinated to four nitrogen atoms of a macrocyclic ligand. This ligand is similar to FK102 but has tert-butyl groups attached to the pyridine rings. To the right, two triflate anions (NTf₂⁻) are shown within large square brackets, with a coefficient of 2 to the left of the brackets.</p>

... / ...

... / ...

FK209Co(III)[NTf₂]₃

ChCl



2.3. Tratamento e acondicionamento de amostras

Devido à natureza higroscópica das amostras, foram tomadas especiais precauções de modo a manter a quantidade de água presente nestas o mais reduzida possível, minimizando a sua influência nas medições realizadas. Descrevem-se de seguida os procedimentos adotados na purificação e condicionamento das amostras.

2.3.1. Líquidos iónicos

Todos os líquidos iónicos utilizados foram mantidos em vácuo ($p < 10$ Pa), a temperatura ambiente, durante um mínimo de 48h antes da realização de experiências. Os frascos com as várias amostras foram armazenados num exsiccador, em vácuo ($p < 10$ Pa), para evitar o contacto destas com a atmosfera.

2.3.2. Cloreto de colina

A amostra de cloreto de colina foi seca num frasco *Schlenk*, mantido sob vácuo ($p < 10$ Pa) e termostatizado a 353 K (80 °C) num bloco de alumínio, de modo a promover a secagem da amostra.

Visto este composto ser altamente higroscópico, foi sempre manuseado num saco de luvas sob atmosfera de azoto.

2.3.3. Complexos metálicos

Todos os complexos metálicos estudados foram armazenados em frascos de vidro selados com *Parafilm*. Foi verificado, por DSC, que os compostos apresentavam sinais de presença água (observação de um sinal endotérmico em $T \approx 393$ K [4]), por isso estes foram secos antes da realização de medições.

Previamente à realização de experiências os complexos metálicos de cobalto foram colocados num frasco *Schlenk* e mantidos sob vácuo ($p < 10$ Pa) a 403 K (130 °C) durante um período de 1 a 2h, de modo a remover a água. Para confirmar a secagem das amostras, os compostos foram novamente medidos por DSC, após serem secos. O pico endotérmico a $T \approx 393$ K ($T \approx 120$ °C), presente anteriormente e atribuído à vaporização da água das amostras não foi observado.

2.4. Referências

1. *National Bureau Of Standards Certificate: Standard Reference Material 720 - Synthetic Sapphire (α -Al₂O₃)*. 1982: Washington D.C.
2. *National Bureau Of Standards Certificate: Standard Reference Material 39j - Benzoic Acid (Calorimetric Standard)*. 2007: Washington D.C.
3. Meija, J., Coplen, T.B., Berglund, M., Brand, W.A., De Bièvre, P., Groning, M., Holden, N.E., Irrgeher, J., Loss, R.D., Walczyk, T., e Prohaska, T., *Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2016. **88**(3): p. 265-291.
4. Carvalho, R.M., Costa, J.C.S., e Santos, L.M.N.B.F., *Comunicação pessoal*. 2021.

CAPÍTULO 3

Metodologias experimentais

3.1. Calorimetria: Conceitos fundamentais

- 3.1.1. Tipos de calorímetro
- 3.1.2. Calorimetria diferencial
- 3.1.3. Efeito termoelétrico
- 3.1.4. Outros conceitos

3.2. Calorimetria de *drop* de alta precisão

- 3.2.1. Descrição
- 3.2.3. Calibração

3.3. Microcalorimetria diferencial de varrimento

- 3.3.1. Descrição
- 3.3.2. Medição de capacidade calorífica

3.4. Referências

Dado o cariz metodológico deste trabalho, neste capítulo são introduzidos os princípios de funcionamento de diferentes tipos de calorímetros e alguns conceitos relacionados com calorimetria. São também apresentadas as duas metodologias utilizadas para a determinação experimental da capacidade calorífica e a informação relativa à calibração do calorímetro de *drop* de alta precisão.

3.1. Calorimetria: Conceitos fundamentais

A palavra “calorimetria” surge da junção do latim “*calor*”, com o termo “*metron*”, do grego *μέτρον*, cujo significado é “medir”. A calorimetria é a técnica utilizada para medir a dependência do fluxo de calor com o tempo e a partir da qual, por integração no tempo, se avaliam as trocas de calor envolvidas num processo [1]. Para isto utiliza-se um aparelho denominado de calorímetro, sendo este esquematizado na sua forma mais simples na figura 3.1.

Neste modelo de calorímetro simples podemos considerar três partes principais:

- A célula calorimétrica, onde se encontra a amostra e onde ocorre o processo em estudo, que gera ou consome calor.
- O bloco isotérmico, que é o meio em volta da célula calorimétrica. As trocas de calor ocorrem entre estas duas partes e em conjunto definem o bloco calorimétrico.
- A vizinhança, que é o meio exterior ao bloco calorimétrico.

As trocas de calor, realizadas entre o bloco isotérmico e a célula calorimétrica, são representadas, na figura 3.1, pelas setas onduladas.

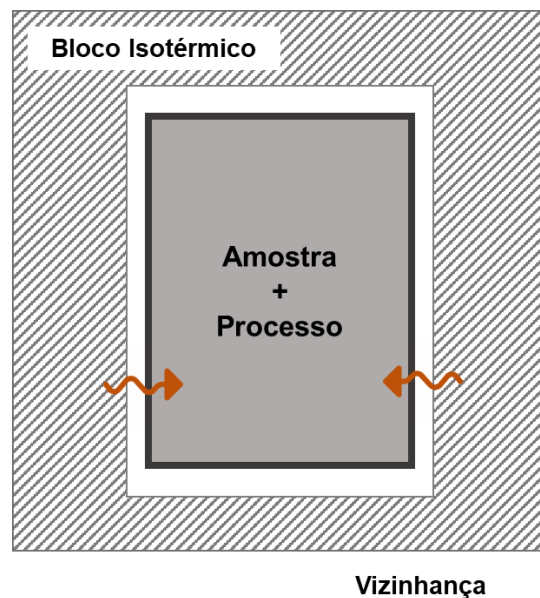


Figura 3.1. Esquema simplificado de um calorímetro.

3.1.1. Tipos de calorímetro

Os diferentes modos de lidar com o calor envolvido nos processos que ocorrem na célula de medição permitem a nomeação de três princípios de funcionamento, sendo estes o de acumulação, compensação ou condução de calor. Nas secções 3.1.1.1, 3.1.1.2 e 3.1.1.3 apresenta-se sumariamente os diferentes tipos de calorímetros, que foram desenvolvidos com base em cada um dos três princípios de funcionamento.

3.1.1.1. Calorímetro de acumulação de calor

Calorímetros de acumulação de calor têm como base a inexistência de trocas de calor entre a célula de amostra e o bloco isotérmico. A ausência de transferências de energia é garantida pela existência de isolamento térmico entre os dois locais, podendo este ser material isolante ou espaço vazio. Idealmente, o processo que ocorre no interior da célula contribui na totalidade para uma variação da temperatura do conteúdo da célula calorimétrica, que é continuamente registada [2]. Uma esquematização de um calorímetro de acumulação de calor é apresentada na figura 3.2.

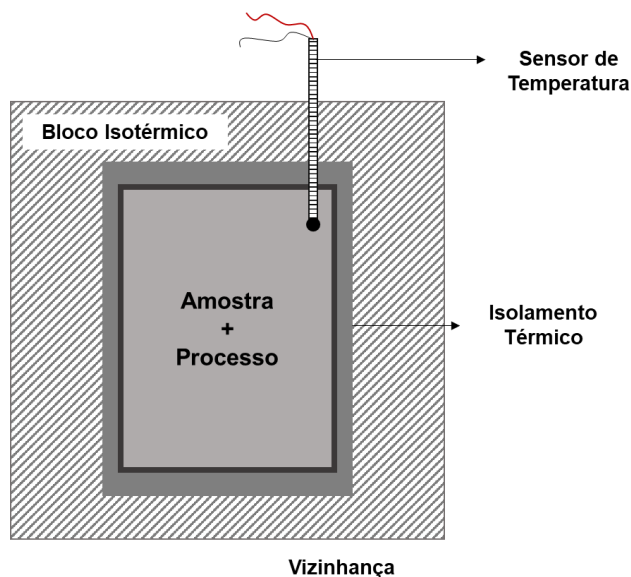


Figura 3.2. Representação esquemática de um calorímetro de acumulação de calor.

Considerando a ocorrência de um processo exotérmico hipotético, que se inicia a um tempo t_1 e liberta calor de forma constante até cessar no tempo t_2 , este irá produzir uma variação de temperatura ΔT (K) no interior da célula calorimétrica, que é igual à diferença entre as temperaturas lidas no tempo t_1 (T_1) e t_2 (T_2) como representado no lado esquerdo da figura 3.3.

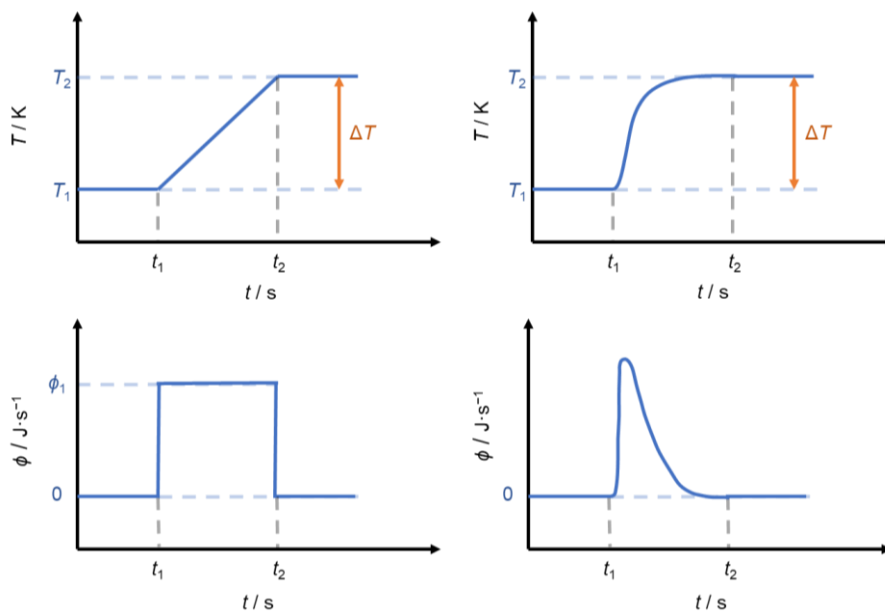


Figura 3.3. Variação da temperatura do conteúdo de um calorímetro de acumulação de calor (cima) e do fluxo de calor (baixo) durante um processo exotérmico.

O caso apresentado do lado direito aproxima-se mais de um caso real, em que o fluxo de calor envolvido no processo é maior no início, produzindo uma maior variação de temperatura nos instantes iniciais, que depois decai exponencialmente até o processo cessar. Nestes casos ideais, o fluxo de calor, ϕ ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$), corresponde à taxa de variação de temperatura,

$$\phi = C \cdot \frac{dT}{dt}, \quad (3.1)$$

em que C ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) é a capacidade calorífica do conteúdo do calorímetro. O calor envolvido no processo, Q (J), é assim calculado por integração da equação 3.1 no tempo,

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \phi dt = \int_{t_1}^{t_2} C \cdot \frac{dT}{dt} dt = C \cdot \Delta T. \quad (3.2)$$

No entanto, as trocas de calor entre a célula de medição e o bloco isotérmico nunca são exatamente iguais a zero, visto ser impossível obter isolamento total entre os dois locais, devido às, mesmo que muito reduzidas, perdas de calor por condução e convecção. Incluindo os casos em que o isolante térmico seja espaço vazio, eliminando as trocas de calor por condução, as perdas de calor por radiação são inevitáveis, fazendo com que os dois locais alcancem sempre o equilíbrio térmico.

3.1.1.2. Calorímetro de compensação de calor

Neste tipo de calorímetro o princípio de medição é baseado na compensação do fluxo de calor envolvido no processo que decorre na célula de medição. Também neste caso se pretende que as trocas de calor entre a célula calorimétrica e o bloco isotérmico sejam mínimas, para que quando ocorre um processo, este contribua para uma variação de temperatura no interior da célula. O calor envolvido neste processo é depois compensado,

de modo que as temperaturas da célula calorimétrica e do bloco isotérmico sejam idênticas. Historicamente, a compensação era feita através de transições de fase, como no caso do calorímetro de gelo de Bunsen ou Lavoisier, onde o calor libertado num processo exotérmico era utilizado para fundir uma certa quantidade de gelo, e através da medição da massa de água resultante da fusão, era possível determinar o calor envolvido no processo. Neste exemplo, a compensação era feita através do “arrefecimento” da célula pelo gelo, mantendo-se esta à temperatura da massa de gelo circundante. Atualmente, é comum encontrar esta compensação a ser feita através de efeito de Joule ou através de efeitos termoelétricos, nomeadamente por efeito de Peltier [3].

A figura 3.4 representa um calorímetro de compensação de calor por efeitos termoelétricos.

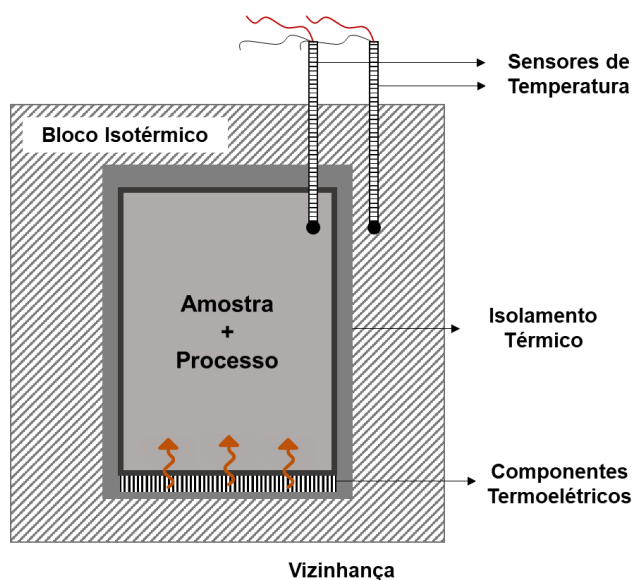


Figura 3.4. Representação esquemática de um calorímetro de compensação de calor por efeitos termoelétricos.

Quando um processo endotérmico absorve calor no intervalo de tempo t_1 a t_2 , ocorre, na célula calorimétrica, uma diminuição de temperatura. Isto faz com que se observe uma diferença de temperatura, ΔT (K), entre o bloco isotérmico e a célula de medição. Ao fornecer uma potência, P ($J \cdot s^{-1}$), à célula é possível fazer com que ΔT seja aproximadamente zero. Alguns exemplos hipotéticos são apresentados na figura 3.5.

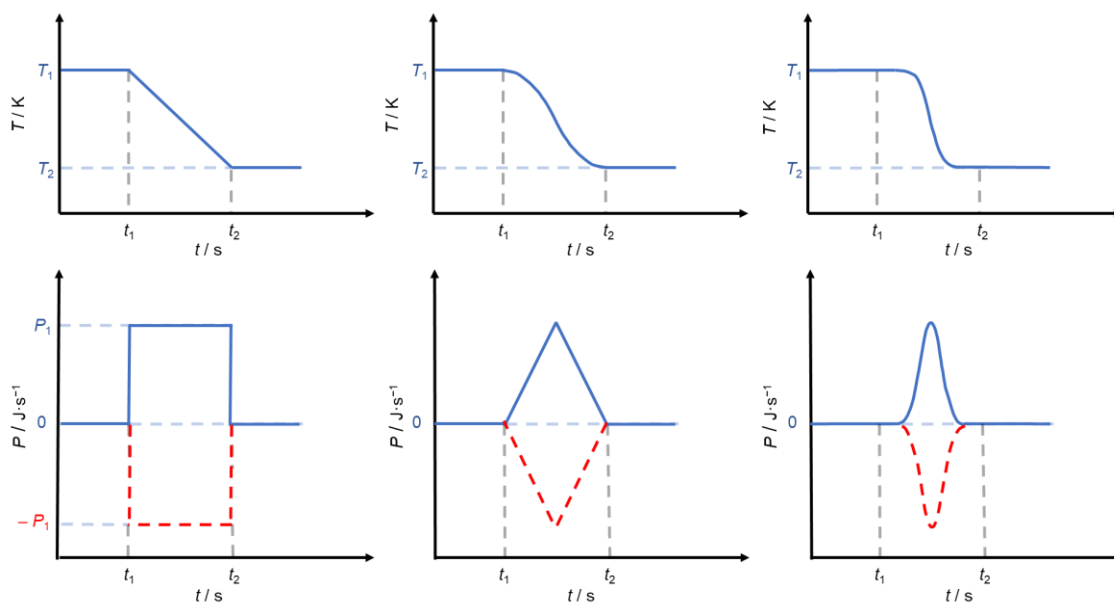


Figura 3.5. Cima: Variação de temperatura hipotética da célula calorimétrica ao longo do tempo, no caso de ausência de compensação do evento endotérmico. Baixo: Representação da potência envolvida no processo (linha tracejada) e da potência fornecida à célula calorimétrica para compensação do evento endotérmico hipotético (linha sólida).

No primeiro exemplo (esquerda) é apresentada uma situação ideal onde ocorre um processo endotérmico que envolve uma potência constante ao longo do tempo, provocando uma variação de temperatura linear. Para compensar este tipo de processo, é necessário fornecer uma potência constante à amostra durante o intervalo de tempo em que o processo ocorre. O segundo exemplo (centro) aproxima-se mais de um caso real: a potência envolvida aumenta linearmente até atingir um máximo, seguido de uma diminuição linear da potência. O terceiro exemplo (direita) é o mais próximo de um processo real, em que a dependência da potência ao longo do tempo não é linear e é aqui apresentada com um perfil gaussiano. As curvas de potência correspondem, pois, à derivada da temperatura ao longo do tempo (assumindo como constante a capacidade calorífica do sistema). Por integração da curva de P , no intervalo de tempo do processo, é possível obter o calor envolvido neste, através da seguinte equação:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} P dt . \quad (3.3)$$

3.1.1.3. Calorímetro de condução de calor

Ao contrário dos dois tipos de calorímetros apresentados anteriormente, em que se pretende que as trocas de calor entre a célula calorimétrica e o bloco isotérmico sejam praticamente nulas, num calorímetro de condução de calor o objetivo é o oposto. Este princípio de funcionamento pretende que todo o calor envolvido no processo seja conduzido para fora da célula de amostra, no caso de um processo exotérmico. No caso de um processo endotérmico este é conduzido na direção da célula calorimétrica. O registo do evento térmico é feito com base no fluxo de calor existente entre a célula calorimétrica e o bloco isotérmico. Este tipo de calorímetros são desenhados de modo que as trocas de calor se realizem, preferencialmente, pelos sensores de fluxo de calor (termopilhas) colocados entre a célula de medição e o bloco isotérmico, estando em contacto com ambos. O calor que flui através destes componentes termoeletrônicos gera uma diferença de potencial, devido ao efeito de Seebeck (introduzido na secção 3.1.3.1), que é depois relacionada com o calor envolvido no processo (discutido na secção 3.3.2)

A representação esquemática de um calorímetro de fluxo de calor com os respetivos componentes termoeletrônicos é apresentada na figura 3.6.

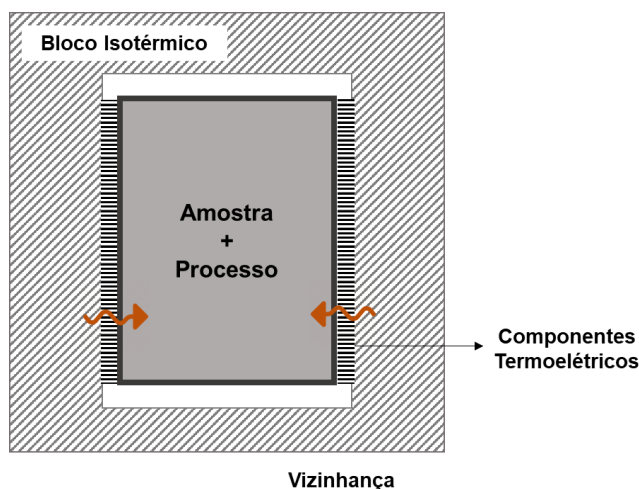


Figura 3.6. Esquema de um calorímetro de fluxo de calor.

3.1.2. Calorimetria diferencial

Alguns dos calorímetros utilizados na atualidade são construídos com base num conceito conhecido como o “princípio das células gémeas”. Esta estratégia de montagem tem como objetivo a construção de um sistema calorimétrico com duas células – uma de referência e outra de amostra – que seja o mais simétrico possível, como apresentado na figura 3.7, em que as células C1 e C2 representam, respetivamente, as células de referência e amostra, praticamente idênticas. Em sistemas diferenciais, o sinal obtido na célula de referência é subtraído ao sinal obtido na célula de amostra, permitindo uma maior qualidade de linha de base uma vez que qualquer influência externa que atue sobre as células do mesmo modo, como por exemplo flutuações de temperatura, picos de corrente ou o nível de humidade, é anulada quando se realiza a diferença entre os dois sinais [4].

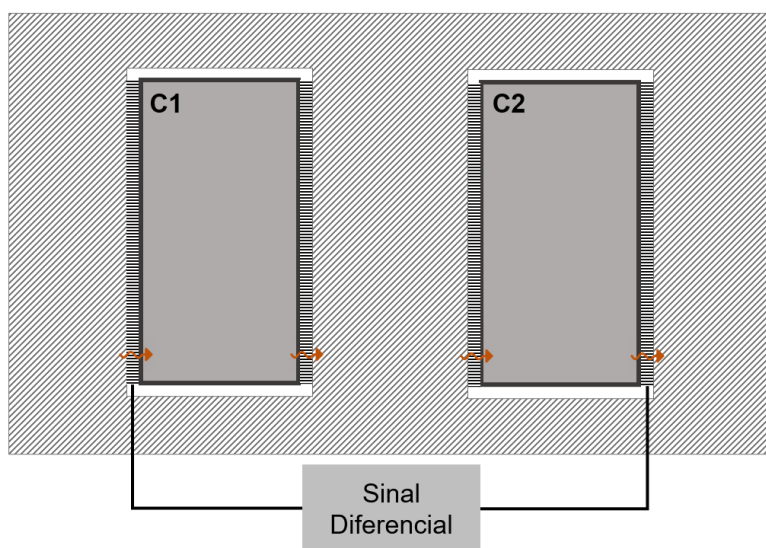


Figura 3.7. Representação esquemática de um calorímetro diferencial de fluxo de calor.

No entanto, o sistema nunca consegue ser perfeitamente simétrico devido às diferenças mínimas existentes na construção do bloco térmico, no posicionamento dos sensores de fluxo de calor e na produção das células calorimétricas, o que faz com que seja sempre necessário realizar correções à linha de base, para que estes efeitos não tenham contribuições significativas.

3.1.3. Efeito termoelétrico

3.1.3.1. Efeito de Seebeck

Considere-se um circuito composto por dois fios de material condutor, A e B, sendo estes materiais diferentes e estando as extremidades destes fios em contacto formando um *loop*, como exemplificado no lado esquerdo da figura 3.8. Quando as junções deste circuito são expostas a um gradiente de temperatura verifica-se a criação de um potencial elétrico, U . O fenómeno observado é um dos efeitos termoelétricos, sendo este especificamente o efeito de Seebeck. Este efeito foi analisado, primeiro, pelo físico alemão Thomas Johann Seebeck na década de 1820 [5], sendo a base de funcionamento dos componentes termoelétricos conhecidos como termopares.

No lado direito da figura 3.8 é apresentado um termopar composto por materiais semicondutores. Visto as junções dos materiais se encontrarem a diferentes temperaturas, T_1 e T_2 , observa-se o efeito de Seebeck.

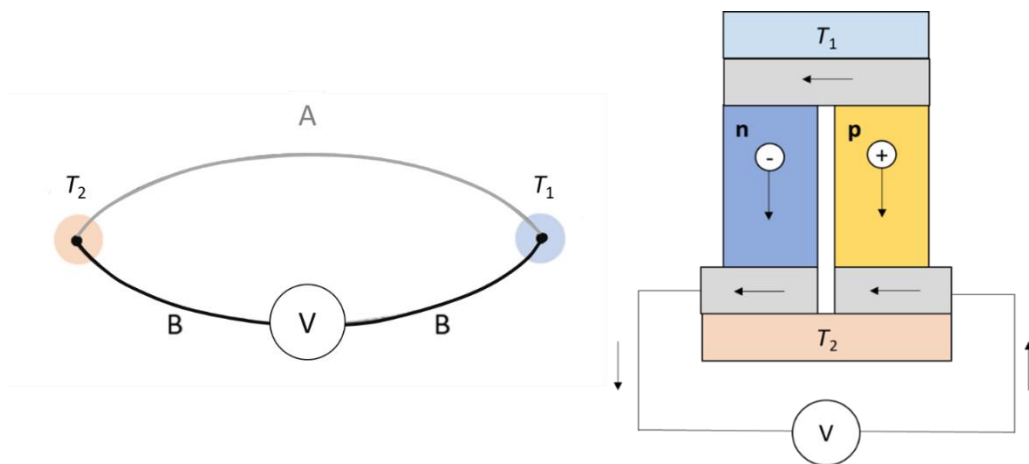


Figura 3.8. Representação esquemática do efeito de Seebeck em termopares com fios condutores (esquerda) e com semicondutores (direita). A e B representam metais diferentes. n e p representam materiais semicondutores do tipo-n e tipo-p.

A resposta dada por um termopar, dU (μV), em relação a uma determinada variação de temperatura, dT (K), é descrita pelo coeficiente de Seebeck. Este é também conhecido por “sensibilidade do termopar” e é definido na Equação 3.4 como ϵ_p ($\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$):

$$\varepsilon_p = \frac{dU}{dT} \quad (3.4)$$

A associação de vários termopares, em série, permite a construção de um componente termoelétrico denominado termopilha (figura 3.9). A diferença de potencial, U , gerada numa termopilha composta por n termopares, quando sujeita a um gradiente de temperatura ΔT é descrita pela seguinte equação.

$$U = n \cdot \varepsilon_p \cdot \Delta T. \quad (3.5)$$

Assim, a sensibilidade da termopilha, ε_{tp} , será proporcional ao número de termopares idênticos que a constituem,

$$\varepsilon_{tp} = n \cdot \varepsilon_p, \quad (3.6)$$

refletindo-se na necessidade de uma menor variação de temperatura para gerar um potencial termoelétrico semelhante.

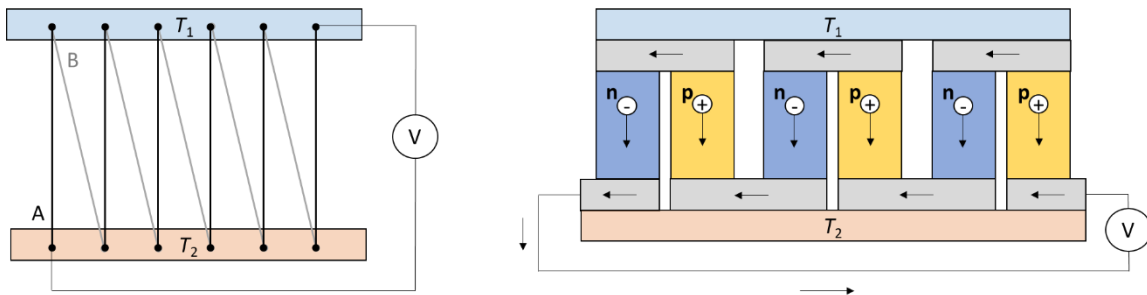


Figura 3.9. Representação esquemática do efeito de Seebeck numa termopilha composta por fios condutores (esquerda) e materiais semicondutores (direita). A e B representam metais diferentes. n e p representam materiais semicondutores do tipo-n e tipo-p.

Uma termopilha pode ser utilizada como sensor de temperatura, quando as junções de um dos lados se encontram a uma temperatura de referência. No entanto, em

calorímetros de fluxo de calor, são utilizados como sensores de fluxo de calor por duas razões principais [2]: A parede da célula calorimétrica não apresenta temperatura uniforme; e a existência de um gradiente térmico através do material com o qual a termopilha está em contacto.

3.1.3.2. Efeito de Peltier

O efeito de Peltier pode ser descrito como o “inverso” do efeito Seebeck. Neste caso, as duas junções encontram-se à mesma temperatura, mas quando é aplicada uma diferença de potencial sobre estas, observa-se que uma das junções dissipa calor, aquecendo, enquanto a outra absorve calor, arrefecendo. Isto é representado na figura 3.10 pelas setas laranja (dissipação de calor) e azuis (absorção de calor). Ao inverter o sentido da corrente o efeito é também invertido: a junção que anteriormente arrefecia agora aquece, e vice-versa.

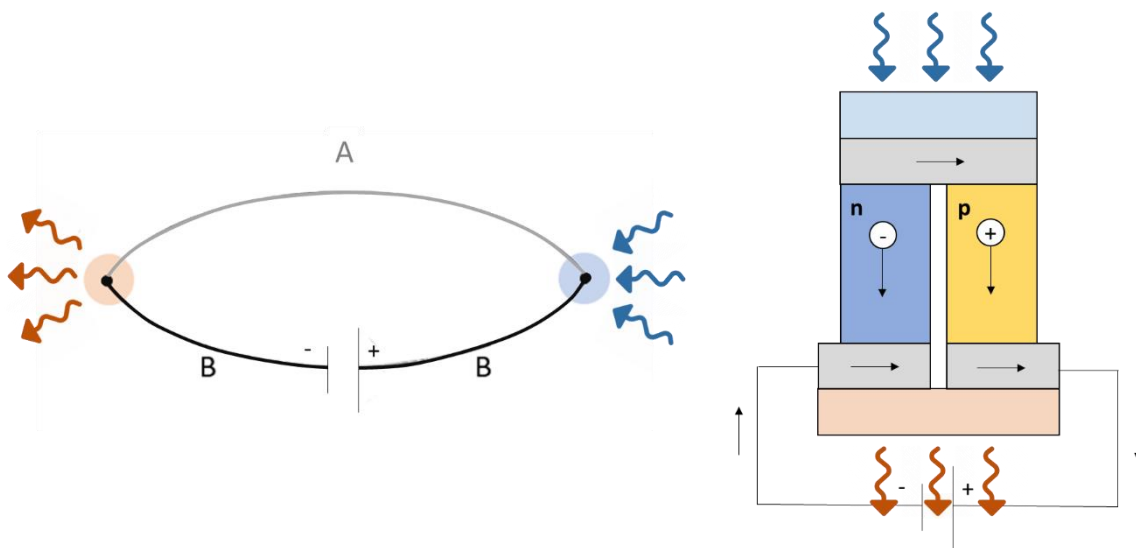


Figura 3.10. Representação esquemática do efeito de Peltier em fios condutores (esquerda) e materiais semicondutores (direita). A e B representam metais diferentes. n e p representam materiais semicondutores do tipo-n e tipo-p.

O nome deste efeito termoelétrico deve-se à primeira observação deste ter sido realizada por Jean Charles Anthanase Peltier, na década de 1830 [5]. Este é o princípio de

funcionamento dos componentes termoelétricos de aquecimento/arrefecimento conhecidos como placas de Peltier.

3.1.4. Outros conceitos

3.1.4.1. Inércia térmica e constante de tempo

Como foi mencionado anteriormente, num calorímetro de fluxo de calor as trocas de calor dão-se por condução térmica através das termopilhas. É por isso necessário introduzir o conceito de difusividade térmica, α , apresentado na equação 3.7

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot c_p} . \quad (3.7)$$

A difusividade térmica, α , é a relação existente entre a capacidade que um sistema tem de conduzir calor, k ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), e a sua capacidade de acumular calor, $\rho \cdot c_p$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$), o mesmo que capacidade calorífica volumétrica, C_p/V). Em calorimetria, estas propriedades são normalmente relacionadas com o conceito de inércia térmica do calorímetro, mais geralmente representada como a constante de tempo τ (s) do calorímetro. Num calorímetro de fluxo de calor, a constante de tempo pode ser calculada como uma razão entre a capacidade calorífica total do conjunto que compreende a célula calorimétrica, conteúdo da célula, cavidade da célula e metade do sensor de fluxo de calor, C ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) e a condutividade térmica do sensor de fluxo de calor, G ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), como mostra a equação 3.8

$$\tau = \frac{C}{G} . \quad (3.8)$$

3.1.4.2. Sensibilidade: fração de calor capturado

Um calorímetro de fluxo de calor é considerado ideal quando a totalidade do calor envolvido no processo em estudo é conduzido através das termopilhas, não existindo quaisquer perdas de calor (a totalidade do calor é capturado). Nesse caso, o fluxo de calor ϕ ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$) é relacionável com a condutividade térmica dos termopares G_p ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) através da equação 3.9:

$$\phi = \frac{dQ}{dt} = G_p \cdot n \cdot \Delta T. \quad (3.9)$$

A sensibilidade de um calorímetro de fluxo de calor ideal, S_{id} ($\mu\text{V}/\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $\mu\text{V}/\text{W}$), é dada como a razão entre a resposta das termopilhas, U (μV), e o fluxo de calor que gera essa resposta ϕ ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$). Através da divisão das equações 3.5 e 3.9 obtém-se:

$$S_{id} = \frac{U}{\phi} = \frac{n \cdot \varepsilon_p \cdot \Delta T}{G_p \cdot n \cdot \Delta T} = \frac{\varepsilon_p}{G_p}. \quad (3.10)$$

Deste modo demonstra-se que, num calorímetro ideal, a sensibilidade apenas depende do coeficiente de Seebeck dos termopares e da condutividade térmica dos mesmos. No entanto, o calor de um processo nunca é transferido na totalidade através das termopilhas, pois existem transferências de calor por radiação, convecção e condução que não são detetadas pelos sensores de fluxo de calor, sendo apenas capturada uma fração do calor envolvido. Por estas razões, a sensibilidade de um calorímetro de fluxo de calor nunca é igual a S_{id} , tendo por isso que ser calculada uma sensibilidade experimental S_{exp} que é relacionável com a fração de calor não-capturado, f , através da seguinte equação:

$$f = \frac{(S_{id} - S_{exp})}{S_{id}} . \quad (3.11)$$

É importante referir que nos casos em que a fração de calor não-capturado apresenta um valor elevado não implica automaticamente que o calorímetro em causa não consiga ter grande precisão [6]. Deve sim, para casos em que f apresenta valores maiores, ser tido em conta que será necessário tomar especial atenção à calibração, devendo esta ser realizada de modo a que o calor envolvido siga o padrão mais idêntico ao que este seguirá aquando do estudo de uma amostra [7]. Por uma questão de conveniência, estima-se o coeficiente de sensibilidade experimental como o inverso da constante de calibração:

$$S_{exp} = \frac{1}{\epsilon_{cal}} . \quad (3.12)$$

3.2. Calorimetria de *drop* de alta precisão

As capacidades caloríficas molares padrão, $C_{p,m}^{\circ}$ ($T = 298,15$ K), foram obtidas para os complexos metálicos de cobalto através de calorimetria de *drop* de alta precisão. Esta secção compreende a descrição do aparelho e o princípio de funcionamento deste. Para além disso, são apresentados os dados relativos às experiências de calibração realizadas.

3.2.1. Descrição

O calorímetro de *drop* de alta precisão, *Drop Cp*, foi originalmente desenvolvido no Laboratório de Termodinâmica da Universidade de Lund (Suécia) [8], tendo sido posteriormente transferido para a Universidade do Porto onde foi renovado e modernizado [9]. Uma representação esquemática deste calorímetro é apresentada na figura 3.11.

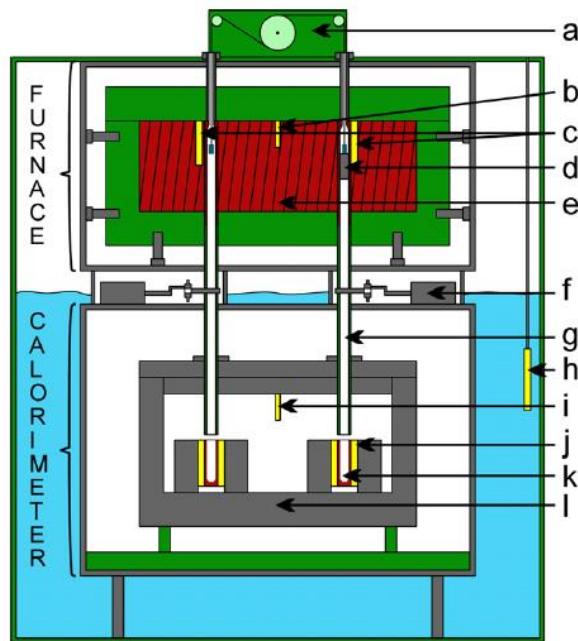


Figura 3.11. Representação esquemática do calorímetro de *drop* de alta precisão (*Drop Cp*). Materiais: (■): água; (■): PVC; (■): metal; (■): cobre; (■): elementos de medição; a: elevador automático; b: sensor de temperatura Pt100; c: sensores de temperatura Pt100; d: ímã para suporte da ampola; e: bloco de cobre (T_{forno}) enrolado com resistência de manganina; f: obturador eletromecânico; g: tubo para ampola (topo de cobre, fundo de plástico); h: sensor de temperatura Pt100 para controlo de banho; i: sensor de temperatura Pt100 localizado na parede do bloco; j: placas de Peltier; k: recetor da ampola; l: bloco do calorímetro em alumínio ($T_{\text{calorímetro}}$). Adaptado de Santos *et al* [9].

Um *drop* inicia-se com a célula calorimétrica no forno, localizado na parte superior do aparelho, que se encontra à temperatura de 303,15 K. A célula é mantida nesta zona durante um intervalo de tempo predeterminado, considerado suficiente para que esta alcance o equilíbrio térmico com o forno ($t = 5000$ s). De seguida, é provocada a queda, e a célula é recebida no calorímetro ($T_{\text{calorímetro}} = 293,15$ K), onde fica até atingir novo equilíbrio térmico ($t = 5000$ s). O calor libertado pela célula, devido ao seu arrefecimento, é registado sob a forma de uma diferença de potencial ao longo do tempo, através de placas de Peltier. A célula é depois transportada de novo para o forno com o auxílio de um elevador magnético, e o processo é repetido automaticamente até se obter o número de *drops* desejado. O registo sucessivo de quedas ao longo do tempo origina um termograma que contém uma série de picos (figura 3.12), cada um representativo de uma queda.

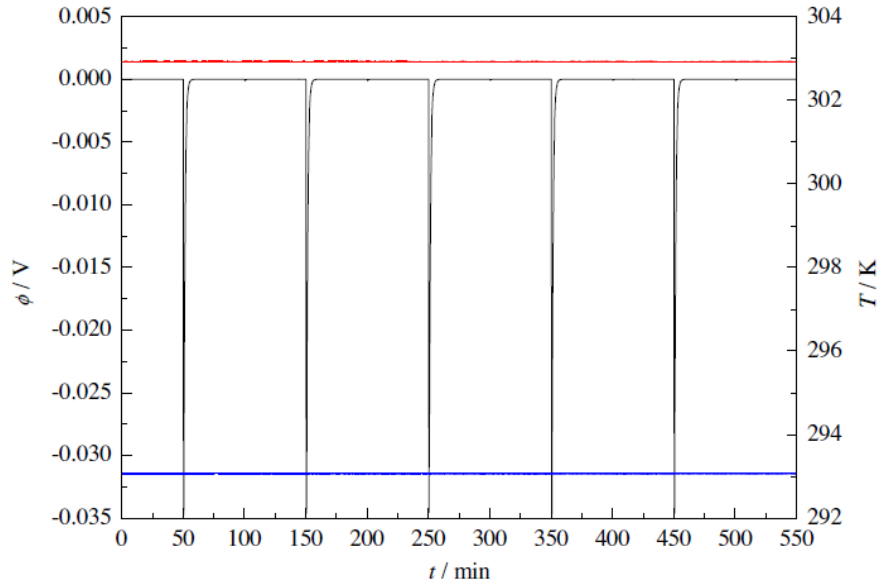


Figura 3.12. Resultado típico após uma experiência com o *Drop Cp* em que se realizaram 5 *drops*, $N_{drop} = 5$: (—) temperatura do forno, T_{forno} (—) fluxo de calor (—) temperatura do calorímetro receptor, $T_{calorímetro}$. Adaptado de Santos *et al* [9].

A área, A , de cada um destes picos está relacionada com o calor total envolvido no arrefecimento da ampola de 303,15 até 293,15 K. Os picos são por isso integrados e normalizados para a variação de temperatura realizada através de:

$$A = \frac{\int \phi dt}{(T_{forno} - T_{calorímetro})}. \quad (3.13)$$

Uma vez que só se utiliza uma célula, é necessário determinar a área produzida pela ampola em si, A_{amp} , para poder subtrair ao sinal total quando a experiência é realizada com amostra, A_{amp+s} . A área, A ($V \cdot s \cdot K^{-1}$), é relacionada com o calor envolvido no processo através de uma constante de calibração ε ($W \cdot V^{-1}$), obtida através da realização de experiências com um calibrante. A área produzida pelo calibrante, A_{amp+c} ($V \cdot s \cdot K^{-1}$), pode ser relacionada com a constante de calibração através de,

$$\varepsilon = \frac{C_{p,m,c}^o \cdot m_c}{(A_{amp+c} - A_{amp}) \cdot M_c}, \quad (3.14)$$

em que $C_{p,m,c}^{\circ}$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) é a capacidade calorífica do calibrante a 298,15 K. m_c (g) e M_c ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) são, respetivamente, a massa e massa molar do calibrante.

Após realizar experiências com amostra é possível determinar a capacidade calorífica da mesma, $C_{p,m,s}^{\circ}$, (para $T = 298,15$ K) através da seguinte equação:

$$C_{p,m,s}^{\circ} = \frac{(A_{\text{amp+s}} - A_{\text{amp}}) \cdot M_s}{\varepsilon \cdot m_s}, \quad (3.15)$$

em que $A_{\text{amp+s}}$ ($\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{K}^{-1}$) é a área relativa à amostra, m_s (g) é a massa de amostra utilizada na experiência e M_s ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) é a massa molar da amostra.

3.2.2. Calibração

A primeira parte da calibração consiste na realização de experiências de branco, em que a ampola se encontra vazia. Os dados obtidos com estas experiências são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Dados relativos às experiências de branco com o *Drop Cp* (Ampola 1S).

Série	$m_{\text{amp}} / \text{g}$	N_{drop}	$T_{\text{forno}} / \text{K}$	$T_{\text{calorímetro}} / \text{K}$	$A_{\text{amp}} / \text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{K}^{-1}$
1	2,87796	12	303,37	293,17	$0,20806 \pm 0,00009$

N_{drop} – número de *drops* realizados em cada série; T_{forno} – temperatura média do forno; $T_{\text{calorímetro}}$ – temperatura média do calorímetro recetor; a média final é a média ponderada com o número de *drops* realizados em cada série

Anteriormente a cada experiência, a massa da ampola, com e sem amostra, foi obtida numa balança analítica Mettler Toledo (modelo AT 201) com precisão de $\pm 1 \times 10^{-5}$ g. A ampola utilizada na experiência de branco é a mesma que é utilizada nas experiências com calibrante e com amostra, de forma que a contribuição do branco mimetize com a menor

incerteza possível o sinal do branco em cada experiência. Para se obter a constante de calibração, ε , realizaram-se experiências com calibrante, neste caso safira ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). A tabela 3.2 contém os dados relativos a estas experiências.

Tabela 3.2. Dados relativos às experiências de calibração do *Drop Cp* (Ampola 1S).

Série	$m_{\text{amostra}} / \text{g}$	N_{drop}	$T_{\text{forno}} / \text{K}$	$T_{\text{calorímetro}} / \text{K}$	$\varepsilon / \text{W}\cdot\text{V}^{-1}$
1	0,90464	11	303,30	293,17	$6,6888 \pm 0,0102$

3.3. Microcalorimetria diferencial de varrimento

Neste trabalho as medições de capacidade calorífica isobárica em função da temperatura foram realizadas, para todos os compostos, recorrendo a uma versão customizada (descrita no Capítulo 4) de um microcalorímetro diferencial de varrimento (modelo: micro DSC III, SETARAM, Lyon, França). De seguida, o aparelho original é apresentado.

3.3.1. Descrição

O micro DSC III é um microcalorímetro diferencial de varrimento de fluxo de calor, construído tendo em conta o princípio de construção descrito por Calvet [10]. Os sensores de fluxo de calor são colocados lateralmente em relação à cavidade da célula, em contacto com este e com o bloco isotérmico, de modo que a transferência de calor entre o bloco isotérmico e a cavidade da célula seja realizada com o calor a ser conduzido, na sua maioria, através desses sensores. Um esquema representativo do bloco calorimétrico do calorímetro mencionado, com indicação dos principais componentes, é apresentado na figura 3.13.

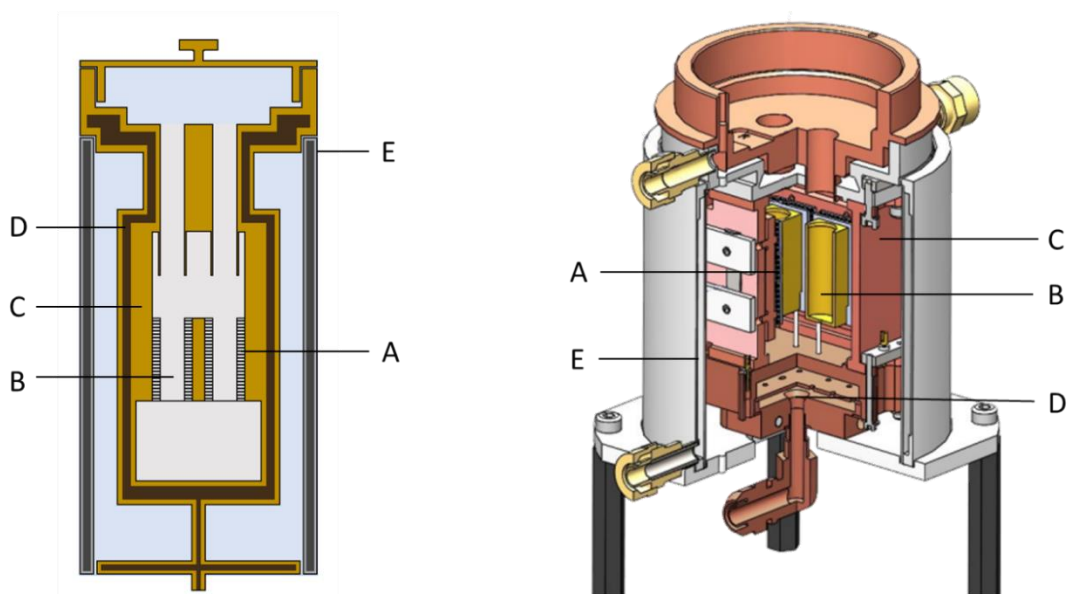


Figura 3.13. Representações esquemáticas do bloco calorimétrico do micro DSC III. A – sensores de fluxo de calor, B – cavidade da célula, C – bloco isotérmico, D – canal de passagem do fluido térmico “I”, E – câmara de circulação externa. Adaptado de folheto do fabricante (SETARAM) [11].

Neste calorímetro, o bloco isotérmico encontra-se imerso num fluido térmico (denominado de fluido térmico “I” ao longo desta dissertação). Em todas as experiências realizadas este foi undecano (líquido entre 248 e 463 K), como recomendado pelo fabricante. O controlo de temperatura do bloco isotérmico é feito através da regulação da temperatura desse fluido, que se encontra em circulação constante. O circuito realizado pelo fluido térmico “I” é apresentado na figura 3.14, em que as setas indicam a direção do fluxo.

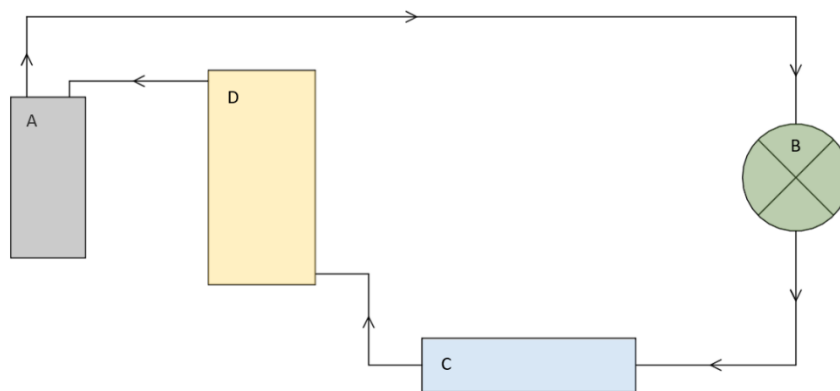


Figura 3.14. Representação esquemática do circuito do fluido térmico “I”. A – Vaso expansor, B – Bomba, C – Permutador e bomba de calor, D – Bloco calorimétrico

O vaso expansor permite que a pressão do fluido térmico nas tubagens seja constante. Adicionalmente este funciona como reservatório, servindo para controlar a quantidade de fluido no sistema. A bomba mantém o fluido térmico em circulação. O controlo da temperatura do fluido é feito no sistema de permutação e bombagem de calor (definido por vezes apenas como “bomba de calor” por questões de simplicidade), representada pormenorizadamente na figura 3.15.

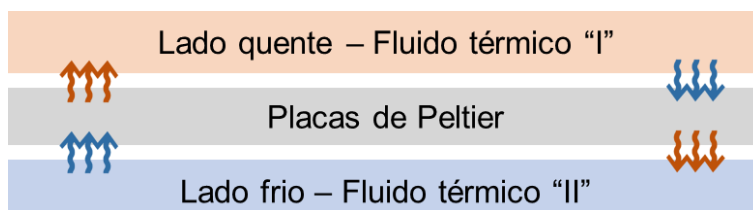


Figura 3.15. Representação esquemática do permutador e bomba de calor.

Através da regulação da potência gerada pelas placas de Peltier que se encontram na bomba de calor, é possível controlar a temperatura do fluido térmico “I” (fluido de circulação do calorímetro), que passa no designado lado quente da bomba de calor. No lado frio circula outro fluido térmico (aqui chamado fluido térmico “II”, e que neste trabalho foi uma mistura de água:etilenoglicol em proporção 4:1), mantido a temperatura constante por um banho termostático exterior (Julabo, modelo: F12).

Depois da passagem na bomba de calor, o fluido térmico “I” alcança o bloco calorimétrico onde contacta com o bloco isotérmico transferindo calor de ou para este, consoante a diferença de temperatura existente entre os dois. A temperatura do líquido térmico “I” é medida na saída do lado quente da bomba de calor, no entanto, as perdas de calor durante o transporte do fluido até ao bloco calorimétrico, em conjunto com a existência de um gradiente térmico entre o bloco isotérmico e a célula calorimétrica, levam a que seja necessário realizar correções à temperatura. Mesmo no método de *steps* isotérmicos, em que a correção para o atraso térmico é dispensável (discutido na Secção 3.3.2.2), é necessário corrigir a diferença que existe entre a temperatura lida e a temperatura real (temperatura do conteúdo da célula calorimétrica num dado instante).

Neste aparelho a temperatura do fluido é controlada através de um algoritmo PID (*proportional-integrate-derivative*) que determina a potência a ser gerada pelas placas de

Peltier, de modo que a temperatura do fluido de circulação do calorímetro seja a temperatura programada. Foram utilizados os parâmetros PID recomendados pelo fabricante ($P = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 2\text{ s}$, $D = 74\text{ s}$ e $U = 0$), pois se verificou que apesar das alterações realizadas (Capítulo 4) estes produziam um excelente controlo de temperatura.

Para as medições realizadas no âmbito desta dissertação utilizaram-se as células do tipo “*batch*”, específicas deste aparelho. Uma destas células é apresentada na figura 3.16.



Figura 3.16. Fotografia da célula do tipo “*batch*” utilizada no micro DSC III. A - tampa, B - o-ring em Viton, C - corpo da célula

As células são produzidas em *Hastelloy C276*, uma liga metálica à base de níquel com elevada resistência química, e possuem aproximadamente 1 cm^3 de capacidade. Aquando da medição de líquidos, é recomendada a utilização de cerca de $0,8\text{ cm}^3$ para evitar aumentos de pressão no interior da célula devido à expansão térmica das amostras.

A massa da célula, com e sem amostra, foi obtida numa balança analítica Mettler Toledo (modelo AT 201) com precisão de $\pm 1 \times 10^{-5}\text{ g}$. Entre cada uma das experiências a célula foi lavada com um solvente adequado, e após secagem a massa de todos os componentes foi medida, de modo a garantir que não existia contaminação da experiência seguinte.

3.3.2. Medição de capacidade calorífica

Como referido anteriormente, um microcalorímetro diferencial de varrimento de fluxo de calor foi restaurado e melhorado, tendo este sido utilizado na realização de medições de capacidade calorífica isobárica. Posto isto, os métodos para obter os valores desta propriedade com recurso à técnica referida serão de seguida aprofundados. São estes o método contínuo e o método de *steps* isotérmicos. A capacidade calorífica de uma substância também pode ser determinada recorrendo a calorimetria diferencial de varrimento com temperatura modulada [12], no entanto esta não irá ser discutida.

3.3.2.1. Método contínuo

A realização de medições de capacidade calorífica através do método contínuo faz uso quase exclusivo do modo de varrimento do DSC. Este método consiste na realização de um único passo dinâmico, entre as temperaturas inicial (T_i) e final (T_f), durante a totalidade da experiência, capturando todo o intervalo de interesse.

Uma experiência com este método compreende três varrimentos consecutivos. Primeiro, um varrimento em que ambas as células, de referência e amostra, estão vazias (branco). De seguida, uma substância cuja capacidade calorífica é conhecida com rigor (calibrante) é colocada na célula de amostra e realiza-se um novo varrimento. Os calibrantes devem ser sempre substâncias recomendadas, cuja capacidade calorífica esteja extensivamente estudada por técnicas de alta-precisão (calorimetria adiabática ou de *drop*). Para além disso, deverão ser substâncias estáveis e apresentar comportamento simples no intervalo de temperatura experimental. Adicionalmente, devem ser substâncias fáceis de obter ou que existam em grande quantidade. Estes podem ser obtidos com elevada pureza através de entidades certificadas como o *National Institute Of Standards And Technology* (NIST). Finalmente, após a experiência de calibrante, é feito um varrimento com a substância em estudo na célula de amostra. De referir que as células de amostra e referência são as mesmas ao longo dos três varrimentos, deste modo garantindo que a contribuição do branco é a mesma ao longo dos três varrimentos.

A sobreposição dos termogramas obtidos com cada um dos varrimentos acima mencionados é apresentado na figura 3.17.

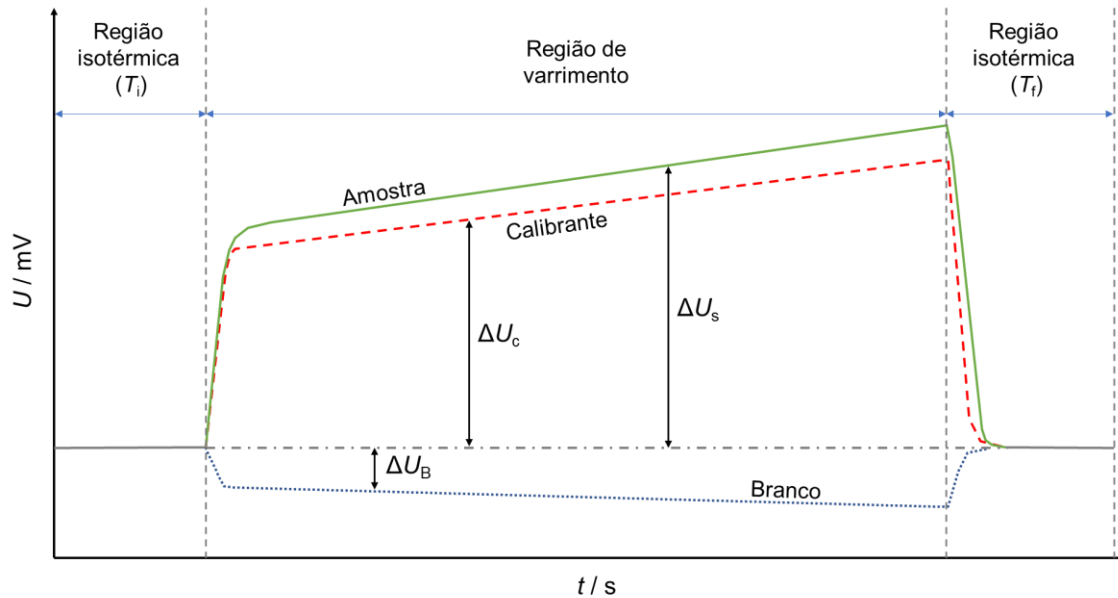


Figura 3.17. Termogramas tipicamente obtidos após a realização dos três varrimentos de uma experiência pelo método de contínuo.

Por uma questão de simplificação, a figura 3.17 representa um caso ideal em que os sinais isotérmicos inicial e final dos vários varrimentos são iguais, não existindo qualquer declive da linha de base entre T_i e T_f .

Uma vez que o fluxo de calor é registado sob a forma de uma diferença de potencial, na seguinte descrição o sinal calorimétrico é representado por U (mV).

- Varrimento branco

Este primeiro varrimento pretende quantificar o sinal calorimétrico produzido pelas diferenças existentes entre as duas células, e a assimetria do bloco calorimétrico, ΔU_B (mV).

Assim,

$$\Delta U_B(T) \cdot k_\phi(T) = \beta \cdot \Delta C_B(T), \quad (3.16)$$

em que k_ϕ ($W \cdot mV^{-1}$) é um fator de conversão sinal-fluxo de calor e ΔC_B ($J \cdot K^{-1}$) é a diferença entre as capacidades caloríficas do lado relativo à amostra e do lado relativo à referência. β ($K \cdot s^{-1}$) é a taxa de aquecimento ou arrefecimento.

- Varrimento com calibrante

De modo a conhecer a capacidade calorífica da amostra, é necessário saber a relação existente entre o sinal calorimétrico e o fluxo de calor, representado por k_ϕ , e a dependência deste com a temperatura. Assim, realiza-se um varrimento com uma substância recomendada, com capacidade calorífica conhecida. No varrimento com o calibrante obtém-se,

$$\Delta U_c(T) \cdot k_\phi(T) = \beta \cdot (\Delta C_B(T) + m_c \cdot c_{p,c}(T)), \quad (3.17)$$

em ΔU_c (mV) é o sinal calorimétrico correspondente ao varrimento com calibrante, m_c (g) é a massa de calibrante e $c_{p,c}(T)$ ($J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$) é a capacidade calorífica mássica do calibrante à temperatura T (K). β ($K \cdot s^{-1}$) é a taxa de aquecimento ou arrefecimento.

Subtraindo a contribuição do branco (equação 3.16) ao sinal do calibrante (equação 3.17),

$$(\Delta U_c(T) - \Delta U_B(T)) \cdot k_\phi(T) = \beta \cdot m_c \cdot c_{p,c}(T), \quad (3.18)$$

$$k_\phi(T) = \frac{\beta \cdot m_c \cdot c_{p,c}(T)}{\Delta U_c(T) - \Delta U_B(T)}, \quad (3.19)$$

obtendo-se assim o coeficiente k_ϕ ($W \cdot mV^{-1}$).

- Varrimento com amostra

Após os varrimentos de branco e calibrante realiza-se o varrimento com amostra. Este é descrito por,

$$\Delta U_s(T) \cdot k_\phi(T) = \beta \cdot (\Delta C_B(T) + m_s \cdot c_{p,s}(T)), \quad (3.20)$$

em que ΔU_s (mV) é o sinal calorimétrico correspondente ao varrimento com amostra, m_s (g) é a massa da amostra e $c_{p,s}(T)$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) é a capacidade calorífica da amostra à temperatura T . Subtraindo ao sinal da amostra (equação 3.20) a contribuição do branco (equação 3.16),

$$(\Delta U_s(T) - \Delta U_B(T)) \cdot k_\phi(T) = \beta \cdot m_s \cdot c_{p,s}(T), \quad (3.21)$$

$$c_{p,s}(T) = \frac{(\Delta U_s(T) - \Delta U_B(T)) \cdot k_\phi(T)}{\beta \cdot m_s}. \quad (3.22)$$

Sabendo a massa molar da amostra é possível calcular a capacidade calorífica molar. Todos os varrimentos devem ser realizados com igual β , uma vez que para cada um destes existirá uma função $k_\phi(T)$ diferente.

- Correção do atraso térmico

A utilização do método contínuo prevê a necessidade de aplicar uma correção ao atraso térmico. Quando se realiza uma subida (descida) de temperatura, a temperatura da célula irá ser, durante todo o varrimento, inferior (superior) à do bloco isotérmico. Isto acontece graças à inércia térmica da cavidade da célula, célula calorimétrica e amostra, fazendo com que exista um gradiente térmico, δT , entre o bloco isotérmico e a amostra. Por essa razão, corrige-se este atraso térmico de modo a que os valores de capacidade

calorífica calculados correspondam à temperatura da amostra e não à do bloco isotérmico, assumindo que a temperatura registada é exatamente igual à do bloco isotérmico em todos os instantes.

As curvas de fluxo de calor obtidas num caso ideal, em que a transferência de calor entre o bloco isotérmico e a amostra é instantânea, e num caso real, são apresentadas na figura 3.18.

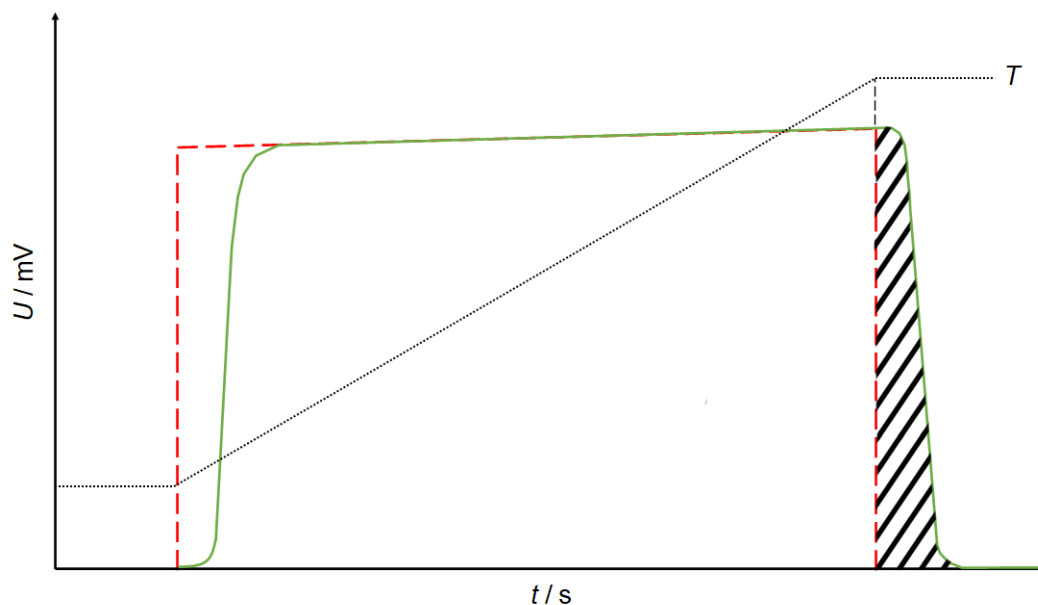


Figura 3.18. Representação das curvas de fluxo de calor, ϕ , num caso ideal (tracejado vermelho) e num caso real (contínuo verde). A curva a pontilhado representa a temperatura, T .

A existência do atraso térmico traduz-se na deformação da curva de fluxo de calor, em relação àquela que seria obtida num caso ideal. Uma vez que a transferência de calor não é imediata, o sinal calorimétrico leva algum tempo a retornar à linha de base. Este reflete o tempo necessário para que a temperatura da amostra iguale a temperatura do bloco isotérmico. A área sombreada na figura 3.18 representa o calor transferido durante o processo de equilíbrio térmico da amostra, A_{eq} (mV·s), em relação ao bloco isotérmico. Através desta é possível calcular o valor de δT (K).

A relação existente entre a área relativa ao processo de equilíbrio térmico e o atraso térmico é a seguinte:

$$k_H(T) \cdot A_{\text{eq}} = m_s \cdot c_{p,s}(T) \cdot \delta T. \quad (3.23)$$

Relacionando com a equação 3.21,

$$k_H(T_f) \cdot A_{\text{eq}} = \frac{(\Delta U_s(T_f) - \Delta U_B(T_f)) \cdot k_\phi(T_f)}{\beta} \cdot \delta T, \quad (3.24)$$

em que k_H ($\text{W} \cdot \text{mV}^{-1}$) é uma constante de conversão área-entalpia (apresentado na secção 3.3.2.2.), ΔU_s e ΔU_B (mV) são, respetivamente, o sinal calorimétrico associado à amostra e ao branco, k_ϕ ($\text{W} \cdot \text{mV}^{-1}$) é um fator que relaciona o fluxo de calor com a capacidade calorífica, sendo todos estes considerados à temperatura final do passo dinâmico, T_f . β ($\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$) é a velocidade de varrimento. Assim obtém-se,

$$\delta T = \frac{k_H(T_f) \cdot A_{\text{eq}} \cdot \beta}{(\Delta U_s(T_f) - \Delta U_B(T_f)) \cdot k_\phi(T_f)}. \quad (3.25)$$

Esta correção implica o conhecimento prévio dos valores de k_ϕ e k_H para a temperatura final do passo dinâmico. Para isso, realiza-se um varrimento prévio, com o calibrante, de modo a estimar o valor de $k_\phi(T_f)$. Sabendo também $k_H(T_f)$, pode estimar-se um valor para o atraso térmico, no varrimento do calibrante. Este valor é depois aplicado para corrigir o varrimento definitivo com calibrante, de modo a que se obtenha um k_ϕ mais rigoroso. Visto esta ser uma pequena correção, o varrimento prévio é suficiente para estimar o atraso térmico no calibrante [13].

Deste modo, quando se realiza o varrimento com a amostra, é conhecido um valor fidedigno de k_ϕ , tornando possível calcular um valor de $c_{p,s}$ com menor erro e realizar uma melhor estimativa do atraso térmico para a amostra, que resulta também num valor mais confiável de $c_{p,s}$.

3.3.2.2. Método de *steps* isotérmicos

Outro dos métodos utilizados para a determinação de capacidades caloríficas com DSC é o método de *steps* isotérmicos. Este consiste na realização de um programa térmico em que se alterna entre etapas isotérmicas (I_n) e etapas dinâmicas (D_n). Deste modo, o calor é fornecido à amostra de forma progressiva, produzindo alterações de temperatura iguais, ΔT_{step} , em cada passo dinâmico. Com a utilização deste método obtêm-se um termograma semelhante ao da figura 3.19.

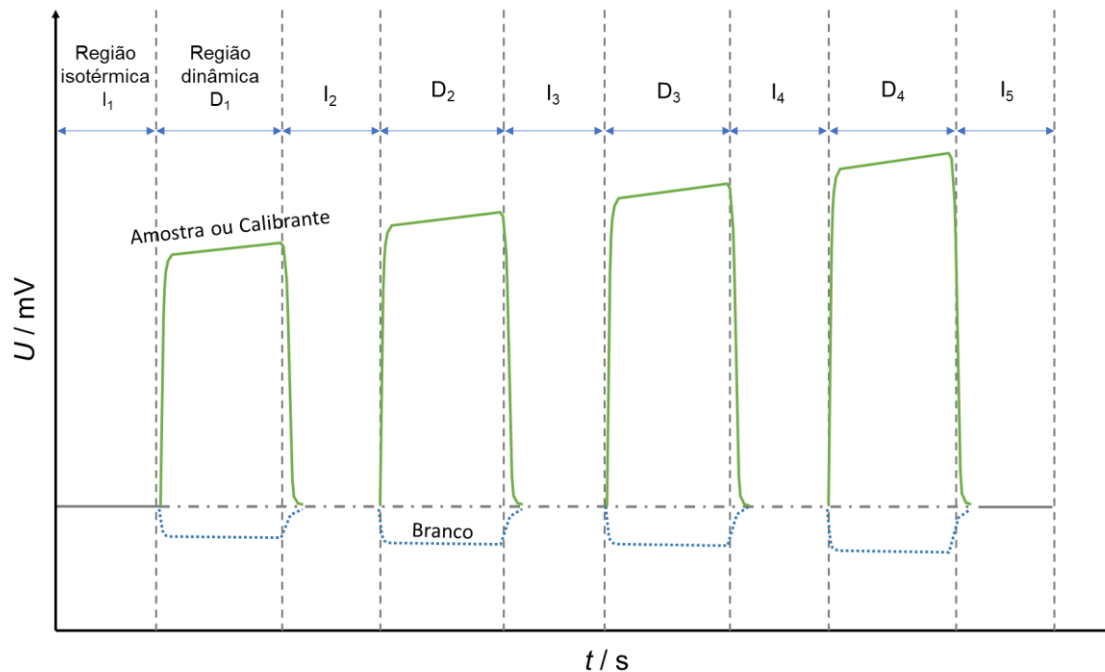


Figura 3.19. Termogramas tipicamente obtidos ao utilizar o método de *steps* isotérmicos.

Quando se termina um passo isotérmico, iniciando um passo dinâmico, a amostra deixa de estar em equilíbrio térmico com o bloco isotérmico, começando a ocorrer trocas de calor entre estes. Esse calor flui através dos sensores de fluxo de calor dando origem a uma diferença de potencial, que é registada como o sinal calorimétrico. A integração do sinal calorimétrico, U (mV), num intervalo de tempo permite-nos obter a área, A (mV·s),

correspondente a uma variação de temperatura resultante da realização de um passo dinâmico D_n ,

$$A = \int_{t_i}^{t_f} U dt. \quad (3.26)$$

Como já foi discutido, o equilíbrio térmico não é atingido imediatamente após a finalização do passo dinâmico devido ao atraso térmico. Porém, ao utilizar o modo de *steps* isotérmicos a necessidade de corrigir o atraso térmico é eliminada. Desde que a temperatura dos passos isotérmicos $I_n(T_1)$ e $I_{n+1}(T_2)$ esteja bem definida, sabe-se o valor exato da variação de temperatura (ΔT) produzida durante o passo dinâmico D_n . Garantindo que o início e o fim do intervalo de integração (t_i e t_f) se encontram em zonas em que o equilíbrio térmico foi atingido (fluxo de calor constante e estável), a área integrada está relacionada com calor total, q , envolvido na variação da temperatura da amostra entre T_1 e T_2 . Esta área pode ser normalizada para essa variação. É por isso necessária a realização de passos isotérmicos cuja duração seja suficiente para alcançar o equilíbrio térmico [14]. Um maior atraso térmico corresponderá a tempos de equilibração mais longos, mas desde que o equilíbrio seja atingido, este não terá impacto nos resultados obtidos.

A área integrada, A ($\text{mV}\cdot\text{s}$), está relacionada com o calor envolvido no aumento da temperatura entre T_1 e T_2 , q (J), através de uma constante k_H ($\text{W}\cdot\text{mV}^{-1}$), como indicado na seguinte equação,

$$A \cdot k_H = q. \quad (3.27)$$

Tendo em conta que esta transferência de calor é realizada a pressão constante, podemos considerar que a troca de calor em causa produz uma variação de entalpia, ΔH , para o intervalo de temperatura em questão, dando origem a,

$$A \cdot k_H(T) = H(T_2) - H(T_1). \quad (3.28)$$

Relacionando com $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, pode-se assumir,

$$A^*(T) = \frac{A}{\Delta T} = \frac{m \cdot c_p(T)}{k_H(T)}. \quad (3.29)$$

Em que $A^*(T)$ ($\text{mV} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$) é a razão da área integrada, resultante do varrimento entre T_1 e T_2 , pela variação de temperatura do *step*, ΔT (K). m (g) é a massa de composto e c_p ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) é a capacidade calorífica do mesmo à temperatura média do intervalo de varrimento (média de T_1 e T_2).

Neste método é também necessária a realização de três experiências sendo, analogamente ao método contínuo, uma com ambas as células vazias (branco), uma com calibrante e uma com amostra.

- Varrimento branco

Tal como no método contínuo, o objetivo é quantificar a contribuição das diferenças entre as células e a assimetria do bloco calorimétrico,

$$A_B^*(T) = \frac{A_B}{\Delta T} = \frac{\Delta C_B(T)}{k_H(T)}. \quad (3.30)$$

Sendo ΔC_B a diferença de capacidade calorífica existente entre o lado relativo à amostra e o lado relativo à referência (incluindo as células calorimétricas). A realização de um determinado número de *steps* possibilita obter o valor de A_B^* para diferentes temperaturas e, conseqüentemente, determinar o ajuste que descreve a dependência de A_B^* com a temperatura.

- Varrimento com calibrante

Para obter k_H é necessário realizar experiências com uma substância cuja capacidade calorífica, $c_{p,c}$, é conhecida com rigor. A razão da área obtida no varrimento com calibrante pela variação de temperatura do *step*, $A_c^*(T)$, é relacionada com,

$$A_c^*(T) = \frac{A_c}{\Delta T} = \frac{[m_c \cdot c_{p,c}(T) + \Delta C_B(T)]}{k_H(T)}, \quad (3.31)$$

em que m_c é a massa do calibrante.

Subtraindo a área correspondente ao branco (equação 3.30) à área correspondente ao calibrante (equação 3.31),

$$A_c^*(T) - A_B^*(T) = \frac{m_c \cdot c_p(T)}{k_H(T)}, \quad (3.32)$$

$$k_H(T) = \frac{m_c \cdot c_p(T)}{A_c^*(T) - A_B^*(T)}. \quad (3.33)$$

É assim possível chegar ao valor de k_H para o intervalo de temperatura em questão. Ao realizar os vários *steps*, a diferentes temperaturas, obtêm-se diferentes valores de k_H , para diferentes temperaturas, sendo depois possível alcançar uma função $k_H(T)$. k_H pode também ser obtido através de transições de fase, ao relacionar a variação de entalpia da transição de fase com a área produzida pela ocorrência desta [15].

- Varrimento com amostra

A razão da área obtida no varrimento com amostra pela variação de temperatura do *step*, $A_s^*(T)$, está relacionada com,

$$A_s^*(T) = \frac{A_s}{\Delta T} = \frac{[m_s \cdot c_{p,s}(T) + \Delta C_B(T)]}{k_H(T)}. \quad (3.34)$$

Subtraindo a contribuição do branco,

$$A_s^*(T) - A_B^*(T) = \frac{m_s \cdot c_{p,s}(T)}{k_H(T)}, \quad (3.35)$$

$$c_{p,s}(T) = k_H(T) \cdot \frac{m_s}{A_s^*(T) - A_B^*(T)}. \quad (3.36)$$

Tal como na determinação de k_H , ao realizar *steps* ao longo de um intervalo de temperatura obtém-se a dependência da capacidade calorífica da amostra, $c_{p,s}$, com a temperatura.

3.3. Referências

1. B. Fegley e Osborne, R., *Chapter 4 - An Overview of Calorimetry*, in *Practical Chemical Thermodynamics For Geoscientists*. 2013, Academic Press, Elsevier,. p. 87-101.
2. Calvet, E., Prat, H., e Skinner, H.A., *Chapter 1 - Different Types Of Calorimeters*, in *Recent progress in microcalorimetry*. 1963, Pergamon Press,,: Oxford. p. 2-11.
3. Hemminger, W. e Höhne, G., *Chapter 7 - Calorimeters with Compensation of the Thermal Effect*, in *Calorimetry - fundamentals and practice*. 1984, Verlag Chemie,. p. 135-166.
4. Höhne, G.W., Hemminger, W.F., e Flammersheim, H.-J., *Chapter 2 - Types of Differential Scanning Calorimeters and Modes of Operation*, in *Differential scanning calorimetry*. 2003, Springer: Berlin. p. 9-30.
5. Finn, B.S., *Chapter 3 - Thermoelectricity*, in *Advances in Electronics and Electron Physics - Volume 50*, L.M.a.C. Marton, Editor. 1980, Academic Press, Elsevier,. p. 175-240.
6. Backman, P., Bastos, M., Hallen, D., Lonnbro, P., e Wadso, I., *Heat-Conduction Calorimeters - Time Constants, Sensitivity and Fast Titration Experiments*. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 1994. **28**(2): p. 85-100.
7. Briggner, L.E. e Wadso, I., *Test and Calibration Processes for Microcalorimeters, with Special Reference to Heat-Conduction Instruments Used with Aqueous Systems*. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 1991. **22**(2): p. 101-118.
8. Suurkuusk, J. e Wadso, I., *Design and Testing of an Improved Precise Drop Calorimeter for Measurement of Heat-Capacity of Small Samples*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1974. **6**(7): p. 667-679.
9. Santos, L.M.N.B.F., Rocha, M.A.A., Rodrigues, A.S.M.C., Stejfa, V., Fulem, M., e Bastos, M., *Reassembling and testing of a high-precision heat capacity drop*

- calorimeter. Heat capacity of some polyphenyls at T=298.15 K.* Journal of Chemical Thermodynamics, 2011. **43**(12): p. 1818-1823.
10. Calvet, E., Prat, H., e Skinner, H.A., *Chapter 3 - Constructional Details Of The Microcalorimeter*, in *Recent progress in microcalorimetry*. 1963, Pergamon Press,: Oxford. p. 21-29.
 11. SETARAM. *The Microcalvet Line*. [cited 2021 09/09]; Available from: <https://setaramsolutions.com/app/uploads/sites/2/2020/09/Family-brochure-EN-MICROCALVET.pdf>.
 12. Androsch, R., Moon, I., Kreitmeier, S., e Wunderlich, B., *Determination of heat capacity with a sawtooth-type, power-compensated temperature-modulated DSC*. Thermochemica Acta, 2000. **357**: p. 267-278.
 13. Rudtsch, S., *Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters*. Thermochemica Acta, 2002. **382**(1-2): p. 17-25.
 14. Bernardes, C.E.S., Joseph, A., e da Piedade, M.E.M., *Some practical aspects of heat capacity determination by differential scanning calorimetry*. Thermochemica Acta, 2020. **687**.
 15. Richardson, M.J., *Chapter 18 - The Application of Differential Scanning Calorimetry to the Measurement of Specific Heat*, in *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods : Volume 2 Recommended Measurement Techniques and Practices*, A. Cezairliyan, V.E. Peletsky, and K.D. Maglic, Editors. 1992, Springer Science+Business Media: New York. p. 519-545.

CAPÍTULO 4

Reabilitação e melhoria de um mDSC

4.1. Reparação e alterações

4.1.1. Permutador e bomba de calor

4.1.2. Controlo de temperatura

4.1.3. Isolamento térmico

4.2. Calibração e teste I

4.2.1. Programa térmico e testes de potência

4.2.2. Brancos e calibração

4.2.3. Composto de teste

4.3. Calibração e teste II

4.4. Calibração e teste III

4.4.1. Brancos

4.4.2. Calibrante

4.4.3. Constante de tempo

4.4.4. Teste de funcionamento

4.5. Referências

Este capítulo aborda a reabilitação e melhoria de um microcalorímetro diferencial de varrimento. São expostas as várias alterações realizadas ao calorímetro original e avaliados os dados obtidos após as alterações. Também aqui são apresentadas a calibração e os testes de funcionamento do calorímetro. No final do capítulo é feito um comentário geral ao desempenho do *iSenseDSC* (versão reabilitada do microcalorímetro) tendo como base os resultados obtidos nos testes.

4.1. Reparação e alterações

O microcalorímetro cuja reabilitação é aqui apresentada era um calorímetro comercial da marca SETARAM (modelo: micro DSC III), descrito na secção anterior. Este foi adquirido em 2000 e ao longo dos últimos 20 anos foi reparado por duas vezes pelo fabricante. No início deste trabalho encontrava-se inoperacional, mas devido a avaria no sistema de controlo de temperatura, baseado numa bateria de placas de Peltier incorporadas num permutador de calor. O modelo deste calorímetro foi considerado obsoleto pelo fabricante, e dessa forma a reparação através deste era inacessível. Verificou-se, no entanto, que os sensores de fluxo de calor se encontravam operacionais, por isso, o calorímetro foi utilizado como base para a construção de uma versão customizada de um microcalorímetro diferencial de varrimento especialmente vocacionada para a medição de capacidades caloríficas de sólidos e líquidos. Uma visão geral do bloco calorimétrico e periféricos, é apresentada na figura 4.1.



Figura 4.1. Fotografia da caixa do calorímetro no início da sua reparação. A - Vaso expensor do fluido térmico, B – Vista exterior do bloco calorimétrico, C – Cabeça da bomba de circulação do fluido térmico “I”.

4.1.1. Permutador e bomba de calor

A primeira alteração realizada foi a substituição do permutador e bomba de calor por um sistema novo e mais moderno. A peça original, apresentada na figura 4.2, sem as placas de Peltier, foi substituída por um módulo comercial de componentes termoelétricos (Laird, modelo LL-210-24-00-00-00) com troca de calor tipo líquido-líquido, apresentado na figura 4.3.

A bomba de calor comercial, possui turbuladores de plástico (figura 4.3 - D) inseridos no interior dos canais de passagem do fluido térmico “I” de modo a promover um fluxo turbulento, aumentando a eficiência das trocas de calor entre a superfície interna do permutador e o fluido de circulação [1]. Uma vez que foi utilizado undecano como fluido térmico “I”, os turbuladores foram retirados do lado em que este circulava (designado lado quente), para evitar uma pressão significativa no interior das tubagens devido ao aumento da viscosidade do undecano a temperatura baixa.

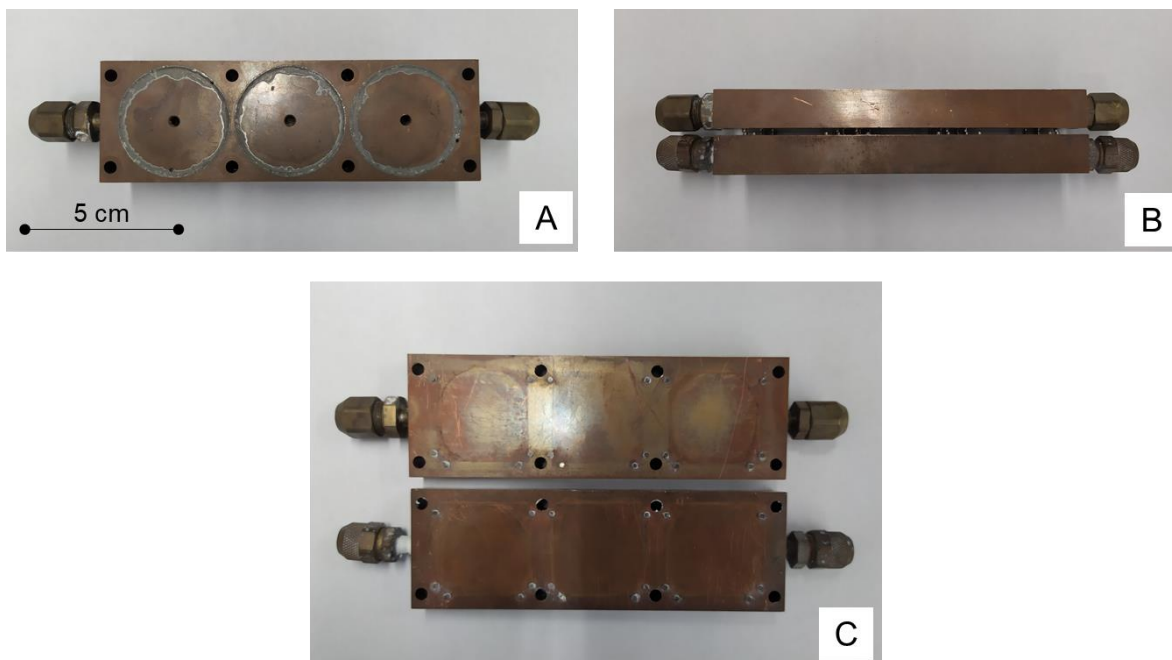


Figura 4.2. Fotografias do permutador e bomba de calor original. A – Vista superior, B – Vista lateral (lado quente em cima), C – Interior (lado quente em cima).

O termostato de segurança que se encontrava no sistema de controlo de temperatura original foi incorporado no novo permutador e bomba de calor. Este termostato ($T_{\text{segurança}} = 35 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$) encontra-se no exterior do lado frio e evita o sobreaquecimento do fluido térmico “II” ao cortar a alimentação das placas de Peltier da bomba de calor quando a temperatura de segurança é ultrapassada. Isto é essencial pois, em caso de sobreaquecimento, as placas de Peltier podem sofrer danos irreversíveis.

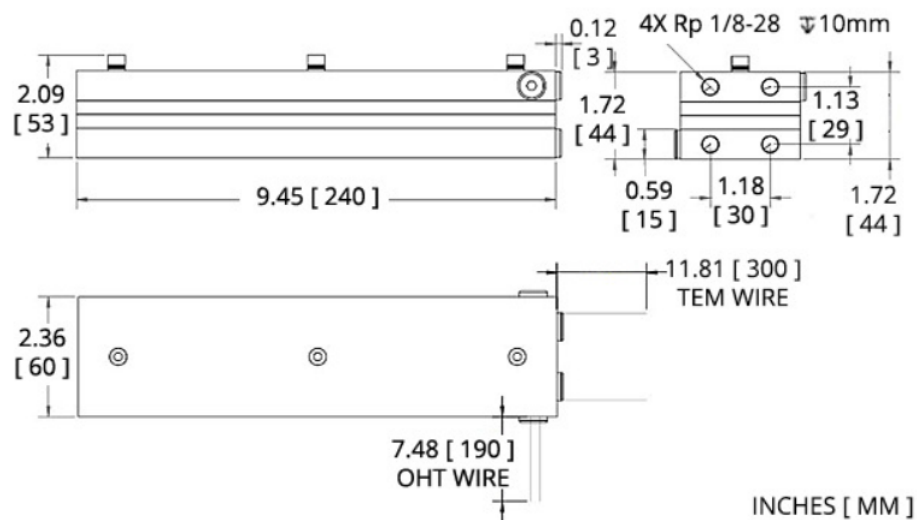
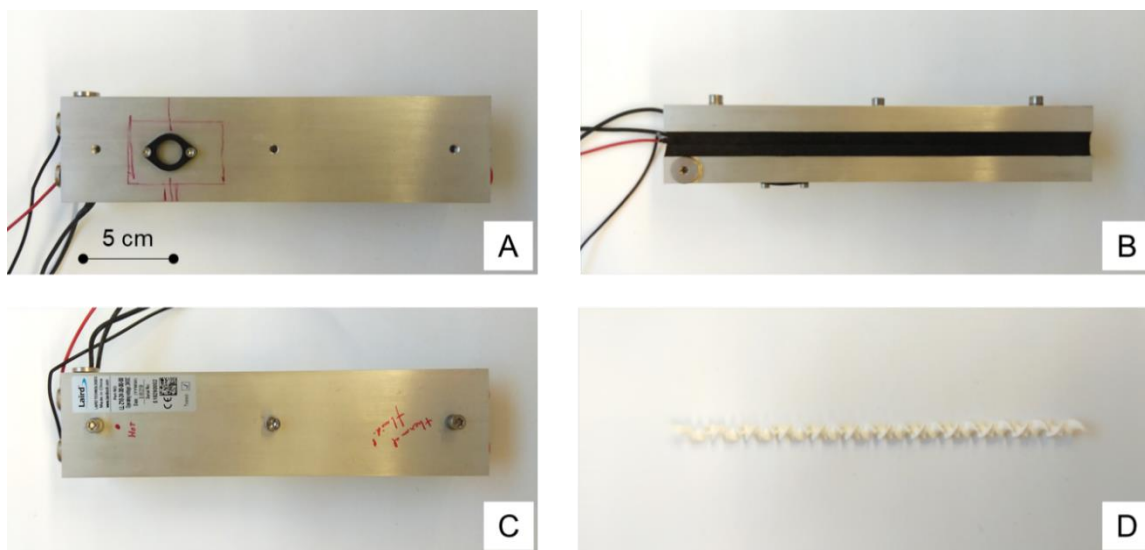


Figura 4.3. Cima: Fotografias do novo permutador e bomba de calor. A – Vista superior (lado quente), B – Vista lateral (lado quente em cima), C – Vista inferior (lado frio), D – Turbulador. Baixo: Dimensões do novo sistema de permutação e bombagem de calor. Adaptado de um documento do fabricante [2].

4.1.2. Controlo de temperatura

Neste calorímetro o registo da temperatura é feito fora do bloco isotérmico, através da medição da temperatura numa zona que está em contacto com o fluido térmico “I”. Originalmente, a leitura da temperatura era feita através de dois sensores de temperatura Pt100 ligados em série (o que pode efetivamente ser considerado uma Pt200) que se

encontravam inseridos na saída do lado quente do permutador e bomba de calor, como demonstrado na figura 4.4.

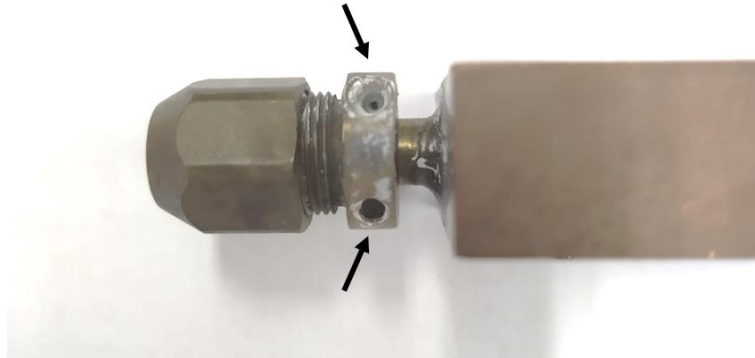


Figura 4.4. Fotografia do local onde se situavam os sensores de temperatura Pt100 no sistema de controlo de temperatura original.

O desenho original foi idealizado de forma que o controlo de temperatura fosse feito tendo como ponto de controlo a região de saída do fluido térmico da bomba de calor. O uso em série de duas Pt100 minimizava os eventuais problemas de simetria do ponto de controlo. Na construção do novo sistema de controlo de temperatura, optou-se por criar um ponto de controlo separado da bomba de calor (ponto intermédio na linha de circulação do fluido, entre a bomba de calor e o bloco calorimétrico) para que a temperatura lida seja mais representativa da temperatura do fluido térmico, e haja melhor representação da constante de tempo da função de transferência relativa à zona de controlo.

O novo módulo, que serve como ponto de controlo de temperatura, foi construído em alumínio (figura 4.5). O desenho do bloco serve, simultaneamente, para emular o atraso térmico do circuito e uniformizar a temperatura (uma vez que serve como ponto de turbulência do fluido térmico “I” [1]). Os sensores de temperatura Pt100 (dois, ligados em série) estão localizados na região intermédia entre a entrada e a saída do fluido térmico (entradas posicionadas a 90°) que neste desenho é o ponto mais representativo da temperatura do bloco que está a ser usado como ponto de controlo. Outros dois furos foram feitos para fixar o módulo numa caixa de PVC reforçada com cortiça, que serve de isolamento térmico. O módulo, já maquinado e com os adaptadores é apresentado na figura

4.5, em conjunto com o esboço, respetivas dimensões e sensores de temperatura Pt100 utilizados.

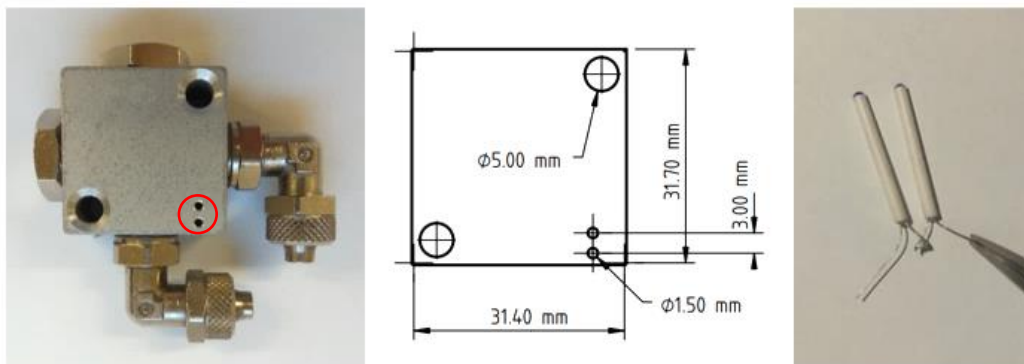


Figura 4.5. Fotografia do módulo de controlo local de temperatura (esquerda), respetivo esboço e dimensões (centro) e sensores de temperatura Pt100 conectados em série (direita). O círculo vermelho indica a zona em que foram inseridos os sensores Pt100.

Os sensores de temperatura foram inseridos nas respetivas cavidades com pasta térmica (Dow Corning, 340 Heat Sink Compound), para garantir boa condução térmica entre o alumínio e os sensores. A figura 4.6 apresenta o novo módulo de controlo local de temperatura.

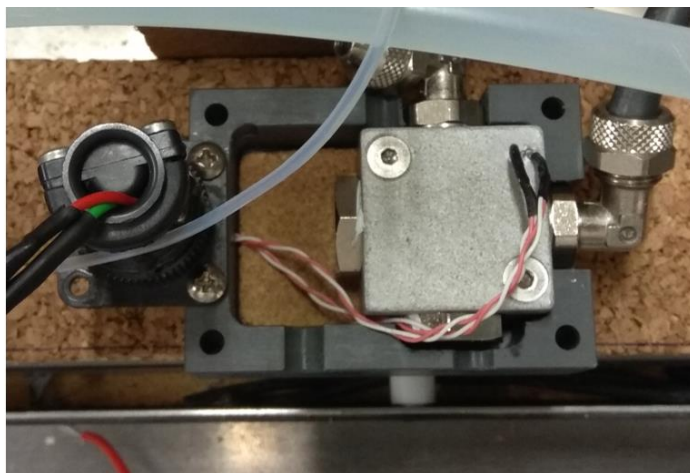


Figura 4.6. Fotografia do novo módulo de controlo local de temperatura.

4.1.3. Isolamento térmico

As paredes interiores da caixa do calorímetro, onde se encontra o bloco calorimétrico, foram revestidas com folha de aglomerado de cortiça (5 mm de espessura), de modo a minorar o efeito de alterações da temperatura da sala em que se encontra o calorímetro. O vaso expensor foi também revestido com folha de aglomerado de cortiça, de forma a reduzir as trocas de calor e assim aproximar, tanto quanto possível, a temperatura do vaso à do ponto de controlo. O resultado destas alterações é apresentado na figura 4.7. Na mesma figura é possível visualizar o revestimento do lado quente da bomba de calor com folha de aglomerado de cortiça. A parte inferior do permutador e bomba de calor também foi revestida com folha de aglomerado de cortiça (2 x 15 mm de espessura). Adicionalmente, foram feitos tacos em *Teflon* para manter o distanciamento entre a bomba de calor e a caixa do calorímetro.

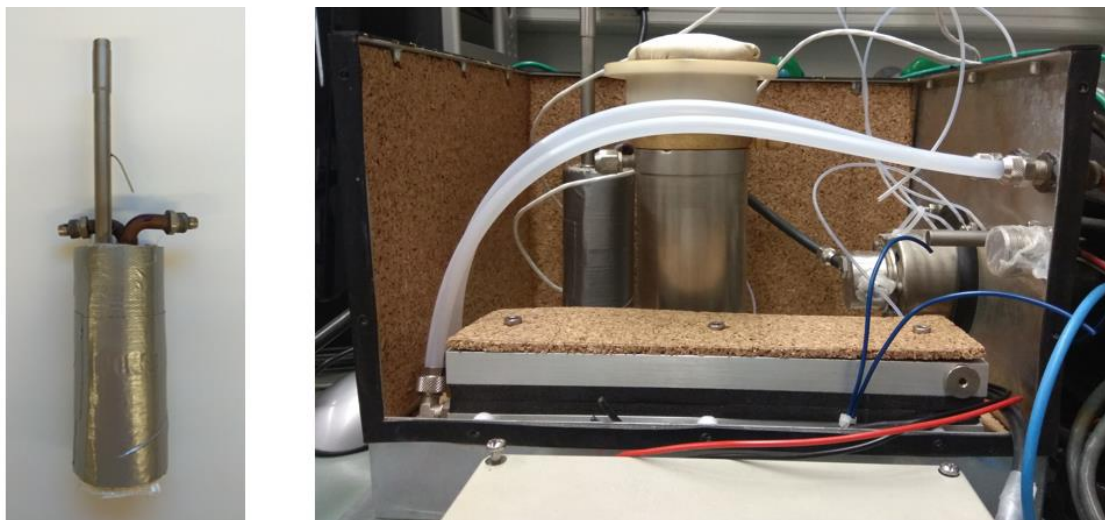


Figura 4.7. Fotografia do vaso expensor (esquerda) e interior da caixa do calorímetro (direita) após reforço do isolamento térmico.

Para além das alterações já descritas, as tubagens de circulação dos fluidos que se encontravam próximas do módulo de controlo de temperatura foram isoladas termicamente por revestimento com espuma polimérica Armacell Armaflex®. A figura 4.8 apresenta o resultado destas modificações.



Figura 4.8. Fotografia do interior da caixa do calorímetro após isolamento das tubagens.

O espaço livre da caixa do calorímetro foi preenchido com cortiça. O tamanho desta permite a ocupação da maioria dos espaços, não abdicando da possibilidade de utilizar um fluxo de gás seco para pressurizar positivamente a caixa do calorímetro e impedir assim a entrada e condensação de água. O resultado final desta série de alterações é apresentado na figura 4.9.

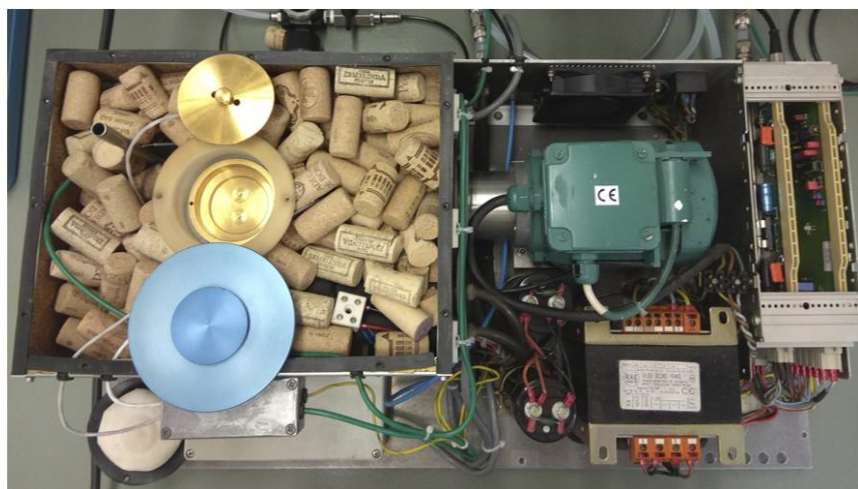


Figura 4.9. Fotografia do aparelho após conclusão das alterações.

4.2. Calibração e teste I

4.2.1. Programa térmico e curvas de potência

Foi decidido que se iria utilizar o método de *steps* isotérmicos e, em primeira instância, a operação do aparelho consistiria em dois modos, denominados “modo superior” e “modo inferior”. As especificações dos modos são apresentadas na tabela 4.1, onde: T_i é a temperatura inicial; T_f é a temperatura final; T_{banho} é a temperatura do banho termostático (fluido térmico “II”); β é a taxa de aquecimento; ΔT_{step} é a variação da temperatura do *step* e t_{step} é a duração do passo isotérmico.

Tabela 4.1. Especificações dos modos de operação “inferior” e “superior”.

Modo	T_i / K	T_f / K	$T_{\text{banho}} / \text{K}$	$\beta / \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\Delta T_{\text{step}} / \text{K}$	$t_{\text{step}} / \text{s}$
Inferior	258,15	298,15	278,15	0,3	10,0	1200
Superior	278,15	338,15	303,15			

A utilização de dois modos de operação permite a realização do estudo de uma amostra num intervalo de temperatura mais alargado, sem ultrapassar as especificações de funcionamento dos componentes termoelétricos usados na bomba de calor. Para além disso, os intervalos escolhidos apresentam uma zona de sobreposição de temperatura, 278,15 a 298,15 K, que torna possível a comparação dos resultados obtidos em cada um dos modos e detetar diferenças entre os dois conjuntos de resultados na zona de sobreposição [3]. Os programas de temperatura de cada um dos modos são apresentados na figura 4.10, onde é destacada a zona de sobreposição de temperatura dos dois modos.

A temperatura do calorímetro (temperatura da cavidade da célula calorimétrica) foi medida num bloco que emulava a célula calorimétrica por uma Pt100 previamente calibrada (figura 4.11). Esta temperatura foi medida nos modos isotérmico e de varrimento e foi correlacionada com a temperatura medida no ponto de controlo. Verificou-se a existência de uma excelente correlação entre as duas temperaturas, o que permitiu o uso da temperatura do ponto de controlo para estimar a temperatura na célula calorimétrica.

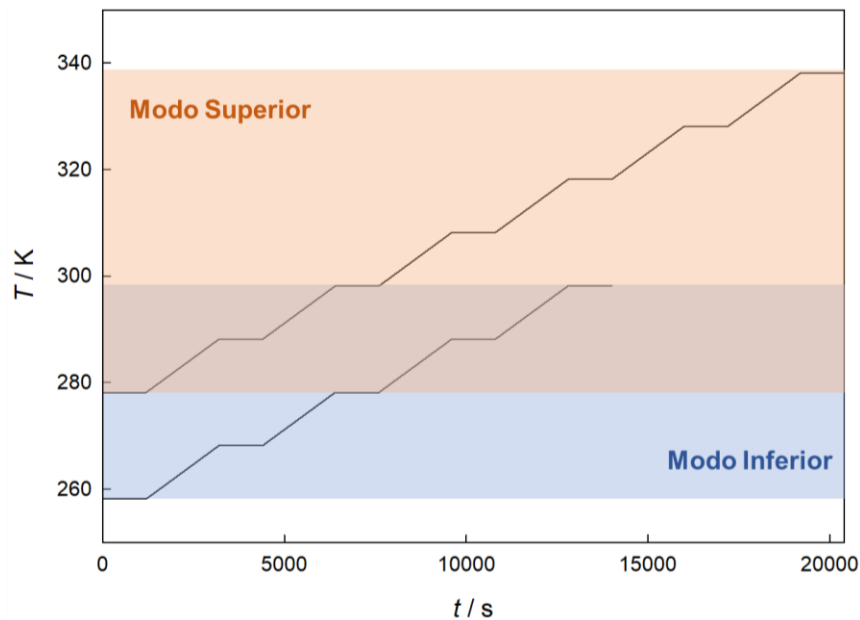


Figura 4.10. Programa de temperatura de cada um dos modos.



Figura 4.11. Bloco emulador da célula calorimétrica e Pt100 utilizada para a calibração de temperatura.

Para verificar se seria possível utilizar o aparelho, e simultaneamente garantir o bom funcionamento dos componentes aquecimento/arrefecimento nos intervalos de temperatura definidos, fizeram-se testes de potência. Nestes realizou-se o programa de temperatura de cada um dos modos e registou-se a potência, representada como a fração da potência máxima, $P(\%)$, debitada pelas placas de Peltier no ponto médio de cada passo isotérmico e dinâmico. A potência produzida pelas placas de Peltier, P , depende do gradiente de

temperatura existente entre o lado quente, T_{quente} , e lado frio, T_{frio} , da capacidade calorífica total do sistema de controlo de temperatura e bloco calorimétrico, C , e da taxa de variação de temperatura, β , como representado na equação 4.1,

$$P = k_1 \cdot (T_{\text{quente}} - T_{\text{frio}}) + k_2 \cdot (C \cdot \beta), \quad (4.1)$$

em que k_1 é uma constante que relaciona a diferença de temperatura entre o lado quente e o lado frio com a potência a ser fornecida e k_2 é uma constante que relaciona a capacidade calorífica total e a taxa de variação de temperatura com a fração da potência a ser fornecida.

Os resultados obtidos com este teste para o modo inferior são apresentados na tabela 4.2 e para o modo superior na tabela 4.3. Os resultados dos testes são também representados graficamente na figura 4.12. Uma fração de potência, $P(\%)$, positiva indica calor a ser fornecido ao fluido térmico “I” (retirado do fluido térmico “II”), enquanto potência negativa indica calor a ser retirado deste (fornecido ao fluido térmico “II”).

Tabela 4.2. Fração da potência, $P(\%)$, debitada no ponto médio de cada passo isotérmico (T_{iso}) e dinâmico (T_{midscan}) para o modo inferior ($T_{\text{banho}} = 278,15 \text{ K}$).

Passo isotérmico		Passo dinâmico	
$T_{\text{iso}} / \text{K}$	$P(\%)$	$T_{\text{midscan}} / \text{K}$	$P(\%)$
258,15	-56,6	263,15	-34,5
268,15	-28,3	273,15	-12,1
278,15	-7,7	283,15	5,5
288,15	9,5	293,15	20,9
298,15	24,4		

Tabela 4.3 Fração da potência, $P(\%)$, debitada no ponto médio de cada passo isotérmico (T_{iso}) e dinâmico ($T_{midscan}$) para o modo superior ($T_{banho} = 303,15$ K).

Passo isotérmico		Passo dinâmico	
T_{iso} / K	$P(\%)$	$T_{midscan} / K$	$P(\%)$
278,15	-53,9	283,15	-34,0
288,15	-29,5	293,15	-14,1
298,15	-10,7	303,15	2,4
308,15	6,8	313,15	18,3
318,15	22,0	323,15	32,8
328,15	36,2	333,15	46,7
338,15	50,1		

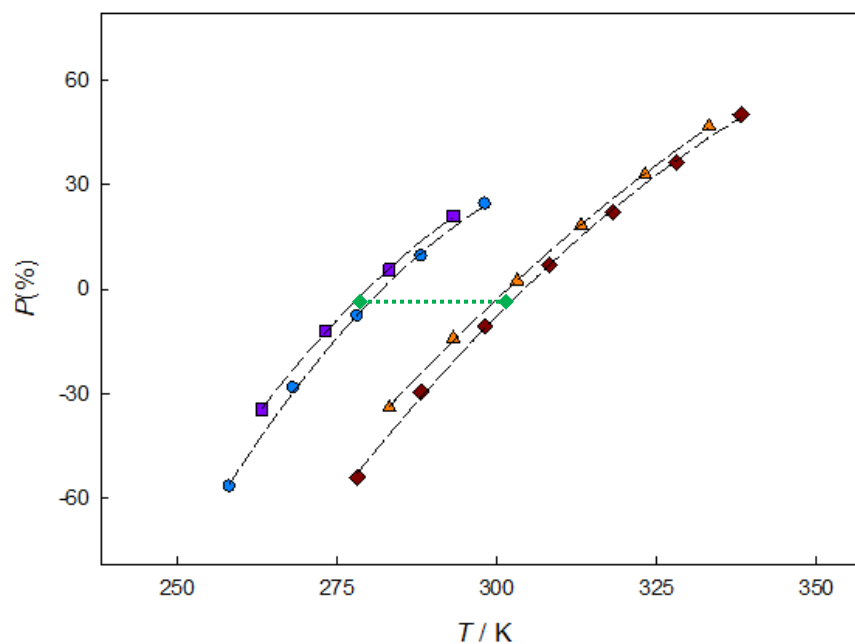


Figura 4.12. Representação gráfica da fração da potência, $P(\%)$, em função da temperatura, T , para cada um dos modos. Modo inferior: Passo Isotérmico (● azul), Passo Dinâmico (■ roxo); Modo superior: Passo Isotérmico (◆ vermelho), Passo Dinâmico (▲ laranja). A linha horizontal a verde marca a diferença de 25 K, que equivale à diferença de temperatura da zona fria (banho exterior) entre os dois modos.

Com estes testes verificou-se que esta estratégia permite realizar varrimentos independentes que cobrem todo o intervalo de temperatura desde 258,15 a 338,15 K. Os varrimentos são realizados sem que a percentagem de potência máxima ultrapasse os 60%, sendo isto importante para evitar danos nos componentes termoelétricos de aquecimento/arrefecimento. É interessante verificar que o deslocamento das curvas entre os dois modos se mantém no intervalo de temperatura e é muito idêntico à diferença de temperatura imposta à zona fria (banho exterior) entre cada um dos modos.

4.2.2. Brancos e calibração

A calibração do calorímetro teve como primeira etapa a realização de ensaios de branco. Tal como indicado na secção 3.3.2, estas experiências têm como objetivo determinar a contribuição que as pequenas assimetrias existentes entre as células de medição, bloco isotérmico, sensores de fluxo de calor e cavidades da célula têm no sinal registado. A figura 4.13 apresenta o termograma de uma experiência de branco.

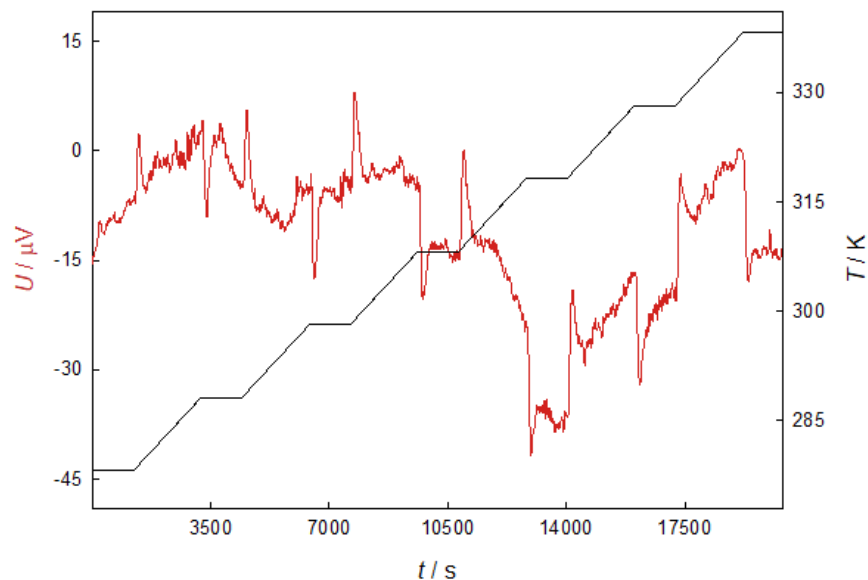


Figura 4.13. Termograma resultante de um dos varrimentos de uma experiência de branco.

Depois da realização dos varrimentos nos dois modos, e integração dos picos resultantes, foi possível representar o gráfico da razão da área do branco pela variação de temperatura do *step* em função da temperatura (figura 4.14). Ao longo de todo este trabalho os picos foram integrados com recurso a um programa de integração automático escrito por um antigo aluno de doutoramento [4]. A utilização deste programa garante que os picos são sempre integrados do mesmo modo, minimizando erros que possam daí surgir.

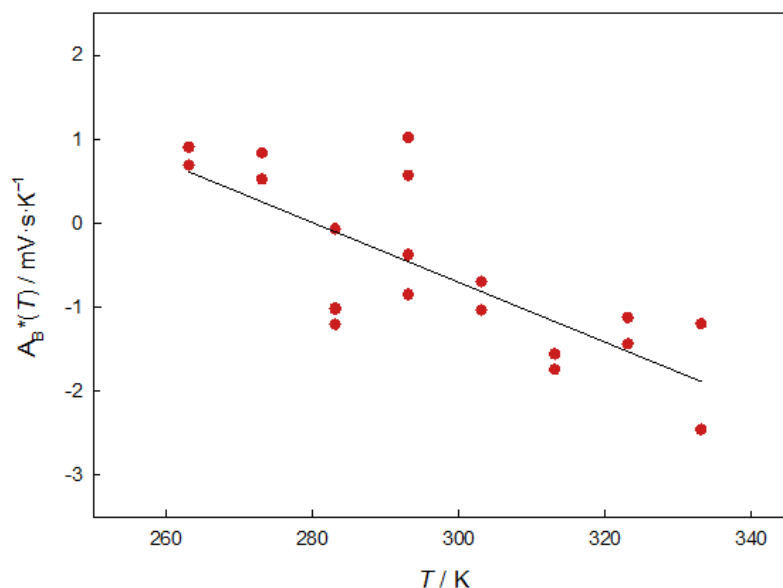


Figura 4.14. Representação gráfica dos valores experimentais médios da razão da área do branco pela variação de temperatura do *step*, $A_B^*(T)$, em função da temperatura, T .

A equação obtida através do ajuste linear dos pontos experimentais foi,

$$A_B^*(T) / (\text{mV}\cdot\text{s}\cdot\text{K}^{-1}) = -3,564 \cdot 10^{-2} \cdot (T / \text{K}) + 9,986 . \quad (4.2)$$

A segunda fase da calibração compreendeu a realização de experiências com uma substância de capacidade calorífica conhecida, de modo a determinar a constante de calibração ou, no caso deste trabalho, o coeficiente de sensibilidade experimental. Para isso foram feitas experiências com um composto padrão, neste caso safira ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, amostra NBS, SRM 720) [5]. A figura 4.15 apresenta o termograma resultante de uma série de varrimentos dessa experiência.

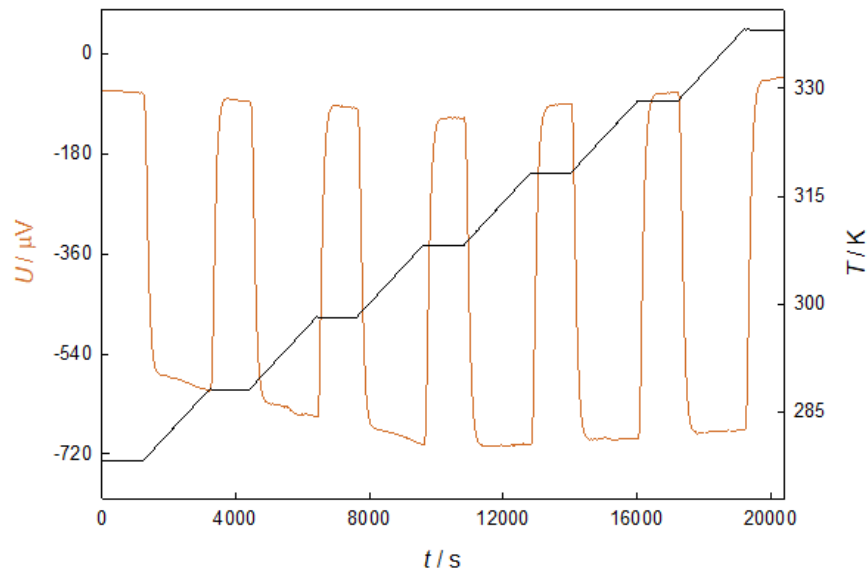


Figura 4.15. Termograma obtido após a realização de um varrimento com calibrante.

A capacidade calorífica molar isobárica padrão da safira, $C_{p,m,saf}^{\circ}$, foi obtida por derivação da equação da variação de entalpia para a mesma substância, presente no certificado do material de referência [5]. Após integração dos picos experimentais obteve-se o valor do coeficiente de sensibilidade para cada temperatura através de,

$$k_{cal}(T) / (W \cdot mV^{-1}) = \frac{m_{saf} \cdot C_{p,m,saf}^{\circ}(T)}{[A_{saf}^{*}(T) - A_B^{*}(T)] \cdot M_{saf}}, \quad (4.3)$$

$$S(T) / (mV \cdot W^{-1}) = \frac{1}{k_{cal}(T)}. \quad (4.4)$$

Em que m_{saf} (g) é a massa de safira utilizada na experiência de calibração, $C_{p,m,saf}^{\circ}(T)$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) é a capacidade calorífica molar padrão da safira à temperatura média do passo dinâmico e $A_{saf}^{*}(T)$ ($mV \cdot s \cdot K^{-1}$) é a razão entre a área do pico e a variação de temperatura do *step*, resultante da transferência de calor para a amostra. $A_B(T)$ ($mV \cdot s \cdot K^{-1}$), é a área correspondente ao branco, e é obtida através da equação 4.2. Os resultados para ambos os modos são representados graficamente, em função da temperatura, na figura 4.16.

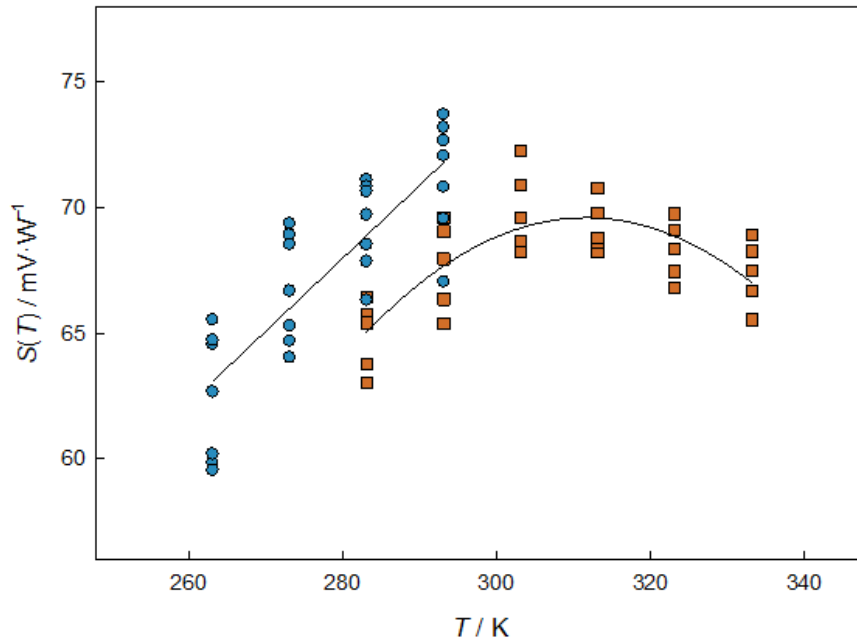


Figura 4.16. Representação gráfica do coeficiente de sensibilidade, $S(T)$, em função da temperatura, T , nos modos inferior (● azul) e superior (■ laranja). As linhas representam os ajustes realizados.

Ao analisar a representação gráfica notou-se uma diferença entre os valores obtidos para o coeficiente de sensibilidade no modo inferior e no modo superior, portanto, foram realizados ajustes independentes para cada um dos modos. O ajuste linear dos dados obtidos no modo inferior em função da temperatura (em Kelvin) é descrito pela seguinte equação:

$$S(T) / (\text{mV} \cdot \text{W}^{-1}) = 2,9077 \cdot 10^{-1} \cdot T - 14,879. \quad (4.5)$$

Para o modo superior realizou-se um ajuste quadrático, obtendo-se a seguinte equação:

$$S(T) / (\text{mV} \cdot \text{W}^{-1}) = -5,5992 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 3,4901 \cdot T - 4,7425 \cdot 10^2. \quad (4.6)$$

4.2.3. Composto de teste

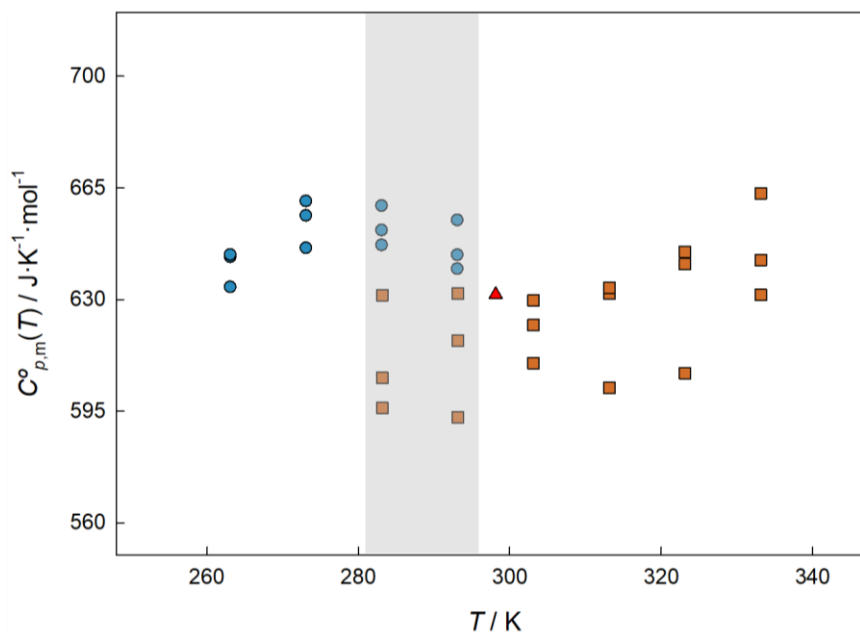
De modo a testar a precisão e exatidão do calorímetro realizaram-se experiências com o líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)amida de 1-hexil-3-metilimidazólio,

[C₆C₁im][NTf₂]. Este composto foi indicado, pela IUPAC, como substância de referência para a medição de propriedades termodinâmicas e termofísicas de líquidos iónicos [6]. A capacidade calorífica molar padrão da amostra ($C_{p,m,s}^{\circ}(T)$) é calculada através da seguinte equação:

$$C_{p,m,s}^{\circ}(T) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = \frac{A_s^*(T) - A_B^*(T)}{S(T)} \cdot \frac{M_s}{m_s}, \quad (4.7)$$

em que $A_s^*(T)$ ($\text{mV}\cdot\text{s}\cdot\text{K}^{-1}$) é razão da área integrada, relativa ao varrimento com amostra, dividida pela variação da temperatura do *step*, $A_B^*(T)$ ($\text{mV}\cdot\text{s}\cdot\text{K}^{-1}$) é a área do branco (obtida através da equação 4.2), $S(T)$ ($\text{W}\cdot\text{mV}^{-1}$) é o coeficiente de sensibilidade, m_s (g) é a massa de amostra e M_s ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a massa molar da amostra.

A representação gráfica da capacidade calorífica molar isobárica padrão ($C_{p,m}^{\circ}(T)$) do [C₆C₁im][NTf₂] em função da temperatura é apresentada na figura 4.17.



Também aqui se detetou incoerência dos resultados obtidos no modo inferior em relação aos obtidos no modo superior. Isto refletiu-se numa considerável dispersão de resultados, especialmente na zona de sobreposição dos modos (sombreada na figura 4.17). Para além disso, a pouca resolução na dependência da capacidade calorífica molar com a temperatura levou a considerar que o calorímetro não estivesse apto a realizar medições de capacidade calorífica em função da temperatura.

Além da incoerência dos resultados entre os dois modos, a análise dos termogramas evidenciou que a linha de base apresentava forma em “V” nos dois modos, com uma significativa variação do nível de sinal de linha de base, tal como é apresentado na figura 4.18.

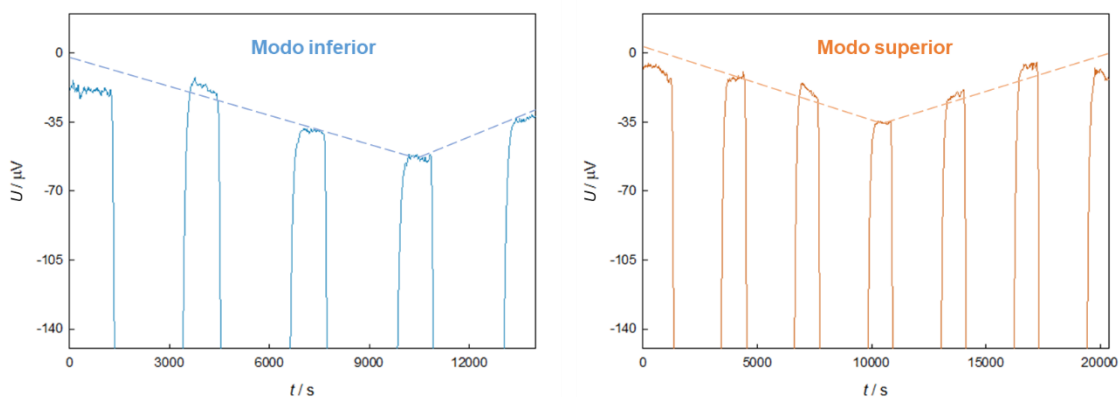


Figura 4.18. Formato em “V” na linha de base em ambos os modos. As linhas tracejadas são apenas guias visuais.

A separação entre os dados obtidos nos diferentes modos, levou a colocar a hipótese de que este comportamento poderia surgir devido a mau isolamento do bloco calorimétrico. O deficiente isolamento térmico poderia condicionar o nível do sinal da linha de base, e em especial criar uma dependência desse sinal com a temperatura da vizinhança.

Com esta hipótese em mente procedeu-se à execução de alterações, nomeadamente com vista a melhoria do isolamento exterior do bloco calorimétrico.

4.2.3.1. Isolamento do bloco calorimétrico

O bloco calorimétrico possui uma câmara de circulação externa (legendada como E na figura 4.2) que se encontrava desativada pelo fabricante. Na tentativa de melhorar o isolamento térmico do bloco calorimétrico, procedeu-se à reativação desta câmara de termostatização.

Para além da reativação da câmara de circulação externa, o bloco calorimétrico foi revestido com folha de aglomerado de cortiça (5 mm de espessura). A figura 4.19 representa esquematicamente as alterações descritas.

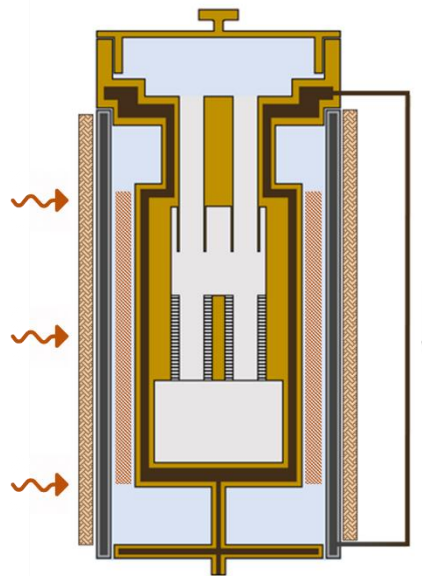


Figura 4.19. Esquema representativo das alterações realizadas ao isolamento do bloco calorimétrico.

Com estas alterações, pretendeu-se minimizar o efeito que a temperatura da vizinhança do bloco calorimétrico teria sobre o bloco isotérmico. A folha de aglomerado de cortiça reduz as trocas de calor entre a vizinhança e a câmara de circulação externa (representadas na figura 4.19 pelas setas onduladas), enquanto a termostatização da câmara de circulação externa reduz as trocas de calor que esta realiza com o bloco isotérmico (representadas na figura 4.19 pelo sombreamento), fazendo com que o efeito da oscilação da temperatura no interior da caixa do calorímetro, ou a diferença de temperatura desta em relação ao bloco isotérmico seja reduzido.

4.3. Calibração e teste II

Depois de efetuadas as alterações descritas na secção 4.2.4, realizaram-se novas experiências de calibração, com safira ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). A análise dos dados obtidos no modo superior indicou que o comportamento anormal em forma de “V” se mantinha e assim foi abandonada a hipótese de que a origem do problema resultava de uma deficiência no isolamento térmico do calorímetro. Com base na análise sistemática dos resultados experimentais foi observado que as curvas do coeficiente de sensibilidade em função da temperatura $S(T)$, obtidas para diferentes varrimentos apresentavam uma forma semelhante, mas que estas curvas se distribuíam numa banda. A representação gráfica das curvas de sensibilidade é apresentada na figura 4.20. Num caso normal, seria esperado que os valores se apresentassem distribuídos aleatoriamente (num determinado intervalo) para cada temperatura, não mantendo a forma da curva ao longo da temperatura para diferentes séries de experiências. Isto indicou que algum fator estaria a afetar os valores de coeficiente de sensibilidade obtidos.

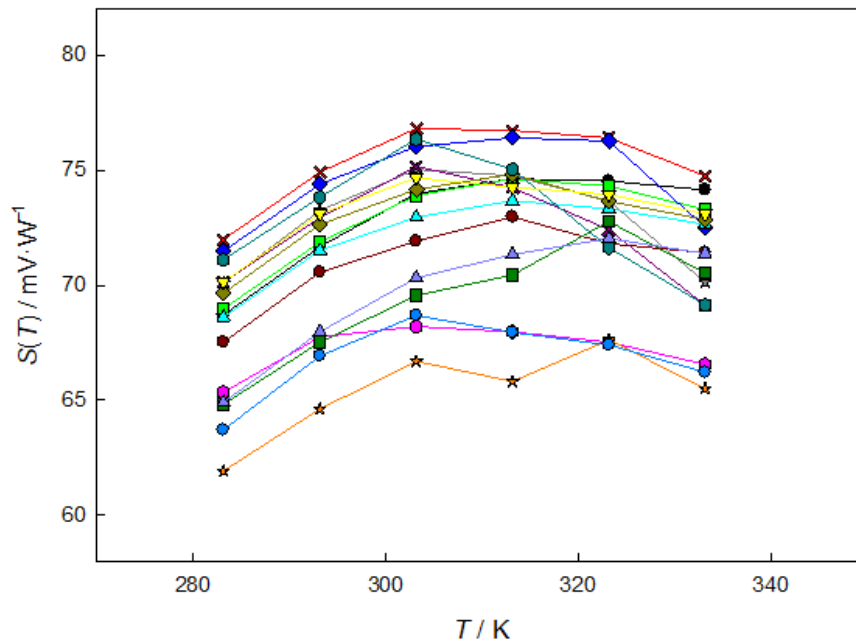


Figura 4.20. Representação gráfica do coeficiente de sensibilidade, $S(T)$, em função da temperatura, T , para 16 experiências consecutivas.

Durante uma avaliação dos resultados detetou-se a existência um padrão: dependendo da forma da linha de base os valores de coeficiente de sensibilidade poderiam ser maiores ou menores que o valor médio. Nos varrimentos em que se encontrava uma deformação mais pronunciada da linha de base calculavam-se valores de S mais elevados do que para varrimentos em que a linha de base não apresentava uma variação tão evidente. Posto isto, decidiu-se verificar se existia de algum tipo de correlação entre a posição média da linha de base e o coeficiente de sensibilidade calculado. Para isso, traçou-se o gráfico de S em função da média dos fluxos de calor dos passos isotérmicos antes e após o passo dinâmico ($\langle\phi\rangle$). Esta representação (figura 4.21) permitiu observar a existência de uma relação entre a posição da linha de base e o valor do coeficiente de sensibilidade.

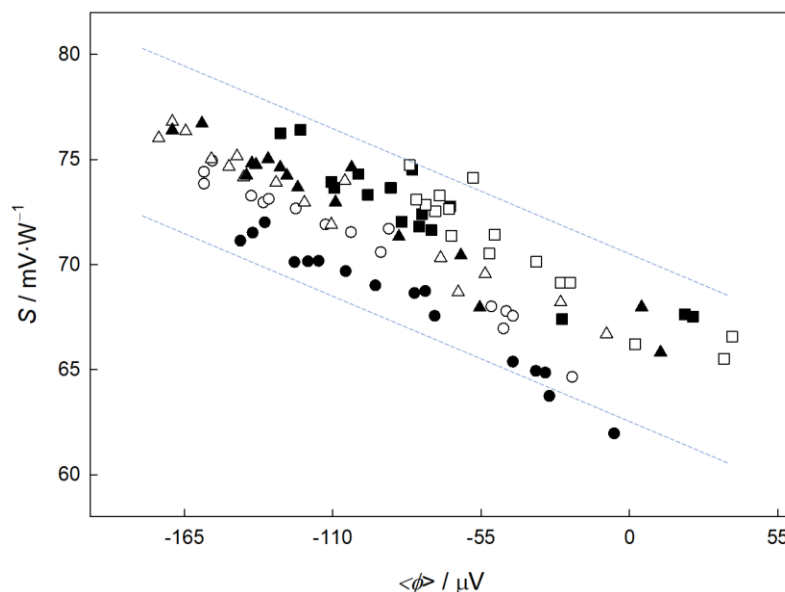


Figura 4.21. Dependência do coeficiente de sensibilidade, S , com a posição média da linha de base, $\langle\phi\rangle$, para diferentes temperaturas. $T = 283,15\text{ K}$ (●), $293,15\text{ K}$ (○), $303,15\text{ K}$ (△), $313,15\text{ K}$ (▲), $323,15\text{ K}$ (■) e $333,15\text{ K}$ (□).

Para além disto, fizeram-se também experiências a temperatura constante ($T = 298,15\text{ K}$) durante 24h, em que se registou o fluxo de calor, de modo a verificar como evoluía a linha de base ao longo do tempo. A realização de duas experiências consecutivas permitiu verificar que a linha de base não era reprodutível e apresentava muito pouca estabilidade no intervalo de tempo da experiência (figura 4.22).

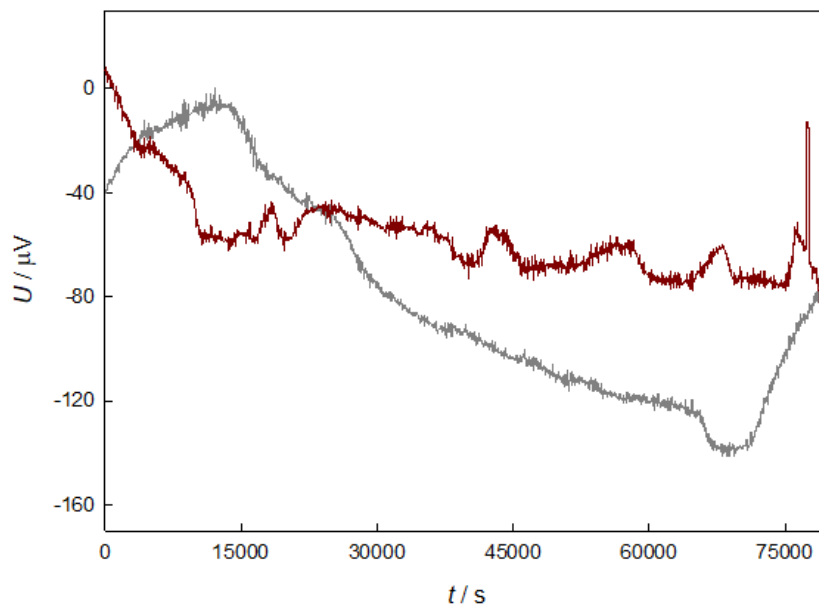


Figura 4.22. Linhas de base obtidas com experiências isotérmicas ($T = 298,15$ K) consecutivas, com duração de 24h.

Estas observações indicaram a potencial presença de uma interferência no condicionamento do sinal calorimétrico. Neste aparelho o sinal calorimétrico é gerado nas termopilhas, em série, e o sinal de referência é subtraído num módulo colocado no exterior da caixa do calorímetro. O sinal diferencial é amplificado, com um ganho de 1000, num pré-amplificador e só depois digitalizado num conversor analógico-digital incorporado no controlador CS 32, que se verificou ter uma resolução de 24 bit.

Para verificar esta hipótese, mediu-se o sinal calorimétrico em vários locais para estes poderem ser comparados. Esta medição foi feita com um multímetro Keysight (modelo 34461A) de 6 ½ dígitos.

Foi verificado que o sinal medido após o amplificador era igual ao indicado no computador, excluindo a hipótese de que a interferência estivesse presente entre estes dois locais, e ficando fora de questão a possível avaria do controlador CS 32. No entanto, o sinal medido após o módulo que realiza a subtração de sinais apresentava uma muito maior estabilidade do que o sinal medido após o pré-amplificador. Com isto, concluiu-se que existia uma interferência e estava presente no pré-amplificador de sinal, e como tal foi feita uma adaptação à instrumentação original de forma a incorporar no circuito de pré-amplificação um novo pré-amplificador (desenhado e construído no Thermochemistry Laboratory of Lund University). O novo pré-amplificador foi ajustado para um ganho idêntico

(1000x) e com uma saída de sinal compatível com o conversor analógico-digital incorporado no controlador CS 32.

Após esta alteração procedeu-se à calibração, com safira, que permitiu avaliar o impacto da substituição do amplificador na qualidade dos resultados. Adicionalmente, foi aumentada a duração do passo isotérmico, de 1200 s para 2400 s, para garantir que o equilíbrio térmico é atingido. Também se alterou a temperatura do banho termostático de 303,15 K (30 °C) para 298,15 K (25 °C), por se encontrar demasiado próxima da temperatura de segurança do termostato, que em algumas situações provocava a interrupção da experiência devido ao sobreaquecimento do lado frio da bomba de calor. Na figura 4.23 apresenta-se o termograma obtido para esta experiência, e um termograma obtido para uma experiência de calibração anterior à substituição do pré-amplificador.

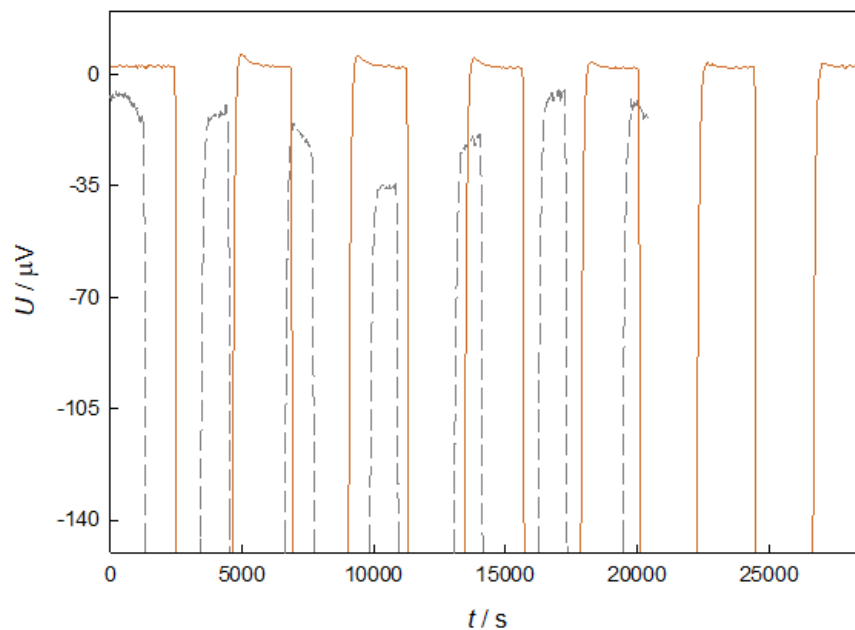


Figura 4.23. Termogramas de experiências com calibrante antes (linha tracejada cinza) e após a substituição do amplificador (linha sólida laranja).

A substituição do amplificador conduziu a uma melhoria muito significativa na estabilidade e resolução da linha de base. Isto foi tornado ainda mais evidente quando se realizou uma experiência a temperatura constante durante 24 h, a fim de comparar com as duas realizadas anteriormente. Esta comparação é apresentada na figura 4.24.

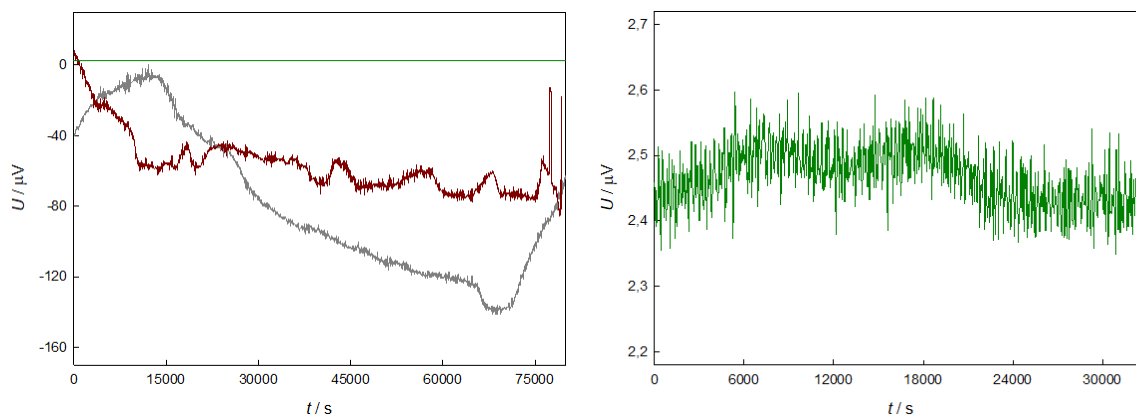


Figura 4.24. Experiências com duração de 24h ($T = 298,15$ K) realizadas antes (vermelha e cinza) e depois (verde) da substituição do amplificador (esquerda). Ampliação do eixo do fluxo de calor, ϕ , para a experiência realizada depois da substituição do amplificador (direita).

4.4. Calibração e teste III

Depois de efetuadas as alterações, e em especial depois da alteração/substituição da instrumentação relativa à pré-amplificação do sinal calorimétrico, foi efetuada uma nova série de experiências de branco, calibração e testagem do calorímetro.

4.4.1. Brancos

Tal como na experiência de teste, as experiências de branco (figura 4.25) também revelaram uma alteração significativa na qualidade dos resultados, consequente da melhoria da razão sinal-ruído e da maior estabilidade de linha de base.

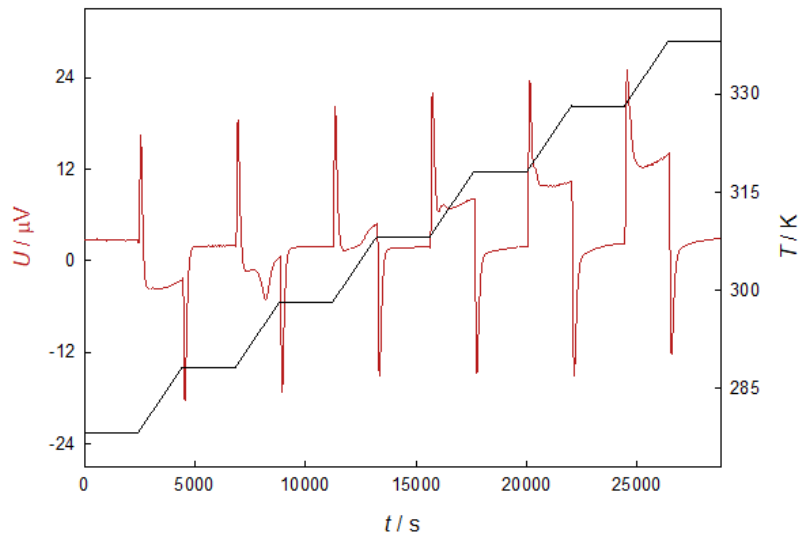


Figura 4.25. Termograma de uma experiência de branco após a substituição do amplificador.

O pico endotérmico visível no segundo passo dinâmico ocorre devido à existência de uma transição de fase sólido-sólido do *Teflon* [7, 8] (material utilizado como vedante nas tampas das células calorimétricas. Este material de vedação foi, posteriormente, substituído por *o-rings* de *Viton*). Na figura 4.26 são apresentados os valores experimentais médios da razão da área do branco pela variação de temperatura do *step*, em função da temperatura, para uma experiência de branco.

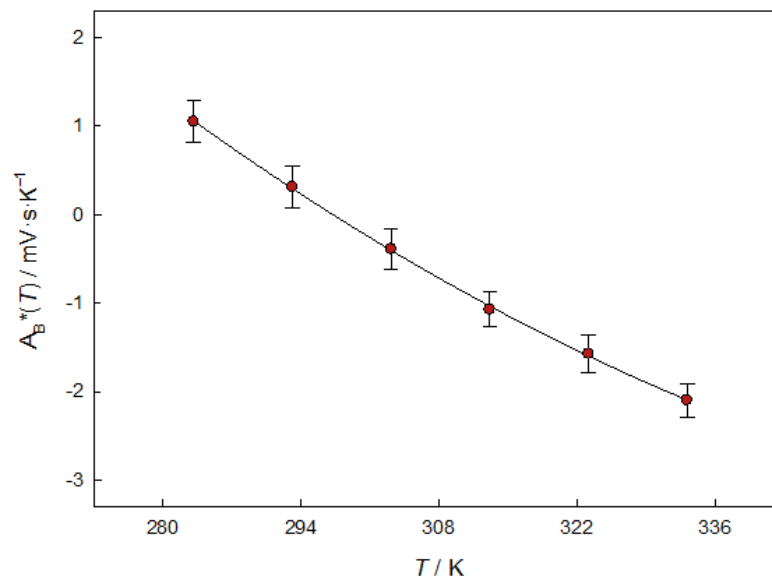


Figura 4.26. Representação gráfica dos valores experimentais médios da razão da área do branco pela variação de temperatura do *step*, $A_B^*(T)$, em função da temperatura, T . (Experiência 01).

Ao longo do trabalho experimental as experiências de branco foram repetidas periodicamente de modo a confirmar que, após algumas experiências com amostra, a contribuição do branco se mantinha estável. No caso de se realizar alguma alteração nas células calorimétricas, como por exemplo a troca de *o-rings*, ou no caso de uma limpeza das cavidades de inserção da célula, eram realizadas novas experiências de branco. Os dados obtidos após essas alterações, produziam um novo ajuste, que era o utilizado nas experiências realizadas dali em diante. Os valores experimentais dos brancos foram ajustados a funções polinomiais de ordem um ou dois consoante o caso que produzisse o melhor ajuste (equação 4.8),

$$A_B^*(T) / (\text{mV}\cdot\text{s}\cdot\text{K}^{-1}) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 . \quad (4.8)$$

Os dados relativos aos ajustes dos valores experimentais obtidos nas diferentes experiências são indicados na tabela 4.4.

Como medida da qualidade do ajuste foi calculado o desvio padrão dos residuais, σ_{fit} , para os diferentes ajustes, através da seguinte expressão:

$$\sigma_{fit} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (y - y_{fit})^2}{(n - m)}} , \quad (4.9)$$

em que y é o valor associado ao ponto experimental, y_{fit} o valor produzido pela equação de ajuste (para a mesma ordenada do ponto experimental), n é o número de pontos experimentais utilizados no ajuste e m o número de parâmetros determinados pelo ajuste (2 para ajuste linear e 3 para ajuste quadrático).

Tabela 4.4. Parâmetros de ajuste correspondentes às diferentes experiências de branco, ordenados cronologicamente.

Código da experiência	$a_0 / \text{mV} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$	$a_1 (\cdot 10^2) / \text{mV} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-2}$	$a_2 (\cdot 10^4) / \text{mV} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-3}$	$\sigma_{\text{fit}} / \text{mV} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$
01	50,472	-26,921	3,3446	0,25
02	53,368	-29,226	3,8299	0,27
03	19,251	-6,603	-	0,10
04	37,166	-18,329	1,8254	0,06
05	59,524	-33,370	4,3331	0,19

4.4.2. Calibrante

Realizaram-se experiências com safira, para determinar o coeficiente de sensibilidade e a dependência deste com a temperatura, após a alteração do amplificador. Os valores calculados para o coeficiente de sensibilidade, numa das experiências (média dos valores obtidos para os diferentes varrimentos), estão representados graficamente na figura 4.27 em função da temperatura.

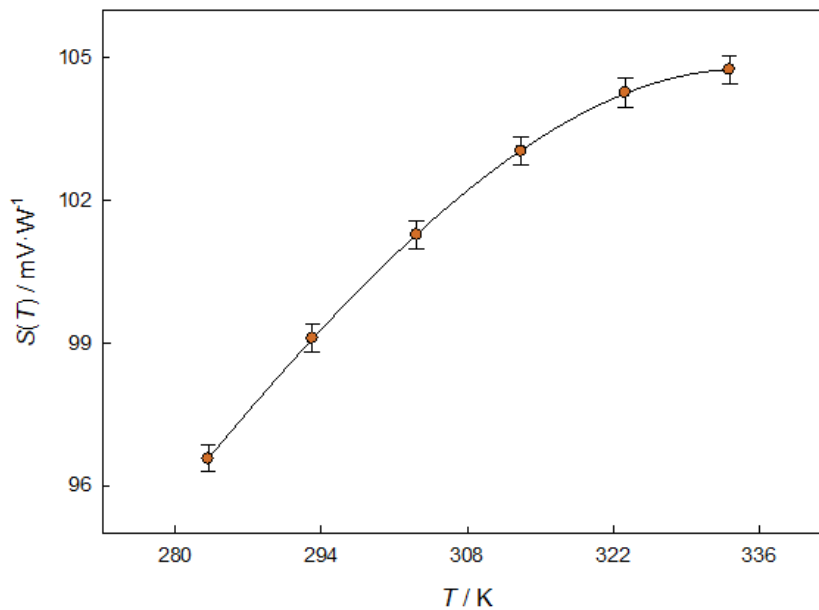


Figura 4.27. Representação gráfica do coeficiente de sensibilidade, $S(T)$, em função da temperatura, T , após substituição do sistema de pré-amplificação (Experiência 01).

No sentido de comparar os resultados obtidos antes e depois da substituição do sistema de pré-amplificação, foi calculado o desvio relativo em percentagem, $\delta(\%)$, de cada um dos pontos experimentais em relação ao ajuste realizado. Este valor é calculado através da seguinte expressão:

$$\delta(\%) = \frac{y - y_{fit}}{y_{fit}} \cdot 100 . \quad (4.10)$$

Em que y é o valor experimental obtido para uma temperatura T e y_{fit} é o valor obtido através da equação de ajuste, para a mesma temperatura. No caso dos resultados obtidos com o antigo amplificador o desvio relativo apresenta valores de $\pm 4\%$. Já para os resultados obtidos com o novo pré-amplificador, este apresenta valores de $\pm 0,2\%$.

4.4.2.1. Influência temporal no coeficiente de sensibilidade

A realização de experiências de calibração regulares, para controlo do coeficiente de sensibilidade, revelou a existência de uma dependência deste com o tempo, mais especificamente com o número de ciclos de temperatura realizados (figura 4.28).

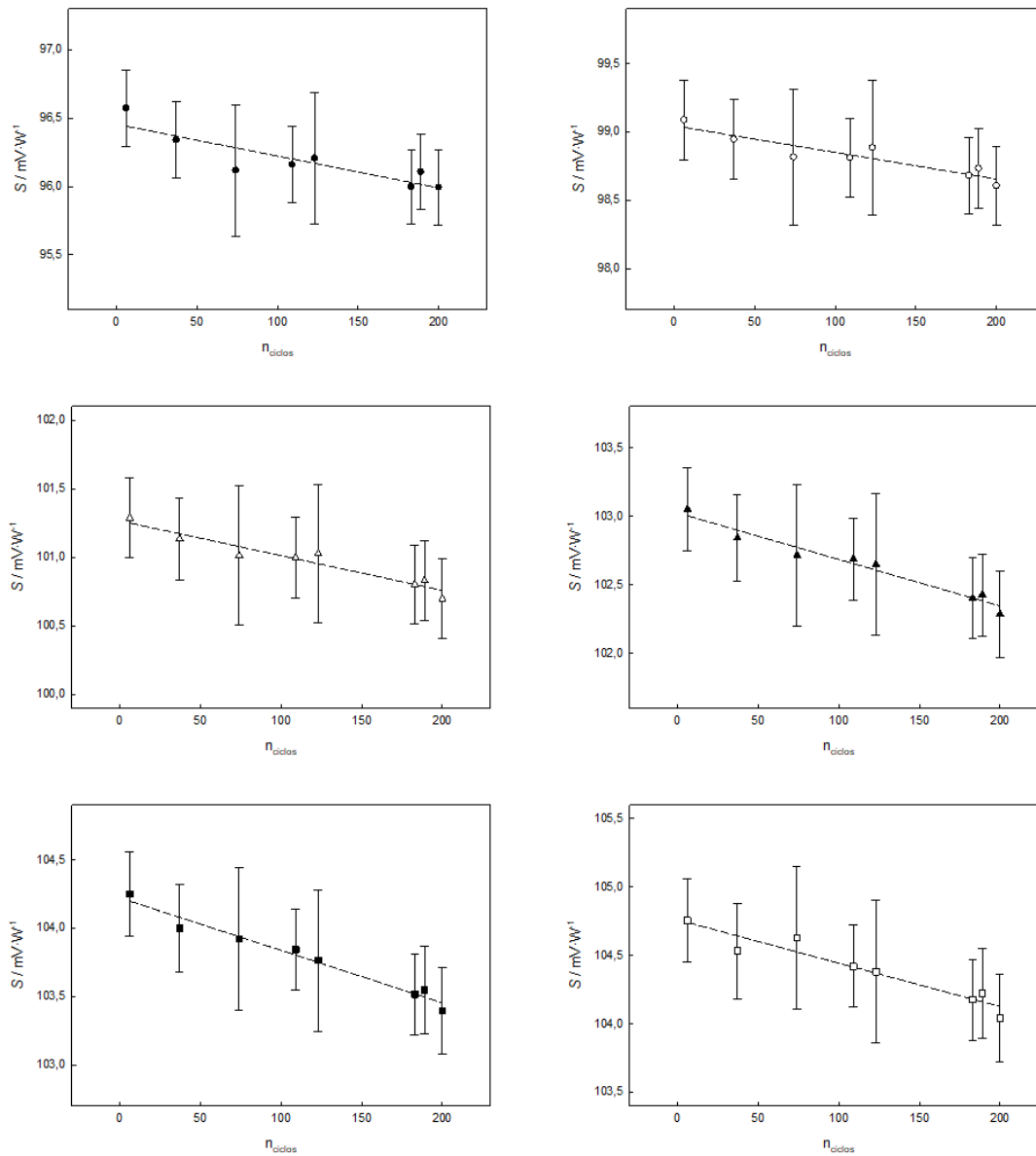


Figura 4.28. Dependência do coeficiente de sensibilidade, S , com o número de ciclos realizados, n_{ciclos} . $T = 283,15 \text{ K}$ (●), $293,15 \text{ K}$ (○), $303,15 \text{ K}$ (△), $313,15 \text{ K}$ (▲), $323,15 \text{ K}$ (■) e $333,15 \text{ K}$ (□).

Apesar de aparentar ser pouco significativa (quando apenas considerados os erros individuais), a análise diferencial (considerando que existem erros comuns aos vários pontos, como por exemplo a incerteza da capacidade calorífica do calibrante e a incerteza da temperatura) permite concluir que esta pequena, mas consistente diminuição do coeficiente de sensibilidade ao longo do número de ciclos de temperatura é significativa.

Tabela 4.5. Taxa de decaimento do coeficiente de sensibilidade (dS), por ciclo de temperatura realizado.

T / K	$dS / mV \cdot W^{-1} \cdot n_{\text{ciclos}}^{-1}$
283,15	-0,0023
293,15	-0,0019
303,15	-0,0025
313,15	-0,0024
323,15	-0,0038
333,15	-0,0032

Esta dependência do coeficiente de sensibilidade com o número de ciclos realizados ao longo do tempo foi possível detetar dada a elevada estabilidade e resolução do sistema calorimétrico, obtida depois das alterações efetuadas.

A existência de uma pequena dependência do coeficiente de sensibilidade com o número de ciclos realizados poderá estar associada a uma degradação/envelhecimento térmico dos materiais que compõem o sensor de fluxo de calor, resultante da realização de ciclos de temperatura [9]. Posto isto, optou-se pela realização de experiências periódicas com calibrante, de modo a garantir que o coeficiente de sensibilidade utilizado era o mais adequado. Dada a pequena dependência do coeficiente de sensibilidade com o número de ciclos realizados (inferior a 0,03% por cada 10 ciclos), considerou-se que esta era desprezável durante a realização de experiências com calibrante e brancos. Dada a pequena contribuição dos brancos, a influência da variação do coeficiente de sensibilidade nesta não foi considerada significativa. Os pontos experimentais foram ajustados a um polinómio de terceira ordem com a temperatura (em Kelvin), de acordo com a seguinte expressão:

$$S(T) / (mV \cdot W^{-1}) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 . \quad (4.11)$$

Os parâmetros de ajuste para as experiências com calibrante e respetivos códigos de experiência são apresentados na tabela 4.6.

No caso das experiências de calibração, como medida da qualidade do ajuste calculou-se o desvio padrão relativo dos residuais ($\sigma_{r,fit}$). Este é calculado como,

$$\sigma_{r,fit} (\%) = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left(\frac{y - y_{fit}}{y_{fit}}\right)^2}{(n - m)}} \cdot 100. \quad (4.12)$$

em que y é o valor associado ao ponto experimental, y_{fit} o valor produzido pela equação de ajuste (para a mesma ordenada do ponto experimental), n é o número de pontos experimentais utilizados no ajuste e m o número de parâmetros determinados pelo ajuste (2 para ajuste linear, 3 para ajuste quadrático e 4 para ajuste cúbico).

Tabela 4.6. Parâmetros de ajuste correspondentes às diferentes experiências de calibração, ordenados cronologicamente.

Código da experiência	$a_0 / \text{mV}\cdot\text{W}^{-1}$	$a_1 / \text{mV}\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$a_2 (\cdot 10^2) / \text{mV}\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$	$a_3 (\cdot 10^5) / \text{mV}\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{K}^{-3}$	$\sigma_{r,fit} (\%)$
01	391,6866	-4,007519	1,629386	-2,05628	0,07
02	135,7202	-1,466464	0,789936	-1,13418	0,16
03	-188,6519	1,722316	-0,255027	0,00687	0,04
04	-8,1399	-0,064583	0,334672	-0,64197	0,18
05	-251,6904	2,324941	-0,444490	0,20243	0,03
06	-355,1110	3,349035	-0,782439	0,57328	0,05
07	-314,0217	2,976605	-0,670303	0,46125	0,09
08	-277,7842	2,618081	-0,552334	0,33168	0,09

4.4.3. Constante de tempo

De modo a obter uma mais completa caracterização do calorímetro foi também medida e avaliada a sua constante de tempo. Para isso foram realizadas perturbações no sinal calorimétrico produzindo um sinal exotérmico (ou endotérmico).

Foram realizadas três perturbações para cada um dos *steps* de temperatura (apenas para $T \geq 298,15$ K), tornando possível averiguar se existia alguma dependência da constante de tempo com a temperatura.

De modo a determinar a constante de tempo considerou-se o retorno do sinal calorimétrico à linha de base como um decaimento exponencial, descrito pelas equações 4.13 e 4.14:

$$\phi = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4.13)$$

$$\ln\phi = -\frac{1}{\tau} \cdot t + \ln A. \quad (4.14)$$

As constantes de tempo determinadas para as várias temperaturas são apresentadas na tabela 4.7 e representadas graficamente na figura 4.29.

Tabela 4.7. Constantes de tempo, τ , a diferentes temperaturas, T .

T / K	$\tau / \text{s}^{\text{a}}$
298,15	41,9 ± 0,2
308,15	42,6 ± 0,2
318,15	43,2 ± 0,2
328,15	44,2 ± 0,2
338,15	44,9 ± 0,2

a) Média das constantes de tempo determinadas para cada uma das perturbações.

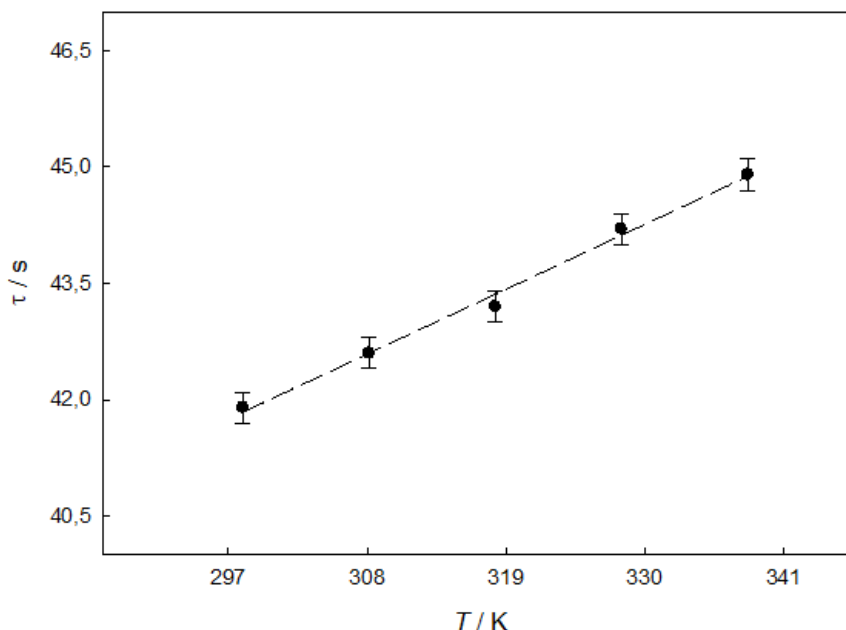


Figura 4.29. Representação gráfica da constante de tempo, τ , em função da temperatura, T .

Como é possível observar na representação gráfica da figura 4.29, a constante de tempo cresce proporcionalmente com a temperatura. Este resultado coincide com o esperado uma vez que, através da equação 3.7 se verifica que a constante de tempo está diretamente relacionada com a capacidade calorífica do sistema (atendendo a que o efeito relativo da variação da condutividade térmica da termopilha com a temperatura é inferior ao da capacidade calorífica).

4.4.4. Teste de funcionamento

Posteriormente à calibração o calorímetro foi testado com compostos padrão e outras substâncias de modo a avaliar a sua precisão e exatidão. Para isso, foram realizadas experiências com ácido benzóico (amostra SRM 39j), antraceno e com os líquidos iónicos $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$. Nas seguintes secções, 4.4.4.1 a 4.4.4.4, apresentam-se os resultados obtidos nestes testes, bem como uma avaliação dos mesmos e comparação com valores selecionados da literatura.

A fim de avaliar a exatidão e resolução do calorímetro, na determinação da dependência da capacidade calorífica com a temperatura, calcularam-se os desvios dos

pontos experimentais reportados na literatura em relação ao ajuste linear dos pontos experimentais obtidos neste trabalho. Estes desvios, foram calculados através da seguinte expressão:

$$\delta (\%)(T) = \frac{C_{p,m,lit}^{\circ}(T) - C_{p,m,fit}^{\circ}(T)}{C_{p,m,fit}^{\circ}(T)} \cdot 100 , \quad (4.15)$$

em que $C_{p,m,lit}^{\circ}(T)$ é um valor de capacidade calorífica molar, para uma determinada temperatura, selecionado da literatura e $C_{p,m,fit}^{\circ}(T)$ é o valor calculado, para a mesma temperatura, através do ajuste dos pontos experimentais deste trabalho.

Em todos os casos, considerou-se uma dependência linear da capacidade calorífica molar padrão com a temperatura, descrita pela seguinte equação:

$$C_{p,m,fit}^{\circ}(T) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = a_0 + a_1 \cdot (T / \text{K}) . \quad (4.16)$$

Como medida da qualidade dos ajustes foi calculado o desvio padrão relativo dos residuais ($\sigma_{r,fit}$), através da equação 4.12.

4.4.4.1. Ácido benzóico

Na tabela 4.8 são apresentados os valores de $C_{p,m}^{\circ}$ obtidos experimentalmente para o ácido benzóico cristalino [10], e ainda valores selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^{\circ}$) para o composto em causa, à temperatura de 298,15 K.

Tabela 4.8. Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^{\circ}$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^{\circ}$) para o ácido benzóico cristalino, a $T = 298,15$ K.

Composto	$C_{p,m,exp}^{\circ} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m,lit}^{\circ} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ácido benzóico	146,9 ± 0,6	146,81 ± 0,07 ^{a)}
		146,798 ± 0,073 ^{b)}
		147,149 ± 0,294 ^{c)}

a) Furuwaka *et al.* [11] (Valor para 298,16 K); b) Sorai *et al.* [12] (Valor obtido através do ajuste linear dos pontos correspondentes ao intervalo de temperatura de 278,506 a 304,735 K); c) Moryia *et al.* [13] (Valor obtido através do ajuste linear dos pontos correspondentes ao intervalo de temperatura de 262,82 a 338,02 K)

A capacidade calorífica molar determinada neste trabalho, para 298,15 K, demonstra excelente concordância com os valores selecionados da literatura, especialmente com aqueles determinados por Furuwaka *et al.* [11] e por Sorai *et al.* [12].

Os parâmetros de ajuste dos pontos experimentais são apresentados na tabela 4.9 e a figura 4.30 representa os valores dos desvios de valores da literatura em relação ao ajuste obtido neste trabalho, em função da temperatura.

Tabela 4.9. Parâmetros do ajuste linear dos pontos experimentais relativos ao ácido benzóico.

$a_0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$a_1 / \text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma_{r,fit}$ (%)
10,6 ± 1,7	0,457 ± 0,005	0,21

Tabela 4.10. Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^{\circ}$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^{\circ}$) para o antraceno cristalino, a $T = 298,15$ K.

Composto	$C_{p,m,exp}^{\circ} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m,lit}^{\circ} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Antraceno	210,2 ± 0,9	210,50 ± 0,21 ^{a)}
		211,7 ± 2,5 ^{b)}

A capacidade calorífica molar padrão ($T = 298,15$ K) calculada para o antraceno, demonstra boa concordância quando comparada com os valores determinados por Goursot *et al.* [14] e por Radomska *et al.* [15]. A tabela 4.11 contém os parâmetros que descrevem o ajuste linear dos pontos experimentais obtidos na experiência de teste com antraceno. O gráfico dos desvios, em percentagem, é apresentado na figura 4.31.

Tabela 4.11. Parâmetros do ajuste linear dos pontos experimentais relativos ao antraceno.

$a_0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$a_1 / \text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma_{r,fit}$ (%)
-11,0 ± 3,3	0,742 ± 0,011	0,47

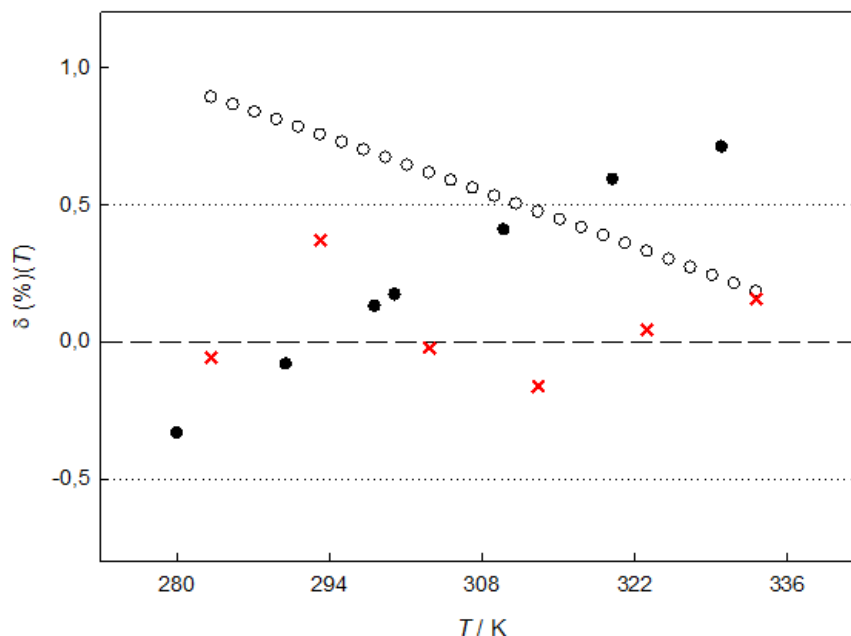


Figura 4.31. Representação gráfica dos desvios em percentagem, δ (%)(T), em função da temperatura, T , para o teste com antraceno cristalino. Goursot *et al.* [14] (●) e Radomska *et al.* [15] (○). As cruzeiros vermelhas (×) representam o desvio dos pontos médios experimentais deste trabalho ao ajuste. As linhas a pontilhado (.....) representam $\pm 0,5$ %.

Pela análise da figura acima apresentada verifica-se que a dependência da capacidade calorífica molar com a temperatura determinada por Goursot *et al.* [14] é maior, e a determinada por Radomska *et al.* [15] menor, que aquela obtida através do ajuste dos pontos experimentais deste trabalho, sendo esta próxima da média desses dois conjuntos de dados. Tendo em conta que os desvios dos dados reportados por Goursot *et al.* [14] se encontram, na sua maioria, compreendidos entre $\pm 0,5$ % e a incerteza dos resultados apresentados por Radomska *et al.* [15] ($> 1\%$), os resultados obtidos neste teste podem ser considerados satisfatórios.

4.4.4.3. Bistriflimida de 1-hexil-3-metilimidazólio [C₆C₁im][NTf₂]

A capacidade calorífica molar, relativa à fase líquida do líquido iónico bistriflimida de 1-hexil-3-metilimidazólio, [C₆C₁im][NTf₂], à temperatura de 298,15 K, determinada neste trabalho é apresentada na tabela 4.11 em conjunto com valores selecionados da literatura.

Tabela 4.12. Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^{\circ}$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^{\circ}$) para o líquido iônico $[C_6C_{1im}][NTf_2]$ na fase líquida, a $T = 298,15$ K.

Composto	$C_{p,m,exp}^{\circ} / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$C_{p,m,lit}^{\circ} / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$[C_6C_{1im}][NTf_2]$	628,6 ± 2,9	629,1 ± 2,2 ^{a)}
		629,4 ± 1,2 ^{b)}

a) Valor de referência proposto por Paredes *et al.* [16] b) Rocha *et al.* [17]

Recentemente, Paredes *et al.* [16] indicaram um novo valor de referência para a capacidade calorífica molar do líquido iônico $[C_6C_{1im}][NTf_2]$, determinado a partir de nove conjuntos de dados considerados de alta qualidade. A capacidade calorífica molar apresenta excelente concordância com o valor de referência proposto. Para além disso, a capacidade calorífica molar padrão determinada também apresenta excelente concordância com aquela determinada por Rocha *et al.* [17] com calorimetria de *drop*.

A tabela 4.13 e a figura 4.32 apresentam, respetivamente, os coeficientes de ajuste dos dados experimentais e o gráfico de desvios.

Tabela 4.13. Parâmetros do ajuste linear dos pontos experimentais relativos ao líquido iônico $[C_6C_{1im}][NTf_2]$.

$a_0 / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$a_1 / J \cdot K^{-2} \cdot mol^{-1}$	$\sigma_{r,fit}$ (%)
437,2 ± 4,2	0,642 ± 0,014	0,15

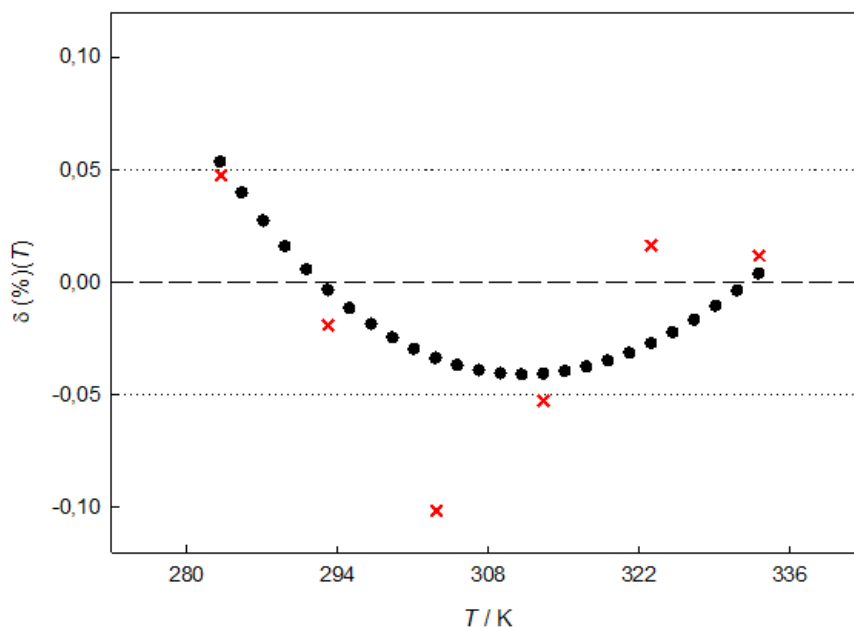


Figura 4.32. Representação gráfica dos desvios em percentagem, $\delta (\%)(T)$, em função da temperatura, T , para o teste com o líquido iônico $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ na fase líquida. Paredes *et al.* [16] (●). As cruzeiros vermelhas (×) representam o desvio dos pontos médios experimentais deste trabalho ao ajuste. As linhas a pontilhado (.....) representam $\pm 0,05$ %.

Para este composto, a dependência da capacidade calorífica molar com a temperatura apresenta concordância excepcional com os valores obtidos através da equação proposta por Paredes *et al.* [16] uma vez que, para a totalidade do intervalo de temperatura utilizado neste trabalho, os desvios estão compreendidos na sua maioria entre $\pm 0,05$ %.

4.4.4.4. Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$

Para além do $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$, o líquido iónico hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio, $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$, também foi utilizado como composto de teste. A tabela 4.14 apresenta a capacidade calorífica molar padrão deste, obtida para a fase líquida à temperatura de 298,15 K.

Tabela 4.14. Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^o$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^o$) para o líquido iónico [C₆C₁im][PF₆] na fase líquida, a $T = 298,15$ K.

Composto	$C_{p,m,exp}^o / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m,lit}^o / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
[C ₆ C ₁ im][PF ₆]	471,4 ± 1,9	469,0 ± 4,7 ^{a)}
		468,73 ± 0,54 ^{b)}

a) microcalorimetria diferencial de varrimento, Serra *et al.* [18]; b) Calorimetria de *drop*, Serra *et al.* [18]

Também para este líquido iónico se verifica excelente concordância entre os valores determinados neste trabalho e aqueles apresentados na literatura por Serra *et al.* [18], obtidos por microcalorimetria diferencial de varrimento e por calorimetria de *drop* de alta precisão.

Os parâmetros que descrevem a dependência linear da capacidade calorífica molar com a temperatura são apresentados na tabela 4.15 e a representação gráfica dos desvios é feita na figura 4.33.

Tabela 4.15. Parâmetros do ajuste linear dos pontos experimentais relativos ao líquido iónico [C₆C₁im][PF₆].

$a_0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$a_1 / \text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma_{r,fit}$ (%)
286,2 ± 2,6	0,621 ± 0,008	0,10

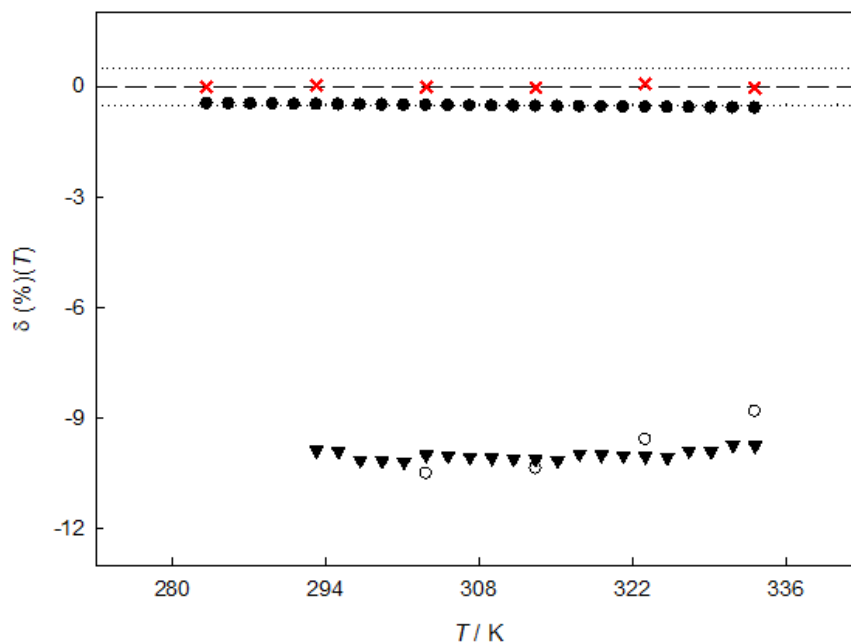


Figura 4.33. Representação gráfica dos desvios em percentagem, $\delta(\%)(T)$, em função da temperatura, T , para o teste com o líquido iônico $[C_6C_{1im}][PF_6]$ na fase líquida. Serra *et al.* [18] (●); Holbrey *et al.* [19] (○); Li *et al.* [20] (▼). As cruces vermelhas (×) representam o desvio dos pontos médios experimentais deste trabalho ao ajuste. A linha a pontilhado (.....) representa $-0,5\%$.

A dependência da capacidade calorífica molar com a temperatura apresenta também uma concordância bastante satisfatória uma vez que as capacidades caloríficas obtidas por Serra *et al.* [18] aumentam, em função da temperatura, de maneira semelhante às reportadas neste trabalho. No entanto, sendo as capacidades caloríficas determinadas com este teste mais elevadas, os desvios apresentam um valor de aproximadamente $-0,5\%$. Os dados reportados por Holbrey *et al.* [19] e Li *et al.* [20] desviam-se muito significativamente (cerca de 10% menores) dos obtidos neste trabalho. Para além disso, os dados apresentados em ambos os trabalhos citados, revelam desvios da mesma magnitude em relação ao modelo de adição de grupos proposto por Gardas e Coutinho [21], que por sua vez produz um valores concordantes com os deste teste ($471,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

4.4.4.5. Comentário aos resultados dos testes

Os resultados dos testes de funcionamento, assim como a análise comparativa dos resultados de capacidade calorífica molar padrão obtidos para o ácido benzóico, antraceno e os líquidos iónicos bistriflimida e hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio permitiram demonstrar que o *iSenseDSC* apresenta um excelente desempenho na determinação da capacidade calorífica em função da temperatura, para sólidos e líquidos. A concordância observada em relação aos resultados apresentados na literatura, obtidos na sua maioria com técnicas de elevada precisão (calorimetria adiabática, calorimetria de *drop* ou mDSC), em conjunto com as pequenas incertezas (<0,5 %) associadas aos resultados experimentais levam a afirmar que este novo microcalorímetro de alta precisão pode ser usado para a medição de capacidades caloríficas em função da temperatura com um nível de incerteza comparável a outras metodologias de alta precisão, como calorimetria adiabática ou de *drop*.

4.5. Referências

1. Shah, R.K. e Sekulic, D.P., *Chapter 7 - Surface Basic Heat Transfer and Flow Friction Characteristics*, in *Fundamentals of heat exchanger design*. 2003, Wiley: Hoboken, N.J. p. 425-553.
2. Systems, L.T. LL-210-24-00. [cited 2021 15/09]; Available from: <https://www.lairdthermal.com/products/thermoelectric-cooler-assemblies/peltier-liquid-series/LL-210-24-00>.
3. Höhne, G.W., Hemminger, W.F., e Flammersheim, H.-J., *Differential scanning calorimetry*. 2003, Berlin: Springer.
4. Ribeiro, F.M.S., *PhD Thesis*. 2018.
5. *National Bureau Of Standards Certificate: Standard Reference Material 720 - Synthetic Sapphire (α -Al₂O₃)*. 1982: Washington D.C.
6. Chirico, R.D., Diky, V., Magee, J.W., Frenkel, M., e Marsh, K.N., *Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Reference Ionic Liquid: 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (including mixtures). Part 2. Critical Evaluation And Recommended Property Values (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2009. **81**(5): p. 791-828.
7. Hirakawa, S. e Takemura, T., *Transitions and Phases of Polytetrafluoroethylene*. Japanese Journal of Applied Physics, 1969. **8**(6): p. 635-&.
8. David, L., Sachot, C., Guenin, G., e Perez, J., *Molecular mobility, phase transitions, transformation plasticity and memory effect in poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)*. Journal De Physique Iv, 1996. **6**(C8): p. 421-424.
9. Barako, M.T., Park, W., Marconnet, A.M., Asheghi, M., e Goodson, K.E., *Thermal Cycling, Mechanical Degradation, and the Effective Figure of Merit of a Thermoelectric Module*. Journal of Electronic Materials, 2013. **42**(3): p. 372-381.

10. *National Bureau Of Standards Certificate: Standard Reference Material 39j - Benzoic Acid (Calorimetric Standard)*. 2007: Washington D.C.
11. Furukawa, G.T., Mccoskey, R.E., e King, G.J., *Calorimetric Properties of Benzoic Acid from 0-Degrees-K to 410-Degrees-K*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1951. **47**(4): p. 256-261.
12. Sorai, M., Kaji, K., e Kaneko, Y., *An Automated Adiabatic Calorimeter for the Temperature-Range 13-K to 530-K - the Heat-Capacities of Benzoic-Acid from 15-K to 305-K and of Synthetic Sapphire from 60-K to 505-K*. Journal of Chemical Thermodynamics, 1992. **24**(2): p. 167-180.
13. Moriya, K., Matsuo, T., e Suga, H., *Low-Temperature Adiabatic Calorimeter with a Built-in Cryo-Refrigerator*. Journal of Chemical Thermodynamics, 1982. **14**(12): p. 1143-1148.
14. Goursot, P., Girdhar, H.L., e Westrum, E.F., *Thermodynamics of Polynuclear Aromatic Molecules .3. Heat Capacities and Enthalpies of Fusion of Anthracene*. Journal of Physical Chemistry, 1970. **74**(12): p. 2538-&.
15. Radomska, M. e Radomski, R., *Calorimetric Studies of Binary-Systems of 1,3,5-Trinitrobenzene with Naphthalene, Anthracene and Carbazole .2. Phase-Diagrams*. Thermochemica Acta, 1980. **40**(3): p. 415-425.
16. Paredes, X., Queiros, C.S.G.P., Santos, F.J.V., Santos, A.F., Santos, M.S.C.S., Lourenco, M.J.V., e de Castro, C.A.N., *Thermophysical Properties of 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, [C(6)mim][(CF3SO2)(2)N]-New Data, Reference Data, and Reference Correlations*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2020. **49**(4).
17. Rocha, M.A.A., Bastos, M., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Heat capacities at 298.15 K of the extended [C(n)C(1)im][Ntf(2)] ionic liquid series*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2012. **53**: p. 140-143.

18. Serra, P.B.P., Ribeiro, F.M.S., Rocha, M.A.A., Fulem, M., Ruzicka, K., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Solid-liquid equilibrium and heat capacity trend in the alkyimidazolium PF6 series*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **248**: p. 678-687.
19. Holbrey, J.D., Reichert, W.M., Reddy, R.G., e Rogers, R.D., *Chapter 11 - Heat Capacities of Ionic Liquids and Their Applications as Thermal Fluids*, in *Ionic Liquids as Green Solvents*, R.D. Rogers and K.R. Seddon, Editors. 2003, American Chemical Society. p. 121-133.
20. Li, J.G., Hu, Y.F., Ling, S., e Zhang, J.Z., *Physicochemical Properties of [C(6)mim][PF6] and [C(6)mim][(C2F5)(3)PF3] Ionic Liquids*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011. **56**(7): p. 3068-3072.
21. Gardas, R.L. e Coutinho, J.A.P., *A group contribution method for heat capacity estimation of ionic liquids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(15): p. 5751-5757.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussão

5.1. Medição da capacidade calorífica de líquidos iónicos

5.1.1. Capacidade calorífica da série [C_nC_{1im}][FAP]

5.1.2. Capacidade calorífica da série [C_nC_{1im}][OTf]

5.2. Medição da capacidade calorífica do cloreto de colina

5.2.1. Contextualização

5.2.2. Resultados

5.3. Medição da capacidade calorífica de complexos metálicos de cobalto

5.3.1. Contextualização

5.3.2. Resultados

5.4. Referências

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais. No caso dos líquidos iônicos, é feita uma avaliação do efeito do tamanho da cadeia alquílica na capacidade calorífica para duas séries diferentes: $[C_nC_{1im}][FAP]$ e $[C_nC_{1im}][OTf]$, e os resultados obtidos são relacionados com a nanoestruturação. Apresenta-se também a determinação da capacidade calorífica do cloreto de colina (composto utilizado em *deep eutectic solvents*) e de quatro complexos metálicos de cobalto (materiais dopantes de semicondutores com funcionalidades interessantes para integração em células solares fotovoltaicas). Com os resultados obtidos para os complexos metálicos de cobalto é estimado o incremento de capacidade calorífica provocado pela inserção de um grupo *terc*-butilo ou pela inserção de um anião bistriflimida.

5.1. Medição de capacidade calorífica de líquidos iônicos

Como parte do trabalho realizado, as capacidades caloríficas de duas séries de líquidos iônicos foram determinadas experimentalmente, para a fase líquida, utilizando o *iSenseDSC*. De seguida apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos para as capacidades caloríficas das séries de 1-alkil-3-metilimidazólio com os aniões tri(pentafluoroetil)trifluorofosfato e trifluorometanosulfonato, $[C_nC_{1im}][FAP]$ e $[C_nC_{1im}][OTf]$ respetivamente.

Nas experiências aqui apresentadas foi utilizado o modo superior: intervalo de temperatura de 283,15 a 333,15 K, variação de temperatura do *step* (ΔT_{step}) de 10 K, velocidade de varrimento (β) de 0,3 K·min⁻¹, isotérmicas com 2400 s de duração e a temperatura do banho termostático foi mantida a 298,15 K. A massa de amostra utilizada na realização das experiências variou entre 0,9 e 1,4 g.

5.1.1. Capacidade calorífica da série $[C_nC_{1im}][FAP]$

Os valores determinados experimentalmente para a capacidade calorífica molar padrão dos líquidos iônicos tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio, 1-butil-3-metilimidazólio e 1-hexil-3-metilimidazólio, $[C_nC_{1im}][FAP]$ com $n = 2, 4$ e 6 , na fase líquida são apresentados na tabela 5.1, em conjunto com os valores, no estado padrão, das

capacidades caloríficas mássicas (c_p^o) e volumétricas ($C_{p,m}^o/V_m$), e representados graficamente em função da temperatura na figura 5.1.

Tabela 5.1. Valores experimentais padrão ($p^o = 10^5$ Pa) para a capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^o$, mássica, c_p^o , e volumétrica, $C_{p,m}^o/V_m$, dos líquidos iónicos [C_nC₁im][FAP] na fase líquida.

T / K	$C_{p,m}^o / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$c_p^o / J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$	$C_{p,m}^o/V_m / J \cdot K^{-1} \cdot cm^{-3}$ a)
[C₂C₁im][FAP] ($M = 556,1737$ g·mol⁻¹)			
283,15	649,6 ± 2,7	1,168 ± 0,005	2,018 ± 0,008
293,15	658,8 ± 2,7	1,185 ± 0,005	2,032 ± 0,008
303,15	668,0 ± 2,8	1,201 ± 0,005	2,046 ± 0,008
313,15	677,4 ± 2,8	1,218 ± 0,005	2,060 ± 0,009
323,15	686,2 ± 2,8	1,234 ± 0,005	2,072 ± 0,009
333,15	695,5 ± 2,9	1,250 ± 0,005	2,085 ± 0,009
[C₄C₁im][FAP] ($M = 584,2268$ g·mol⁻¹)			
283,15	707,6 ± 2,9	1,211 ± 0,005	1,991 ± 0,008
293,15	717,5 ± 3,0	1,228 ± 0,005	2,004 ± 0,008
303,15	727,1 ± 3,0	1,245 ± 0,005	2,016 ± 0,008
313,15	737,6 ± 3,1	1,263 ± 0,005	2,030 ± 0,009
323,15	747,5 ± 3,0	1,279 ± 0,005	2,043 ± 0,009
333,15	757,3 ± 3,2	1,296 ± 0,005	2,055 ± 0,009
[C₆C₁im][FAP] ($M = 612,2799$ g·mol⁻¹)			
283,15	768,9 ± 3,3	1,256 ± 0,005	1,969 ± 0,008
293,15	778,4 ± 3,3	1,271 ± 0,005	1,979 ± 0,008
303,15	789,3 ± 3,4	1,289 ± 0,005	1,992 ± 0,008
313,15	800,6 ± 3,4	1,308 ± 0,006	2,005 ± 0,009
323,15	811,2 ± 3,5	1,325 ± 0,006	2,017 ± 0,009
333,15	821,7 ± 3,6	1,342 ± 0,006	2,028 ± 0,009

a) Valores calculados a partir das densidades reportadas por Součková *et al.* [1]

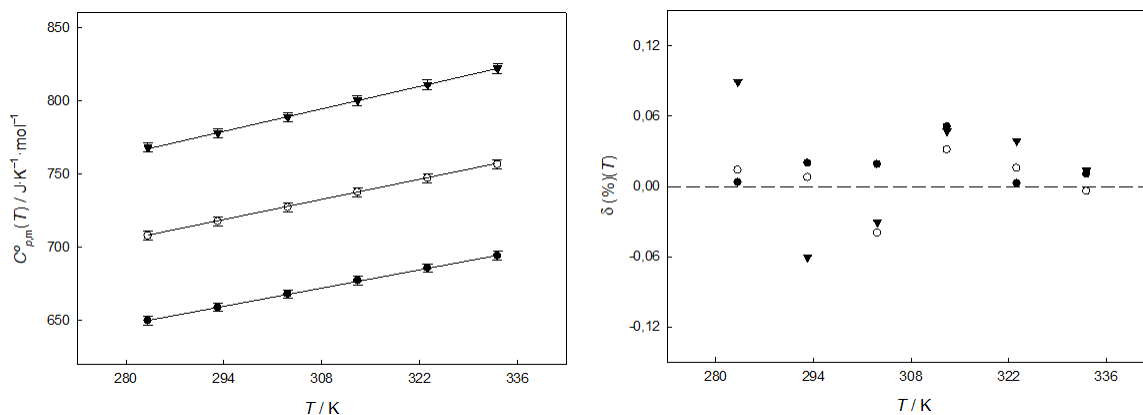


Figura 5.1. Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^o(T)$, (esquerda) e desvios dos pontos experimentais médios em relação à reta de ajuste, $\delta(\%)(T)$, (direita), em função da temperatura, T , para os líquidos iónicos $[\text{C}_n\text{C}_{1m}][\text{FAP}]$ com $n = 2$ (●), 4 (○) e 6 (▼) na fase líquida.

Os dados experimentais para a capacidade calorífica molar dos líquidos iónicos na fase líquida foram ajustados a uma dependência linear com a temperatura, em Kelvin, de acordo com a seguinte equação:

$$C_{p,m,fit}^o(l, T) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = a_0 + a_1 \cdot T. \quad (5.1)$$

Os parâmetros de ajuste obtidos para cada líquido iónico são apresentados na tabela 5.2.

Como medida da qualidade do ajuste calculou-se o desvio padrão relativo dos residuais ($\sigma_{r,fit}$). Este é calculado como,

$$\sigma_{r,fit} (\%) = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left(\frac{y - y_{fit}}{y_{fit}} \right)^2}{(n - m)}} \cdot 100, \quad (5.2)$$

em que y é o valor associado ao ponto experimental, y_{fit} o valor produzido pela equação de ajuste (para a mesma ordenada do ponto experimental), n é o número de pontos experimentais utilizados no ajuste e m o número de parâmetros determinados pelo ajuste (2 para ajuste linear).

Tabela 5.2. Parâmetros do ajuste linear das capacidades caloríficas molares experimentais da série [C_nC_{1im}][FAP].

$a_0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$a_1 / \text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma_{r,fit} (\%)$
	[C₂C_{1im}][FAP]	
389,9 ± 9,9	0,917 ± 0,032	0,27
	[C₄C_{1im}][FAP]	
425,5 ± 6,5	0,996 ± 0,021	0,17
	[C₆C_{1im}][FAP]	
466,1 ± 4,3	1,067 ± 0,014	0,13

Os resultados experimentais são comparados com a literatura através de gráficos de desvios (figura 5.2). Os desvios são calculados através da seguinte equação:

$$\delta (\%)(T) = \frac{C_{p,m,lit}^{\circ}(T) - C_{p,m,fit}^{\circ}(T)}{C_{p,m,fit}^{\circ}(T)} \cdot 100, \quad (5.3)$$

em que $C_{p,m,lit}^{\circ}(T)$ são os pontos experimentais selecionados da literatura para uma determinada temperatura e $C_{p,m,fit}^{\circ}(T)$ são valores calculados através da equação 5.1 para a mesma temperatura.

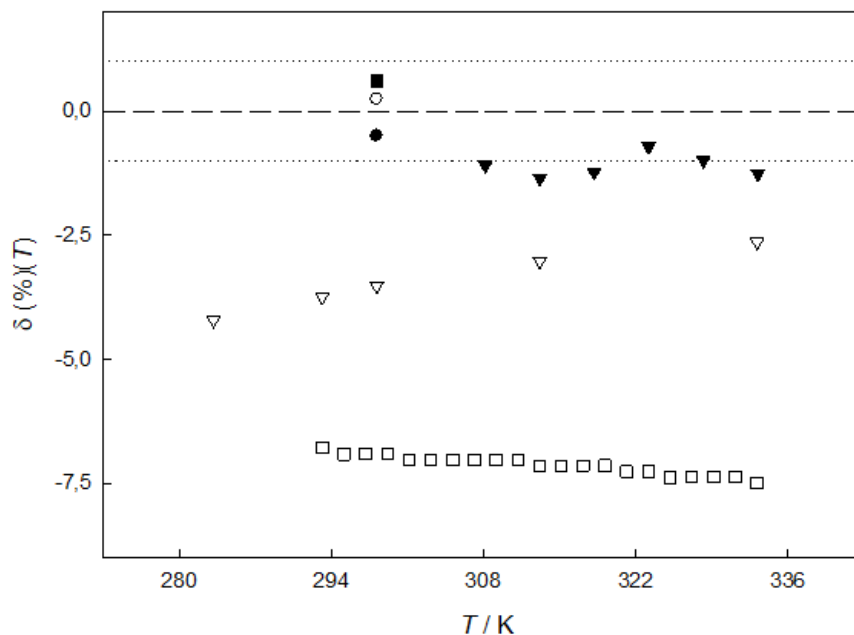


Figura 5.2. Representação gráfica dos desvios em percentagem, $\delta (\%)(T)$, em função da temperatura, T , dos valores da capacidade calorífica molar encontrados na literatura em relação aos obtidos neste trabalho para a fase líquida de: $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ – Lobo Ferreira *et al.* – Drop Cp (●) [2]; $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ – Lobo Ferreira *et al.* – Drop Cp (○) [2], Nieto de Castro *et al.* [3] (▼) e Safarov *et al.* [4] (▽); $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ – Lobo Ferreira *et al.* – Drop Cp (■) [2] e Li *et al.* [5] (□). As linhas a pontilhado (.....) representam $\pm 1\%$.

A tabela 5.3 apresenta a comparação dos resultados de capacidade calorífica molar obtidos neste trabalho, para $T = 298,15\text{ K}$, com os reportados na literatura.

Tabela 5.3. Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,\text{exp}}^{\circ}$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,\text{lit}}^{\circ}$) para os líquidos iónicos $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ na fase líquida, a $T = 298,15\text{ K}$.

Líquido Iónico	$C_{p,m,\text{exp}}^{\circ} (T = 298,15\text{ K}) /$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_{p,m,\text{lit}}^{\circ} (T = 298,15\text{ K}) /$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$	$663,3 \pm 2,8$	$660,0 \pm 1,8$ ^{a)}
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$	$722,5 \pm 3,0$	$724,2 \pm 1,9$ ^{a)} $712,7 \pm 10,7$ ^{b)}
$[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$	$784,2 \pm 3,4$	$789,0 \pm 3,6$ ^{a)}

a) Lobo Ferreira *et al.* – Drop Cp [2]; b) Nieto de Castro *et al.* [3]

A dependência da capacidade calorífica molar com a temperatura obtida para o $[C_4C_{1im}][FAP]$ é semelhante à determinada por Nieto de Castro *et al.* [3], apesar dos resultados se desviarem cerca de 1% (inferiores) em relação aos deste trabalho. Os reportados por Safarov *et al.* [4] apresentam uma dependência com a temperatura superior à obtida neste trabalho e apresentam um desvio sistemático na ordem de 3 a 4% relativamente aos resultados obtidos neste trabalho. O desvio sistemático dos resultados publicados por Safarov *et al.* [4] apresenta-se como razoável, dado que está dentro do erro típico associado a resultados obtidos por DSC. Os resultados deste trabalho apresentam excelente concordância em relação aos obtidos por outro investigador através de calorimetria de *drop* de alta precisão [2].

Verifica-se que a capacidade calorífica molar aumenta com o crescimento da cadeia alquílica. A capacidade calorífica mássica apresenta o mesmo comportamento, no entanto a capacidade calorífica volumétrica diminui com o aumento da cadeia alquílica. Estas observações estão de acordo com o verificado por Rocha *et al.* [6] para a série $[C_nC_{1im}][NTf_2]$. Os valores de $C_{p,m}^0/V_m$ para esta família de líquidos iónicos são mais elevados que os tipicamente encontrados para líquidos iónicos (cerca de $1,95 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$ [7]).

A representação gráfica da capacidade calorífica molar em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica do catião para os líquidos iónicos da série $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ estudados neste trabalho é apresentada na figura 5.3 para as diferentes temperaturas experimentais.

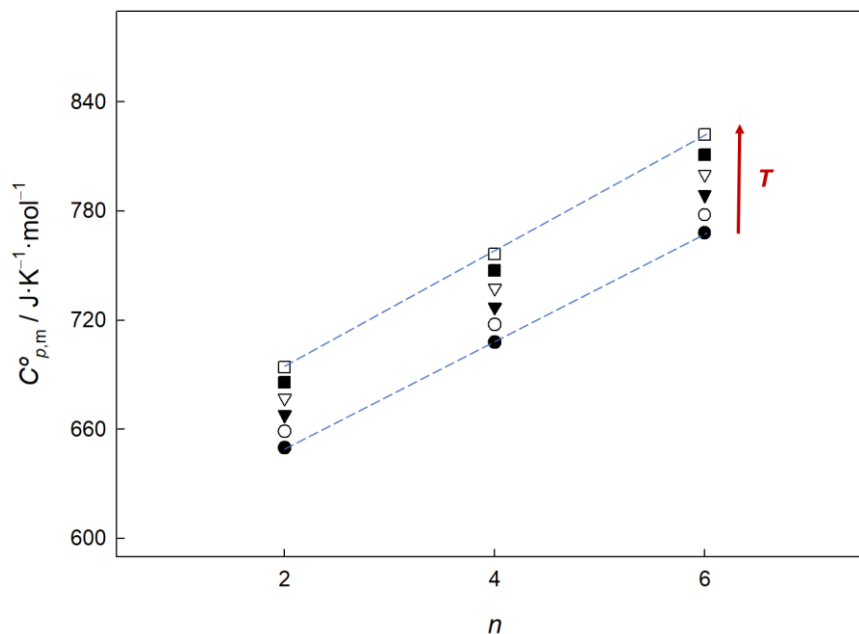


Figura 5.3. Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^{\circ}$, em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica lateral, n , para $[C_nC_{1im}][FAP]$ na fase líquida. $T = 283,15\text{ K}$ (●), $293,15\text{ K}$ (○), $303,15\text{ K}$ (▼), $313,15\text{ K}$ (▽), $323,15\text{ K}$ (■) e $333,15\text{ K}$ (□). As barras de erro são menores que os símbolos.

A partir dos valores da capacidade calorífica molar para $T = 298,15\text{ K}$, e assumindo uma dependência linear da capacidade calorífica molar com o número de átomos de carbono na cadeia alquílica do catião, foi possível determinar o incremento de capacidade calorífica molar médio, na fase líquida, por cada grupo metileno, para o qual se obteve o valor de $30,1 \pm 0,6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor está de acordo com o já observado na literatura [6, 8, 9].

É possível observar que a contribuição para a capacidade calorífica molar de um grupo metileno é maior para temperaturas mais elevadas. O estudo de apenas três líquidos iônicos (com substituintes etilo, butilo e hexilo) não permitiu a observação do *trendshift* nesta série

5.1.2. Capacidade calorífica da série $[C_nC_{1im}][OTf]$

A tabela 5.4 apresenta os valores experimentais, nas condições padrão ($p^{\circ} = 10^5\text{ Pa}$), para as capacidades caloríficas molares, mássicas e volumétricas dos cinco líquidos iônicos

que foram medidos da série do triflato de 1-alkil-3-metilimidazólio, $[C_nC_{1im}][OTf]$ com $n = 2, 4, 6, 8$ e 10 . A dependência da capacidade calorífica molar dos vários líquidos iónicos com a temperatura é representada graficamente na figura 5.4 e pode ser descrita através da seguinte equação:

$$C_{p,m,fit}^o(l, T) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = a_0 + a_1 \cdot T. \quad (5.4)$$

Os parâmetros de ajuste a_0 e a_1 para os diferentes líquidos iónicos são apresentados na tabela 5.5. Como medida da qualidade do ajuste calculou-se o desvio padrão relativo dos residuais ($\sigma_{r,fit}$) através da equação 5.2.

Tabela 5.4. Valores experimentais padrão ($p^o = 10^5$ Pa) para a capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^o$, mássica, c_p^o , e volumétrica, $C_{p,m}^o/V_m$, dos líquidos iónicos $[C_nC_{1im}][OTf]$ na fase líquida.

T / K	$C_{p,m}^o / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$c_p^o / J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$	$C_{p,m}^o/V_m / J \cdot K^{-1} \cdot cm^{-3 a)}$
$[C_2C_{1im}][OTf]$ ($M = 260,2365$ g·mol⁻¹)			
283,15	358,6 ± 1,5	1,378 ± 0,006	1,922 ± 0,008
293,15	362,6 ± 1,6	1,393 ± 0,006	1,932 ± 0,008
303,15	366,6 ± 1,6	1,409 ± 0,006	1,941 ± 0,008
313,15	370,8 ± 1,5	1,425 ± 0,006	1,952 ± 0,008
323,15	375,5 ± 1,5	1,443 ± 0,006	1,965 ± 0,008
333,15	379,8 ± 1,5	1,459 ± 0,006	1,975 ± 0,008
$[C_4C_{1im}][OTf]$ ($M = 288,2896$ g·mol⁻¹)			
283,15	421,2 ± 1,8	1,461 ± 0,006	1,913 ± 0,008
293,15	426,3 ± 1,8	1,479 ± 0,006	1,924 ± 0,008
303,15	431,3 ± 1,8	1,496 ± 0,006	1,935 ± 0,008
313,15	436,2 ± 1,8	1,513 ± 0,006	1,945 ± 0,008
323,15	441,8 ± 1,8	1,532 ± 0,006	1,958 ± 0,008
333,15	446,9 ± 1,9	1,550 ± 0,006	1,968 ± 0,008

... / ...

... / ...

[C₆C₁im][OTf] (M = 316,3427 g·mol⁻¹)			
283,15	482,5 ± 2,0	1,525 ± 0,006	1,907 ± 0,008
293,15	488,1 ± 2,0	1,543 ± 0,006	1,917 ± 0,008
303,15	493,6 ± 2,1	1,560 ± 0,006	1,927 ± 0,008
313,15	499,3 ± 2,1	1,578 ± 0,007	1,937 ± 0,008
323,15	505,5 ± 2,1	1,598 ± 0,007	1,949 ± 0,008
333,15	511,3 ± 2,1	1,616 ± 0,007	1,959 ± 0,008
[C₈C₁im][OTf] (M = 344,3958 g·mol⁻¹)			
283,15	546,0 ± 2,2	1,585 ± 0,006	1,903 ± 0,008
293,15	552,2 ± 2,2	1,603 ± 0,006	1,912 ± 0,008
303,15	558,5 ± 2,2	1,622 ± 0,007	1,922 ± 0,008
313,15	564,9 ± 2,3	1,640 ± 0,007	1,932 ± 0,008
323,15	572,0 ± 2,3	1,661 ± 0,007	1,944 ± 0,008
333,15	578,3 ± 2,3	1,679 ± 0,007	1,953 ± 0,008
[C₁₀C₁im][OTf] (M = 372,4489 g·mol⁻¹)			
283,15	610,5 ± 2,5	1,639 ± 0,007	1,910 ± 0,008
293,15	617,1 ± 2,5	1,657 ± 0,007	1,918 ± 0,008
303,15	624,2 ± 2,5	1,676 ± 0,007	1,927 ± 0,008
313,15	631,3 ± 2,6	1,695 ± 0,007	1,937 ± 0,008
323,15	639,5 ± 2,6	1,717 ± 0,007	1,949 ± 0,008
333,15	647,0 ± 2,6	1,737 ± 0,007	1,959 ± 0,008

a) Valores calculados a partir das densidades reportadas por Musiał *et al.* [10]

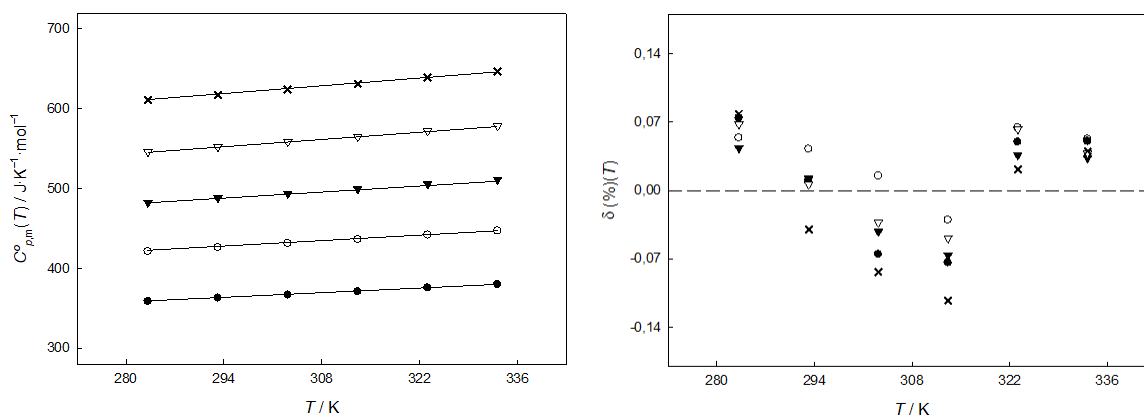


Figura 5.4. Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^{\circ}(T)$, (esquerda) e desvios dos pontos experimentais médios em relação à reta de ajuste, $\delta(\%)(T)$, (direita), em função da temperatura, T , para $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ com $n = 2$ (●), 4 (○), 6 (▼), 8 (▽) e 10 (×) na fase líquida. As barras de erro são menores que os símbolos.

Tabela 5.5. Parâmetros do ajuste linear das capacidades caloríficas molares experimentais da série $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.

$a_0 / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$a_1 / \text{J}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma_{r,fit} (\%)$
	$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	
$238,0 \pm 4,7$	$0,425 \pm 0,015$	0,25
	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	
$275,4 \pm 2,4$	$0,514 \pm 0,007$	0,11
	$[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	
$318,9 \pm 1,4$	$0,577 \pm 0,004$	0,05
	$[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	
$361,9 \pm 2,1$	$0,649 \pm 0,007$	0,07
	$[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	
$402,5 \pm 4,5$	$0,733 \pm 0,015$	0,14

Os valores determinados para $C_{p,m}^{\circ}(T = 298,15 \text{ K})$, são apresentados na tabela 5.6, em conjunto com valores selecionados da literatura para cada um dos líquidos iónicos. A figura 5.5 apresenta os gráficos de desvios para os líquidos iónicos desta série que foram estudados. Os desvios foram calculados através das equações 5.3 e 5.4, utilizando os parâmetros de ajuste da tabela 5.4.

Tabela 5.6. Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^{\circ}$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^{\circ}$) para os líquidos iónicos $[C_nC_1im][OTf]$ na fase líquida, a $T = 298,15$ K.

Líquido iónico	$C_{p,m,exp}^{\circ} (T = 298,15 \text{ K}) /$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$C_{p,m,lit}^{\circ} (T = 298,15 \text{ K}) /$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$[C_2C_1im][OTf]$	364,7 ± 1,6	365,5 ± 1,0 ^{a)}
		346,0 ± 3,5 ^{b)}
		362,8 ± 0,4 ^{c)}
		363,2 ± 1,1 ^{d)}
		367,4 ± 3,7 ^{e)}
$[C_4C_1im][OTf]$	428,6 ± 1,8	428,8 ± 1,2 ^{a)}
		408,0 ± 4,1 ^{b)}
		424,10 ± 1,27 ^{d)}
		427,69 ± 1,71 ^{f)}
$[C_6C_1im][OTf]$	490,9 ± 2,1	492,6 ± 1,2 ^{a)}
		479,8 ± 4,8 ^{b)}
$[C_8C_1im][OTf]$	555,4 ± 2,3	557,3 ± 1,4 ^{a)}
		540,0 ± 5,4 ^{b)}
$[C_{10}C_1im][OTf]$	621,0 ± 2,6	621,9 ± 1,6 ^{a)}
		610,5 ± 6,1 ^{b)}

a) Lobo Ferreira *et al.* – *Drop Cp* [2]; b) Musiał *et al.* [10]; c) Freire *et al.* [11]; d) García-Miaja *et al.* [12]; e) Stejfa *et al.* [13]; f) Paulechka *et al.* [14];

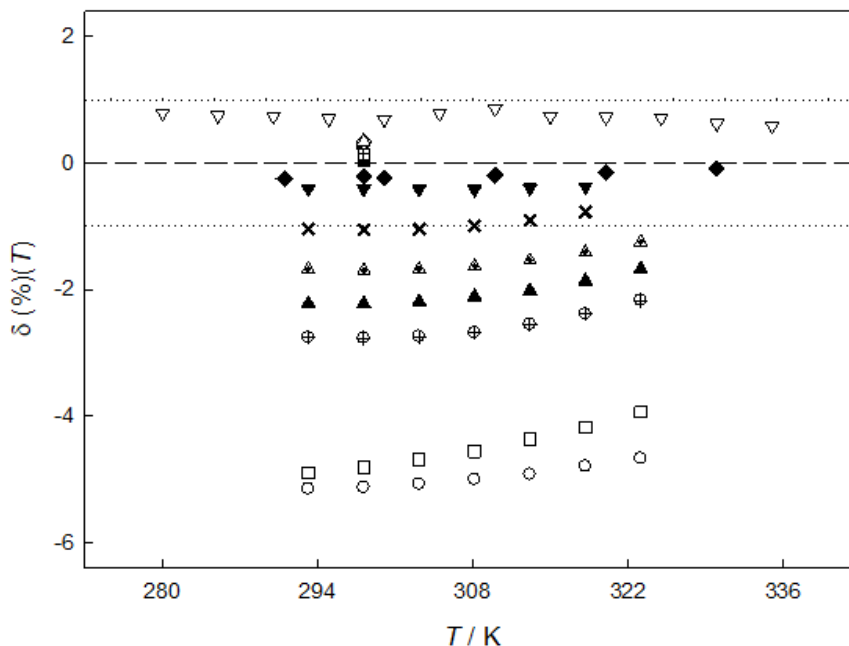


Figura 5.5. Representação gráfica dos desvios em percentagem, $\delta (\%)(T)$, em função da temperatura, T , dos valores da capacidade calorífica molar selecionados da literatura em relação aos obtidos neste trabalho para a fase líquida de: $[C_2C_1im][OTf]$ – Lobo Ferreira *et al.* – *Drop Cp* [2] (●), Musiał *et al.* [10] (○), García-Miaja *et al.* [12] (▼), Štejša *et al.* [13] (▽); $[C_4C_1im][OTf]$ – Lobo Ferreira *et al.* – *Drop Cp* [2] (■), Musiał *et al.* [10] (□), García-Miaja *et al.* [12] (x), Paulechka *et al.* [14] (◆); $[C_6C_1im][OTf]$ – Lobo Ferreira *et al.* – *Drop Cp* [2] (◇), Musiał *et al.* [10] (▲); $[C_8C_1im][OTf]$ – Lobo Ferreira *et al.* – *Drop Cp* [2] (△), Musiał *et al.* [10] (⊕); $[C_{10}C_1im][OTf]$ – Lobo Ferreira *et al.* – *Drop Cp* [2] (⊞), Musiał *et al.* [10] (⊚). As linhas a pontilhado (.....) representam $\pm 1\%$.

Os resultados experimentais apresentam excelente concordância com os obtidos por outro investigador através de calorimetria de *drop* de alta precisão [2], apesar de estes serem sempre ligeiramente superiores ($\delta < 0,5\%$). Para além disso, a dependência da capacidade calorífica molar com a temperatura determinada neste trabalho está de acordo com o verificado para outros trabalhos selecionados da literatura ($\delta \leq \pm 1\%$), à exceção dos resultados reportados por Musiał *et al.* [10], uma vez que estes se desviam sistematicamente, entre 1,5 a 5 %, dos valores determinados neste trabalho.

A representação gráfica da capacidade calorífica molar em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica lateral do catião para as diferentes temperaturas é apresentada na figura 5.6. É possível verificar que a contribuição por grupo metileno aumenta com a temperatura (declive maior para T mais elevada).

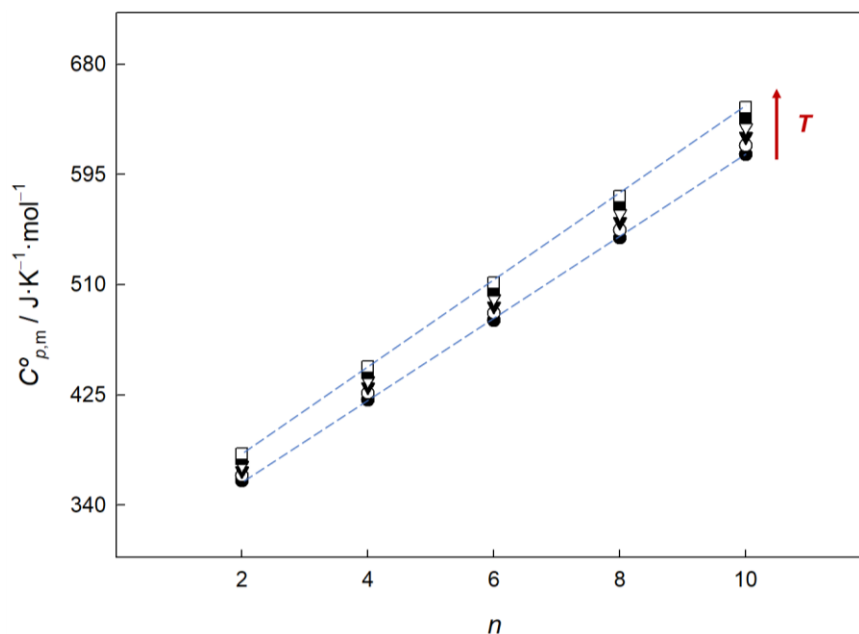


Figura 5.6. Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^{\circ}$, em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica lateral, n , para $[C_nC_{1im}][OTf]$. $T = 283,15$ K (●), $293,15$ K (○), $303,15$ K (▼), $313,15$ K (▽), $323,15$ K (■) e $333,15$ K (□). As barras de erro são menores que os símbolos.

A partir do ajuste linear dos pontos para $T = 298,15$ K foi possível determinar o aumento de capacidade calorífica molar médio por incremento de grupo metileno, para a fase líquida, tendo-se obtido $32,0 \pm 0,3$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Este valor está de acordo com os já reportados na literatura para outras séries de líquidos iónicos [6, 8, 9], e com os de Musiał *et al.* para a mesma série [10].

Encontrou-se também uma excelente correlação linear entre os coeficientes a_1 e a_0 da tabela 5.5 e o número de átomos de carbono na cadeia alquílica lateral, n , descrita nas equações 5.5 e 5.6:

$$a_0 / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = 20,78 \cdot n + 194,7 . \quad (5.5)$$

$$a_1 / (J \cdot K^{-2} \cdot mol^{-1}) = 0,03755 \cdot n + 0,3543 . \quad (5.6)$$

Assim, é possível definir a equação que descreve a dependência simultânea da capacidade calorífica molar com a temperatura, T , e número de átomos de carbono da cadeia alquílica lateral do catião, n

$$C_{p,m,fit}^{\circ}(n, T) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 0,03755\cdot(T/\text{K})\cdot n + 0,3543\cdot n + 20,78\cdot(T/\text{K}) + 194,7. \quad (5.7)$$

A dependência da capacidade calorífica molar com o número de átomos de carbono da cadeia alquílica lateral do catião aparenta ser linear, no entanto, ao calcular os desvios existentes à reta de ajuste (representados no gráfico da figura 5.7), é possível detetar uma forma em “V” centrada em $n = 6$. Este *trendshift* indica que a contribuição por grupo metileno aumenta a partir deste comprimento de cadeia. Esta observação é semelhante ao verificado por Rocha *et al.* [6] para a série de $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$.

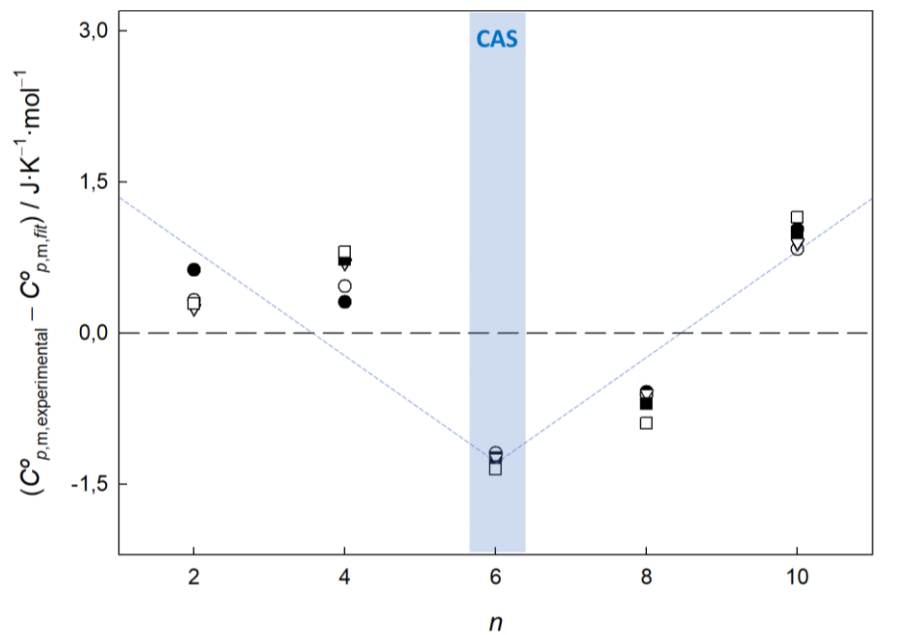


Figura 5.7. Desvio da capacidade calorífica molar experimental em relação ao ajuste da capacidade calorífica, em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica lateral, n . $T = 283,15 \text{ K}$ (●), $293,15 \text{ K}$ (○), $303,15 \text{ K}$ (▼), $313,15 \text{ K}$ (▽), $323,15 \text{ K}$ (■) e $333,15 \text{ K}$ (□)

Também foi possível observar o *trendshift* através da representação gráfica das capacidades caloríficas mássicas, c_p , para $T = 298,15$ K, em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica lateral do catião, n , como se apresenta na figura 5.8.

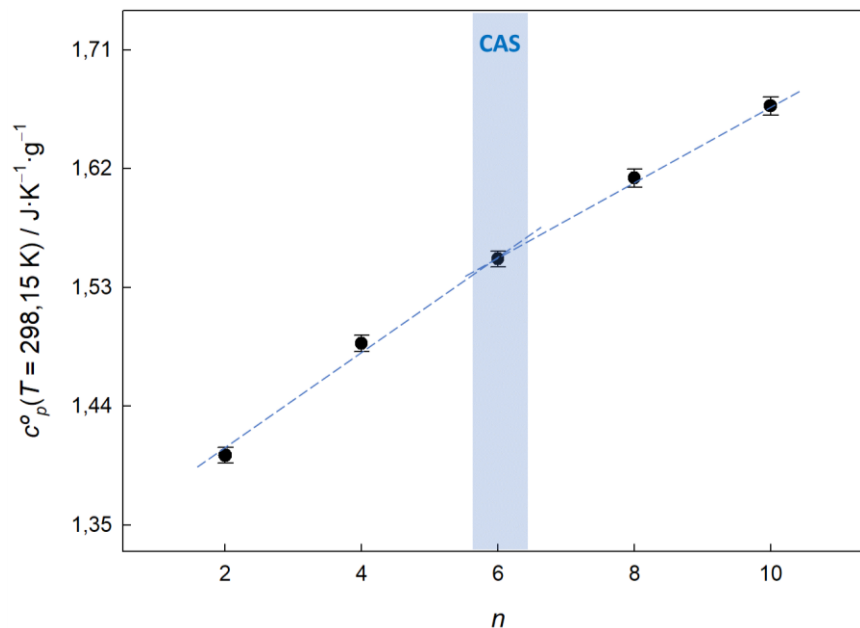


Figura 5.8. Capacidade calorífica mássica padrão, c_p^o ($T = 298,15$ K) em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica lateral, n , para $[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$.

Na figura é possível observar uma ligeira variação de tendência em $n = 6$, de forma idêntica ao observado por Rocha *et al.* [6] para a série do $[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$.

A análise da capacidade calorífica por unidade de volume também permitiu observar o *trendshift* em $n = 6$. Até ao *critical alkyl size* a capacidade calorífica volumétrica dos líquidos iónicos diminui com o aumento da cadeia alquílica. Quando a cadeia alcança os seis carbonos de comprimento a capacidade calorífica volumétrica atinge um mínimo e mantém-se aproximadamente constante para os membros com cadeias alquílicas maiores. Isto é observável na figura 5.9, onde são apresentados os resultados obtidos neste trabalho para a família do $[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$ e os obtidos por Rocha *et al.* [6] para a série dos $[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$.

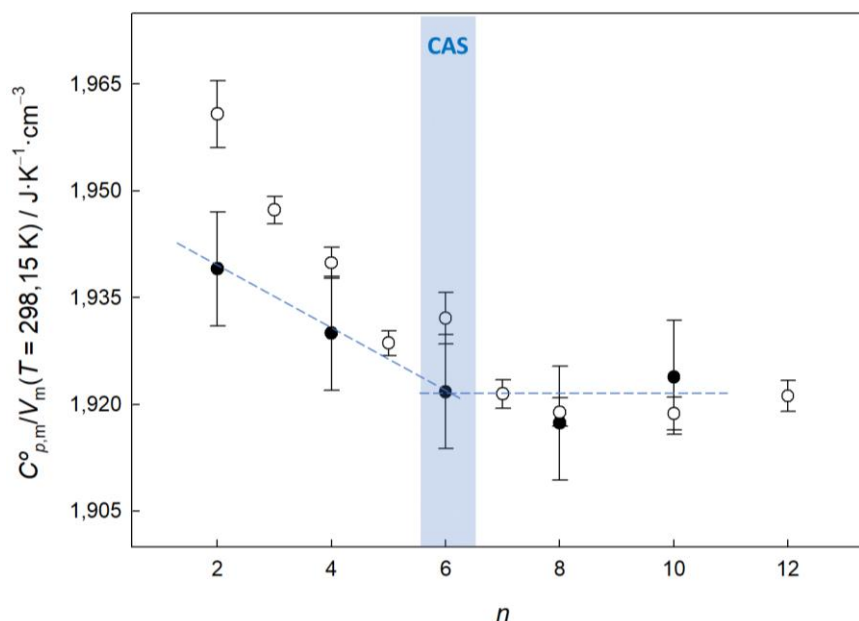


Figura 5.9. Capacidade calorífica volumétrica padrão, $C_{p,m}^{\circ}/V_m$, em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica lateral, n . [C_nC_{1im}][OTf] (●) – Este trabalho; [C_nC_{1im}][NTf₂] (○) – Rocha *et al.* [6].

Do mesmo modo que o verificado por Rocha *et al.* [6], os líquidos iónicos com cadeias laterais acima de seis átomos de carbono de comprimento apresentam um valor aproximadamente constante (cerca de $1,92 J \cdot K^{-1} \cdot cm^{-3}$). O decréscimo inicial, que é maior no caso em que o anião é [NTf₂], é provocado pela diminuição da densidade ao longo da cadeia alquílica. Após $n = 6$, observa-se um equilíbrio entre a diminuição do volume molar e o aumento da capacidade calorífica molar, resultando num valor constante de $C_{p,m}^{\circ}/V_m$.

5.2. Medição da capacidade calorífica do cloreto de colina

5.2.1. Contextualização

Além dos líquidos iónicos, outra classe de substâncias que tem sido apontada como promissora no tema dos “solventes verdes” são os *deep eutectic solvents* (solventes com eutético profundo) [15]. Estes consistem na mistura de dois compostos, um dador e um aceitador de ligações de hidrogénio, em que mistura resultante apresenta um desvio à mistura eutética ideal, apresentando pontos de fusão mais baixos que os esperados [16].

Tal como os líquidos iónicos, estes são considerados *designer solvents*, visto através da combinação de diferentes compostos ser possível ajustar as propriedades do solvente, conferindo-lhes diversas possíveis aplicações [17]. Um dos aceitadores de ligações de hidrogénio mais comum encontrar em *deep eutectic solvents* é o cloreto de colina (nome comum do (2-hidroxietil)trimetilamónio), graças à sua biodegradabilidade e fácil acesso.

Apesar do elevado interesse nesta classe de solventes, a informação disponível, especificamente a nível das capacidades caloríficas, é muito pouca, tanto para os sistemas eutéticos como para as substâncias que os compõem [18].

Uma vez que durante a realização do trabalho experimental decorria, em simultâneo, o estudo de um sistema que continha cloreto de colina, surgiu a oportunidade de realizar a medição da capacidade calorífica deste composto no *iSenseDSC*.

5.2.2. Resultados

Os valores determinados relativamente à capacidade calorífica molar e mássica padrão a pressão constante para o cloreto de colina cristalino são apresentados, para as várias temperaturas, na tabela 5.7 e representados graficamente, em função da temperatura, na figura 5.10. A capacidade calorífica apenas foi medida para a fase α ($T < 353$ K [19]) deste composto. Os resultados apresentados nesta secção foram obtidos com o modo superior e amostras com massa de 0,6 a 0,7 g.

Tabela 5.7. Valores experimentais padrão ($p^{\circ} = 10^5$ Pa) para a capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^{\circ}$, e mássica, c_p° , do cloreto de colina cristalino (fase α) ([Ch][Cl], $M = 139,6224$ g·mol⁻¹).

T / K	$C_{p,m}^{\circ} / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$c_p^{\circ} / J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$
283,15	201,5 ± 0,8	1,443 ± 0,006
293,15	206,8 ± 0,9	1,481 ± 0,006
303,15	212,0 ± 0,9	1,518 ± 0,006
313,15	217,2 ± 0,9	1,555 ± 0,007
323,15	222,8 ± 1,0	1,595 ± 0,007
333,15	227,9 ± 1,0	1,632 ± 0,007

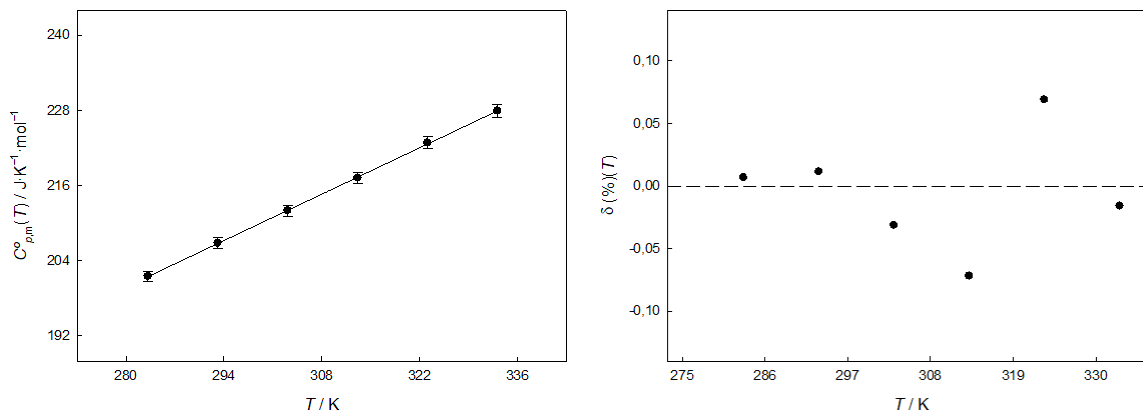


Figura 5.10. Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^o(T)$, (esquerda) e desvios dos pontos experimentais médios em relação à reta de ajuste, $\delta(\%)(T)$, (direita), em função da temperatura, T , para o cloreto de colina cristalino (fase α).

A capacidade calorífica molar do cloreto de colina cristalino (fase α) foi ajustada a uma dependência linear com a temperatura, de acordo com a seguinte expressão:

$$C_{p,m,fit}^o(\text{cr-}\alpha, T) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = a_0 + a_1 \cdot T, \quad (5.8)$$

Do ajuste linear dos pontos experimentais resultam os parâmetros apresentados na tabela 5.8. O desvio padrão relativo dos residuais ($\sigma_{r,fit}$) foi calculado através da equação 5.2.

Tabela 5.8. Parâmetros do ajuste linear da capacidade calorífica molar experimental para o cloreto de colina, [Ch][Cl].

$a_0 / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$a_1 / \text{J}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma_{r,fit} (\%)$
$51,7 \pm 5,2$	$0,529 \pm 0,017$	0,49

Na tabela 5.9 estão presentes os valores determinados experimentalmente para a capacidade calorífica molar, para a temperatura de 298,15 K e o valor determinado por outro investigador através de calorimetria de *drop*. Os desvios calculados através das equações 5.3 e 5.8, utilizando os parâmetros da tabela 5.8 são apresentados na figura 5.11.

Tabela 5.9. Valores experimentais de capacidade calorífica molar padrão ($C_{p,m,exp}^{\circ}$) e selecionados da literatura ($C_{p,m,lit}^{\circ}$) para o cloreto de colina cristalino (fase α), a $T = 298,15$ K.

Experiência	$C_{p,m,exp}^{\circ} (T = 298,15 \text{ K}) /$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m,lit}^{\circ} (T = 298,15 \text{ K}) /$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Média	$209,1 \pm 0,9$	$209,2 \pm 0,8$ ^{a)}

a) Lobo Ferreira *et al.* – *Drop Cp* [2]

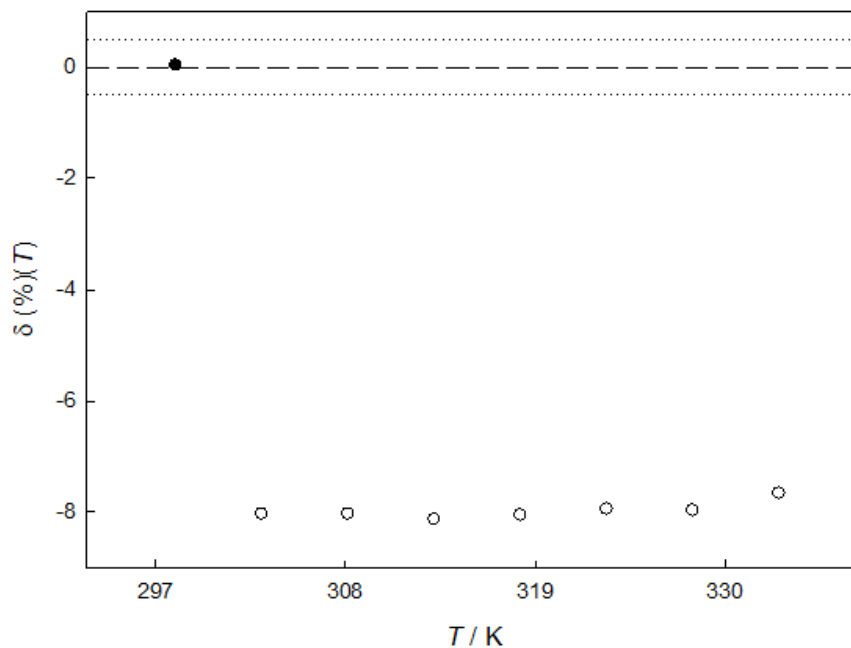


Figura 5.11. Representação gráfica dos desvios em percentagem, δ , em função da temperatura, T , dos valores da capacidade calorífica molar selecionados da literatura em relação aos obtidos neste trabalho para o cloreto de colina cristalino (fase α). Lobo Ferreira *et al.* – *Drop Cp* [2] (●), Chemat *et al.* [20] (○).

Os únicos resultados reportados na literatura para a capacidade calorífica molar do cloreto de colina, por Chemat *et al.* [20], desviam-se significativamente dos obtidos neste trabalho (cerca de 8%). No entanto, o valor determinado para $T = 298,15$ K apresenta excelente concordância com o determinado por outro investigador por calorimetria de *drop* de alta precisão [2].

5.3. Medição da capacidade calorífica de complexos metálicos de cobalto

5.3.1. Contextualização

Os complexos metálicos de cobalto cuja capacidade calorífica na fase sólida foi medida são compostos utilizados como dopantes do tipo-p em *dye-sensitized solar cells* [21], um tipo de células solares fotovoltaicas que são alvo de elevado interesse científico [22]. Neste caso, o interesse em medir a capacidade calorífica destes compostos surgiu devido às suas estruturas, apresentadas na figura 5.12.

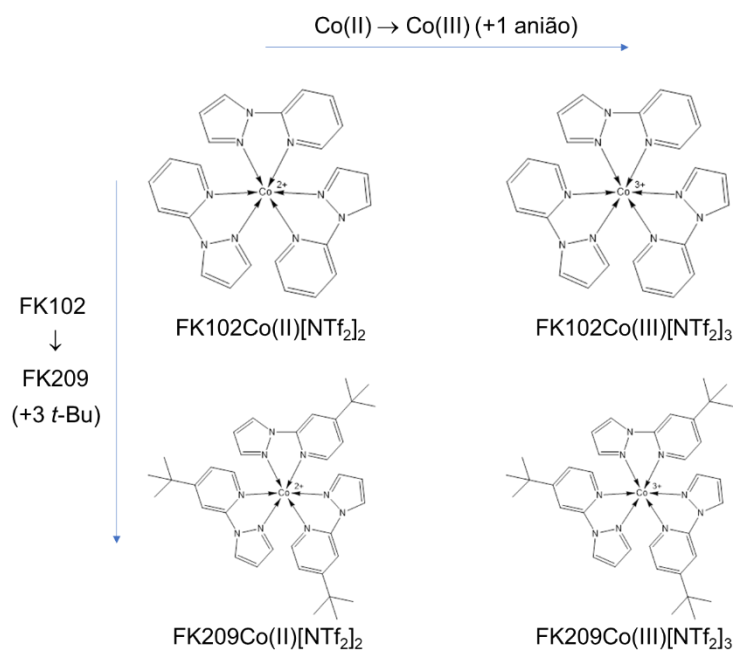


Figura 5.12. Matriz de adição para os quatro complexos metálicos de cobalto estudados (estrutura dos aniões omitida).

Pode-se considerar que todas as estruturas têm uma porção em comum – um íon cobalto (II ou III) ao qual estão coordenadas três moléculas de 2-(1H-pirazol-1-il)piridina. Com o aumento de valência, de Co(II) para Co(III), é necessária a existência de mais um contra-íon, de modo a manter a eletroneutralidade. Na passagem do coordenante FK102 para FK209 há a adição de três grupos *tert*-butilo. O estudo da capacidade calorífica destes

quatro complexos metálicos na fase cristalina permite verificar se existe aditividade e estimar a contribuição do anião e do grupo *terc*-butilo para a capacidade calorífica.

5.3.2. Resultados

Na tabela 5.10 estão expressos, para as várias temperaturas, os valores experimentais de capacidade calorífica molar e mássica para os quatro complexos metálicos, obtidos por microcalorimetria diferencial de varrimento. Os mesmos são representados graficamente na figura 5.13. Foi utilizado o modo de funcionamento superior com massas de amostra compreendidas entre 0,5 e 0,9 g.

Tabela 5.10. Valores experimentais padrão ($p^\circ = 10^5$ Pa) para a capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^\circ$, e mássica, c_p° , dos complexos metálicos de cobalto na fase cristalina.

T / K	$C_{p,m}^\circ / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$c_p^\circ / J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$
FK102Co(II)[NTf₂]₂ ($M = 1054,7189 \text{ g} \cdot mol^{-1}$)		
283,15	$1015,9 \pm 4,2$	$0,963 \pm 0,004$
293,15	$1041,2 \pm 4,2$	$0,987 \pm 0,004$
303,15	$1064,5 \pm 4,7$	$1,009 \pm 0,005$
313,15	$1086,2 \pm 5,0$	$1,030 \pm 0,005$
323,15	$1109,0 \pm 4,7$	$1,052 \pm 0,005$
333,15	$1132,7 \pm 4,8$	$1,074 \pm 0,005$
FK102Co(III)[NTf₂]₃ ($M = 1334,8700 \text{ g} \cdot mol^{-1}$)		
283,15	$1271,2 \pm 6,0$	$0,952 \pm 0,005$
293,15	$1299,1 \pm 6,1$	$0,973 \pm 0,005$
303,15	$1326,5 \pm 6,2$	$0,994 \pm 0,005$
313,15	$1355,0 \pm 5,9$	$1,015 \pm 0,004$
323,15	$1385,9 \pm 5,8$	$1,038 \pm 0,004$
333,15	$1416,9 \pm 6,0$	$1,062 \pm 0,005$

... / ...

... / ...

FK209Co(II)[NTf₂]₂ (*M* = 1223,0375 g·mol⁻¹)

283,15	1336,1 ± 5,4	1,092 ± 0,004
293,15	1370,4 ± 5,5	1,121 ± 0,005
303,15	1401,2 ± 5,7	1,146 ± 0,005
313,15	1430,5 ± 6,1	1,167 ± 0,005
323,15	1460,7 ± 6,1	1,194 ± 0,005
333,15	1489,4 ± 6,3	1,218 ± 0,005

FK209Co(III)[NTf₂]₃ (*M* = 1503,1886 g·mol⁻¹)

283,15	1547,8 ± 6,4	1,030 ± 0,004
293,15	1591,9 ± 6,5	1,059 ± 0,004
303,15	1629,3 ± 6,9	1,084 ± 0,005
313,15	1663,7 ± 7,2	1,107 ± 0,005
323,15	1700,7 ± 7,8	1,131 ± 0,005
333,15	1737,2 ± 8,9	1,156 ± 0,006

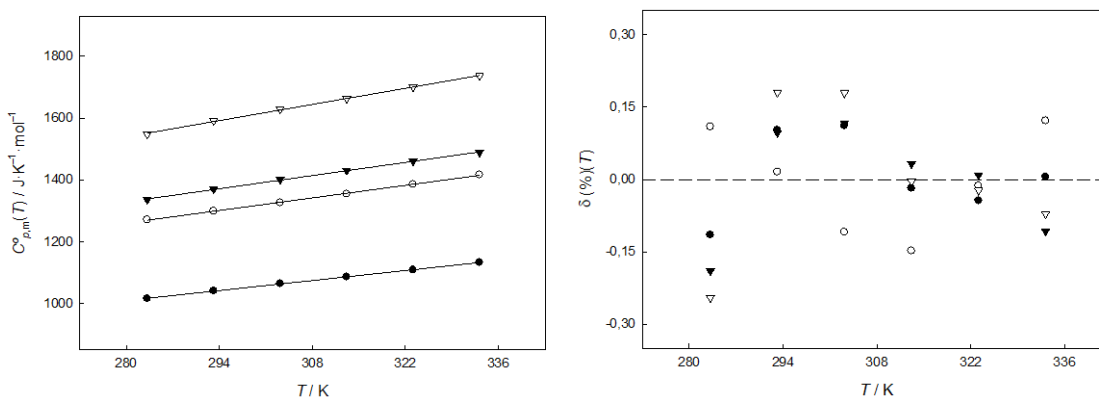


Figura 5.13. Capacidade calorífica molar padrão, $C_{p,m}^o(T)$, (esquerda) e desvios dos pontos experimentais médios em relação à reta de ajuste, $\delta(\%) (T)$, (direita), em função da temperatura, T , para os complexos metálicos de cobalto FK102Co(II)[NTf₂]₂ (●), FK102Co(III)[NTf₂]₃ (○), FK209Co(II)[NTf₂]₂ (▼) e FK209Co(III)[NTf₂]₃ (▽) na fase cristalina.

A equação que descreve a dependência da capacidade calorífica molar padrão dos complexos metálicos de cobalto cristalinos com a temperatura é a seguinte:

$$C_{p,m,fit}^{\circ}(cr, T) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = a_0 + a_1\cdot T, \quad (5.9)$$

Os parâmetros a_0 e a_1 para os diferentes complexos são apresentados na tabela 5.11. O desvio padrão relativo dos residuais ($\sigma_{r,fit}$) foi calculado através da equação 5.2.

Tabela 5.11. Parâmetros do ajuste linear das capacidades caloríficas molares experimentais para fase cristalina dos quatro complexos metálicos de cobalto.

$a_0 / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$a_1 / \text{J}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma_{r,fit} (\%)$
FK102Co(II)[NTf₂]₂		
362,4 ± 7,5	2,312 ± 0,024	0,11
FK102Co(III)[NTf₂]₃		
446,7 ± 12,2	2,907 ± 0,040	0,44
FK209Co(II)[NTf₂]₂		
475,6 ± 13,6	3,048 ± 0,044	0,14
FK209Co(III)[NTf₂]₃		
493,8 ± 17,9	3,736 ± 0,058	0,22

Os valores de capacidade calorífica molar determinados, para a temperatura de 298,15 K, por calorimetria de *drop* de alta precisão são apresentados na tabela 5.12 e na tabela 5.13, em conjunto com os valores obtidos por mDSC.

Tabela 5.12. Capacidades caloríficas molares padrão, $C_{p,m}^{\circ}$, a $T = 298,15$ K, e dados relativos às experiências de calorimetria de *drop* para os quatro complexos metálicos estudados.

Composto	$m_{\text{comp}} / \text{g}$	N_{drop}	$T_{\text{forno}} / \text{K}$	$T_{\text{calorímetro}} / \text{K}$	$A_{\text{exp}} / \text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_{p,m}^{\circ} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
FK102Co(II)[NTf ₂] ₂	0,43341	12	303,31	293,17	0,27248	1049,4 ± 2,8
FK102Co(III)[NTf ₂] ₃	0,47258	39	303,31	293,17	0,27682	1300,1 ± 3,0
FK209Co(II)[NTf ₂] ₂	0,31743	21	303,30	293,17	0,26145	1377,2 ± 3,9
FK209Co(III)[NTf ₂] ₃	0,30426	14	303,30	293,17	0,25628	1595,1 ± 6,1

N_{drop} – número de *drops* realizados em cada série; T_{forno} – temperatura média do forno; $T_{\text{calorímetro}}$ – temperatura média do calorímetro recetor;

Tabela 5.13. Capacidades caloríficas molares padrão, $C_{p,m}^{\circ}$, ($T = 298,15$ K) para os quatro complexos metálicos, na fase cristalina, determinados por microcalorimetria diferencial de varrimento (mDSC) e calorimetria de *drop* de alta precisão (*Drop Cp*).

	$C_{p,m}^{\circ} (T = 298,15 \text{ K}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$			
	mDSC		<i>Drop Cp</i>	
	Co(II)	Co(III)	Co(II)	Co(III)
FK102	1051,7 ± 4,7	1313,4 ± 6,2	1049,4 ± 2,8	1300,1 ± 3,0
FK209	1384,3 ± 5,7	1607,7 ± 7,0	1377,2 ± 3,9	1595,1 ± 6,1

Na figura 5.14 são representadas esquematicamente as capacidades caloríficas molares determinadas pelas duas técnicas para cada composto, bem como as estimativas obtidas para o incremento de capacidade calorífica molar proporcionado pela adição de um grupo *terc*-butilo ou de um anião.

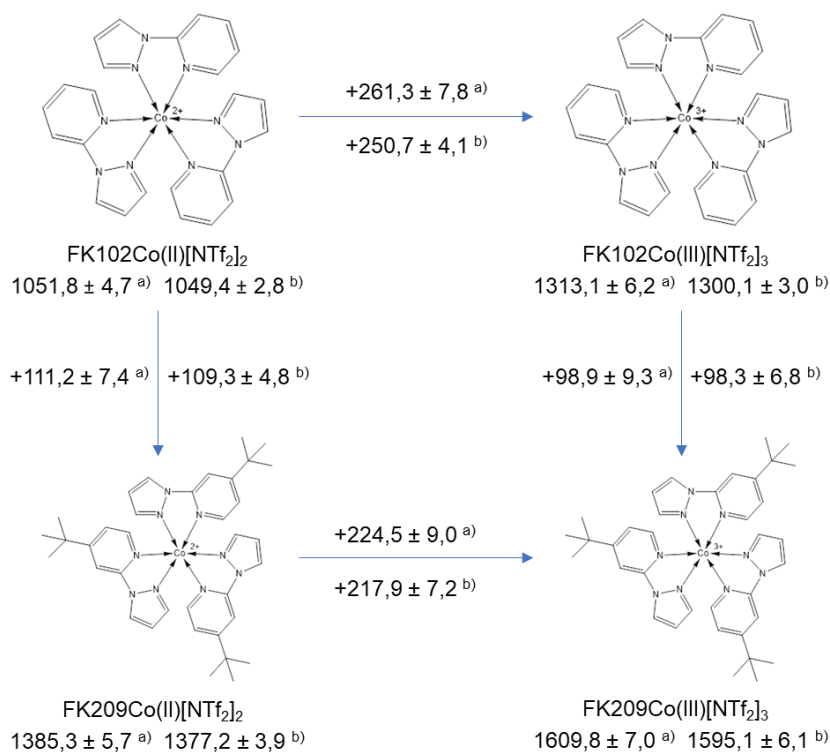


Figura 5.14. Capacidade calorífica molar padrão dos quatro complexos metálicos e respetivos valores estimados para os incrementos de capacidade calorífica molar (em $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) produzidos pela adição de um anião (setas horizontais) e pela adição de um grupo *tert*-butilo (setas verticais), para $T = 298,15\text{ K}$. a) microcalorimetria diferencial de varrimento b) calorimetria de *drop* de alta precisão.

A capacidade calorífica molar, a $T = 298,15\text{ K}$, dos complexos metálicos de cobalto na fase cristalina pode ser descrita por um modelo aditivo simples, com base na seguinte equação:

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{cr}, n_{t\text{-Bu}}, n_{\text{NTf}_2}) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = a_1 \cdot n_{t\text{-Bu}} + b_1 \cdot n_{\text{NTf}_2} + c. \quad (5.10)$$

em que $n_{t\text{-Bu}}$ e n_{NTf_2} são, respetivamente, o número de grupos *tert*-butilo e o número de aniões bistriflimida no complexo metálico. Os parâmetros a_1 e b_1 são respetivamente a contribuição para a capacidade calorífica molar de um grupo *tert*-butilo e de um anião bistriflimida. Visto apenas terem sido medidos quatro compostos (que corresponde a quatro pontos no plano), significa que apenas temos um grau de liberdade. Isto faz com que a alteração do valor da capacidade calorífica de qualquer um dos compostos tenha um grande efeito sobre o plano que descreve $C_{p,m}^{\circ}(n_{t\text{-Bu}}, n_{\text{NTf}_2})$. Os incrementos foram

estimados como a média dos valores obtidos pelas duas técnicas: $\Delta C_{p,m}^{\circ}(\text{H} \rightarrow t\text{-Bu}) = 104,2 \pm 7,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta C_{p,m}^{\circ}(\text{+ NTf}_2) = 238,4 \pm 7,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

O valor determinado para a contribuição de um grupo *terc*-butilo para a capacidade calorífica molar, $\Delta C_{p,m}^{\circ}(\text{H} \rightarrow t\text{-Bu}) = 104,2 \pm 7,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, está de acordo com os selecionados da literatura para alguns compostos orgânicos no estado líquido (apresentados na figura 5.15). Isto indica que, possivelmente, o grupo *terc*-butilo se encontra desimpedido, tendo todos os seus graus de liberdade ativos, resultando numa contribuição semelhante deste grupo na fase cristalina e na fase líquida.

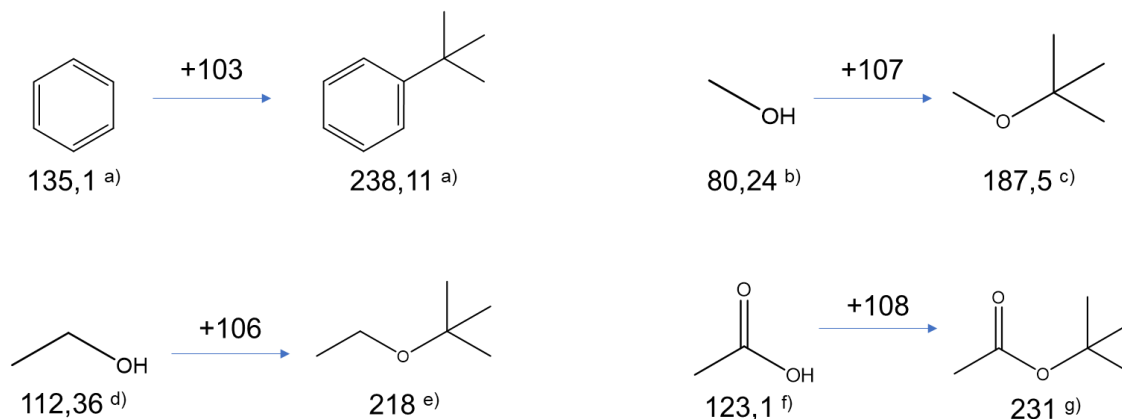


Figura 5.15. Capacidades caloríficas molares (em $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$) e respetivos incrementos provocados pela adição do substituinte *terc*-butilo para alguns líquidos. a) Huffman *et al.* [23]; b) Anderoliball *et al.* [24]; c) Andon *et al.* [25]; d) Ogawa *et al.* [26]; e) Evans *et al.* [27]; f) Martin *et al.* [28]; g) Fuchs [29].

O valor determinado para a contribuição do anião bistriflimida, $\Delta C_{p,m}(\text{+ NTf}_2) = 238,4 \pm 7,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, está razoavelmente próximo do valor proposto para a contribuição do anião bistriflimida na fase líquida em líquidos iónicos (método de adição de grupos de Gardas e Coutinho; $275 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) [30]. O valor mais baixo da contribuição do anião bistriflimida para a capacidade calorífica molar dos complexos metálicos de cobalto na fase sólida apresenta-se como razoável, dado o facto de se estar a comparar o valor da contribuição deste grupo na fase sólida com um valor para a fase líquida, e ainda devido ao facto de o anião bistriflimida estar inserido num ambiente iónico distinto daquele encontrado em líquidos iónicos.

5.4. Referências

1. Souckova, M., Klomfar, J., e Patek, J., *Temperature dependence of the surface tension and 0.1 MPa density for 1-C-n-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate with n=2, 4, and 6*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2012. **48**: p. 267-275.
2. Lobo Ferreira, A.I.M.C., Miranda, C.F.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Comunicação pessoal*. 2020.
3. de Castro, C.A.N., Ribeiro, A.P.D., Figueiras, A.O., Langa, E., Vieira, S.I.C., Lourenco, M.J.V., dos Santos, A.F.S., dos Santos, F.J.V., Lampreia, I.M.S., Goodrich, P., e Hardacre, C., *Thermophysical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate, [C(4)mim][(C2F5)(3)PF3], and of Its IoNanofluid with Multi-Walled Carbon Nanotubes*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2021. **66**(4): p. 1717-1729.
4. Safarov, J., Lesch, F., Suleymanli, K., Aliyev, A., Shahverdiyev, A., Hassel, E., e Abdulagatov, I., *Viscosity, Density, Heat Capacity, Speed of Sound and Other Derived Properties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium tris(Pentafluoroethyl) Trifluorophosphate over a Wide Range of Temperature and at Atmospheric Pressure*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2017. **62**(10): p. 3620-3631.
5. Li, J.G., Hu, Y.F., Ling, S., e Zhang, J.Z., *Physicochemical Properties of [C(6)mim][PF6] and [C(6)mim][(C2F5)(3)PF3] Ionic Liquids*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011. **56**(7): p. 3068-3072.
6. Rocha, M.A.A., Bastos, M., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Heat capacities at 298.15 K of the extended [C(n)C(1)im][Ntf(2)] ionic liquid series*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2012. **53**: p. 140-143.
7. Paulechka, Y.U., Kabo, A.G., Blokhin, A.V., Kabo, G.J., e Shevelyova, M.P., *Heat Capacity of Ionic Liquids: Experimental Determination and Correlations with Molar Volume*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010. **55**(8): p. 2719-2724.

8. Serra, P.B.P., Ribeiro, F.M.S., Rocha, M.A.A., Fulem, M., Ruzicka, K., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Solid-liquid equilibrium and heat capacity trend in the alkyimidazolium PF6 series*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **248**: p. 678-687.
9. Paulechka, Y.U., Blokhin, A.V., Kabo, G.J., e Strechan, A.A., *Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides)*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2007. **39**(6): p. 866-877.
10. Musial, M., Zorebski, E., Zorebski, M., e Dzida, M., *Effect of alkyl chain length in cation on thermophysical properties of two homologous series: 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl)imides and 1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonates*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **293**.
11. Freire, M.G., Teles, A.R.R., Rocha, M.A.A., Schroder, B., Neves, C.M.S.S., Carvalho, P.J., Evtuguin, D.V., Santos, L.M.N.B.F., e Coutinho, J.A.P., *Thermophysical Characterization of Ionic Liquids Able To Dissolve Biomass*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011. **56**(12): p. 4813-4822.
12. Garcia-Miaja, G., Troncoso, J., e Romani, L., *Excess properties for binary systems ionic liquid plus ethanol: Experimental results and theoretical description using the ERAS model*. Fluid Phase Equilibria, 2008. **274**(1-2): p. 59-67.
13. Stejfa, V., Rohlicek, J., e Cervinka, C., *Phase behaviour and heat capacities of selected 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2020. **142**.
14. Paulechka, Y.U., Kohut, S.V., Blokhin, A.V., e Kabo, G.J., *Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid in the condensed state*. Thermochemica Acta, 2010. **511**(1-2): p. 119-123.
15. Clarke, C.J., Tu, W.C., Levers, O., Brohl, A., e Hallett, J.P., *Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes*. Chemical Reviews, 2018. **118**(2): p. 747-800.
16. Martins, M.A.R., Pinho, S.P., e Coutinho, J.A.P., *Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures*. Journal of Solution Chemistry, 2019. **48**(7): p. 962-982.

17. Zhang, Q.H., Vigier, K.D., Royer, S., e Jerome, F., *Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(21): p. 7108-7146.
18. Naser, J., Mjalli, F.S., e Gano, Z.S., *Molar Heat Capacity of Selected Type III Deep Eutectic Solvents*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2016. **61**(4): p. 1608-1615.
19. Petrouleas, V. e Lemmon, R.M., *Calorimetric Studies of Choline Chloride, Bromide, and Iodide*. Journal of Chemical Physics, 1978. **69**(3): p. 1315-1316.
20. Chemat, F., Anjum, H., Shariff, A.M., Kumar, P., e Murugesan, T., *Thermal and physical properties of (Choline chloride plus urea plus L-arginine) deep eutectic solvents*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **218**: p. 301-308.
21. Burschka, J., Dualeh, A., Kessler, F., Baranoff, E., Cevey-Ha, N.L., Yi, C.Y., Nazeeruddin, M.K., e Gratzel, M., *Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-Type Dopant for Organic Semiconductors and Its Application in Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(45): p. 18042-18045.
22. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L.C., Kloo, L., e Pettersson, H., *Dye-Sensitized Solar Cells*. Chemical Reviews, 2010. **110**(11): p. 6595-6663.
23. Huffman, H.M., Parks, G.S., e Daniels, A.C., *Thermal data on organic compounds. VII. The heat capacities, entropies and free energies of twelve aromatic hydrocarbons*. Journal of the American Chemical Society, 1930. **52**: p. 1547-1558.
24. Andreoliball, L., Patterson, D., Costas, M., e Caceresalonso, M., *Heat-Capacity and Corresponding States in Alkan-1-OI-N-Alkane Systems*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1988. **84**: p. 3991-4012.
25. Andon, R.J.L. e Martin, J.F., *Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds .40. Heat-Capacity and Entropy of 6 Ethers*. Journal of Chemical Thermodynamics, 1975. **7**(6): p. 593-606.

26. Ogawa, H. e Murakami, S., *Excess Isobaric Heat-Capacities for Water + Alkanol Mixtures at 298.15-K*. *Thermochimica Acta*, 1986. **109**(1): p. 145-154.
27. Evans, T.W. e Edlund, K.R., *Tertiary alkyl ethers preparation and properties*. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936. **28**: p. 1186-1188.
28. Martin, J.F. e Andon, R.J.L., *Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds .52. Molar Heat-Capacity of Ethanoic, Propanoic, and Butanoic Acids*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1982. **14**(7): p. 679-688.
29. Fuchs, R., *Heat-Capacities of Some Liquid Aliphatic, Alicyclic, and Aromatic Esters at 298.15-K*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1979. **11**(10): p. 959-961.
30. Gardas, R.L. e Coutinho, J.A.P., *A group contribution method for heat capacity estimation of ionic liquids*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008. **47**(15): p. 5751-5757.

CAPÍTULO 6

Conclusões e Perspetivas Futuras

- 6.1. Reparação e melhoria de um microcalorímetro diferencial de varrimento
- 6.2. Medições de capacidade calorífica
- 6.3. Referências

6.1. Reparação e melhoria de um microcalorímetro diferencial de varrimento

Este trabalho envolveu a reabilitação, modernização e teste de um microcalorímetro diferencial de varrimento comercial (SETARAM, modelo: micro DSC III). Os resultados obtidos nos testes indicaram uma melhoria significativa da repetibilidade e estabilidade da linha de base, da razão sinal ruído, e uma diminuição da incerteza dos resultados obtidos para a capacidade calorífica de diversos compostos. Como resultado deste trabalho de melhoria da instrumentação e otimização experimental, foi implementada uma metodologia para a medição de capacidades caloríficas de líquidos e sólidos com elevada precisão. O baixo nível de incerteza apresentado permite a medição de capacidades caloríficas de excesso, nomeadamente em misturas de fluídos iónicos.

6.2. Medições de capacidade calorífica

Mediu-se a capacidade calorífica de duas séries de líquidos iónicos: $[C_nC_{1im}][FAP]$ (com $n = 2, 4$ e 6) e $[C_nC_{1im}][OTf]$ (com $n = 2, 4, 6, 8$ e 10). O estudo dos líquidos iónicos da série $[C_nC_{1im}][OTf]$ apresentou resolução suficiente para observar a existência de um *trendshift*, em $n = 6$, para as capacidades caloríficas molar, específica e volumétrica da série. Esta observação é mais uma prova da existência de nanoestruturação nos líquidos iónicos, e mostra que a nanoestruturação ocorre para diferentes aniões, neste caso o anião $[OTf]^-$ e corrobora o que já havia sido reportado para outros líquidos iónicos [1, 2]. Devido ao reduzido número de líquidos iónicos disponíveis na série que contém o anião $[FAP]^-$, não foi ainda possível provar a existência de *trendshift*, o que só irá ser possível complementando este estudo com a medição de alguns membros da série com cadeia alquílica mais longa.

Adicionalmente, foi determinada a capacidade calorífica do cloreto de colina cristalino (fase α) para o intervalo de temperatura entre 283,15 e 333,15 K. O valor obtido, a $T = 298,15$ K, está em excelente concordância com o determinado por calorimetria de *drop*. No intervalo de temperatura estudado, verificou-se uma dependência *quasi*-linear da capacidade calorífica com a temperatura, uma excelente regularidade, repetibilidade e estabilidade física do cloreto de colina sólido.

Foram também determinadas as capacidades caloríficas de quatro complexos metálicos de cobalto, possibilitando estimar o incremento de capacidade calorífica provocado pela inserção de grupos *terc*-butilo e pela inserção de um anião bistriflimida, $[\text{NTf}_2]^-$. Surpreendentemente, o valor derivado experimentalmente para a contribuição do grupo *terc*-butilo é muito próximo do valor encontrado para líquidos orgânicos. A proximidade entre a contribuição do grupo *terc*-butilo no estado sólido e o valor típico para a mesma contribuição na fase líquida, sugere um elevado desimpedimento do grupo *terc*-butilo na estrutura cristalina do complexo metálico.

6.3. Referências

1. Rocha, M.A.A., Bastos, M., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Heat capacities at 298.15 K of the extended [C(n)C(1)im][Ntf(2)] ionic liquid series*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2012. **53**: p. 140-143.
2. Serra, P.B.P., Ribeiro, F.M.S., Rocha, M.A.A., Fulem, M., Ruzicka, K., Coutinho, J.A.P., e Santos, L.M.N.B.F., *Solid-liquid equilibrium and heat capacity trend in the alkyimidazolium PF6 series*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **248**: p. 678-687.

Anexo

A. Erros e Incertezas

A1. Incertezas experimentais

A2. Desvios de ajustes

A. Erros e Incertezas

A.1. Incertezas experimentais

As incertezas apresentadas nesta dissertação foram calculadas a partir da fórmula exata para a propagação de incertezas. Para uma variável y , em que y depende das variáveis a, b, \dots, n , a incerteza de y , u_y , é dada por

$$u_y^2 = \sum_i^n \left[\left(\frac{\delta y}{\delta n} \right)^2 \cdot u_n^2 \right], \quad (\text{A.1})$$

em que u_n é a incerteza da variável n .

Deste modo, as seguintes equações foram utilizadas para realizar a propagação de incertezas:

- Brancos

A razão da área dos brancos pela variação de temperatura do *step* é obtida através da seguinte equação:

$$A_B = \frac{A_{B,\text{exp}}}{T_{f,B} - T_{i,B}}, \quad (\text{A.2})$$

onde $A_{B,\text{exp}}$ é a área de branco integrada, e $T_{f,B}$ e $T_{i,B}$ são respetivamente as temperaturas final e inicial do passo dinâmico relativas à experiência de branco.

A incerteza associada aos valores determinados para a razão da área dos brancos pela variação de temperatura do *step*, u_{A_B} , é por isso,

$$u_{A_B} = \sqrt{\left(\frac{u_{A_{B,\text{exp}}}}{\bar{A}_{B,\text{exp}}} \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{u_T}{\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B}} \right)^2} \cdot \bar{A}_B, \quad (\text{A.3})$$

em que $\bar{A}_{B,exp}$ é a média das áreas dos brancos para cada temperatura. Considerou-se $u_T = \pm 0,02$ K e $u_{A_{B,exp}}$ foi tido como duas vezes o desvio padrão da média das áreas de branco integradas,

$$u_{A_{B,exp}} = \frac{2 \cdot \sigma_{A_{B,exp}}}{\sqrt{n}} \quad (A.4)$$

em que n é o número de pontos experimentais.

- Capacidade calorífica

Decompondo a equação utilizada para o cálculo da capacidade calorífica molar isobárica (equação 4.7) das amostras em todas as variáveis mensuráveis ou valores tabelados obtém-se,

$$C_{p,m} = \frac{\left(\frac{A_{T,am}}{T_{f,am} - T_{i,am}} - \frac{A_B}{T_{f,B} - T_{i,B}} \right)}{\left(\frac{A_{T,cal}}{T_{f,cal} - T_{i,cal}} - \frac{A_B}{T_{f,B} - T_{i,B}} \right)} \cdot C_{p,m,cal} \cdot \frac{M_{am}}{M_{cal}} \cdot \frac{(m_{S,c/cal} - m_{S,s/cal})}{(m_{S,c/am} - m_{S,s/am})} \quad (A.5)$$

Assim, a equação que permite determinar a incerteza associada à capacidade calorífica molar da amostra é,

$$u_{C_{p,m}} = \sqrt{U'_{A_{T,am}}^2 + U'_{A_B}^2 + U'_{A_{T,cal}}^2 + 2 \cdot U'_{T_{am}}^2 + 2 \cdot U'_{T_B}^2 + 2 \cdot U'_{T_{cal}}^2 + U'_{C_{p,m,cal}}^2 + 2 \cdot U'_{m_{am}}^2 + 2 \cdot U'_{m_{cal}}^2}, \quad (A.6)$$

dos quais

$$U'_{A_{T,am}} = \frac{u_{A_{T,am}}}{(\bar{T}_{f,am} - \bar{T}_{i,am}) \cdot \left(\frac{\bar{A}_{T,am}}{\bar{T}_{f,am} - \bar{T}_{i,am}} - \frac{\bar{A}_B}{\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B}} \right)}, \quad (A.7)$$

$$U'_{A_B} = \frac{\left(\frac{\bar{A}_{T,am}}{\bar{T}_{f,am} - \bar{T}_{i,am}} - \frac{\bar{A}_B}{\bar{T}_{f,cal} - \bar{T}_{i,cal}} \right) \cdot u_{A_B}}{(\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B}) \cdot \left(\frac{\bar{A}_{T,cal}}{\bar{T}_{f,cal} - \bar{T}_{i,cal}} - \frac{\bar{A}_B}{\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B}} \right) \cdot \left(\frac{\bar{A}_{T,am}}{\bar{T}_{f,am} - \bar{T}_{i,am}} - \frac{\bar{A}_B}{\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B}} \right)}, \quad (A.8)$$

$$U'_{A_{T,cal}} = \frac{u_{A_{T,cal}}}{(\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B}) \cdot \left(\frac{\bar{A}_{T,cal}}{\bar{T}_{f,cal} - \bar{T}_{i,cal}} - \frac{\bar{A}_B}{\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B}} \right)}, \quad (A.9)$$

$$U'_{T_{am}} = \frac{\bar{A}_{T,am} \cdot u_T}{(\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B})^2 \cdot \left(\frac{\bar{A}_{T,am}}{\bar{T}_{f,am} - \bar{T}_{i,am}} - \frac{\bar{A}_B}{\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B}} \right)}, \quad (A.20)$$

$$U'_{T_B} = \frac{\left(\frac{\bar{A}_{T,am}}{\bar{T}_{f,am} - \bar{T}_{i,am}} - \frac{\bar{A}_B}{\bar{T}_{f,cal} - \bar{T}_{i,cal}} \right) \cdot u_T}{(\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B})^2 \cdot \left(\frac{\bar{A}_{T,cal}}{\bar{T}_{f,cal} - \bar{T}_{i,cal}} - \frac{\bar{A}_B}{\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B}} \right) \cdot \left(\frac{\bar{A}_{T,am}}{\bar{T}_{f,am} - \bar{T}_{i,am}} - \frac{\bar{A}_B}{\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B}} \right)}, \quad (A.21)$$

$$U'_{T_{cal}} = \frac{\bar{A}_{T,cal} \cdot u_T}{(\bar{T}_{f,cal} - \bar{T}_{i,cal})^2 \cdot \left(\frac{\bar{A}_{T,cal}}{\bar{T}_{f,cal} - \bar{T}_{i,cal}} - \frac{\bar{A}_B}{\bar{T}_{f,B} - \bar{T}_{i,B}} \right)}, \quad (A.22)$$

$$U'_{C_{p,m,cal}} = \frac{u_{C_{p,m,cal}}}{C_{p,m,cal}}, \quad (A.23)$$

$$U'_{m_{am}} = \frac{u_m}{(m_{S,c/am} - m_{S,s/am})}, \quad (A.24)$$

$$U'_{m_{cal}} = \frac{u_m}{(m_{S,c/cal} - m_{S,s/cal})}. \quad (A.25)$$

Nas equações acima apresentadas, $\bar{A}_{T,am}$ e $\bar{A}_{T,cal}$ representam respetivamente a média das áreas totais integradas numa experiência com amostra e a média das áreas totais integradas na experiência de calibrante a partir da qual se determinou o coeficiente de sensibilidade utilizado para a experiência com amostra. $\bar{T}_{f,am}$ e $\bar{T}_{i,am}$ são a média das temperaturas finais e iniciais dos passos dinâmicos da experiência com amostra. As temperaturas cujo índice é “cal” têm o mesmo significado, mas para as experiências com calibrante. $C_{p,m,cal}$ é a capacidade calorífica molar do calibrante à temperatura média do passo dinâmico. M_{am} e M_{cal} correspondem à massa molar da amostra e do calibrante. $m_{S,c/am}$ e $m_{S,s/am}$, representam a massa da célula calorimétrica com e sem amostra, respetivamente. $m_{S,c/cal}$ e $m_{S,s/cal}$, representam a massa da célula calorimétrica com e sem calibrante.

$u_{A_{T,am}}$ e $u_{A_{T,cal}}$ foram considerados como duas vezes o desvio padrão da média das áreas totais integradas para as experiências com amostra e com calibrante. No caso das experiências de calibrante em que apenas se realizou um varrimento, considerou-se $u_{A_{T,cal}} = \pm 2 \text{ mV}\cdot\text{s}$. Tal como no caso das experiências com branco: $u_T = \pm 0,02 \text{ K}$. A incerteza associada à massa, u_m , foi considerada $\pm 0,0001 \text{ g}$.

A.2. Desvios de ajustes

Para as experiências de branco determinou-se o desvio padrão dos residuais, σ_{fit} , servindo este como medida da qualidade do ajuste. O desvio padrão dos residuais é calculado através de,

$$\sigma_{fit} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (y - y_{fit})^2}{(n - m)}}, \quad (\text{A.26})$$

em que y é o valor associado ao ponto experimental, y_{fit} o valor produzido pela equação de ajuste (para a mesma ordenada do ponto experimental), n é o número de pontos experimentais utilizados no ajuste e m o número de parâmetros determinados pelo ajuste (2 para ajuste linear, 3 para ajuste quadrático ou 4 para ajuste cúbico).

No caso das experiências de calibração e com amostras, calculou-se o desvio padrão relativo dos residuais ($\sigma_{r,fit}$) para o ajuste dos coeficientes de sensibilidade e para as capacidades caloríficas em função da temperatura. Este é calculado como,

$$\sigma_{r,fit} (\%) = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left(\frac{y - y_{fit}}{y_{fit}} \right)^2}{(n - m)}} \cdot 100. \quad (\text{A.27})$$